



HAL
open science

Stockage thermique à base d'éco-matériaux locaux pour centrale solaire à concentration : cas du pilote

CSP4AFRICA

Eric Kenda Nitedem

► To cite this version:

Eric Kenda Nitedem. Stockage thermique à base d'éco-matériaux locaux pour centrale solaire à concentration : cas du pilote CSP4AFRICA. Génie des procédés. Université de Perpignan, 2017. Français. NNT : 2017PERP0052 . tel-01753832

HAL Id: tel-01753832

<https://theses.hal.science/tel-01753832>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
Énergie et Environnement ED 305

Et de l'unité de recherche
PROMES – CNRS UPR 8521

Spécialité : **Energétique et Génie des Procédés**

Présentée par
KENDA NITEDEM Eric Serge

STOCKAGE THERMIQUE À BASE D'ECO- MATERIAUX LOCAUX POUR CENTRALE SOLAIRE À CONCENTRATION : CAS DU PILOTE CSP4AFRICA

Soutenance prévue le 8 décembre 2017 devant le jury composé de

M. Dieudonné BATHIEBO, Professeur, Université de Ouagadougou I, Burkina Faso	Président
M. Patrick ECHEGUT, Directeur de Recherche, CEMHTI-CNRS, Orléans, France	Rapporteur
M. Salifou OUMINGA, Maître de conférences (CAMES), Université de Ouagadougou I, Burkina Faso	Rapporteur
M. Emmanuel NANEMA, Maître de recherche (CAMES) IRSAT - CNRST, Burkina Faso	Examineur
M. Xavier PY, Professeur, CNRS-PROMES, Université de Perpignan, France	Directeur de Thèse
M. Yézouma COULIBALY, Maître de conférences (CAMES), 2iE, Burkina Faso	Directeur de Thèse
M. K. Edem N'TSOUKPOE, Maître de conférences (CNU 62), 2iE, Burkina Faso	Invité



THESE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCE ET TECHNOLOGIE DE L'EAU, DE L'ÉNERGIE ET
DE L'ENVIRONNEMENT DE 2IE

Spécialité : Énergie

ET

DOCTEUR EN ENERGIE ET ENVIRONNEMENT DE L'UNIVERSITÉ DE
PERPIGNAN VIA DOMITIA

Spécialité : Energétique et Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement

Par

KENDA NITEDEM Eric Serge

Le 8 décembre 2017

Réf.....

STOCKAGE THERMIQUE À BASE D'ECO-MATERIAUX LOCAUX POUR CENTRALE SOLAIRE A CONCENTRATION : CAS DU PILOTE CSP4AFRICA

JURY

M. Dieudonné BATHIEBO, Professeur, Université de Ouagadougou I, Burkina Faso	Président
M. Patrick ECHEGUT, Directeur de Recherche, CEMHTI-CNRS, Orléans, France	Rapporteur
M. Salifou OUIHINGA, Maître de conférences (CAMES), Université de Ouagadougou I, Burkina Faso	Rapporteur
M. Emmanuel NANEMA, Maître de recherche (CAMES), IRSAT - CNRST, Burkina Faso	Examineur
M. Xavier PY, Professeur, CNRS-PROMES, Université de Perpignan, France	Directeur de Thèse
M. Yézouma COULIBALY, Maître de conférences (CAMES), 2iE, Burkina Faso	Directeur de Thèse
M. K. Edem N'TSOUKPOE, Maître de conférences (CNU 62), 2iE, Burkina Faso	Invité

Laboratoire Énergie Solaire et Économie d'Énergie (LESEE, 2iE)

Laboratoire Procédés Matériaux Énergie Solaire (PROMES-CNRS, UPVD)

Dédicaces

A MON DEFUNT PAPA KENDA EDOUARD

A MA MAMAN JIOKENG HÉLÈNE

Citations

« Si tu veux avoir la connaissance des choses, commence par leur détail et ne passes d'un détail à l'autre qu'après avoir bien fixé le premier dans ta mémoire. »

Leonardo. Da. Vinci.

« Rien n'est permanent, sauf le changement. »

Héraclite d'Éphèse

« Je ne perds jamais, soit je gagne, soit j'apprends. »

Nelson Mandela

Remerciements

Avant tout développement sur cette expérience professionnelle, il apparaît opportun de commencer ce rapport par des remerciements à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse de doctorat et croyez-moi, la tâche est aussi ardue que la thèse elle-même. Alors, j'espère trouver les mots justes pour traduire toute ma gratitude.

Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Énergie solaire et Économie d'Énergie de l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et l'Environnement (2IE) et le laboratoire PROMES du CNRS affilié à l'Université de Perpignan Via Domitia (UPVD). Cette thèse a été financée par l'Union Européenne et l'Union Africaine à travers le projet CSP4Africa. Ce travail a également été soutenu par le programme français «investissements pour l'avenir» géré par l'Agence nationale pour la recherche et le projet européen EUROSUNMED. La thèse a reçu l'appui financier du réseau africain pour l'énergie solaire (ANSOLE) à travers le programme de bourse « ANSOLE fellowship ». Je tiens en premier lieu à remercier très sincèrement chacun de ces organismes pour leur soutien.

Je tiens à remercier l'ensemble de mon jury de thèse pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour leurs remarques enrichissantes.

J'adresse ma plus grande gratitude et ma profonde reconnaissance au Professeur Xavier Py, mon directeur de thèse, qui m'a apporté un grand enrichissement intellectuel au cours de cette thèse. Je le remercie pour la confiance, l'écoute et l'aide qu'il m'a accordé depuis l'attribution de la thèse jusqu'à la dernière version corrigée de ce manuscrit. Je me suis pris de passion pour le stockage de la chaleur pendant ton cours sur le sujet à 2IE en 2011, et je pense avoir gardé le virus en moi !

Mes vifs remerciements au Professeur Yezouma Coulibaly, mon directeur de thèse pour avoir accepté d'assurer la direction de cette thèse. Je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance pour votre disponibilité et la bienveillance dont vous avez fait preuve à mon égard. Vos multiples conseils, toujours très justes, m'ont permis d'apprendre, d'évoluer et de m'améliorer tout au long de mes études à 2IE, depuis ma première année de licence en 2008 à cette thèse.

Mes remerciements à mon encadrant de thèse Dr K. Edem N'Tsoukpoe, maître assistant à la Fondation 2iE, pour sa disponibilité et le soutien qu'il m'a apporté. Je garderai en mémoire son goût de la perfection et la rigueur scientifique qu'il m'a transmis.

Je remercie également le Dr Daniel Yamegueu, maître assistant à la Fondation 2iE et chef du Laboratoire Energie Solaire et Économie d'Énergie (LESEE, 2iE) pour ses conseils et son appui de tous les jours.

J'exprime ensuite toute ma gratitude au Professeur Yao Azoumah, pour m'avoir recruté en thèse et pour avoir dirigé cette thèse pendant la première année.

Je remercie le Dr Najim Sadiki, le Dr Igor Ouédraogo, Dr Yanko Goran et Dr Antoine Meffre pour les nombreuses discussions et contributions scientifiques, j'ai énormément appris auprès de vous.

Mes sincères remerciements à Yanko Gorand, Gilles Hernandez, Eric Beche, Odilon Changotadé, Fabrice Ouédraogo, avec qui j'ai eu la chance de travailler sur les méthodes et techniques de caractérisation. Encore merci pour votre aide et votre bonne humeur.

Je n'oublie bien sûr pas tous ceux qui m'ont accompagné dans mon petit périple au cours de ces années. Alain, Gabin, Manu, Aristide, Paul et Cedric avec qui j'ai commencé cette thèse. Sur la même lancée, je pense également à ceux et celles qui nous ont précédés dans cette aventure. Kafira, Gomna, Grâce, Linda, Gloria, Lae Titia, merci pour l'esprit d'entraide et de soutien qui nous avons su mettre en place durant toutes ces années.

Je suis reconnaissant à toutes les personnes des deux laboratoires LESEE et PROMES avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, les chercheurs, les techniciens, le personnel administratif, les stagiaires, mais que je ne vais pas nommer pour éviter d'en oublier ! Je suis très sensible à la témérité et au soutien que j'ai toujours pu avoir près de vous.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille. Pour commencer, je remercie mes frères et sœurs, Roseline, Nadège, Samuel, Carlos, Cyrille, Caroline, Derrick et Achille. Je tiens à remercier très sincèrement Martine, Philippe et Alex pour leur soutien moral. Merci à toutes et à tous pour votre appui et pour votre aide dans la réalisation de mes rêves et de mes aspirations professionnelles.

À toi que j'appelais affectueusement « mon troisième directeur de thèse », Sonia, je te remercie de tout cœur pour avoir été à mes côtés pendant cette thèse. Je suis conscient que cela n'a pas été simple et facile tous les jours de me partager avec cette thèse. Ta présence, ton soutien et ta confiance ont été essentiels pour me donner le courage de continuer d'avancer. Sonia, les lignes qui suivent sont pour toi, qu'elles soient le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Merci à tous.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	1
Introduction	2
1. Technologies de production d'électricité par voie solaire concentrée	3
1.1. Vue d'ensemble des centrales thermodynamiques à concentration	3
1.2. Les différentes technologies CSP	3
1.3. Comparaison des différentes technologies.....	5
1.4. Enjeux pour les CSP en Afrique de l'Ouest	6
1.5. Le projet CSP4Africa.....	7
1.5.1. Présentation du projet	7
1.5.2. Le cycle thermodynamique	7
1.5.3. Le système de stockage de la chaleur	8
2. Le stockage de la chaleur appliqué aux CSP.....	8
2.1. Intérêt des systèmes de stockage thermique dans les CSP	8
2.1.1. Stockage de protection	9
2.1.2. Stockage de production	9
2.2. Modes de stockage de la chaleur dans les CSP	11
2.2.1. Stockage par chaleur sensible	11
2.2.1. Stockage par chaleur latente.....	12
2.2.2. Stockage thermochimique	12
2.2.3. Analyse des modes de stockage.....	12
2.3. Systèmes de stockage par chaleur sensible dans les CSP	13
2.4. Quel système de stockage pour le projet CSP4Africa ?	14
2.4.1. Système de stockage à deux réservoirs	14
2.4.2. Système de stockage thermocline	15
3. Contraintes liées à l'utilisation des matériaux de stockage conventionnels dans le système à deux réservoirs et le système thermocline	17
3.1. Les huiles thermiques	17
3.2. Les sels fondus	18
3.3. Les céramiques industrielles	19
3.4. Conclusion sur les matériaux conventionnels.....	20
4. Les huiles végétales, candidat d'intérêt pour le stockage ou le transfert de la chaleur dans les CSP.	20
4.1. Les huiles végétales.....	20
4.1.1. Composition des huiles végétales	20
4.1.2. Production des huiles végétales.....	23
4.2. Marché des huiles végétales.....	23
4.3. Valorisation des huiles végétales dans les CSP	25
4.4. Comportement thermique des huiles végétales.....	26
5. Les roches et les céramiques recyclées.....	27
5.1. Matériaux naturels : les roches.....	27
5.1.1. Propriétés thermo physiques des roches.....	28
5.1.2. Utilisation des roches comme matériau de stockage de la chaleur dans les CSP	30

5.2.	Matériaux issus des déchets pour le stockage par chaleur sensible.....	32
5.2.1.	Céramique issue de déchets amiantés : le Cofalit.....	32
5.2.2.	Céramiques issues des cendres volantes (Fly ashes : FA)	34
5.2.3.	Céramiques issues des laitiers de sidérurgie.....	35
5.3.	Conclusion sur les matériaux alternatifs issus de déchets industriels	37
6.	Conclusion, positionnement et objectifs de la thèse	39

CHAPITRE II : IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DE RESSOURCES POTENTIELLES EN AFRIQUE DE L'OUEST 40

Introduction 41

1. Candidats potentiels en Afrique de l'Ouest 42

1.1.	Critères de sélection des matériaux de stockage.....	42
1.2.	L'huile végétale de <i>Jatropha Curcas</i> (HVJC)	43
1.3.	Les roches.....	47
1.3.1.	La latérite	47
1.3.1.1.	Définition, formation et composition de la latérite.....	47
1.3.1.2.	Comportement thermique des phases minérales de la latérite	49
1.3.1.3.	La latérite du Burkina Faso	51
1.3.2.	L'argile.....	52
1.3.2.1.	Définition, formation et composition.	52
1.3.2.2.	Comportement thermique des argiles à forte teneur en kaolinite	53
1.3.2.3.	Valorisation des matières premières argileuses d'Afrique de l'Ouest.....	53
1.4.	Matériaux issus des coproduits ou de déchets industriels	55
1.4.1.	Les résidus des centrales électriques à charbon : cendres de foyer de SONICHAR	55
1.4.1.1.	Définition et formation des cendres de foyer des centrales à charbon	55
1.4.1.2.	Les déchets SONICHAR au Niger.	57
1.4.2.	Les résidus de la production d'acétylène à charbon : La Chaux de BIG	58
1.4.2.1.	La chaux	58
1.4.2.2.	Le déchet de BIG au Burkina Faso.....	59

2. Matériel et techniques de caractérisation 59

2.1.	Matériel et techniques de caractérisation de l'huile végétale.....	60
2.1.1.	Paramètres physiques	60
2.1.1.1.	Viscosité.....	60
2.1.1.2.	Point éclair	60
2.1.1.3.	Densité.....	60
2.1.2.	Paramètres chimiques.....	60
2.1.2.1.	Indice d'acidité.....	60
2.1.2.2.	Teneur en eau.....	60
2.1.2.3.	Indice d'iode	60
2.1.2.4.	Indice de peroxyde	60
2.1.2.5.	Composition chimique.....	61
2.2.	Matériel et techniques de caractérisation des matériaux solides	61
2.2.1.	Analyse par microscopie électronique à balayage.	61
2.2.1.1.	Méthode	61
2.2.1.2.	Matériel et échantillonnage	61
2.2.2.	Analyse structurale par Diffraction des rayons X (DRX)	61
2.2.2.1.	Méthode	62

2.2.2.2.	Matériel et échantillonnage	62
2.2.3.	Analyse thermogravimétrique et différentielle colorimétrique à balayage.....	63
2.2.3.1.	Méthode	63
2.2.3.2.	Matériel et échantillonnage	63
2.2.4.	Propriétés thermophysiques.....	63
2.2.4.1.	Méthodes.....	63
2.2.4.2.	Matériel expérimental	64
3.	Caractérisation des matériaux sélectionnés	65
3.1.	L’HVJC du Burkina Faso	65
3.1.1.	Caractéristiques physiques et chimiques de l’HVJC	65
3.1.2.	Composition chimique de l’HVJC.....	66
3.2.	Les roches et matériaux recyclés	66
3.2.1.	La latérite du Burkina Faso	66
3.2.1.1.	Analyse morphologique et semi-quantitative	67
3.2.1.2.	Analyse structurale	68
3.2.1.3.	Comportement thermique	69
3.2.1.4.	Propriétés thermo physiques	71
3.2.2.	Les cendres de foyer de SONICAR au Niger	71
3.2.2.1.	Analyse morphologique et semi quantitative et structurale des cendres de foyer	72
3.2.2.2.	Comportement thermique	72
3.2.3.	La chaux de BIG au Niger.....	73
3.2.3.1.	Analyse morphologique et semi quantitative et structurale.....	73
3.2.3.2.	Comportement thermique	74
3.3.	Potentiel des matériaux identifiés pour le stockage thermique.....	75
4.	Conclusion	77

CHAPITRE III : HUILE DE *JATROPHA CURCAS* COMME FLUIDE DE TRANSFERT ET DE STOCKAGE DE CHALEUR DANS LES CSP : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STABILITE THERMIQUE DE L’HUILE

78

Introduction

79

1.	Méthode et approche expérimentale d’étude de la stabilité thermique de l’huile de <i>Jatropha curcas</i>	80
1.1.	Analyse thermogravimétrique (TG) et différentielle thermique (DTA).....	80
1.2.	Procédure de chauffage pour les tests de stabilité.....	81
1.2.1.	Tests de stabilité thermique.....	82
1.2.1.1.	Procédure des tests dynamiques.....	82
1.2.1.2.	Procédure des tests pseudo-statiques.....	83
1.2.1.3.	Procédure des tests statiques.....	84
1.2.2.	Choix des propriétés physiques et chimiques permettant d’évaluer la dégradation thermique d’une huile végétale	85
1.2.2.1.	Viscosité.....	85
1.2.2.2.	Point éclair	85
1.2.2.3.	La masse volumique	86
1.2.2.4.	L’indice d’acidité	86
1.2.2.5.	L’indice d’iode.....	87
1.2.2.6.	L’indice de peroxyde.....	87
1.2.2.7.	La teneur en eau	87
1.2.2.8.	La composition chimique.....	88

2. Résultats et discussions.....	88
2.1. Etude du comportement thermique par l'analyse rapide et long terme à l'aide de la TG et DTA.	88
2.1.1. Analyse TG/DTA.....	88
2.1.2. Analyse long terme de la masse par TG	90
2.2. Tests dynamiques de stabilité thermique de l'HVJC.....	91
2.2.1. Évolution des propriétés physiques	91
2.2.2. Évolution des propriétés chimiques.....	93
2.2.3. Évolution de la teneur en métaux	95
2.2.4. Conclusion sur les tests dynamiques.....	96
2.3. Tests pseudo statique de stabilité thermique de l'HVJC.....	96
2.3.1. Évolution des propriétés physiques	96
2.3.2. Évolution des propriétés chimiques.....	97
2.3.3. Évolution de la teneur en métaux	98
2.3.4. Conclusion sur les tests pseudo-statiques.	99
2.4. Tests statiques de stabilité thermique de l'HVJC.....	100
3. Conclusion	102

CHAPITRE IV : ÉLABORATION DE MATERIAUX DE STOCKAGE A PARTIR DES CENDRES DE FOYER, DE LA LATERITE ET DE LA CHAUX ETEINTE..... 104

Introduction 105

1. Élaboration des céramiques	106
1.1. Élaboration par dévitrification ou nucléation-croissance	106
1.2. Élaboration par frittage.....	107
1.3. Élaboration par la voie « pétrurgique»	107
1.4. Choix de la méthode d'élaboration.....	108
2. Élaboration de matériaux à partir de matière première unique : Latérite et Cendres de foyers	109
2.1. Élaboration de matériaux à partir de latérite	109
2.1.1. Élaboration par traitement thermique de recuit des blocs de latérite	110
2.1.1.1. Protocole expérimental	110
2.1.1.2. Analyse des échantillons après traitement.....	111
2.1.1.3. Caractérisation structurale des latérites traitées	112
2.1.1.4. Analyse morphologique et chimique des latérites traitées	114
2.1.1.5. Conclusion sur le traitement thermique de la latérite.	115
2.1.2. Élaboration par vitrification-cristallisation des poudres de latérite.....	116
2.1.2.1. Protocole expérimental	116
2.1.2.2. Caractérisation structurale des échantillons traités	118
2.1.2.3. Analyse morphologique des échantillons traités.....	119
2.1.2.4. Comportement thermique des échantillons traités	121
2.2. Élaboration de matériaux à partir de cendre de foyer de SONICHAR.....	122
2.2.1.1. Protocole expérimental	122
2.2.1.2. Caractérisation structurale des cendres de foyer traitées	123
2.2.1.3. Comportement thermique des mâchefers traités.....	124
2.3. Conclusion sur les matériaux élaborés à partir de matière première unique	125
3. Élaboration de matériaux composites à partir de mélanges de ressources : Latérite, Cendres de foyer et chaux	126
3.1. Intérêt de l'utilisation de la chaux de BIG	126

3.2.	Élaboration de matériaux à partir de mélange de latérite et de la chaux de BIG	127
3.2.1.	Approche et protocole expérimental	127
3.2.2.	Effet de l'ajout de chaux sur la température de fusion des latérites	128
3.2.3.	Caractérisation structurale des latérites traitées	128
3.2.4.	Analyse morphologiques des matériaux élaborés	130
3.2.5.	Comportement thermique des latérites traitées	131
3.3.	Élaboration à partir de mélange de cendre de foyer et de la chaux de BIG	133
3.3.1.	Approche et protocole expérimental	133
3.3.2.	Caractérisation structurale par des échantillons traités	134
3.3.3.	Analyse morphologique des matériaux élaborés	135
3.3.4.	Comportement thermique des échantillons traités	136
3.4.	Élaboration de matériaux à partir de mélange latérite et mâchefers	137
3.4.1.	Approche et protocole expérimental d'élaboration à partir de mélanges de la latérite de la première couche et des cendres de foyer	137
3.4.2.	Caractérisation structurale des céramiques élaborées à partir de mélanges de la latérite de la première couche et des cendres de foyer	138
3.4.3.	Analyse morphologique des céramiques élaborées à partir de mélanges de latérite de la première couche et des cendres de foyer	138
3.4.4.	Comportement thermique de la céramique élaborée à partir de mélanges de latérite de la première couche et des cendres de foyer	139
4.	Potentiel des matériaux élaborés pour le stockage thermique : Comparaison aux matériaux conventionnels	140
5.	Vers une élaboration à plus grande échelle.....	144
5.1.	Élaboration par la méthode petrurgique à moyenne échelle	144
5.1.1.	Matériel et méthode	144
5.1.2.	Résultats et discussion	145
5.2.	Élaboration de module de stockage par la méthode pétrurgique	147
6.	Conclusion	150
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	153
	BIBLIOGRAPHIE	158
	Nomenclature	172
	Liste des tableaux.....	173
	Liste des figures.....	174
	Annexes	178

Introduction générale

L'accès à l'énergie est un composant essentiel du développement économique, social et politique d'un pays [1]. Or, le continent africain est le plus marqué par la pauvreté énergétique. En effet, près de 70% des populations africaines vivent en zones rurales avec un taux d'accès aux services énergétiques modernes relativement faible. Comme on peut le remarquer sur la Figure 0-1, le taux d'électrification n'est que de 35% en Afrique subsaharienne [2], comparé à 99% en Afrique du Nord. Cette situation est particulièrement accentuée dans les zones rurales d'Afrique subsaharienne où plus de 80% des personnes vivent sans accès à l'électricité [2].

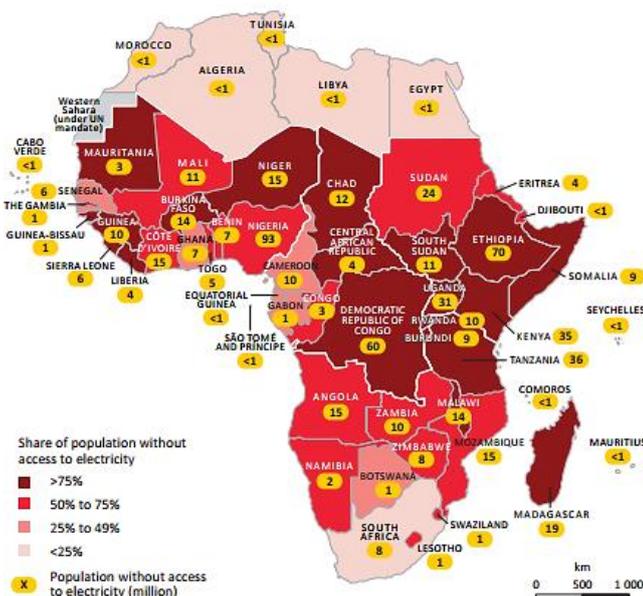


Figure 0-1 : Taux d'accès et population sans accès à l'électricité en Afrique (WEO, 2015) [2]

L'Afrique de l'Ouest connaît de grandes disparités territoriales concernant le taux d'accès à l'électricité : il varie de moins de 20% au Burkina Faso à plus de 50% au Sénégal et au-dessus de 70% au Ghana [2]. Malgré les efforts consentis par les gouvernements, cela reste globalement très insuffisant et des efforts supplémentaires sont encore nécessaires pour une meilleure couverture énergétique.

Bien que la part globale des produits pétroliers dans le bilan énergétique de la Communauté Economique des États de l'Afrique de l'Ouest (CEDEAO) reste modeste, la consommation d'énergie commerciale comme l'électricité reste très dépendante du pétrole. En effet, la production d'électricité dans cette région dépend à 60% des combustibles fossiles et donc du pétrole [3]. Ainsi, le pétrole qui a atteint son pic de production va entamer sa phase de décroissance, ce qui risque d'engendrer une flambée des prix. Cette phase d'instabilité des prix, s'accompagnant également par la dégradation irréversible de l'environnement liée à la combustion de cette énergie fossile. Ce qui pourrait considérablement entraver l'essor économique et l'autonomie énergétique des pays de l'Afrique de l'Ouest. Dans un rapport publié par l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) avant la Conférence de Paris de 2015 sur le climat (COP21), la production et l'utilisation d'énergie comptent pour près de deux tiers des émissions de gaz à effet de serre (GES) dans le monde [2]. Or, en Afrique de l'Ouest, la plupart des pays ont

une faible consommation moyenne d'énergie électrique de 120 kWh par habitant comparée aux moyennes continentales et mondiales respectivement de 529 et 2570 kWh par habitant [1]. Toutefois, la population de ces pays ne cesse de croître. On estimait à 334,6 millions d'habitants la population de la CEDEAO en 2014 [4] qui devrait atteindre plus de 380 millions d'ici 2020. Ainsi, face à la croissance démographique combinée aux besoins croissants en énergie des populations, la forte utilisation de ces énergies fossiles entraînera non seulement un dérèglement climatique, mais entravera aussi le développement économique et l'autonomie énergétique des pays de l'Afrique de l'Ouest de par la flambée des prix du pétrole.

Ces contraintes économiques et environnementales liées à l'utilisation des énergies fossiles pour la production d'électricité amènent ces pays à s'orienter vers d'autres alternatives comme les énergies renouvelables. Un des trois piliers de l'initiative Énergie Durable Pour Tous (SE4ALL) du Secrétaire Général des Nations Unies, vise le doublement de la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique mondial à l'horizon 2030 afin de passer à 30% du mix énergétique mondial [5]. En Afrique, la contribution des énergies renouvelables dans la production d'électricité est principalement due à l'hydraulique dont le potentiel n'est pas équitablement distribué [6]. Dans cet ordre d'idée, les technologies comme les centrales solaires à concentration peuvent jouer un rôle majeur dans la croissance programmée des énergies renouvelables.

Avec un taux d'émission de gaz à effet de serre (GES) compris entre 13,6 et 202 g CO₂ kWh⁻¹ [7], le CSP est l'une des technologies les moins émettrices de GES. On estime le temps nécessaire pour compenser l'énergie totale consommée nécessaire à la fabrication, le transport et le recyclage des composants ainsi que la construction de la centrale CSP, inférieur à 2 ans. Ce taux est loin derrière celui des centrales à charbon (975,3 g CO₂ kWh⁻¹) et les centrales à gaz (742,1 g CO₂ kWh⁻¹). Selon l'AIE [8], le solaire à concentration est une technologie dont le potentiel de développement ne cesse de croître et pourrait représenter plus de 10% du mix énergétique mondial d'ici 2050 (Figure 0-2).

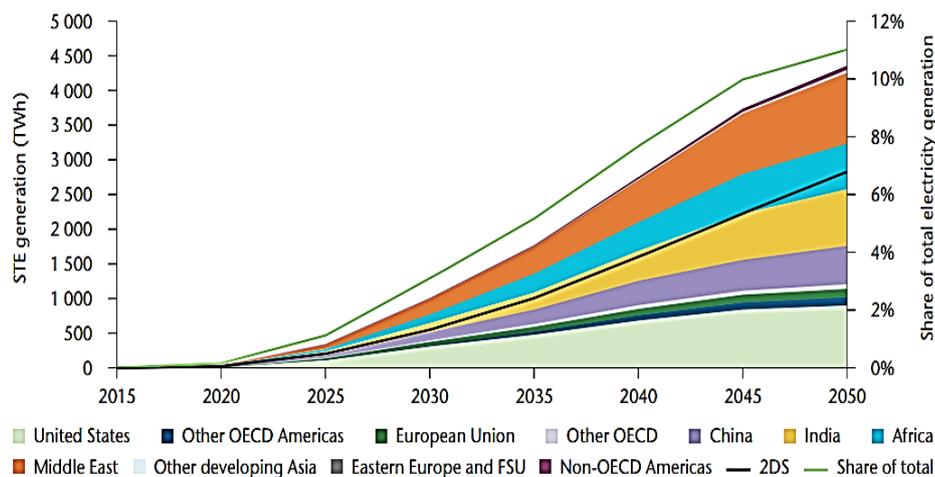


Figure 0-2 : Évolution projetée de la production d'électricité par la technologie CSP d'ici 2050 [8]

La capacité mondiale de production d'électricité devrait atteindre 260 GW d'ici 2030 pour arriver à 980 GW en 2050. Selon ces projections, en 2050, le Moyen-Orient sera en première position en ce qui concerne la part de la technologie CSP dans la production d'électricité par région, suivie de

l'Afrique. Toutefois, il faut souligner que ces projections ne prennent pas en compte les centrales CSP de petites tailles allant de 100 kW à quelques MW. Les systèmes hors réseau ou intégrés aux mini-réseaux n'ont pas été inclus dans le modèle. Il existe très peu de retours d'expérience industrielle de tels systèmes pour établir des hypothèses sur les coûts. Cependant, si ces types de systèmes intègrent un stockage, ils devraient pouvoir concurrencer les systèmes photovoltaïques avec le stockage en site isolé [8]. Par contre, les compétences locales pour l'entretien et la gestion peuvent être des contraintes majeures dans les zones éloignées, hors réseau. Néanmoins, cette approche semble prometteuse surtout dans les zones rurales où les taux d'accès à électricité sont les plus faibles.

Au-delà de l'abondance de la ressource, que l'on peut appréhender sur la Figure 0-3-a, on peut constater sa disponibilité et sa répartition. Les zones les plus adaptées pour l'implantation de centrales solaires se situent entre 35° Sud et 35° Nord pour laquelle l'ensoleillement est le plus favorable ($DNI \geq 2000 \text{ kWh m}^{-2} \text{ an}^{-1}$).

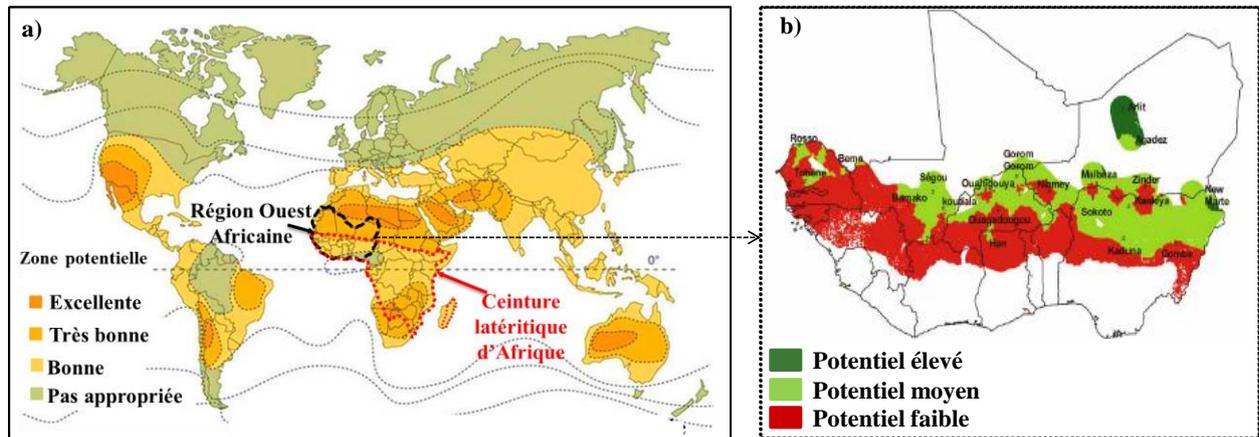


Figure 0-3: a) Régions du monde adaptées pour l'implantation des CSP (adaptée de [9]) ; b) zones adaptées pour l'implantation des CSP dans l'espace CEDEAO (Afrique de l'Ouest), adaptée de [10]

Au vu de la distribution spatiale de la ressource et de son potentiel de mise en œuvre, on peut aisément envisager l'absence de conflit d'usage. De façon plus spécifique, la Figure 0-3-b illustre bien le potentiel d'implantation des technologies CSP en Afrique de l'Ouest. Les principaux critères permettant l'estimation du potentiel d'installation des CSP doit tenir compte, en plus de l'ensoleillement direct d'autres paramètres également importants tels que la disponibilité des terres, la pente du terrain, la disponibilité de la ressource en eau et la distance aux lignes de transport [10]. En considérant seulement 1% de la superficie appropriée avec un ensoleillement direct normal supérieur à $5 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$, Ramde [10] montre dans sa thèse que la capacité nominale potentielle de CSP en Afrique de l'Ouest est de 21,3 GW pour la technologie cylindro-parabolique. Cela dépasse largement la demande d'électricité prévue de 17 GW en 2023 pour la région [3]. La zone au potentiel le plus élevé mise en évidence en vert foncé sur la Figure 0-3-b et est comprise entre Agadez et Arlit, dans le nord du Niger. Cette région se situe dans le désert du Sahara, où la technologie CSP à petite échelle pourrait être développée. Le solaire à concentration

peut donc être envisagé pour les pays de l’Afrique de l’Ouest comme une technologie clé pour la production d’électricité en raison de son potentiel pour répondre à ses besoins énergétiques.

L’un des défis majeurs de ce projet est la réduction du coût d’investissement par la valorisation et l’utilisation des matériaux locaux et à faibles coûts. L’un des avantages du CSP est le système de stockage thermique (TES) qui permet de répondre aux contraintes liées à l’intermittence de la ressource et à la variation de la demande. En tant que partie intégrante des centrales CSP, le TES nécessite parfois des quantités importantes de matériau de stockage de l’énergie thermique (TESM). À titre d’exemple, la centrale Andasol 1 de 50 MWe en Espagne nécessite 28 500 t de sels fondus [11]. La technologie de stockage actuellement mature est basée sur les sels fondus dont les limites en terme de disponibilité, les contraintes technico-économiques et particulièrement environnementales rendent difficiles sont utilisation. Dans ce contexte, les matériaux et les technologies de stockage conventionnels constituent un goulot d’étranglement.

La question qui se pose à nous ici est la suivante : quels matériaux de stockage de la chaleur pour les CSP en Afrique ? C’est pour répondre à cette question que ces travaux de thèse ont été initiés avec pour objectif principal de développer des matériaux de stockage adaptés aux réalités de la sous-région. La démarche adoptée afin de répondre à cette question est qu’il est indispensable, dans un premier temps, d’identifier et de caractériser les candidats potentiels disponibles localement. En d’autres termes, il faudra choisir des matériaux dont les coûts et les caractéristiques initiaux correspondent aux normes en la matière. Par la suite, nos travaux seront essentiellement orientés vers l’élaboration des matériaux céramiques à partir des ressources choisies. De plus, les matériaux liquides peuvent également être envisagés comme matériaux de stockage. Les différentes possibilités seront donc développées, l’huile de Jatropha étant particulièrement étudiée.

Ce travail s’inscrit dans la continuité des travaux de thèse menés depuis 2009 au laboratoire PROMES [12–16]. Cette thèse vise à contribuer et à compléter le concept de valorisation de ressources issues de déchets, des roches et des huiles végétales pour des applications dans les CSP dans le contexte Ouest Africain. Outre cet objectif de stockage, la valorisation des déchets industriels présente d’importants avantages environnementaux, économiques et sociaux. Cela devrait permettre la réduction des quantités de déchets mis en décharges et par la même occasion les émissions des gaz à effet de serre (GES) induits.

Ce rapport de thèse est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre fait une synthèse des matériaux de stockage conventionnels et alternatifs et présente les principaux enjeux de leurs élaborations ainsi que de leurs utilisations.
- Le deuxième chapitre est axé sur l’identification et la caractérisation des ressources locales.
- Le troisième chapitre est consacré à l’étude expérimentale de la stabilité thermique de l’huile de Jatropha comme matériau de stockage ou fluide de transfert de la chaleur.
- Le quatrième chapitre présente les céramiques élaborées à partir des ressources issues des roches ou des déchets industriels.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction

Le développement durable du continent africain et en particulier celui de l'Afrique de l'Ouest passe par l'électrification de son territoire et une production d'énergie respectueuse de l'environnement. Cet enjeu d'électrification doit s'accompagner du développement simultané d'activités économiques locales au travers de nouveaux marchés pour l'artisanat et l'industrie locale.

Si la technologie CSP est considérée comme une des voies futures les plus prometteuses pour une production durable de l'électricité en Afrique de l'Ouest, l'intermittence de la ressource solaire limite fortement son utilisation. La nuit par exemple, il parfois nécessaire de faire intervenir d'autres sources d'énergie pour la production d'électricité d'une CSP. Dans ces conditions, le stockage de la chaleur devient donc une solution pertinente. Toutefois, même si les principaux matériaux de stockage actuels ont montré un potentiel intéressant, leur disponibilité et leur coût ne permettent pas d'envisager leur utilisation à long terme, et ce particulièrement dans les régions comme celles de l'Afrique de l'Ouest où l'approvisionnement en matériau reste difficile et coûteux. Une alternative consiste aujourd'hui à développer des matériaux de stockage de la chaleur à partir de matériaux naturels ou recyclés disponibles localement afin de proposer une approche réaliste prenant en compte les nouvelles exigences environnementales, sociales et économiques associées.

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les principales technologies CSP et les enjeux de leur adaptation dans le contexte Ouest Africain. La suite du chapitre est consacrée à l'état de l'art des matériaux et systèmes conventionnels de stockage de la chaleur dans les CSP. Enfin, nous nous appesantissons sur les matériaux alternatifs avant de conclure sur les objectifs et les résultats attendus de ces travaux de recherche.

1. Technologies de production d'électricité par voie solaire concentrée

1.1. Vue d'ensemble des centrales thermodynamiques à concentration

Une explication brève du fonctionnement, de l'évolution et de la projection des centrales solaires à concentration est présentée dans cette partie. Elle peut être complétée par les données disponibles dans la littérature [17].

Les technologies CSP sont des centrales de production d'électricité pour lesquelles la production de chaleur par des matériaux habituellement d'origine fossile est remplacée par un concentrateur d'origine solaire. Elles consistent à faire converger à partir des miroirs du champ solaire, le rayonnement solaire direct concentré vers un récepteur. Il faut toutefois noter que la concentration peut être, soit ponctuelle comme c'est le cas dans la Figure I-1, soit linéaire. L'énergie concentrée au récepteur permet de chauffer un fluide caloporteur qui par la suite va transférer sa chaleur à la boucle thermodynamique.

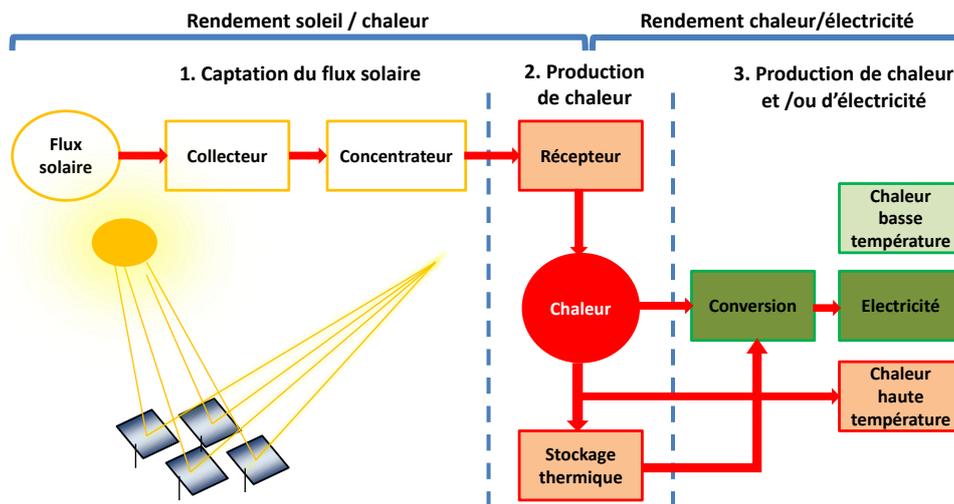


Figure I-1 : Processus de transformation de la chaleur du soleil en électricité par voie thermodynamique, adapté de (ADEME, 2012)

La chaleur générée est ensuite utilisée comme dans une centrale thermique conventionnelle pour produire de l'électricité via une turbine (à vapeur, à gaz) ou un moteur de Stirling. Les premières centrales commerciales ont fonctionné en Californie (Etats-Unis) de 1984 à 1991. De nos jours, certaines des plus grandes installations sont toujours situées aux Etats-Unis dans le désert de Mojave en Californie et au Nevada. Les exemples les plus remarquables sont : la centrale d'Ivanpah (377 MW), l'installation Generating Systems (354 MW) et celle du Croissant-Dunes (110 MW). En Espagne, les exemples remarquables sont : Solnova station Solar Power (150 MW), les centrales Andasol (150 MW), et Extresol (100 MW). Une liste de quelques centrales CSP dans le monde avec leurs caractéristiques est donnée en Annexe I.

1.2. Les différentes technologies CSP

Du processus de transformation du rayonnement solaire en électricité naissent plusieurs filières de transformations. Un aperçu des différentes technologies est présenté sur la Figure I-2.

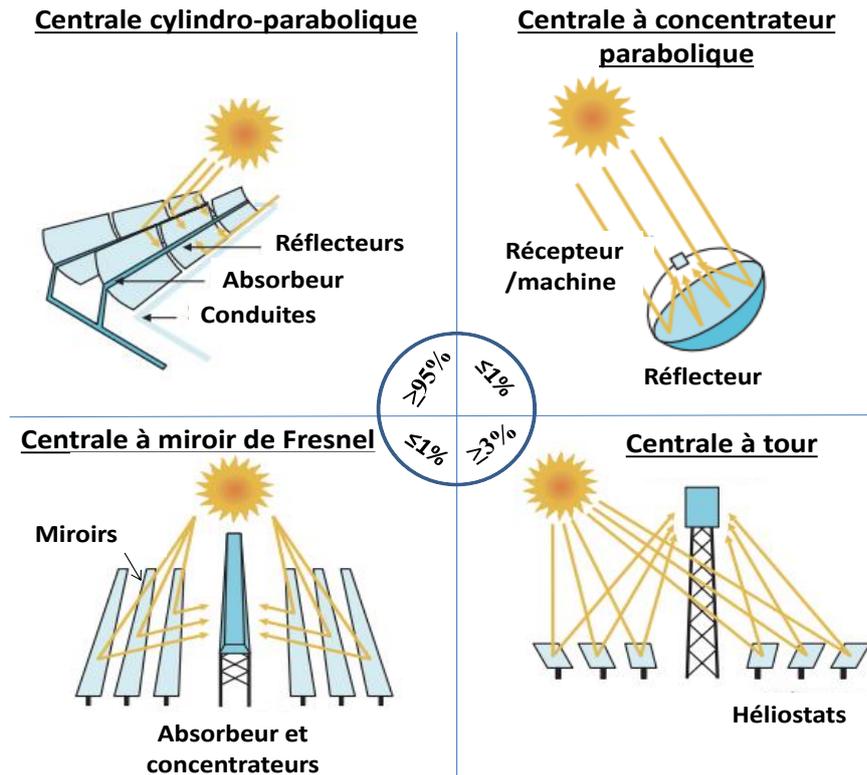


Figure I-2 : Différentes technologies CSP et les ratios d'installations associés en 2015 (adapté de [18])

- **Les centrales cylindro-paraboliques**

Ce type de centrale domine le marché des CSP avec plus de 95% des installations industrielles dans le monde [18]. Dans cette technologie (Figure I-2), le champ de capteurs est constitué de réflecteurs cylindro-paraboliques réfléchissant le rayonnement solaire vers un tube récepteur sous vide parcouru par le fluide caloporteur (huile de synthèse, sels fondus ou vapeur surchauffée) chauffé à moyenne température (350-550 °C). Le facteur de concentration varie entre 50 et 90. Le standard mondial pour cette technologie est la centrale Andasol I en Espagne, qui fournit 50 MW_{elec.}. C'est sur ce même principe qu'a été construite au Maroc, en 2015, la plus grande centrale CSP d'Afrique dénommée Noor (I ; II et III) ayant une capacité globale de 160 MW [19].

- **Les centrales à miroir de Fresnel**

Parallèlement aux systèmes cylindro-paraboliques, la technologie linéaire de Fresnel fait l'objet d'un développement prometteur au regard des nombreuses études menées [20–23]. À la différence des capteurs cylindro-paraboliques, l'absorbeur n'est pas mobile (Figure I-2). Les niveaux de température sont généralement inférieurs à 370 °C [20]. Cette technologie a été développée de manière à éliminer certains inconvénients des capteurs cylindro-paraboliques en se basant sur la réduction des coûts d'installation grâce à des miroirs plans bon marché, sur une meilleure occupation du sol (jusqu'à 70% de couverture contre 30 à 35% pour les centrales cylindro-paraboliques) et sur des miroirs qui, en se déplaçant à la même vitesse angulaire, permettent un suivi moins coûteux. La version à réflecteurs linéaires compacts permettrait de produire une même quantité d'énergie que les concentrateurs cylindro-paraboliques [24]. La centrale industrielle de Puerto Errado 1 (PE 1) construite en 2009, d'une capacité de 1,4 MW est la première du genre.

Malgré les avancées de cette technologie, elle reste encore limitée par le rendement optique qui est largement en dessous de celui des autres technologies (Tableau I-1).

- **Les centrales à concentrateur parabolique**

Ce type de concentrateur est constitué d'un réflecteur de forme parabolique qui réfléchit le rayonnement solaire sur un récepteur monté sur le point focal (Figure I-2). Ce type de concentration permet d'atteindre les facteurs de concentration les plus élevés allant de 1000 à 3000, et des températures de fonctionnement pouvant atteindre 1500 °C [24]. La chaleur issue de la concentration des rayons du soleil est convertie dans le moteur de Stirling en travail mécanique pour produire de l'électricité. Le rendement du moteur Stirling est d'environ 30%, alors que celui de la parabole est de 15%. En raison de son coût élevé, ce type de centrale est resté pour l'instant à l'échelle expérimentale.

- **Les centrales à tour**

Les centrales à tour utilisent un champ d'héliostats avec un suivi du soleil sur deux axes qui reflètent et concentrent les rayons du soleil sur un récepteur central placé dans le sommet d'une tour fixe (Figure I-2). Un des avantages majeurs de cette technologie est son facteur de concentration qui est compris entre 60 et 1000, ce qui permet d'atteindre des températures et des rendements plus élevés que celui des centrales à miroir de Fresnel et des centrales cylindro-parabolique (Tableau I-1). L'utilisation de cycles combinés dans ce type de centrale permet d'augmenter le rendement global de la centrale. Les centrales actuellement en construction ou en fonctionnement atteignent des puissances allant de 10 à 110 MW, voire 377 MW pour la centrale Ivanpah en Californie [25]. Dans le cadre du projet PEGASE [26], le laboratoire PROMES en France, réhabilite l'ancienne centrale THEMIS pour le développement d'une centrale à tour d'une puissance de 2,5 MW_{th}.

1.3. Comparaison des différentes technologies.

Dans le Tableau I-1 une comparaison des différentes technologies est présentée. Les centrales à tour représentent la deuxième technologie la plus mature et la prochaine alternative au cylindro-parabolique [27]. En ce qui concerne les coûts liés au développement des CSP, les centrales à tour et les centrales à concentrateur parabolique sont actuellement plus chères, bien que les développements futurs et les améliorations modifient les projections du coût actualisé de l'énergie électrique de ces centrales. Le coût de l'énergie produite par la centrale à tour devrait être la moins chère des technologies CSP d'ici 2020 [28].

Tableau I-1 : Tableau comparatif des différentes technologies CSP [29]

	Cylindroparabolique	Centrale à tour	Réflecteurs linéaires de Fresnel	Centrale à parabole de Stirling
Capacité (MW)	10–250	10–100	5–250	0,01–1
Températures de fonctionnement (°C)	300–550	300–1200	150–400	300–1500
Facteur de concentration solaire	50–90	60-1000	35-170	3000

Rendement solaire-électrique (%)	10-16	10-22	08-12	16-29
Coût relatif	Faible	élevé	élevé	Très élevé
Cycle thermodynamique	Turbine à vapeur	Cycle à vapeur	Cycle à vapeur	Moteur Stirling, Cycle à vapeur
Maturité commerciale	Cycle organique de Rankine élevée	Cycle de Bryton Moyenne	Cycle de Brayton moyenne	Cycle de Bryton faible
Possibilités d'amélioration	limitée	Très importante	Très importante	Très grand potentiel
Avantages	Long term proved reliability and durability Composants modulaires Compatible avec les cycles combinés	Haut rendement Composants modulaires Compatible avec les cycles combinés Hautes températures de fonctionnement	Structure simple et facile à mettre en œuvre Composants modulaires Compatible avec les cycles combinés	Très haute efficacité Composants modulaires
Limites	Faible rendement Température de fonctionnement limitée (400 °C), Structure complexe Besoin d'eau pour le nettoyage des miroirs et la condensation	Important coût d'investissement et d'entretien Besoin d'eau pour le nettoyage des miroirs et la condensation Structure complexe	Faible rendement Température de fonctionnement limitée	Pas de stockage thermique disponible actuellement Faible maturité Besoin d'eau pour le nettoyage des miroirs et la condensation

Pour ce qui est de l'occupation du terrain, compte tenu des dernières améliorations des technologies CSP, la centrale à tour et la technologie linéaire Fresnel nécessitent moins d'espace que la technologie cylindro-parabolique pour produire une puissance donnée. En ce qui concerne les perspectives technologiques, les centrales à tour présentent des avancées prometteuses, avec la mise au point de nouveaux fluides caloporteurs (air comprimé, CO₂, etc.) et la réalisation de températures plus élevées pour améliorer l'efficacité du cycle [27]. De plus, des rendements plus élevés réduisent la consommation d'eau de refroidissement (1500 l MWh⁻¹ contre 3000 l MWh⁻¹ dans les centrales cylindro-paraboliques). Les températures élevées des centrales à tour peuvent permettre de réduire considérablement les coûts de stockage. D'autre part, dans les centrales à tour, l'ensemble du système de tuyauterie est concentré dans la zone centrale de l'usine, ce qui réduit la taille du système, et par conséquent les pertes d'énergie, les coûts des matériaux et d'entretien. Dans ces conditions, les centrales à tour à partir de la technologie du sel fondu pourraient être la meilleure alternative aux centrales solaires cylindro-paraboliques.

1.4. Enjeux pour les CSP en Afrique de l'Ouest

Malgré le développement que connaît la technologie CSP en Europe et aux Etats Unis d'Amérique ces dernières années, sa mise en œuvre en Afrique subsaharienne, particulièrement en Afrique de l'Ouest, reste confrontée à de nombreuses barrières. En effet, les niveaux de puissance des centrales CSP installées dans le monde sont généralement compris entre 10 et 110 MW. Partant du fait qu'il est possible de lier le coût d'investissement de la centrale à la puissance totale installée, Flamant [30] montre que le coût actualisé de l'électricité pour la technologie cylindro-parabolique décroît avec l'augmentation de la puissance installée. L'auteur souligne le fait que le coût actualisé de l'électricité qui est de $0,20 \text{ €} \times \text{kWh}^{-1}$ pour une centrale cylindro-parabolique de 50 MW est considérablement réduit à $0,14 \text{ €} \times \text{kWh}^{-1}$ pour une centrale de 250 MW de la même technologie. Ainsi, compte tenu du coût d'investissement que requiert les CSP de grande taille (Shams 1 [31] , environ 575 millions d'euros pour 100 MW en Arabie saoudite et Noor I [19], environ 1 042 millions d'euros pour 170 MW au Maroc), il est difficile pour les pays en développement tels que ceux de l'Afrique de l'Ouest d'investir dans les centrales de telles tailles. De plus, il existe un véritable besoin d'identification de la demande réelle en électricité des populations afin d'optimiser à l'échelle locale le fonctionnement et l'installation des CSP. En effet, pour de nombreuses régions éloignées, la puissance électrique requise est trop faible par rapport à la puissance des centrales habituelles. Ce faisant, la mise en œuvre des CSP en Afrique de l'Ouest nécessite le développement de technologies appropriées [32,33]. D'après un rapport publié en 2014 par « Practical Action », 55% de l'énergie supplémentaire produite dans le monde d'ici 2030 sera issue de solutions « off-grid » et de types mini-réseaux. Cela est particulièrement vrai pour les zones rurales où les systèmes d'énergie décentralisés sont perçus comme étant une des options les plus pertinentes pour les systèmes énergétiques [34]. Ainsi, la technologie devrait être adaptée aux réalités locales des populations. A la lumière de ces faits, des installations CSP de petite taille (de 10 à environ 100 kW) peut être une solution appropriée pour les populations de l'Afrique de l'Ouest [35].

1.5. Le projet CSP4Africa

1.5.1. Présentation du projet

CSP4Africa est un projet qui vise le développement d'un pilote économiquement viable d'une mini-CSP de production d'électricité pour mini-réseau [33]. Afin d'y parvenir, l'utilisation de matériaux locaux à faible coût et la valorisation des acteurs locaux doivent être privilégiées. Ainsi, la conception est pensée de manière à rendre possible la fabrication de la plupart des composants par les compétences locales et en utilisant des matériaux disponibles localement. Le projet est conçu spécialement pour répondre aux questions énergétiques en zone rurale ou périurbaine en Afrique subsaharienne. Le champ solaire sera composé d'héliostats de petite taille. Un cycle organique de Rankine (ORC) sera utilisé pour la production d'environ 8 kW électriques à partir de 100 kW thermique. L'amélioration du champ solaire (classiquement 40% du coût des centrales), l'utilisation de la main-d'œuvre locale et la fabrication de certains composants (récepteur solaire, héliostat, type de turbine, etc.) sont supposées contribuer à la réduction des coûts d'investissement et rendre ainsi le coût de l'électricité accessible aux populations rurales.

1.5.2. Le cycle thermodynamique

La température de fonctionnement de la source chaude de la centrale étant définie à 210 °C, la plage de fonctionnement choisie est fixée entre 150 et 200 °C. Pour ce niveau de température,

un cycle organique de Rankine (ORC) est suffisant pour transformer cette chaleur en électricité avec un rendement acceptable. Le cycle organique de Rankine est un cycle thermodynamique moteur qui se distingue du cycle de Rankine traditionnel par l'utilisation d'un fluide de travail organique de haute masse molaire en lieu et place de l'eau. Les fluides utilisés dans les ORC sont très volatiles et ont une forte tension de vapeur. Ce qui lui confère la capacité de fonctionner à basses et moyennes températures (≤ 300 °C) en fonction de la nature du fluide de travail [36,37]. Les ORCs sont bien adaptés aux applications CSP **de petites tailles** [37], principalement en raison de leurs capacités à récupérer la chaleur et sa possibilité d'être mis en œuvre dans les centrales décentralisées de faible capacité.

1.5.3. Le système de stockage de la chaleur

Dans le cadre du projet CSP4Africa, un stockage de production est envisagé afin d'assurer une protection de la turbine contre les variations brusques de puissance (fluctuations de la ressource solaire) et une continuité de service pendant les expérimentations. Un de stockage de durée plus longue est également prévu pour la suite du projet. Notre travail s'inscrit dans cet axe de recherche et a pour objectif de proposer des matériaux de stockage de la chaleur adaptés aux contraintes locales tout en prenant en compte les exigences en vigueur en la matière. Il est donc question dans cette thèse, d'une part d'identifier en Afrique de l'Ouest les matériaux de stockages d'intérêts pour le projet CSP4Africa et d'autre part d'élaborer à partir de ces ressources quand cela s'avère nécessaire des matériaux adaptés. Ce travail de thèse s'inscrit également dans le programme français «investissements pour l'avenir» géré par l'Agence Nationale pour la Recherche et le projet européen EUROSUNMED.

2. Le stockage de la chaleur appliqué aux CSP

Le matériau de stockage faisant partie intégrante du système, son choix passe nécessairement par celui du système de stockage. Par conséquent, il est important de présenter et de discuter au préalable les différents systèmes de stockage de la chaleur utilisés dans les CSP, et de ressortir ceux qui semblent les mieux adaptés au contexte de notre étude.

2.1. Intérêt des systèmes de stockage thermique dans les CSP

Bien que certains composants principaux de la technologie CSP (champ, récepteur...) sont reconnus aujourd'hui comme matures, la technologie est limitée par le manque de système de stockage adapté. Le stockage d'énergie thermique (TES) représente aujourd'hui un axe essentiel de la recherche pour le développement et l'optimisation de la technologie CSP. La plupart des centrales actuellement en fonctionnement intègrent un stockage thermique permettant notamment d'allonger la durée de production, et donc de diminuer le coût de l'énergie produite.

Un des principaux atouts des CSP est la possibilité de stocker la chaleur, ce qui est, à priori, moins difficile et moins cher que les autres types de stockage. En effet, les systèmes de stockage thermiques intégrés aux CSP sont moins coûteux et plus efficaces (avec plus de 95% d'efficacité, contre environ 80% pour la plupart des technologies concurrentes) que le stockage dans les batteries et le stockage par pompage hydroélectrique [8,38]. En effet, puisque le rayonnement est d'abord converti en chaleur, on peut directement stocker cette chaleur pour produire ultérieurement de l'électricité. Ainsi, les technologies de stockage de la chaleur deviennent des

éléments stratégiques et nécessaires pour l'utilisation efficace des CSP. Les TES sont aujourd'hui considérés comme une partie intégrante des centrales CSP, qui contribuent à la réduction des coûts de l'électricité, l'augmentation de l'efficacité annuelle solaire à l'électricité de la centrale (13,2% contre 12,4% sans stockage. Ainsi leur intégration dans la centrale devrait permettre d'atteindre un coût moyen actualisé de l'électricité (LCOE) de 6 c\$.kWh⁻¹ prévu par l'AIE en 2020 [8]. Selon un autre rapport publié par ESTELA en 2013 [39], il est nécessaire, voire indispensable, d'inclure la problématique du stockage de la chaleur dans les programmes de recherche pour les prochaines années. Les principales conclusions laissent envisager une réduction des coûts du stockage. Le coût de l'énergie produite par le système de stockage en 2010 était de 35.000 €.MWh_{th}⁻¹. Ce même coût est prévu à 15.000 €.MWh_{th}⁻¹ pour 2020, soit une baisse de plus de 50% en 10 ans. Par ailleurs, la même étude envisage également une amélioration de l'efficacité effective du système de stockage. Ce dernier est défini comme étant le rapport entre l'énergie stockée et l'énergie restituée à la boucle thermodynamique. Ainsi, d'une valeur de 94% en 2010, cet indicateur de performance est estimé pouvoir atteindre 96% pour 2020. Maximiser la capacité de stockage des modèles existants devrait permettre de réduire le coût de stockage spécifique. Ce qui impliquerait une réduction du coût d'investissement des futures centrales. L'intégration d'un stockage de 12 h permettrait de réduire le coût actualisé de l'électricité d'une centrale de type cylindro-parabolique d'environ 10% [40]. Par conséquent, les systèmes de stockage améliorent non seulement la flexibilité des CSP, mais contribuent également à réduire le coût de l'électricité et peuvent donc favoriser l'introduction sur le marché de la technologie parabolique.

Le système de stockage a pour objectif général de réduire les effets causés par l'indisponibilité temporelle de la ressource, en stockant l'énergie solaire lorsque celle-ci est en excès et en la restituant en fonction des besoins. La variabilité de la ressource solaire et de la demande induit la notion d'échelle de temps. En fonction des objectifs définis et par rapport à la durée de stockage, on retrouve le stockage de protection et le stockage de production.

2.1.1. Stockage de protection

Les systèmes à courte durée (< 1 h) sont généralement des « stockages de protection ». Leur fonction principale est d'atténuer les intermittences brusques de la source solaire afin de protéger l'absorbeur (récepteur) des chocs thermiques violents. En effet, si l'on prend l'exemple du récepteur d'une centrale solaire à tour fonctionnant avec de l'air à environ 750 °C, la température de l'air à la sortie du récepteur peut chuter jusqu'à 300 °C en quelques minutes si le soleil est masqué par un nuage. Ainsi, un stockage thermique intégré au récepteur permettra de protéger le récepteur et d'allonger sa durée de vie, et ainsi maintenir la production constante. D'autre part, cela permet de diminuer le nombre de phases de démarrage et d'arrêt des turbines. Les matériaux à changement de phase tel que le carbonate de lithium (fusion à 723 °C) sont couramment utilisés. Leur densité énergétique permet de réduire le volume et la masse du système de stockage. Il est toutefois nécessaire de mettre en place des ailettes en cuivre à l'intérieur du stockage afin d'améliorer les transferts de chaleur, et par là la vitesse des transferts de chaleur.

2.1.2. Stockage de production

L'énergie solaire thermique étant disponible uniquement pendant le jour, son utilisation nécessite un stockage, de sorte que l'excès de chaleur collectée pendant les heures d'ensoleillements puisse être stocké pour une utilisation ultérieure (Figure I-3). Le stockage de

production (de durée > 1 h) a pour objectifs d'étaler la production, d'optimiser le fonctionnement de la centrale, d'adapter la production à la demande, d'augmenter le facteur de capacité de la centrale. La taille du stockage, mesurée techniquement en GWh_{th} , est plus souvent exprimée en heures de fonctionnement de la centrale quand celle-ci est alimentée par le stockage, en régime nominal. La taille optimale du stockage dépend du rôle que les centrales sont censées jouer. Le rendement du système de stockage thermique peut atteindre 98%, en particulier lorsque le matériau de stockage est également utilisé comme fluide caloporteur [8].

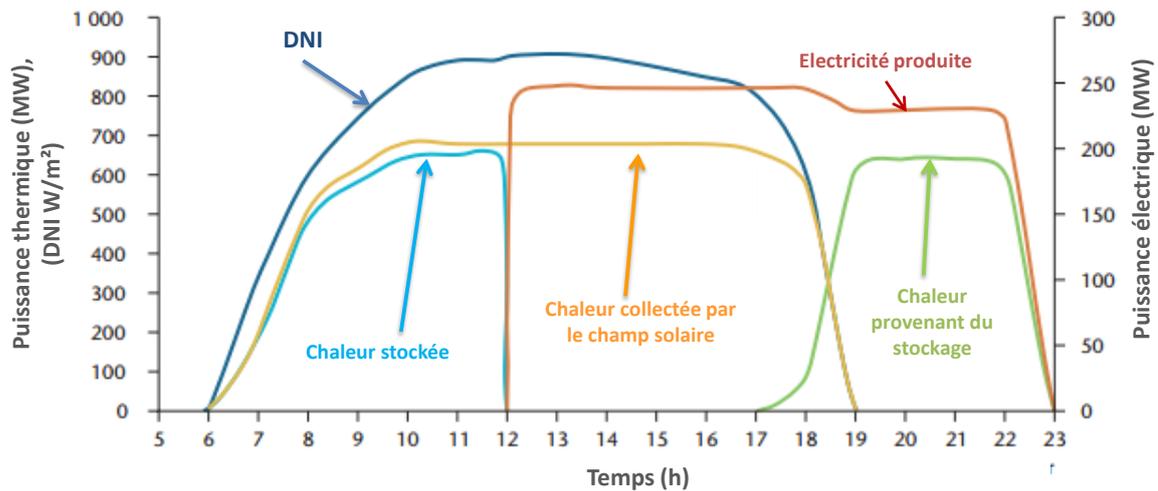


Figure I-3 : Utilisation du stockage thermique dans les CSP pour couvrir les besoins journaliers [8]

Afin d'assurer une continuité de service, certaines centrales CSP intègrent un appoint d'origine fossile. L'intégration d'un système de stockage de production permet d'augmenter de ce fait la part du solaire dans la production, de réduire la consommation de combustible fossile de ses centrales et d'augmenter ainsi la fraction solaire de la production (Tableau I-2). En définissant la fraction solaire d'une centrale CSP comme la part annuelle de fonctionnement de la centrale à partir de la ressource solaire (équivalant à un fonctionnement en pleine charge rapportée à l'année) [41], on constate qu'effectivement, sans stockage, la fraction solaire est très faible. Par contre, on passe de 13% à 56% de fraction solaire pour une centrale qui passe de 0 h à 15 h de stockage.

Tableau I-2 : Évolution de la fraction solaire en fonction de la capacité du système de stockage

Durée de stockage	0 h	6 h	12 h	15 h
Fraction solaire (%)	13 à 27,7 [41–43]	40 [40]	55 [40]	57 [40] et 56 [44]
Cout du TES ($\$/kWh_{th}$)	-	32330	31180	31000

L'intégration de ce type de système de stockage permet de ce fait d'améliorer la productivité de la centrale. Toutefois, même si cela représente un investissement initial important, le coût du système ne varie pas de manière significative en particulier pour des systèmes de production de plus de 6 h. Les jours où l'ensoleillement est très élevé, la turbine peut fonctionner pendant environ 12 h avec de l'énergie provenant directement du champ solaire. Par conséquent, le stockage ne peut être utilisé que pendant les 12 h supplémentaires et le réservoir chaud peut ne pas être complètement déchargé. Ainsi, environ 20% de la capacité de stockage peut ne pas être utilisée, ce qui rend le système moins économique. Toutefois, les centrales comme Gemasolar permettant d'assurer 15 h de production d'électricité en pleine charge à partir du système de stockage.

2.2. Modes de stockage de la chaleur dans les CSP

Le stockage de la chaleur se fait en exploitant les phénomènes développés au sein du matériau sous l'effet de la variation de son énergie interne par chauffage ou refroidissement. Il en résulte donc différentes formes de stockage.

2.2.1. Stockage par chaleur sensible

Le stockage par chaleur sensible est le plus simple et le plus ancien des modes de stockage. Dans les systèmes de stockage par chaleur sensible, l'énergie est stockée, puis libérée par élévation ou réduction de la température du matériau de stockage solide ou liquide. La quantité d'énergie stockée dépend de la masse du matériau de stockage (m), de la chaleur spécifique du matériau (C_p) et de la variation de température (ΔT) et est déterminée par l'Equation (I-1):

$$Q = m \times C_p \times \Delta T \quad (I-1)$$

Tous les TES actuellement installés dans les centrales CSP utilisent des matériaux de stockage à sensibles comme le sel fondu, la vapeur, la céramique et le graphite. Une liste des matériaux de stockage à chaleur sensible les plus utilisés est donnée dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Matériaux de stockage à chaleur sensible [45–47]

		C_p ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\rho \times C_p$ ($\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$) ($\Delta T=100 \text{ K}$)	λ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Coût ($\text{€} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Coût ($\text{€kWh} \cdot \text{t}^{-1}$) ($\Delta T=100 \text{ K}$)		
Matériaux liquides									
Huile minérale	200	300	2,6	770	55,61	0,12	0,27	3,8	[45–47]
Huile synthétique	250	350	2,3	900	57,50	0,11	2,71	42,4	[45–47]
Dowtherm A	15	400	2,2	867	52,98	0,12	–	–	[47,48]
Huile de silicone	300	400	2,1	900	52,50	0,1	4,52	77,4	[45–47]
Sels de nitrite	250	450	1,5	1 825	76,04	0,57	0,90	21,7	[45–47]
Sodium liquide	270	530	1,3	850	30,69	71	1,81	50,0	[45–47]
Sels de nitrate	265	565	1,6	1 870	83,11	0,52	0,63	14,2	[49]
Sels de carbonate	450	850	1,8	2 100	105,00	2	2,17	43,3	[45–47]
Sel de lithium liquide	180	1300	4,19	510	59,36	38,1	–	–	[47]
Matériaux solides									
Roches	200	300	1,3	1700	61,39	1	0,14	3,8	[45–47]
Fonte	200	400	0,56	7 200	112,00	37	0,90	58,1	[45–47]
Béton armé	200	400	0,85	2 200	51,94	1,5	0,05	1,9	[50]
NaCl (solide)	200	500	0,85	2160	51,00	7	0,14	5,7	[45–47]
Acier moulé	200	700	0,6	7 800	130,00	40	4,52	270,9	[45–47]
Briques réfractaires	200	700	1	1 820	50,56	1,5	0,90	32,5	[45–47]
Céramiques techniques	200	1200	1,15	3000	95,83	5	1,81	56,5	[45–47]

Les matériaux liquides ont l'avantage de pouvoir être utilisés, lorsque cela est possible, à la fois comme fluide de transfert et comme matériaux de stockage. Avec un matériau solide, le stockage a

lieu dans un lit compact qui requiert un fluide caloporteur pour l'échange de chaleur. Ce mode de stockage est généralement simple à mettre en œuvre et moins cher comparé au coût du matériau généralement moins élevé que celui des autres modes.

2.2.1. Stockage par chaleur latente

Le stockage par chaleur latente consiste à exploiter la quantité d'énergie mise en œuvre pendant le changement d'état d'un corps. Le changement de phase solide/liquide est le plus souvent exploité pour ce type de stockage. L'équation (I-2) définit la quantité d'énergie stockée dans un matériau à changement de phase :

$$Q = m \cdot Cp_L \cdot \Delta T_L + m \cdot \Delta h_{s-L} + m \cdot Cp_S \cdot \Delta T_S \quad (I-2)$$

Cp_L et Cp_S sont les capacités calorifiques massiques en phase liquide et en phase solide

Δh_{s-L} est l'enthalpie de changement de phase liquide/solide

ΔT_L est la différence de températures entre la température basse de stockages et la température de changement de phase du matériau

ΔT_S est la différence entre la température de changement de phase du matériau et la température haute de stockage.

L'énergie libérée ou consommée lors du changement de phase de ces matériaux est généralement 10 fois supérieure à celle des matériaux à chaleur sensibles ce qui permet de réduire le volume de matériau de stockage nécessaire. En revanche, les technologies à utiliser pour le transfert de chaleur et la sélection des matériaux sont plus complexes. Plusieurs auteurs ont identifié une grande variété de matériaux à changement de phase [51–53]. Une liste non exhaustive des matériaux à changement de phase les plus usités est donnée en Annexe III.

2.2.2. Stockage thermochimique

Le stockage par voie thermochimique est basé sur un phénomène physico-chimique réversible. Ce mode de stockage se base sur l'utilisation d'une chimie-sorption entre un gaz et un solide, d'une absorption ou une adsorption physique d'un gaz par un liquide ou un solide [54]. Le mécanisme du processus de stockage thermique par sorption ou par voie thermochimique peut être décrit par l'Equation (I-3)



Pendant le processus, la chaleur fournie au couple de sorption AB le dissocie en absorbant la chaleur pour donner naissance à deux composés A et B qu'on peut stocker séparément : c'est le phénomène endothermique. Lorsque ces deux produits sont mis en contact, le phénomène exothermique se produit pour former à nouveau le composé AB en libérant de la chaleur [55]. Les matériaux les plus en vue pour le stockage thermochimique sont présentés en Annexe II.

2.2.3. Analyse des modes de stockage.

Le stockage par chaleur latente offre des densités de stockage généralement plus élevées que le stockage par chaleur sensible. En se basant sur les propriétés thermiques pour le choix du mode

de stockage et donc du matériau, le stockage en chaleur sensible est l'option la moins pertinente en terme de densité énergétique. En effet, les valeurs de densité les plus élevées sont observées pour le stockage thermochimique. Bien que le nombre d'applications commerciales à base de matériaux à changement de phase est actuellement très limité, le stockage de chaleur latente présente plusieurs avantages par rapport au stockage par chaleur sensible. Parmi eux, on note une plus grande densité d'énergie de stockage et une température de fonctionnement quasi constante. Cependant, le stockage thermochimique et le stockage par chaleur latente sont encore à un stade de développement peu avancé pour être envisagé dans un stockage de masse.

Le contexte particulier des pays de l'Afrique de l'Ouest fait que, si d'autres paramètres tels que le coût, la complexité du système, la disponibilité des matériaux sont également à prendre en compte, le stockage par chaleur sensible se positionne alors comme une option plus adéquate. Ainsi, malgré les quantités de matières importantes qui peuvent être mises en jeu par le stockage par chaleur sensible, celle-ci demeure la technologie la moins difficile à mettre en œuvre, et est depuis plusieurs années, commercialisée à l'échelle industrielle. Au regard de ce qui suit, si la disponibilité, les aspects économiques et environnementaux sont des critères incontournables, ces matériaux deviennent attractifs surtout pour des utilisations dans les zones reculées. C'est pourquoi le stockage par chaleur sensible semble être le plus approprié. Dans la suite, nos études se focaliseront sur ce stockage d'énergie thermique par chaleur sensible. Des matériaux solides et liquides seront envisagés pour les différentes approches de systèmes de stockage.

2.3. Systèmes de stockage par chaleur sensible dans les CSP

Dans le cas du stockage par chaleur sensible, les principaux concepts de stockage qui peuvent être mis en application comprennent le stockage actif et le stockage passif [45].

Dans un stockage actif, le matériau de stockage est un fluide en mouvement dans le système. Le système de stockage actif se fait en général sur le concept à un réservoir couramment appelé thermocline ou sur le concept à deux réservoirs [45,56]. Les réservoirs de vapeur font également partie de ce type de système. En général, deux configurations peuvent être envisagées : le système actif direct et indirect. Dans les systèmes actifs directs, le fluide de transfert de la chaleur est en également utilisé comme matériau de stockage. Cela signifie que le matériau doit avoir en même temps les caractéristiques d'un bon HTF et d'un bon matériau de stockage. Les matériaux habituellement utilisés dans les systèmes actifs directs incluent les sels fondus, les huiles synthétiques, les huiles minérales et la vapeur d'eau. Concernant la vapeur, elle est générée directement dans le récepteur permettant ainsi de s'affranchir d'un fluide de transfert (huile, sels fondus...) entre le champ solaire et le bloc de puissance. Néanmoins, il est encore difficile de gérer les phases de fonctionnement fortement transitoires et le débit du fluide diphasique dans le récepteur [57]. Dans les systèmes actifs indirects, le fluide de transfert de chaleur qui circule dans le champ solaire est différent de celui du support de stockage d'énergie thermique [45]. Parmi les systèmes indirects, on retrouve les mêmes systèmes que dans les systèmes actifs directs à la différence que la chaleur absorbée par le fluide de transfert est transmise à travers un échangeur de chaleur au matériau de stockage. Comparés aux systèmes directs, les systèmes indirects permettent de sélectionner un fluide de transfert et un média de stockage qui auront chacun les propriétés physico-chimiques optimales pour leurs fonctions. Ainsi le matériau de stockage peut avoir un coût plus faible que le fluide de transfert [56].

Dans un système passif, un fluide de transfert de chaleur traverse les matériaux de stockage seulement pour charger et décharger. Ainsi, les matériaux de stockage sont statiques et ne se déplacent pas dans la centrale. Les systèmes passifs sont également appelés régénérateurs. Ces systèmes utilisent principalement des matériaux solides (béton, céramiques et roches). Dans le cas de stockage à matériau solide comme le béton, l'énergie du champ solaire est transférée à travers le HTF au système de stockage. Le matériau de stockage intègre un échangeur de chaleur à tubes pour transférer l'énergie thermique du HTF au matériau de stockage. Le système de stockage thermocline à matériaux filaires, comme le stockage régénératif peut aussi être considéré comme un système passif.

Compte tenu du système de conversion thermodynamique (ORC) de la chaleur utilisé dans le cadre du projet CSP4Africa dont le niveau de température est défini à 210 °C, les systèmes de stockage tels que ceux basés sur de la vapeur d'eau sous pression ne sont pas envisageables. Les systèmes de stockages régénératifs basés sur le béton et les céramiques industrielles sont énergivore et coûteux. Par ailleurs, le ciment utilisé dans la formulation du béton représente une source importante d'émission de CO₂ comme c'est le cas pour l'élaboration des céramiques industrielles. Se faisant, les systèmes actifs à deux réservoirs et les thermoclines semblent les mieux répondre au besoin de simplicité exigé par le projet. A la suite de ce qui précède, un système de stockage direct à deux réservoirs a été retenu pour le projet CSP4Africa, en premier lieu, car il est plus facile à mettre en œuvre et est largement utilisé dans les centrales CSP. Toutefois, le système thermocline offre l'avantage de pouvoir réduire jusqu'à 33% du coût du système [58–60]. De ce fait, il apparaît donc nécessaire d'examiner de près ces systèmes afin de mettre en lumière les contraintes de leurs utilisations.

2.4. Quel système de stockage pour le projet CSP4Africa ?

2.4.1. *Système de stockage à deux réservoirs*

Dans le système à deux réservoirs, le fluide sort de la cuve froide et circule dans le champ solaire où il accumule de l'énergie sous forme sensible par chauffage avant d'être stocké dans le réservoir chaud (Figure I-4). En faisant circuler le fluide de la cuve chaude à la cuve froide, cette énergie est ensuite restituée au cycle thermodynamique. L'utilisation de sels fondus comme HTF et TESM en même temps élimine le besoin d'échangeurs de chaleur très coûteux. L'utilisation d'un échangeur de chaleur entre le champ solaire et le dispositif de stockage n'est en effet pas nécessaire [56]. Lors d'une sollicitation en phase de déstockage, ce type de système permet d'obtenir une réponse plus rapide que le système indirect. Toutefois, le matériau utilisé doit avoir de bonnes propriétés physico-chimiques, une bonne compatibilité thermique avec les matériaux environnants (conduite, réservoir...) et être à la fois un bon fluide de transfert et un bon matériau de stockage. Cependant, la densité énergétique des fluides est généralement inférieure à 100 kWh·m⁻³, et les quantités de matériaux deviennent donc importantes. De plus, le coût de ces matériaux étant de l'ordre de quelques euros voire dizaines d'euros par kilogramme, cela implique un coût énergétique pouvant atteindre des dizaines de kWh. Dans le cas particulier d'une centrale cylindro-parabolique de 50 MW, les coûts d'investissement d'un TES représentent environ 10% du coût total de l'installation [40].

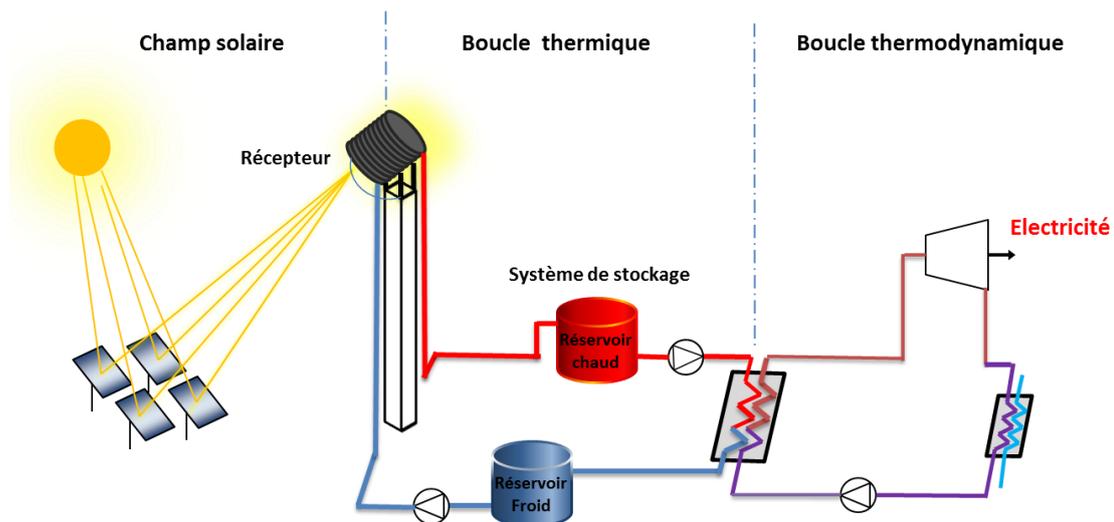


Figure I-4 : Schéma simplifié du système de stockage actif direct à deux réservoirs dans une centrale à tour

L'investissement et les performances des TES dépendent principalement du matériau de stockage qui, dans les technologies actuelles, représente environ 50% du coût de l'ensemble du TES [40]. D'autres matériaux comme les huiles synthétiques sont également envisageables dans ce type de système de stockage. Toutefois, ces huiles sont plus coûteuses que les sels fondus. Outre le caractère inflammable [61] des fluides utilisés, impliquant des mesures de sécurité drastiques [62], elles représentent un risque élevé pour l'environnement, surtout en cas de fuite. Ces matériaux engendrent donc un surcoût lié à la gestion, à la sécurité et à l'impact environnemental.

Si la technologie CSP veut être compétitive, des efforts doivent être menés pour réduire les coûts du système de stockage et son impact sur l'environnement. Par ailleurs, les matériaux utilisés devront être disponibles dans les régions où le système est implanté. Les principaux matériaux comme les huiles synthétiques et les sels fondus ne peuvent pas être utilisés dans leurs conditions actuelles de développement. Il est donc primordial d'utiliser des matériaux de stockage adaptés à la fois au système à deux réservoirs et à notre contexte. C'est dans cette perspective que nous mènerons nos premières investigations dans cette thèse.

2.4.2. Système de stockage thermocline

Les contraintes liées aux quantités importantes de matériaux mis en jeu dans les systèmes à deux réservoirs conduisent à développer le système thermocline. Cette approche émergente testée dans les années 80 à l'échelle pilote permet de réduire le coût du système de stockage en combinant le réservoir chaud et froid en un seul [58–60]. Le fluide froid en provenance du bas du réservoir passe par le champ solaire en se réchauffant pour aller vers la partie haute et chaude du réservoir (Figure I-5). Par circulation du fluide de la partie chaude de la thermocline à la partie froide de la thermocline, l'énergie stockée est ainsi transmise à la boucle de transformation thermodynamique [63]. Le nom *thermocline* provient d'une zone se déplaçant axialement suivant les phases de charge ou de décharge et pouvant représenter jusqu'à un tiers de la hauteur du réservoir [58].

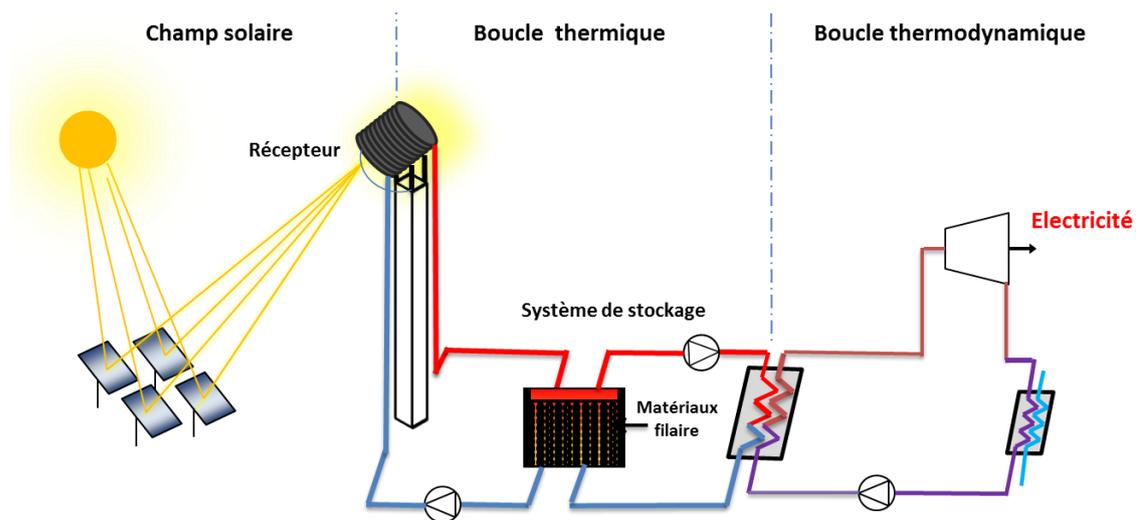


Figure I-5 : Schéma simplifié du système de stockage actif direct thermocline dans une centrale à tour

Malgré les avantages de ce type de système, un grand nombre de verrous sont encore à lever. La Figure I-6 décrit en détail le principe de fonctionnement du système thermocline. En effet, il est plus difficile dans un seul réservoir de séparer le fluide chaud du froid. Après un certain temps, il y a homogénéisation en raison de la convection naturelle due aux forces de dilatation.

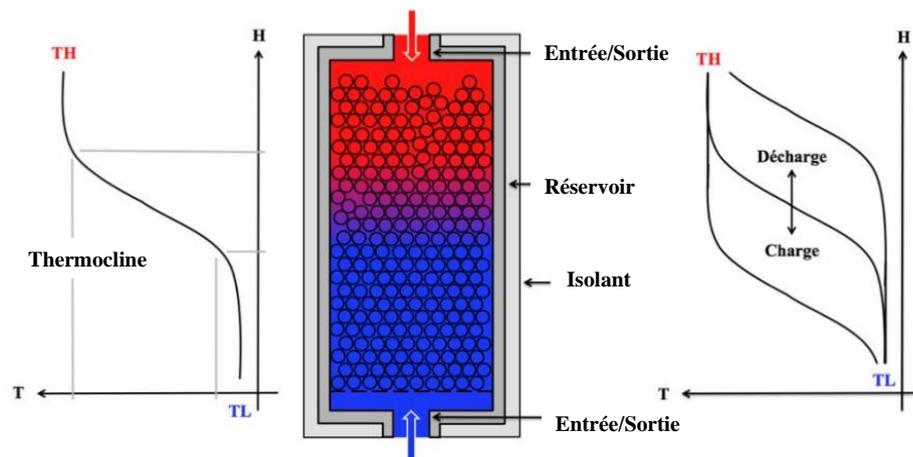


Figure I-6 : Principe de fonctionnement du stockage thermocline sur lit de matériaux filaires (roches, céramiques...)

Toutefois, le système thermocline présente l'avantage supplémentaire de permettre la réduction du volume de fluide par le remplacement d'une partie du fluide par des matériaux solides comme les céramiques, les roches ou le sable. Ces derniers, introduits dans le système, peuvent représenter jusqu'à 80% du volume des fluides très coûteux comme les huiles synthétiques ou les sels fondus [64–66].

L'un des défis majeurs du projet CSP4Africa est la réduction du coût d'investissement par valorisation et utilisation des matériaux locaux disponibles et à faibles coûts. Se faisant, un des principaux arguments qui justifie l'utilisation du stockage thermocline sur lit de matériaux filaire est son coût par rapport au système de stockage à deux réservoirs. L'utilisation de matériaux filaires peu coûteux en comparaison aux HTF classiquement utilisés assure un second gain économique.

3. Contraintes liées à l'utilisation des matériaux de stockage conventionnels dans le système à deux réservoirs et le système thermocline

3.1. Les huiles thermiques

Les huiles hautes températures sont largement utilisées dans de nombreuses applications, y compris CSP. Les huiles minérales, les huiles silicones et les huiles synthétiques ont été les plus utilisées comme HTF dans les applications à haute température [67]. Initialement, dans les CSP, l'huile avait été utilisée comme TESM dans le but de limiter les effets de la haute pression et les phénomènes de changement de phase dus à l'utilisation de l'eau. Les huiles minérales, les huiles silicones et synthétiques ont été testées et utilisées dans les applications CSP. Une liste de quelques centrales solaires utilisant les huiles thermiques comme HTF ou TESM est donnée dans de récentes revues [18,68], certaines sont présentées dans le Tableau I-3.

Les huiles thermiques sont principalement utilisées en raison de leur efficacité et de leur taux de transfert de chaleur très élevé. Ces huiles offrent un point de solidification très faible (12 °C) parmi les HTF disponibles. Pratiquement toutes les centrales CSP industrielles à ce jour utilisent des huiles synthétiques comme HTF. Les huiles synthétiques les plus étudiées et utilisées pour les CSP sont : Therminol VP-1, Dowtherm A et 800 Syltherm [69]. Les fluides Therminol VP-1 et Dowtherm A sont des huiles synthétiques composées d'un mélange eutectique organique d'oxyde de diphenyle et d'oxyde de diphenyle tandis que Syltherm 800 est une huile de silicone composée de diméthylpolysiloxane. Une des premières centrales CSP utilisant de l'huile comme HTF et TESM était SEGS (SEGS I), construite en 1984. Cette installation utilisait l'huile minérale appelée Caloria, spécialement conçue pour cette application. Elle a été utilisée dans un système de stockage thermique à deux réservoirs entre 240 °C et 307 °C [70,71]. Malheureusement, du fait de la pression de vapeur élevée (jusqu'à 10 bars) de l'huile qui implique des coûts importants pour la réalisation des réservoirs sous pression, du coût élevé de l'investissement de l'huile Caloria qui représente 42% du coût d'investissement, de l'aspect dangereux de l'huile très inflammable, aucun des systèmes de stockage similaires n'a été reproduit à la suite de la centrale SEGS. En outre, il est également crucial de remarquer que le système de stockage de SEGS a connu un incendie. Pour toutes ces raisons, les huiles thermiques synthétiques ont par la suite été développées et utilisées comme HTF dans les CSP.

Aujourd'hui, Therminol VP-1 et Dowtherm A sont les HTF les plus couramment utilisés. Therminol VP-1 a été utilisé dans les centrales SEGS III de Mojave, et le fluide Dowtherm A a été utilisé dans la centrale Nevada Solar One situé dans la ville de Boulder [18]. Actuellement, plusieurs centrales CSP fonctionnent avec de l'oxyde biphenyle/diphenyle, presque toutes situées en Espagne [18]. Bien que l'utilisation extensive des huiles ait été démontrée dans des applications à grande échelle, ces fluides présentent un certain nombre d'inconvénients : une faible température de décomposition, une faible densité, une forte inflammabilité, une pression de vapeur élevée, un coût élevé et une forte dégradation thermique [71]. Pour ce dernier point, les huiles synthétiques sont très souvent utilisées à des températures proches du point de craquage dans le but d'améliorer la production de la centrale, conduisant à une dégradation plus rapide. Ainsi, les hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène qui est un composé volatil impactant négativement

l'environnement [72,73], sont les produits de décomposition thermique des huiles composées de l'oxyde biphenyle/diphényle [72,73]. La persistance de ces produits dans l'environnement à la suite d'un rejet peut aller jusqu'à 5 ans. Selon une analyse récente du cycle de vie des CSP de type cylindro-paraboliques [74], la contribution des huiles synthétiques est d'environ 22% de l'ensemble des émissions de gaz à effet de serre d'une centrale. Étant donné que les émissions de gaz à effet de serre sont largement proportionnelles à la consommation d'énergie, l'huile synthétique contribue de manière significative à la phase de fabrication à pendant la phase de fabrication à cette consommation. Les principaux contributeurs de cette consommation sont la consommation d'électricité, la combustion de gaz naturel et la fabrication de composant pour le remplacement. Ainsi, les huiles synthétiques contribuent à hauteur d'environ 20% aux besoins cumulés en énergie de la centrale CSP sur sa durée de vie. Ces besoins prennent en compte l'énergie pour la fabrication, le transport et le remplacement des composants. Par conséquent, l'huile reste un contributeur majeur (21-23%) de l'impact environnemental des centrales CSP.

3.2. Les sels fondus

Les sels fondus sont largement utilisés en raison de leur température de fonctionnement élevée (approximativement 560 °C), leur capacité thermique élevée et leur coût plutôt faible [75–77]. Les sels commerciaux les plus utilisés dans les CSP comprennent le sel solaire (60% NaNO_3 , 40% KNO_3), HITEC (53% KNO_3 , 40% NaNO_2 , 7% NaNO_3), et HITEC XL (48% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 45% KNO_3 , 7% NaNO_3).

Les sels fondus ont été utilisés pendant plusieurs décennies dans l'industrie métallurgique. La centrale à tour de THEMIS (2,5 MWe) en France est la pionnière des systèmes utilisant du sel solaire comme HTF et TESM. La centrale ANDASOL 1 en Espagne est l'une des technologies CSP les plus matures aujourd'hui. Elle a une puissance de 50 MW et utilise un système de stockage à deux réservoirs, ce qui implique environ 28 500 t de sel fondu comme TESM. Malgré la maturité de la technologie, celle-ci présente de sérieuses limites sur le plan de l'acceptabilité, du coût et des températures de fonctionnement du sel [78]. La température de solidification relativement élevée du sel (suivant la composition : 142 °C pour Hitec, 150 °C pour Hitec XL et 250 °C pour le sel solaire) induit un coût d'investissement élevé et des coûts d'exploitation qui limitent leurs utilisations en raison de la nécessité d'introduire des systèmes de chauffage des conduites [75].

En se basant sur la technologie à deux cuves utilisant les sels fondus qui est la plus mature, cela représenterait la construction de 315 à 750 centrales de type d'Andasol (28 500 t de sel solaire utilisé) chaque année, ce qui impliquerait un besoin de 9 à 21 $\text{Mt}\cdot\text{an}^{-1}$ de TESM. Dans ce sens, le continent africain devrait être en mesure de fournir entre 1,35 à 3,15 Mt de matériaux de stockage. Le sel extrait est produit en majorité par le Chili (premier producteur du monde) avec 0,8 Mt par an, ce qui ne suffit pas à couvrir la demande projetée en TESM des CSP et mènerait à une consommation de 30 fois la production des sels de nitrates du monde [79,80]. Le sel naturel produit de nos jours est principalement utilisé pour l'industrie chimique, en particulier dans l'agriculture (avec 70% pour l'industrie chimique et 30% pour l'agriculture). Une telle utilisation de ces sels créerait un conflit d'usage, d'autant plus que pour le stockage de la chaleur le sel utilisé doit être d'une pureté supérieure à 99%. D'autre part, l'utilisation des sels synthétiques augmenterait les émissions de gaz à effets de serre de 52% comparé au sel naturel [74].

Ainsi, malgré sa maturité, le sel fondu présente de sérieuses limites en ce qui concerne l'acceptabilité, le coût, la disponibilité, la durée de vie, et la température limite de fonctionnement dans le contexte du projet CSP4Africa. Par ailleurs, même si les verrous technologiques étaient levés, il n'en demeure pas moins que de nombreuses controverses, en l'occurrence son classement comme agent dangereux (SEVESO) lorsqu'elle est utilisée dans des systèmes avec les huiles synthétiques resterait à lever. Dans ce cas de figure, l'huile et le sel fondu agissent respectivement comme comburant et combustible. La classification SEVESO est une directive européenne qui exige l'identification des sites dont les risques d'accident sont importants. Cette étiquette peut avoir un effet négatif sur le déploiement futur des centraux CSP.

3.3. Les céramiques industrielles

Les céramiques sont des matériaux de plus en plus utilisés comme TESM dans les CSP à des températures supérieures à 600 °C. Ce sont des matériaux solides artificiels constitués de minéraux anhydres et cristallisés possédant éventuellement des phases vitreuses, et formées par traitements thermiques à plus de 1000 °C. En tant que matériau solide, la céramique doit être en contact direct avec le fluide de transfert de chaleur pour absorber ou transférer sa chaleur au bloc de puissance. Ainsi, pour stocker de la chaleur, le matériau doit avoir une bonne capacité calorifique et une bonne densité, mais aussi une bonne résistance à l'oxydation. Dans ce sens, les céramiques réfractaires sont des matériaux intéressants au point de vue de la stabilité thermique, de la compatibilité avec les fluides de transferts, ce qui permet de s'affranchir d'un échangeur supplémentaire. Les céramiques réfractaires sont des matériaux principalement issus des systèmes Alumine-Zircone-Silice (AZS), Magnésium Aluminium (Spinelle). Ces matériaux sont majoritairement destinés aux applications à haute température (≥ 1000 °C) eu égard à leur caractère réfractaire. Elles ont été développées afin de répondre aux besoins spécifiques de l'industrie du verre. Les céramiques ne présentent pas de différence significative sur le plan de la capacité thermique de l'ordre de 800 à 1100 J·kg⁻¹·K⁻¹ et de la conductivité thermique de l'ordre de 1,2 à 2 W·m⁻¹·K⁻¹ [50], avec le béton et les roches.

La centrale à tour pilote de Julich en Allemagne est l'une des premières équipée d'un système de stockage de 9 MWh de type régénérateur en alumine (Al₂O₃) fonctionnant entre 120 et 680 °C [81]. Le stockage en céramique de cette centrale est directement intégré dans la boucle d'air de la tour solaire. Récemment, l'utilisation des particules solides en céramique comme le carbure de silicium (SiC) a suscité un intérêt pour les applications CSP [82,83]. Cette approche est surtout utilisée à cause de sa simplicité et sa rentabilité. Le stockage sur des particules solides est particulièrement prometteur pour les récepteurs des centrales solaires à base de récepteurs à air ou à particules [82]. Les particules de céramique sont chimiquement inertes et ne présentent pas de risque d'explosion. Une analyse techno-économique d'une centrale CSP de 50 MWe basée sur l'utilisation de particules en suspension montre que l'efficacité de conversion thermique augmente de 5,5% comparé à une centrale à base de sel fondu [82]. Le coût actualisé de l'électricité qui en résulte est d'environ 140 \$US·MWh_e⁻¹, soit une réduction de 11% par rapport à une centrale à base de sel fondu. Par ailleurs, les particules de céramique peuvent être utilisées à la fois comme matériaux de stockage et comme fluides de transfert de la chaleur particulièrement lorsque les particules sont très fines.

Malgré les nombreux avantages des céramiques réfractaires, les coûts élevés (4500 à 9000 euros par tonne) et l'impact environnemental représentent un frein à leur utilisation dans les systèmes de stockage des CSP. Ce coût est principalement impacté par celui de la matière première et par le procédé d'élaboration qui consomme de grandes quantités d'énergie. Les besoins en énergie pour la cuisson des briques en céramiques sont estimés entre $1,1 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $1,3 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. De plus, ces besoins représentent environ 30% du coût de production de la brique. Il est donc indispensable de rechercher de nouvelles sources de matière première et de mettre en place de nouveaux procédés d'élaboration permettant de réduire le coût de ces matériaux. Par ailleurs, la durée de vie des céramiques actuelle est de l'ordre de 5 à 15 ans comparée à 25 ans pour les CSP. Ainsi, l'enjeu pour ces matériaux dans le domaine des CSP est de développer des céramiques performantes à faible coût et ayant une meilleure durée de vie.

3.4. Conclusion sur les matériaux conventionnels

Malgré le développement que connaissent les matériaux de stockage, il est nécessaire de repenser les approches actuelles dans une optique de développement durable adapté aux réalités locales. Dans le contexte ouest-africain, les huiles synthétiques ne sont pas des solutions viables pour être utilisées en grande quantité comme TESM ou HTF en raison de leurs coûts très élevés et de leurs disponibilités. Les sels fondus, bien que majoritairement utilisés dans les TES sont eux aussi sujets à des contraintes techniques, de disponibilité, de coût et d'impact environnemental considérable. Le coût élevé rend les céramiques industrielles, en leur état actuel de développement, peu adaptées pour une utilisation en Afrique de l'Ouest. Pour les systèmes à deux réservoirs, tout comme les thermoclines, l'un des enjeux majeurs est le développement des matériaux répondant aux exigences actuelles du stockage et aux réalités locales. Dans ce sens, la recherche de matériaux de stockage et de fluide de transfert alternatif est l'une des voies de développement prometteuses pour ce type d'application [84]. Notre travail a pour objectif de proposer et développer des TESM adaptés à ces deux systèmes de stockage pour le développement des CSP de petite taille en Afrique de l'Ouest.

4. Les huiles végétales, candidat d'intérêt pour le stockage ou le transfert de la chaleur dans les CSP.

4.1. Les huiles végétales

Les huiles végétales sont perçues aujourd'hui comme les fluides de remplacement par excellence des fluides thermiques classiques à base d'hydrocarbures. En raison la diversité des plantes dont elles sont issues, les huiles végétales sont disponibles sur la majeure partie globe terrestre. Par ailleurs, la valorisation des huiles pour des applications thermiques peut être une source de revenue additionnelle, surtout pour les populations en zone rurale où l'agriculture est l'une des principales sources de revenus.

4.1.1. Composition des huiles végétales

Les huiles végétales sont des mélanges biologiques constitués de glycérol de chaînes d'acides gras. Ces huiles ont une composition chimique qui correspond dans la plupart des cas à un mélange d'environ 95% de triglycérides et d'acides gras libres, et de 5% de stérols, cires et

diverses impuretés [85]. Les triglycérides sont des triesters formés par la réaction d'acides gras sur les trois fonctions alcools du glycérol (Figure I-7). Les acides gras sont des molécules organiques composées de chaînes carbonées allant de 12 à 24 carbones avec la fonction carboxylique portée par le premier atome de carbone. Un acide gras est dit saturé lorsqu'il est constitué d'une chaîne carbonée qui est liée par une liaison simple. Lorsqu'une double liaison est présente entre les atomes de carbone, il est considéré comme étant mono-insaturé. Lorsque l'acide gras possède plusieurs doubles liaisons entre les atomes de carbone, on l'appelle acides gras polyinsaturés. Les trois acides gras peuvent être soit identiques (triglycérides homogènes), soit différents (triglycérides hétérogènes).

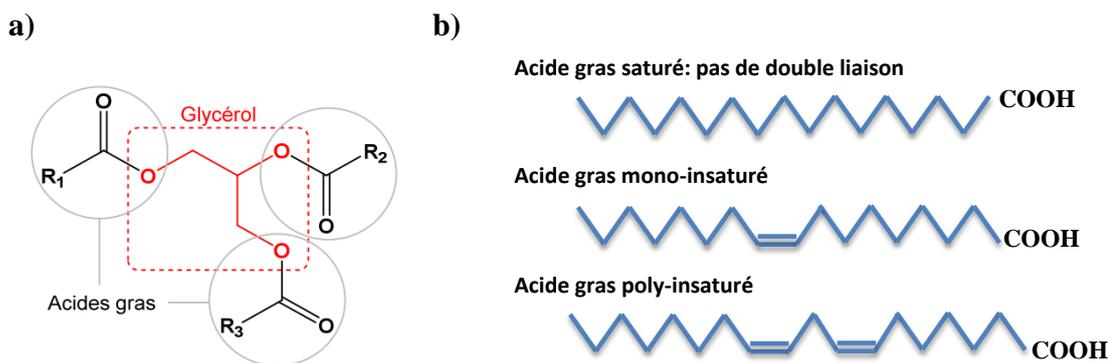


Figure I-7 : a) Structure d'un triglycéride. R_1 , R_2 , R_3 : chaînes aliphatiques saturées ou insaturées ; b) Structure des acides gras présents dans l'huile

Le Tableau I-4 donne une idée de la composition en acide gras des quelques huiles végétales cultivées en Afrique de l'Ouest. Leurs caractéristiques recouvrent en grande partie l'ensemble des oléagineux recensés dans le monde et en particulier en Afrique de l'Ouest [85–87]. La plupart de ces huiles sont comestibles mis à part l'huile de Jatropha qui est principalement utilisée comme combustible. La composition des huiles végétales varie en fonction d'autres paramètres tels que la situation géographique, la variété de la plante, le climat. Les acides gras insaturés représentent dans la plupart des cas au moins la moitié des acides gras présents dans les huiles. La plupart des huiles sont composées majoritairement d'acide oléique, linoléique et palmitique.

Tableau I-4: Composition moyenne en acide gras de quelques huiles végétales [85,88,89]

% d'acide gras		Karité	Arachide	Colza	Jatropha	Coton	Balanites	Palme	Soja	Tournesol
										
Total d'acide gras saturé		45	15,2	7,4	22,1	26,2	27	57,4	15	12,5
C6:0	Caproïque		0	0	0	0		0	0	0
C8:0	Caprylic		0	0	0	0		0	0	0
C10:0	Caprique		0	0	0	0		0	0	0
C12:0	Laurique		0	0	0	0		0,1	0	0
C14:0	Myristic		0	0	0	0,7		1,2	0	0
C16:0	Palmitique	7	9,8	5	16	23	15	49,5	10,5	6,5
C18:0	Stéarique	36	2,5	1,8	6,1	2,2	12	6,3	3,6	4,5
C20:0	Arachidique	2	1,6	0,6	0	0,2		0,3	0,4	0,3
C22:0	Behenic		1,3	0	0	0,1		0	0,5	1,1
Total gras mono-insaturé		50	51,4	59,2	41,6	20,1	35	35,9	23,1	27,2
C16:1,n-7	Palmitoleique		0,4	0,2	0	0,6		0	0	0
C18:1,n-9	Oléique	50	50,3	58	41,6	19,5	35	35,9	22,2	26,9
C22:1,n-9	Erucique		0,7	1	0	0		0	0,9	0
Total gras polyinsaturé		5	33,8	33	32,5	53,4	38	6,4	61,9	61,4
C16:2,n-4	Hexadecadienoïque		0	0		0		0	0	0
C18:2,n-6	Linoléique	5	33,8	22,8	32,5	53,2	38	6,2	55,1	61,4
C16:3,n-3	Hexadecatrienoïque		0	0,2	0	0		0	0	0
C18:3,n-3	α -Linolenic		0	10	0	0,2		0,2	6,8	0

Tous les acides gras insaturés ont des longueurs de chaînes supérieures à 16 atomes de carbone. Plusieurs indices permettent de décrire les caractéristiques chimiques des oléagineux : l'indice d'iode, l'indice de saponification, l'indice d'acide (ou acidité) et l'indice de peroxyde. On peut par exemple discriminer les huiles végétales en 4 grands groupes en fonction de l'indice d'iode :

- Indice d'iode de 5 à 50 : les huiles dites saturées : coprah, palme
- Indice d'iode de 50 à 100 : les huiles mono insaturées (semi-siccatives) : colza, arachide
- Indice d'iode de 100 à 150 : les huiles di-insaturées (semi-siccatives) : tournesol, soja
- Indice d'iode supérieur à 150 : les huiles tri-insaturées (siccatives) : lin, bois de chine

Plus l'indice d'iode est élevé, plus l'huile est insaturée (nombre de doubles et triples liaisons élevé). Lorsqu'elle est insaturée, l'huile est siccative, peu résistante à l'oxydation, de viscosité élevée. Saturée, elle résiste mieux à l'oxydation, est visqueuse avec un point de fusion élevé et est souvent solide aux températures ambiantes dans les climats tempérés.

4.1.2. Production des huiles végétales

Les huiles végétales sont généralement produites par l'extraction mécanique de l'huile à partir du noyau ou de la graine. Cinq principales opérations sont habituellement nécessaires dans le processus de production des huiles végétales (La Figure I-8). Après l'extraction, les huiles doivent être stockées dans des réservoirs propres, étanches, à l'abri de la lumière et à des températures inférieures à 35 °C pour éviter de favoriser des réactions susceptibles de la détériorer. Lorsque la teneur en acide gras libre ou en phospholipide est trop élevée, les opérations de raffinage comme la neutralisation et le dégommeage peuvent être effectuées pour améliorer la qualité de l'huile végétale. Ces étapes sont suivies par un processus de séchage, très consommateur d'énergie et qui produit par ailleurs des eaux usées [90].

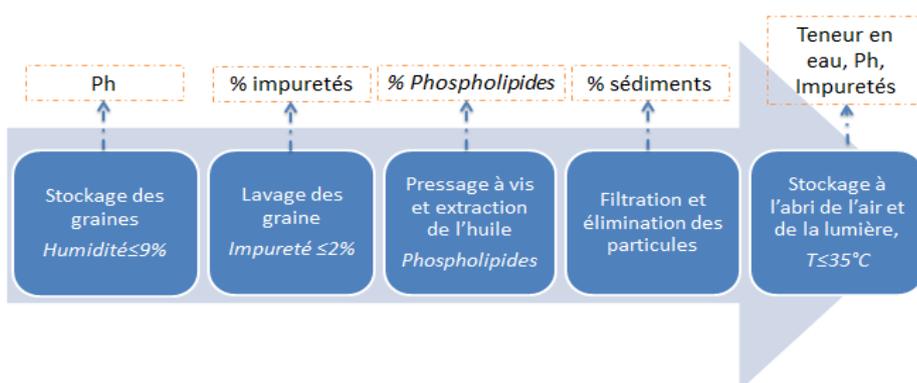


Figure I-8 : Relation entre le procédé et la qualité des huiles végétales, adaptée de [91]

D'autres étapes comme l'hydrogénation peuvent être intégrées dans le processus de production [92]. L'hydrogénation permet l'addition d'une molécule d'hydrogène sur les doubles liaisons des composés organiques insaturés afin de les saturer. Ainsi, la stabilité des huiles serait améliorée, car, sans les insaturations sur les chaînes grasses, elles résistent mieux à l'oxydation. Cependant, le procédé nécessite l'utilisation de catalyseur comme le cuivre et des températures pouvant atteindre 240 °C [92]. Ce qui rend complexe et coûteux le processus de production et conduit parfois à la formation d'acides gras *trans* [92].

4.2. Marché des huiles végétales

Selon la FAO [93], l'accroissement des revenus par habitant devrait entraîner une hausse annuelle de 1,1% de la consommation d'huile végétale par habitant dans les pays en développement. Les grandes cultures oléagineuses telles que le palmier, le coton et l'arachide sont en constante évolution sur le plan de la production, de la transformation et des utilisations. En 2013, le marché mondial des huiles végétales a représenté plus de 150 millions de tonnes, dont plus de 60% d'huile de soja et de palme [94]. Sur le marché, le prix des huiles végétales a augmenté au cours des dernières années. La Figure I-9 présente l'évolution du prix des principales huiles végétales dans le monde. Pour comparaison, depuis 2003, le prix de l'huile de palme a augmenté de 94%, l'huile de soja de 120% et l'huile de colza de 75%. Cependant, le prix de ces huiles reste compétitif par rapport à celui du pétrole brut sur le marché qui était de 970 US\$.t⁻¹ en mai 2013. Néanmoins, l'évolution du prix des huiles suit la même tendance que celle du pétrole (Figure I-9). Le prix des huiles végétales reste pratiquement stable malgré le pic de 2008 à cause de la crise financière. De façon plus précise, l'huile de palme est la moins chère avec une moyenne d'environ 750 US\$.t⁻¹.

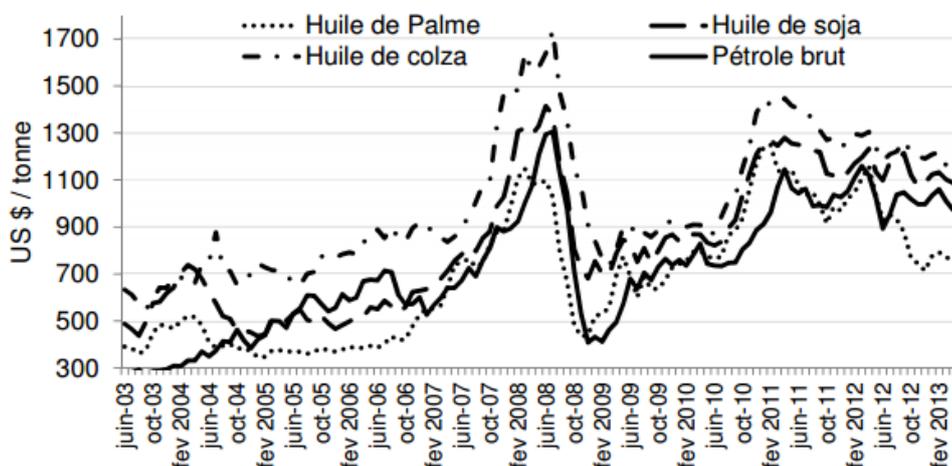


Figure I-9 : Comparaison du cours des trois huiles végétales les plus utilisées et du pétrole brut de 2003 à 2013

Actuellement, la demande d'huiles comestibles comme l'huile de soja, de maïs et de palme est en croissance rapide et leurs prix ont considérablement augmenté ces dernières années. Toutefois, la diminution des réserves de ressources fossiles entraîne l'envolée du prix du pétrole brut, pendant que la disponibilité des huiles végétales comme matières premières renouvelables tend à minimiser la hausse de leurs prix. Par ailleurs, le prix des huiles végétales est très faible (il est en moyenne de 850 euros la tonne) comparées aux huiles synthétiques (16000 à 25000 euros la tonne) qui sont très souvent des dérivées du pétrole ou des procédés connexes.

Traditionnellement, les oléagineux sont cultivés pour la consommation humaine ou animale. Cependant, en fonction des principales réactions chimiques applicables aux triglycérides, plusieurs applications des produits formés sont possibles dans une optique non alimentaire. Récemment, l'utilisation des huiles végétales comme carburants a gagné en importance [95,96]. Cela est principalement dû au coût très bas de certaines huiles végétales, mais surtout à la disponibilité de la ressource en particulier dans les pays importateurs de pétrole comme ceux de l'Afrique de l'Ouest. Le potentiel est vaste et de nombreuses applications sont encore envisageables. Ainsi, ces huiles si elles sont bien choisies peuvent être importantes en tant que source de matière première

pour l'industrie des CSP, pour le stockage ou le transfert de la chaleur. Toutefois, la production à grande échelle de nombreux oléagineux comme le palmier est dénoncée par des ONG, car le développement des plantations constitue une menace importante pour la faune et la flore.

4.3. Valorisation des huiles végétales dans les CSP

Habituellement, ce sont les huiles synthétiques qui sont utilisées pour le transfert de la chaleur dans les procédés. Cependant, ces HTF ont un impact environnemental non négligeable et sont relativement coûteux comme nous l'avons vu précédemment. L'utilisation des huiles végétales présente de nombreux avantages qui peuvent permettre d'éviter ces aspects négatifs. Cependant, peu de recherches sont effectuées pour une utilisation à haute température (≥ 100 °C) des huiles végétales. La plupart des travaux recensés dans la littérature concernant les huiles végétales pour des applications haute température concernent des utilisations de l'huile comme lubrifiant [97–104].

Récemment, Hoffman [14] dans ses travaux de thèse en 2015 a mis en exergue le potentiel d'utilisation en zone tempérée de certaines huiles végétales pour le transfert de la chaleur dans un système thermocline de $8 \text{ kWh}_{\text{th}}$ avec matériaux filaires à l'échelle pilote. La conductivité thermique, la chaleur spécifique, la viscosité dynamique et la masse volumique de sept huiles végétales ont été déterminées dans ses travaux. Le Tableau I-5 présente les principales propriétés de quelques huiles végétales analysées dans sa thèse, à 210°C [14].

Tableau I-5 : Propriétés thermiques et physiques des huiles végétales à 210°C [14]

Propriétés thermiques	Colza	Jatropha	Tournesol	Palme	Coton	Soja
Point éclair (°C)	285	236	316	280	230	330
Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$)	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Viscosité dynamique ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	3,15	1,78	1,70	1,67	1,80	1,12
chaleur spécifique ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$)	2,492	2,502	2,444	2,677	2,508	2,440
Densité ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	787	778	798	774	787	805
Densité énergétique ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$)	1963	1965	1951	2072	1975	1953

On y observe que le point éclair de ces huiles est en général supérieur à celui des huiles synthétiques. Le risque d'incendie est donc considérablement réduit pour les différentes huiles végétales. Concernant la viscosité, l'huile de colza, avec 60% d'acide oléique, a une viscosité plus élevée ($3,15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) que l'huile de soja ($1,12 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) composée à 52% d'acide linoléique. En général, les huiles possédant plusieurs doubles liaisons ont une viscosité plus faible en raison de leur structure. L'analyse des propriétés thermiques de ces huiles permet de mettre en évidence le potentiel important des huiles végétales. En effet, la densité énergétique de ces huiles varie autour de $2,5 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$, ce qui est dans la moyenne des matériaux pour ce type d'application. Cependant, leurs conductivités thermiques restent très faibles [105]. L'auteur montre que celle-ci est parfois influencée par la composition en acide gras. Les huiles saturées comme l'huile de coco ont une conductivité thermique globale plus faible, qui diminue fortement avec la température comparée aux huiles insaturées telles que l'huile de colza [105]. Par ailleurs, il propose des couples HTF/TESM compatibles et définit une durée de vie du fluide innovant. A cet effet, un banc expérimental a été développé pour étudier la compatibilité entre des couples HTF et TESH préalablement sélectionnés. L'huile végétale de colza a ainsi été associée à différents matériaux

(alumine, basalte, laitier et quartzite). Le couple huile de colza/quartzite a ainsi été choisi, car permettant un bon compromis coût-performance pour des applications à des températures allant jusqu'à 210 °C dans des zones tempérées.

Par ailleurs, pour une utilisation comme HTF et comme TESM, il est indispensable d'approfondir les recherches sur leurs comportements avec la température, en fonction du temps et en présence de matériaux de stockage. Mais surtout, il est souhaitable, voire nécessaire, d'identifier, en fonction des ressources locales disponibles, celle qui serait la mieux indiquée. Ces études supplémentaires permettront d'apporter des éléments de réponses sur la capacité de ces fluides à être utilisés comme HTF ou TESM, et ainsi de mener cette approche à maturation.

4.4. Comportement thermique des huiles végétales

En règle générale, tous les types d'huiles présentent une dégradation significative lorsqu'elles sont exposées à des températures suffisamment élevées. Le niveau de dégradation augmente à mesure que la température augmente ou que la durée d'exposition augmente, ou les deux [17]. En raison des réactions et des réarrangements, des produits de dégradation peuvent apparaître, conduisant à une oxydation partielle et à une instabilité thermique de l'huile. Plusieurs phénomènes sont à l'origine de cette dégradation. La dégradation des huiles végétales commence lorsqu'elles sont exposées à l'action de l'oxygène, de la température ou de l'humidité [106]. Lors de l'exposition à la chaleur, différents mécanismes et réactions sont initiés donnant ainsi naissance à des produits pouvant limiter leur utilisation. Le type et la teneur des produits de la dégradation induisent plusieurs changements sur les caractéristiques des fluides. Les principales réactions observées jusqu'à 200 °C sont résumées dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Réactions et interactions des huiles et des matières grasses pendant le chauffage [106]

	Réaction	Mécanisme	Initiateur	Produit altéré	Inhibiteur
0-120 °C	Hydrolyse	Hydrolyse	Eau	Acides gras libres, Glycérol, Di-glycéride, Mono-glycéride	Eau filtrée
20-140 °C	À l'oxydation	Radical mécanisme	Oxygène, Métal ions	Produits de l'oxydation: Aldéhydes, Acides gras libres, Acides gras, Oxygène lié, triglycérides	Phénolique antioxydants, antiforme agents, azote
120-200 °C	Polymérisation	Élimination, Catalyse des acides, déshydratation	H+ (acides), Cations, moisissure	Produits de l'oxydation: Aldéhydes, Acides gras libres, triglycérides	Antioxydants

L'humidité provoque des réactions hydrolytiques, qui donnent naissance à des acides gras libres, monoglycérides, diglycérides, et de glycérol. L'oxydation est la réaction primaire, ce qui entraîne la formation d'oxydes monomères, dimères et polymères [107]. L'oxydation des huiles végétales est une altération chimique entraînant la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes puis la libération de molécules de type aldéhyde et cétone [108]. Elle provient de l'effet de l'oxygène de l'air sur les doubles liaisons des acides gras insaturés. Les premiers produits formés par attaque de l'oxygène activée sur les doubles liaisons des chaînes d'acides gras sont des composés peroxydés instables, les hydroperoxydes, dont la structure va dépendre de la nature des acides gras attaqués (acides mono-, di-, tri- ou polyinsaturés) [109]. Les composés secondaires d'oxydation non volatils sont principalement des triglycérides oxydés monomères comportant au moins un acide gras altéré porteur d'un groupement fonctionnel de type hydroxyle, carbonyle ou époxyde. Cette dégradation est généralement affectée et accélérée par de nombreux facteurs tels que la température élevée, un acide gras, les composants non saturés, la lumière, la présence de métaux et d'autres paramètres [104,110–112]. Le processus de chauffage fournit de l'énergie permettant d'exciter des molécules. A un certain niveau, les molécules ont assez d'énergie pour rompre les liaisons dans leur chaîne. La plupart du temps, cela se passe dans les parties insaturées de l'huile, qui seront ensuite transformées en structure saturée [104]. La stabilité de l'huile est également affectée par le matériau utilisé comme contenants ou dans le système de tuyauterie. Schaich et al. [113] ont examiné la cinétique d'oxydation en présence de catalyseur. Les métaux de transition possédant deux ou plusieurs états de valence et ayant un potentiel de réduction d'oxydation approprié, permettent à la fois de diminuer la période d'induction et d'augmenter le taux d'oxydation. Ces métaux comprennent notamment le cobalt, le fer, le cuivre, le nickel et le manganèse [113–115]. La stabilité thermique des huiles végétales telles que l'huile végétale de *Jatropha curas* (HVJC) représente donc un défi majeur pour les applications à haute température telles que les CSP.

5. Les roches et les céramiques recyclées

Dans un contexte de recherche d'alternatives aux matériaux conventionnels, les déchets industriels, les sous-produits, les roches ont montré un potentiel intéressant pour la réduction du coût et de l'impact environnemental des matériaux de stockage ou de transfert de chaleur [14]. Plusieurs matériaux ont été analysés, principalement pour le stockage de la chaleur sensible. Parmi eux, les déchets provenant de l'amiante, les cendres volantes provenant des incinérateurs de déchets solides et des centrales à charbon, les laitiers provenant de l'industrie métallurgique se révèlent être des solutions dignes d'intérêt.

5.1. Matériaux naturels : les roches

Les roches sont des matériaux naturels généralement solides formés essentiellement ou totalement par un assemblage de minéraux. A la faveur du processus de formation mis en jeu, on dénombre trois grandes familles de roches. Il s'agit des roches sédimentaires, des roches magmatiques et des roches métamorphiques. La Figure I-10 présente les principaux types de roches avec des exemples des roches les plus en vue dans les CSP [36,66,116–120].

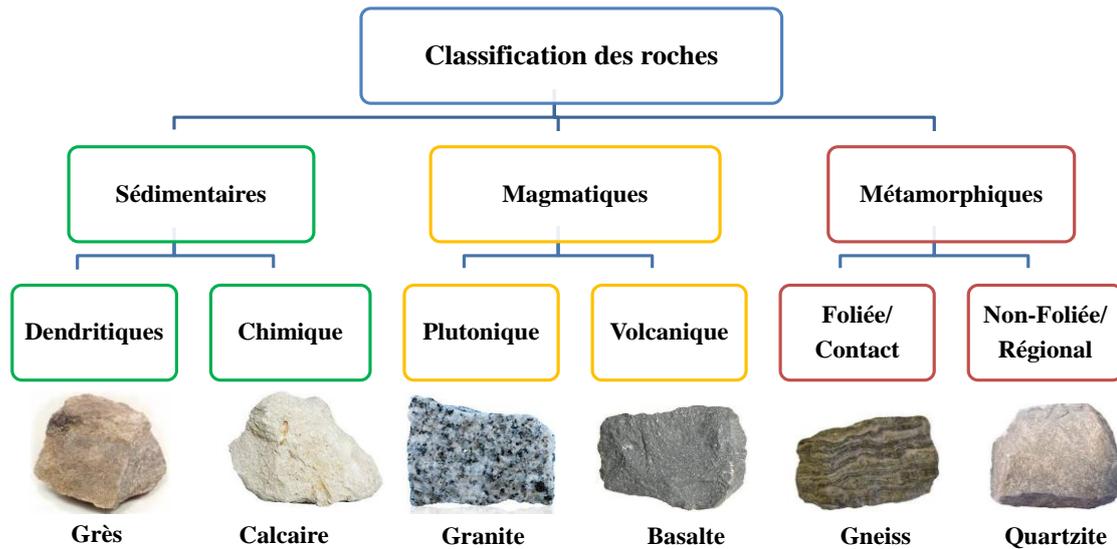


Figure I-10 : Classification des roches avec quelques exemples par type

Les roches magmatiques les plus en vues sont le granite et le basalte. Les granites ont des minéraux dont la taille des grains est de l'ordre du mm (visibles à l'œil nu). Les basaltes ont quant à eux des tailles de grains plus fines. Du point de vue thermique, les roches basaltiques sont en général plus stables que les roches granitiques. Les travaux de thèse de Tamar Nahas en cours au PROMES ont déjà permis de montrer que le basalte d'Egypte traité thermiquement à 1000 °C est stable jusqu'à 800 °C, ce qui laisse envisager son utilisation dans tous les types CSP [121]. Les transformations structurales induites par le traitement thermique ont favorisé la formation d'augite et d'anorthite qui sont considérés comme des phases réfractaires.

Les roches métamorphiques proviennent des roches ignées et sédimentaires ayant subi des transformations structurales et texturales sous l'effet de l'augmentation de la pression, de la température [122]. Des exemples de ces roches métamorphiques de contact sont le gneiss et le schiste, souvent associés à des roches magmatiques comme le granite. Le marbre et quartzite sont quant à elles des produits du métamorphisme régional. Le quartzite est une roche très compacte et très dure dans laquelle les grains de quartz sont très soudés et totalement imbriqués les uns dans les autres. Le quartzite bénéficie d'une bonne résistance thermique, ce qui fait d'elle une des roches les plus prisées pour les applications thermiques. Elle a surtout été utilisée ou envisagée dans les systèmes de stockage de type thermo-clive [36,66,116–120].

Les roches sédimentaires sont généralement composées de couches superposées reflétant la variabilité des processus de transport et de dépôt. Il existe deux grands types de roches sédimentaires : chimiques et dendritiques [122]. La roche chimique comprend le calcaire, la craie et le gypse. Ces roches se forment du fait de la précipitation de minéraux solubles à partir de la solution. Les roches dendritiques sont le produit de l'altération et de l'érosion des roches métamorphiques, sédimentaires ou ignées existantes. Par conséquent, les roches sédimentaires sont très souvent poreuses et instables thermiquement. Les calcaires et les grès ont été envisagés par Kenneth [118] en Afrique du Sud et Grirate et al. [119] au Maroc pour le stockage de la chaleur.

5.1.1. Propriétés thermo physiques des roches

Les propriétés thermiques des roches sont intimement liées à leur composition minéralogique, leurs propriétés chimiques et physiques. Les principaux paramètres influençant les propriétés thermiques ont été mis en évidence par plusieurs auteurs [123–126]. Parmi ces paramètres, on peut citer : la température, la pression, le degré de saturation, les minéraux dominants, l’anisotropie et l’homogénéité. L’influence de l’origine de la roche mère et donc du processus de formation est également importante.

La chaleur spécifique et la capacité calorifique des roches sont présentées dans la Figure I-11. La chaleur spécifique varie de 740 à 1100 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et est plus élevée pour les roches sédimentaires. L’effet de la température sur la chaleur spécifique est significatif pour les roches comme le quartzite. Pour ce dernier, elle augmente d’environ 700 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante à 1150 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 500 °C, soit une augmentation de plus de 60%. La chaleur spécifique de roches sédimentaires est globalement plus élevée que celle des autres types de roches. Le taux d’augmentation de la chaleur spécifique est plus élevé dans la plage de température près de 0 °C pour les différents types de roche. Lorsque la température augmente, le taux d’accroissement de la capacité calorifique diminue. La densité énergétique dépend principalement de la composition de la roche. Elle est d’environ 2 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante et évolue vers des valeurs maximales de 2,8 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ à la température de 300 °C (Figure I-11-(b)). Les valeurs sont pratiquement les mêmes pour les trois types de roche.

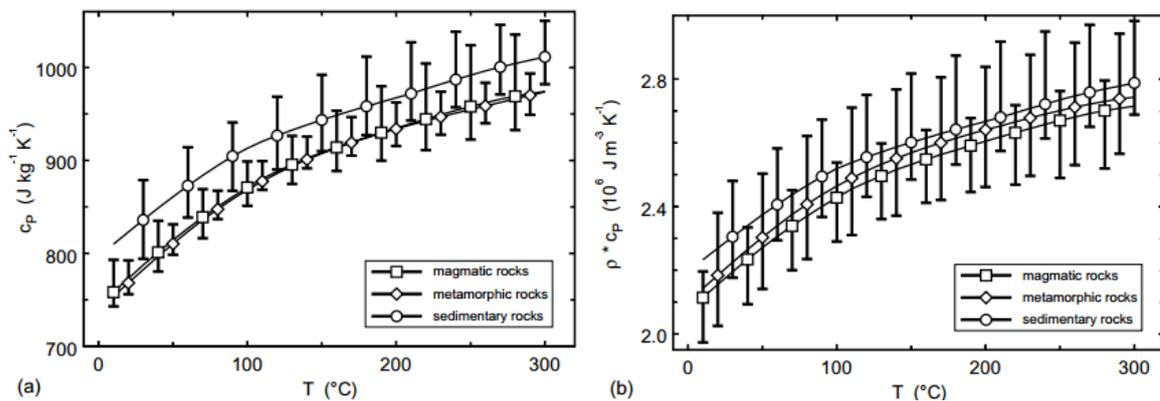


Figure I-11 : Valeurs moyennes et plages de variation de : (a) chaleur spécifique à pression constante (C_p) et (b) la capacité calorifique ($\rho \times C_p$) fonction de la température pour les roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires [124]

La plupart des roches volcaniques et plutoniques ont des conductivités thermiques qui peuvent être considérées avec une bonne approximation comme étant isotropes [123,125]. Contrairement à cela, la conductivité thermique de certaines roches sédimentaires et de nombreuses roches métamorphiques est fortement anisotrope. La conductivité thermique des roches diminue en général avec la température. La dépendance en température de la conductivité thermique a été étudiée sur des échantillons secs à des températures comprises entre 0 et 500 °C par Vosteen et al. [124]. La Figure I-12 montre l’effet couplé du type de roche et la température sur la conductivité thermique. On observe que les roches métamorphiques ont une conductivité thermique supérieure à celle des roches métamorphiques en dessous de 250 °C. Toutefois, comme l’anisotropie de la matrice rocheuse diminue habituellement avec l’augmentation de la température, cet effet devient inverse à des températures plus élevées [124].

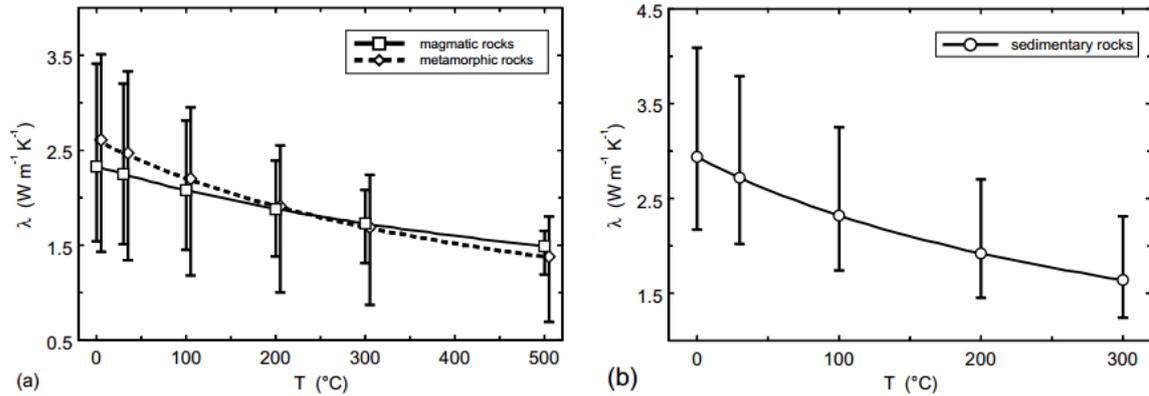


Figure I-12 : Valeurs moyennes (symboles) et les plages de variation (barres verticales) de la conductivité thermique en fonction de la température pour [124] : (a) les roches magmatiques et métamorphiques et (b) les roches sédimentaires [124]

La variation de la conductivité thermique des roches métamorphiques et plutoniques est généralement dépendante de la teneur en phase minérale dominante. Pour les roches pauvres en quartz, la diminution de la conductivité n'est pas aussi prononcée, représentant environ un tiers de la valeur à température ambiante jusqu'à 200 °C. Le basalte, par exemple, est composé d'anorthite, d'augite, d'albite et de diopsides, et sa conductivité peut atteindre jusqu'à $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Celle du quartzite, principalement composé de quartz, contrairement à ce qui est présenté pour les roches métamorphiques sur la Figure I-12 va jusqu'à $7,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [123]. Toutefois, sa conductivité thermique diminue rapidement avec la température. La forte présence du quartz dans le granite influence également sa conductivité thermique de façon négative [127]. La conductivité thermique des sédiments physiques est influencée de la porosité, très souvent considérable (jusqu'à 30%). Les sédiments chimiques comme le calcaire comprennent de l'hématite. Malgré le fait que l'hématite est une phase conductrice, l'effet de la porosité sur la conductivité thermique effective est un facteur très limitant. De façon générale, pour les roches sédimentaires, au-dessus de 300 °C, la conductivité thermique est très faible comparée à celle des roches métamorphiques et plutoniques. Cependant, les roches sédimentaires occupent plus de 5% du volume de la croûte terrestre et couvrent environ 66% de la superficie de la surface terrestre [122]. Elles sont donc plus facilement accessibles et ne nécessiteraient pas beaucoup d'efforts pour leurs extractions.

5.1.2. Utilisation des roches comme matériau de stockage de la chaleur dans les CSP

Les roches sont des matériaux envisagées dans la plupart des cas, car elles sont peu coûteuses et disponibles. Elles sont très proches des céramiques du point de vue chimique. Leurs propriétés thermiques sont également semblables à celles des céramiques industrielles. L'intérêt de ces matériaux pour les CSP a toujours presque toujours été lié à la technologie de stockage par effet thermo-clinique sur lit de roche.

Les roches ont été pour la première fois utilisées pour le stockage de la chaleur dans les CSP en 1982 dans la centrale Solar One aux Etats-Unis. Cette centrale utilisait un système de stockage de type thermo-clinique à matériaux filaires fonctionnant avec de l'huile synthétique entre 244 et 304 °C. Le système de stockage était de type indirect avec une capacité de $182 \text{ MWh}_{\text{th}}$. Le lit granulaire était constitué de roches de granite et de sable avec une porosité globale de 20%.

Bien que cette solution ait été particulièrement attrayante, elle fut abandonnée. En effet, au-delà de ses aspects innovants, le système de stockage de Solar One a été abandonné lors de sa conversion en "Solar Two" en raison des problèmes rencontrés lors de son utilisation. En effet, le craquage thermique de l'huile catalysé par les matériaux filaires a conduit à l'explosion du système de stockage. L'instabilité thermique du matériau réduit considérablement la durée de vie de l'huile et conduit à des risques importants pour l'environnement.

Le Sandia National Laboratories a construit et testé en 2001 un système thermocline sur lit de roche de 2,3 MWh_{th} [66]. Le quartzite a été choisi comme matériau de garnissage en raison de sa meilleure stabilité thermique. Concernant le fluide de transfert, le sel fondu a été retenu pour son coût dérisoire comparé à celui de l'huile synthétique. Une série de tests de compatibilité entre les deux matériaux a été réalisée et a permis de mieux comprendre leurs comportements. Toutefois, la stabilité thermique de la roche utilisée reste un facteur important de sa durabilité, surtout si elle est utilisée comme matériau de stockage.

Zanganeh et al.[128] en 2012 ont étudié, modélisés et réalisés des expériences sur un lit de roche conique de 6,5 MWh_{th}, chargé d'air ambiant à des températures allant jusqu'à 650 °C. Les cinq différentes roches utilisées dans le lit de roche thermocline provenaient de la région de Rafzerfeld à Zurich en Suisse. Il s'agit du calcaire, du quartzite, du grès et du gabbro. Les analyses montrent que les propriétés thermiques de ces roches varient considérablement dans la plage de mesure de 25 °C à 175 °C. Zanganeh a effectué des simulations sur les chutes de pression et la répartition de la température. Les résultats ont été comparés à ceux du dispositif expérimental avec des roches ayant un diamètre moyen de 3 cm. Les résultats montrent que l'on peut atteindre des rendements de plus de 95%.

Allen et al. en 2014 [129] comparent le système thermocline avec le système à deux réservoirs en se basant sur l'énergie stockée par unité de volume. Le système à deux réservoirs de sel de nitrate avec une variation de température de 300 °C permet d'arriver à 900 MJ·m⁻³.d'énergie stockée. Par contre, pour le système à un seul réservoir testé avec le même sel, la capacité thermique effective de l'ensemble du système de stockage est de 450 MJ·m⁻³. Pour la thermocline à lit de roche, avec une variation de température d'environ 240 °C, on arrive à un maximum d'énergie stockée de 800 MJ·m⁻³. Ainsi, le système de stockage à lit de roche granulaire est équivalent, en termes de quantité d'énergie stockée, au système à deux réservoirs.

Le quartzite provenant de la carrière Carayon à Saint-Pons de Thomières en France a été utilisé dans un système thermocline avec de l'huile de colza comme fluide de transfert par Hoffman [116] en 2015. Kenneth [118] en 2014 avait lui aussi dans sa thèse proposé et testé le quartzite dans un système thermocline, mais cette fois en utilisant de l'air comme fluide de transfert. Ces deux travaux ont permis de remettre en lumière le système thermocline, mais surtout le potentiel des roches comme le quartzite à être utilisé à des températures allant jusqu'à 600 °C. L'expérience de démonstration développée par Hoffmann a permis d'expérimenter les phases de charge et de décharge de la thermocline. Deux granulométries ainsi que plusieurs vitesses de fluides ont été testées pour identifier au mieux les performances de ce type de système de stockage. Le modèle à une dimension et deux phases conçu a permis de simuler le système avec une grande efficacité, indépendamment de la taille du réservoir, des matériaux et des conditions opératoires. Ce qui a permis de dimensionner un système de stockage thermocline de 700 kWh_{th} pour le projet Innotherm III.

Bien que les roches soient, du point de vue structural et thermophysique, proches des céramiques, elles sont généralement instables au cycle de chauffage et de refroidissement. Sous l'effet des chocs thermiques, la plupart des roches se fragmentent, rendant difficiles leurs utilisations dans les CSP. Plus la température augmente, plus les cristaux s'épandent différemment en fonction de leur composition et orientation. Cette situation est à l'origine du craquage interne de la roche. Les défauts de discontinuité, les joints et les ruptures, la foliation et les orientations préférentielles des grains ou les zones chimiques d'oxydation sont autant de facteurs qui influencent particulièrement le coefficient d'expansion et la densité des roches. L'inégale contraction et l'expansion thermique des minéraux contenus dans la roche peuvent également provoquer un stress thermique entre les cristaux, favorisant le craquage et la désintégration et sa désagrégation. Cette instabilité est généralement plus importante avec la taille des grains de la roche, alors qu'elle diminue avec la réduction de la porosité.

La compréhension de la réactivité des roches est un paramètre indispensable au traitement du matériau. Il est donc indispensable d'identifier les roches ayant le potentiel suffisant en matière de disponibilité de la ressource locale, mais également de ses propriétés, tant minéralogiques que thermiques. Si nécessaire, un traitement thermique approprié peut être envisagé afin de stabiliser le matériau. Ainsi, cette approche devrait permettre de sélectionner des « candidats » potentiellement aptes aux applications thermiques à haute température.

5.2. Matériaux issus des déchets pour le stockage par chaleur sensible

D'après les prévisions de l'AIE [130], l'augmentation de la demande énergétique mondiale sera en partie due à l'industrialisation des pays en développement, comme cela fut le cas pour les pays développés. L'industrialisation des pays en développement passera nécessairement par celui de l'industrie lourde. Ces industries produisent très souvent de nombreux déchets et sous-produits dont la plupart sont entreposés sur de grandes surfaces. Différents déchets industriels ont été considérés comme des matériaux de stockage potentiels et ont été caractérisés comme tels [131–134]. L'amiante, les cendres volantes et les laitiers sont les principaux déchets couramment étudiés et utilisés. Cette partie présente ces déchets, les différentes méthodes de traitement, les matériaux qui en résultent ainsi que leurs caractéristiques.

5.2.1. Céramique issue de déchets amiantés : le Cofalit

De nombreuses études ont été dédiées à la valorisation de l'amiante pour l'élaboration de céramiques. La plupart de ces études ont été menées par le laboratoire PROMES en France dans le cadre du projet ANRs SOLSTOCK en 2008 et SESCO en 2009. Nicolas Calvet fut l'un des premiers à étudier le potentiel de valorisation de l'amiante à cette fin. A la suite de ces travaux, les céramiques issues de l'amiante ont été développées par Antoine Meffre [84] en 2009 et testées par Amelie Kere [13] en 2013 au PROMES.

L'amiante est un matériau dont la structure est principalement fibreuse. Cette structure est considérée comme étant cancérigène. Le traitement par fusion comme celui observé sur la Figure I-13 est à ce jour l'unique moyen permettant de rendre l'amiante complètement inerte. Pour cela, un traitement à environ 1400 °C est nécessaire et conduit à des émissions de GES significatifs. Ainsi, seules les applications telles que les TES des CSP ou CAES peuvent vraiment offrir un temps de retour énergétique justifiant le traitement des déchets [135]. Dans les conditions

industrielles d'élaboration, plusieurs organisations structurales du matériau sont observées dans le lingot [136]. En effet, le matériau fondu est refroidi par convection naturelle. Ainsi, à partir du processus d'élaboration, deux matériaux sont produits : le verre et la céramique [137]. Le verre obtenu peut être cristallisé à environ 900 °C pour donner naissance à une céramique. La composition cristallographique de cette céramique indique la présence de wollastonite, akermanite et d'augite.



Figure I-13 : Processus d'élaboration de céramique réfractaires à partir de l'amiante

La structure de la céramique obtenue est très stable après plusieurs cycles thermiques successifs entre la température ambiante et 1000 °C. La caractérisation thermophysique réalisée par Py et al. [137] montre que les propriétés thermiques de la céramique obtenue sont d'intérêt pour les applications de stockage. En effet, la valeur moyenne de la densité est de 3120 kg, celle de la capacité calorifique de $1,034 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$, celle de la conductivité thermique $1,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ et le coefficient d'expansion thermique de $8,8\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Les propriétés de la céramique obtenue sont dans la gamme de celles des céramiques industrielles [50] et de celles des roches de compositions chimiques similaires. Toutefois, même si la composition initiale de l'amiante peut être considérée comme très variable, les principaux composés (O (32%), Ca (31%), Si (23%), Fe–Mg–Al (13%)) contrôlent les propriétés des matériaux obtenus. Par ailleurs, le Cofalite est vendu entre 8 et 10 €/t contre 4500 à 8000 €/t pour les céramiques industrielles.

Les tests des céramiques issues de l'amiante (Cofalite) ont été réalisés dans une unité de stockage à l'échelle de laboratoire, sous forme de module unitaire (Figure I-14) et avec de l'air comprimé à 30 bars et à 800 °C [13].



Figure I-14 : Vue d'ensemble du module de stockage thermique utilisant des céramiques élaborées à partir d'amiante.

Il est possible après la fusion de l'amiante, mettre en forme le vitrifiat à partir des moules afin d'obtenir différentes formes de modules (plat ou ondulé) comme on peut l'observer à droite de la Figure I-14. Signalons toutefois que d'autres formes comme les sphères plus propices aux systèmes thermoclines peuvent être envisagées. Les différents cyclages ont porté sur les plages de fonctionnement des technologies CSP. Après les tests, aucun changement majeur n'a été observé sur la structure du matériau. Indiquant de ce fait son aptitude à pouvoir être utilisé avec de l'air comme fluide de transfert de chaleur. La compatibilité du Cofalit avec les sels fondus a également été étudiée dans d'autres études [138–140]. Les résultats des tests réalisés par contact direct entre les deux matériaux à 500 °C pendant plusieurs milliers d'heures montrent que le Cofalit peut être utilisé à près de 500 °C en contact direct avec le sel fondu ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$) dans les systèmes de stockage actif comme les régénérateurs et les thermoclines [140].

Des travaux menés en 2016 par Lalau et al [141] ont permis de quantifier l'impact environnemental du Cofalit par le biais d'une analyse du cycle de vie. Comparée à la technologie classique basée sur le système à deux cuves de sels fondus, les impacts environnementaux de l'unité de stockage utilisant des céramiques recyclées provenant de déchets industriels sont réduits 30% en matière de demande en énergie primaire et de 60% pour la consommation en eau [141]. Par ailleurs, le temps de retour énergétique du TES reste inférieur à 3 ans par rapport aux 30 ans d'utilisation prévue dans la centrale. Un tel temps de retour représente un fort avantage surtout quand on sait que les principales préoccupations sont d'ordres environnementaux et économiques.

5.2.2. *Céramiques issues des cendres volantes (Fly ashes : FA)*

Les cendres volantes (Fly Ash : FA) sont des produits de la combustion industrielle, tels que ceux de la combustion du charbon dans les centrales électriques (Coal Fly ashes : CFA) ou la combustion des déchets ménagers solides dans les incinérateurs municipaux (Municipal Solid Waste Industrial Fly Ashes : MSWIFA). La valorisation de ces énormes quantités de matériaux peut au même titre que l'amiante être stratégique dans le contexte de la transition énergétique [142]. Ces déchets sont généralement traités par fusion à 1400 °C à l'aide d'une torche à plasma. Ce procédé de traitement est similaire à celui utilisé pour les déchets amiantés. A la suite du traitement, les métaux lourds initialement présents sont fixés à l'intérieur de la structure de la céramique obtenue [143].

Comme pour l'amiante, après le refroidissement du vitrifiat, le lingot obtenu se présente sous deux formes : le verre et la céramique. La Figure I-15 décrit le comportement thermique du verre et de la céramique issus des CFA. La DSC du verre présente une transition vitreuse à environ 650 °C et un pic de cristallisation à 900 °C, tandis que celle de la céramique est très stable dans toute la plage de température. Ceci illustre le fait que le verre peut être utilisé comme matériaux de stockage dans les systèmes de stockage fonctionnant en dessous de 600 °C, tandis que celle de la céramique peut être utilisée dans toute la gamme de température inférieure à 1100 °C. Toutefois, par un procédé de traitement thermique les billes de verre ont pu être cristallisées dans un four électrique à 1100 °C pendant 20 heures. La céramique obtenue présente une structure identique à celle de la mullite [144], céramique très prisée et bien connue pour son caractère réfractaire.

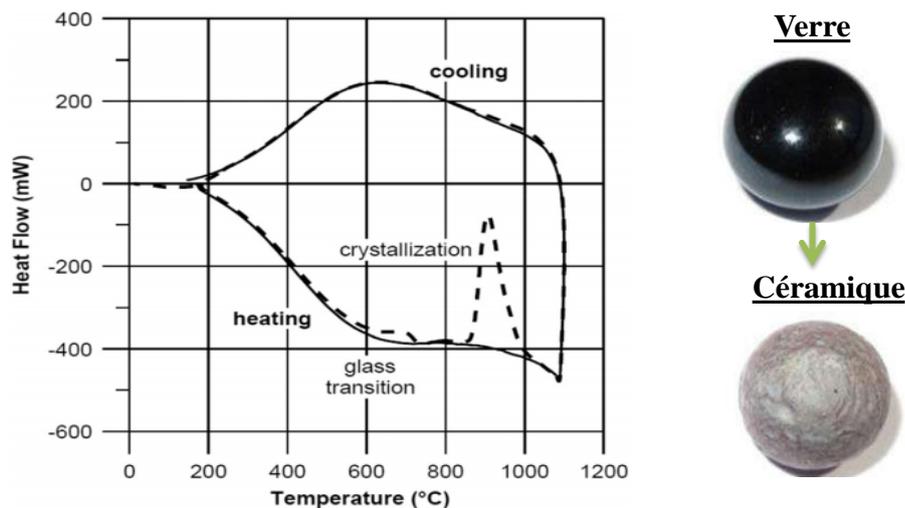


Figure I-15 : Caractérisation DSC des matériaux issus des FA [143]

Les propriétés thermophysiques du verre et de la céramique élaborées à partir des CFA conduisent à la plage de valeurs suivante ($T \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) : la densité entre 2962 et 2896 kg), la capacité calorifique entre 0,714 et 1,122 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), la conductivité thermique entre 1,16 et 1,59 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et le coefficient d'expansion thermique de $8.7\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [12]. Ces valeurs correspondent à la plage recommandée pour le stockage de la chaleur. Dans une approche d'élaboration plus aboutie, les CFA ont été mélangées aux coquilles d'œufs. Les coquilles d'œufs sont considérées comme des déchets industriels qui peuvent être considérées comme matériau intéressant du fait de leur forte teneur en CaCO_3 . Jusqu'à 20% en poids de coquilles d'œuf ont été mélangées aux CFA avant la fusion. Le mélange de CFA et de coquilles d'œufs a permis d'obtenir, après traitement à 1100 $^\circ\text{C}$ pendant 2 heures, de l'anorthite, une céramique stable et apte à l'utilisation pour le stockage de la chaleur. Avec une densité moyenne de 2600 kg, une capacité calorifique variant entre 0,735 et 1,300 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, une conductivité thermique entre 1,3 et 2,1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et un coefficient d'expansion thermique de $4\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13], les propriétés thermiques des mélanges élaborés sont dans l'ensemble proches de celles des céramiques conventionnelles. Ces propriétés sont dans la plage recommandée pour des applications de stockage de la chaleur et confirment le potentiel de ce type de matériau pour les CSP. Toutefois, la masse volumique des matériaux issus de cendres volantes est inférieure à celle des céramiques industrielles [50] et du Cofalit [137], sa capacité thermique reste dans le même ordre de grandeur et parfois plus élevée que celle des autres matériaux. Par ailleurs, le prix du matériau élaboré peut être estimé entre 10 et 1200 euros la tonne. En effet, le prix dépend du fait que le coût du traitement du matériau peut être ou pas pris en compte par les industries qui produisent ces déchets. Fort de ce potentiel, les céramiques issues des FA sont également envisagées pour le stockage de l'électricité sous forme d'air comprimé.

5.2.3. Céramiques issues des laitiers de sidérurgie

Les laitiers sont des minéraux artificiels composés de parties non métalliques du minerai de base et générés en même temps que la production de la fonte ou de l'acier. Les laitiers sont des matériaux de plus en plus convoités dans les CSP à cause de leur disponibilité et de leur composition chimique. En effet, loin de réduire sa production en acier, l'industrie de l'acier a

connu ces dix dernières années une augmentation d'environ 5% chaque année [145]. On donne habituellement au laitier le nom du four duquel il est issu et de la phase de production en cours dans le procédé sidérurgique. Ainsi comme illustré sur la Figure I-16, on distingue : les laitiers de haut fourneau (vitrifiés ou cristallisés), les laitiers d'aciérie de conversion, les laitiers d'aciérie électrique [146].



Figure I-16 : Vue des différents types de laitiers

Les laitiers sont principalement composés de mélange de CaO, de SiO₂, Al₂O₃ et de MgO qui représentent généralement plus de 90% de leur composition. Les laitiers de convertisseurs se différencient des laitiers de haut fourneau notamment par leur forte teneur en fer (oxydes majeurs), et leur basicité bien plus importante. Les caractéristiques physico-chimiques du laitier de haut fourneau cristallisé sont les proches de celles des roches. Les laitiers ne sont généralement pas considérés comme des matières dangereuses [146]. Par conséquent, les technologies mises au point pour le traitement des laitiers sont liées à l'application postérieure de ce sous-produit. Plusieurs études ont été menées sur l'élaboration de céramiques à partir de laitier pour des applications de stockage de la chaleur. [15,138,139,147]. Dans la plupart des cas, le procédé d'élaboration par fusion avec mise en forme a été utilisé.

Calvet et al. [138,147] en 2013 ont effectué des caractérisations préliminaires des laitiers de fours électriques. Dans ces travaux, les analyses thermogravimétriques n'ont montré aucune perte de masse entre 300 °C et 1200 °C sous argon, et une faible augmentation de la masse observable lorsque l'air est utilisé comme gaz de purge en raison de l'oxydation du fer métallique (3,15%) qui reste dans les déchets. La capacité calorifique des échantillons de laitiers a été mesurée entre 50 °C et 900 °C et présente des valeurs comprises entre 0,600 et 0,800 kJ·kg⁻¹·°C⁻¹. La conductivité thermique a quant à elle été mesurée par le Laser Flash entre 50 °C et 900 °C. Les valeurs varient entre 1,4 et 1 W·m⁻¹·°C⁻¹ avec un coefficient d'expansion thermique de 8,7 10⁻⁶ K⁻¹. Ces valeurs sont relativement faibles comparées à celles des CFA. Ce qui implique la nécessité d'augmenter la surface d'échange thermique entre le HTF et le matériau afin obtenir un système de stockage satisfaisant.

Dejean pendant ses travaux de thèse dans le cadre d'une collaboration avec l'entreprise EDF et le groupe Arcelor Mittal a étudié le potentiel de valorisation des laitiers sidérurgiques comme matériaux de stockage thermique pour des applications CSP et CAES [15]. Les caractérisations thermomécaniques ont permis de comparer les matériaux obtenus aux matériaux élaborés à partir de Cofalit en termes de résistance à l'endommagement et aux chocs thermiques. A partir de tests réalisés entre la température ambiante et 850 °C sur un garnissage constitué de 25 à 30 plaques de céramique élaborées, aucune des 30 plaques de céramique de laitier de haut fourneau n'a subi de

dommages après 150 cycles d'amplitude supérieure à 600°C. Un dispositif expérimental original a permis de tester la résistance à la fissuration des céramiques. Le dispositif a permis d'imposer grâce à un flux solaire concentré des sollicitations extrêmes ($15000\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $3500\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) aux échantillons de céramiques. Les plaques de céramique élaborées à partir de laitier de haut fourneau ont montré une bonne résistance à l'endommagement et à la fissuration.

Ortega et al. [148] ont comparé les propriétés thermo physiques de deux laitiers EAF ayant chacun fait l'objet de traitement thermique allant de 3 heures à plusieurs jours. L'étude de stabilité thermique a été réalisée par analyse thermogravimétrique dans l'intervalle de 200 à 1000 °C et la stabilité chimique a été étudiée en utilisant un four électrique à 1000 °C pendant 500 h sous air. Les résultats ont montré que les laitiers sont thermiquement stables jusqu'à 1000 °C, et qu'aucune réaction chimique n'a été détectée. Une analyse de compatibilité chimique a également été faite à la suite de ces travaux par Mills [149], qui a étudié la réactivité du laitier avec les éléments classiques utilisés lors de la fabrication de l'acier et l'atmosphère. La réaction entre le laitier et les matériaux utilisés lors de la fabrication de l'acier a permis de formuler des recommandations quant aux métaux et alliages à utiliser dans le réservoir. En ce qui concerne l'atmosphère, Mills a analysé la formation de différents oxydes sous oxygène, azote et en présence d'humidité.

Une étude faite par Ortega et al. [139] évalue la compatibilité des laitiers en contact avec trois HTF : de l'huile synthétique (Syltherm 800), des sels fondus (solaire sel) et de l'air. Le niveau de réaction de ces laitiers avec ces fluides dans des conditions réelles d'utilisation des centrales CSP (à 400 °C, 500 °C et 1000 °C) a été étudié pendant 500 h. Les résultats ont révélé que certaines modifications structurelles dans le laitier se produisent lorsque l'on travaille avec de l'air à 1000 °C comme HTF. Ces modifications ont également été observées dans les travaux précédents du même auteur [149] qui a conclu que le matériau obtenu est totalement stable. En ce qui concerne les sels fondus et Syltherm 800, les résultats montrent qu'il n'y a pas de grandes transformations ni dans les fluides ni dans les laitiers, concluant que les laitiers sont entièrement compatibles avec les deux fluides aux températures testées.

Toutefois, même si les résultats ne sont pas suffisants pour garantir une durée de vie de 25 ans, ils permettent néanmoins de valider le concept d'utilisation de céramique issue de laitiers de haut fourneau comme matériau de stockage thermique haute température pour des systèmes tels que les thermoclines.

5.3. Conclusion sur les matériaux alternatifs issus de déchets industriels

Ces dernières années, la valorisation des sous-produits industriels et des déchets a montré un potentiel intéressant comme source de matière première pour l'élaboration de TESM. Dans cette partie, nous avons présenté les déchets amiantés, les cendres volantes et les laitiers comme des sources de matières premières intéressantes. Toutefois, d'autres déchets comme ceux provenant de l'industrie des métaux, du traitement du cuivre, de l'industrie du sel et de l'industrie de l'aluminium, n'ont pas été pris en considération ici [131–134]. Ces derniers représentent également une source potentielle de matière première pour les CSP. Globalement, la plupart des céramiques issues des déchets étudiés jusqu'à présent nécessitent une validation à l'échelle industrielle, même si certains comme le Cofalit ont été testés à l'échelle préindustrielle. Il est également intéressant de noter que, d'une part, les coûts des matériaux ne sont toujours disponibles et que, d'autre part, l'analyse du cycle de vie de ces matériaux pour une utilisation

dans les CSP n'a été réalisée que pour le Cofalit. Néanmoins, la valorisation de ces déchets représente déjà une alternative viable et peut contribuer à réduire l'empreinte de l'activité industrielle dont elles proviennent. De plus, en fonction du type de déchet, il est parfois indispensable d'effectuer un traitement approprié du déchet impliquant un coût non négligeable pour les industries.

Dans une optique de réduction de l'impact environnemental et du coût des matériaux, il est primordial de prendre en compte les réalités locales. Cela peut se faire par la valorisation des ressources locales, qui passe par une identification au niveau local des candidats potentiels comme HTF ou comme TESM. Par conséquent, il est primordial d'identifier les ressources locales disponibles et valorisables en matériaux de stockage de la chaleur. L'un des avantages de cette approche est de mener à une réduction des émissions des gaz à effet de serre produits par le transport du matériau. Par ailleurs, la possibilité de disposer des matériaux à volonté et à proximité du lieu d'utilisation représente un avantage considérable. Toutefois, même si certains matériaux sont disponibles à proximité des sites d'utilisation, un traitement est très souvent nécessaire pour développer des structures stables du matériau. D'autre part, puisque les procédés de traitement conventionnels sont énergétivores, il est indispensable dans ces cas de proposer des procédés de traitement qui demandent moins d'énergie. Cette analyse que nous venons de faire montre à quel point la valorisation des matériaux naturels, des déchets et autres sous-produits comme matériaux de stockage de la chaleur de mise, et pourquoi des recherches supplémentaires sont donc nécessaires pour parvenir à un déploiement industriel de l'approche.

6. Conclusion, positionnement et objectifs de la thèse

La technologie CSP est une technologie prometteuse qui peut permettre de réduire l'impact environnemental de la production d'électricité dans le monde et en particulier en Afrique de l'Ouest. Toutefois, le développement de cette technologie tel que programmé n'est pas encore viable sur le plan économique et environnemental pour les pays d'Afrique de l'Ouest. La variabilité de la ressource place le stockage au cœur du système de production d'électricité par concentration solaire. Ceci est d'autant plus vrai que le stockage est considéré comme l'un des principaux atouts de la technologie CSP. Par conséquent, l'un des défis majeurs pour la technologie CSP est de développer des TESM efficaces et viables pour les CSP. Les critères de sélection des matériaux de stockage autrefois utilisés ne sont plus valables face aux enjeux actuels. C'est pourquoi il est nécessaire de se poser la question : « quels matériaux de stockage de la chaleur pour les centrales solaires à concentration en Afrique et particulièrement en Afrique de l'Ouest ? »

L'objectif principal de cette étude est de traiter la problématique du stockage d'énergie thermique appliquée aux centrales électro solaires thermodynamiques dans le cas du continent africain. L'étude est réalisée selon une approche récente qui consiste à valoriser des matériaux disponibles localement, naturels ou issus du traitement de déchets par vitrification, comme l'amiante ou les cendres volantes. Le coût, généralement prohibitif, du stockage peut être de ce fait réduit, ainsi que son impact environnemental. La valorisation des déchets permet aussi de favoriser le développement des filières de traitement des sous-produits, en leur donnant une haute valeur ajoutée et un débouché. L'approche que nous proposons est de mettre en œuvre des éco-matériaux pour le stockage de la chaleur par formulation et traitement thermique à partir de matériaux naturels et recyclés disponibles localement. Pour ce faire, nous avons utilisé un procédé de traitement hybride (solaire et électrique) permettant une réduction significative de la consommation d'énergie du traitement. Cela devrait permettre :

- De réduire le coût final des matériaux ;
- D'avoir un temps de retour énergétique bas (l'énergie requise pour le traitement du déchet étant rentabilisée avant sa fin de vie) ;
- De réutiliser de la matière, ce qui permet à l'industrie de disposer d'un espace libre initialement dédié au stockage tout en créant de la valeur ajoutée pour les sous-produits de l'entreprise ;
- De développer une filière locale de traitement, créant ainsi de l'emploi et des débouchés pour les populations locales ;
- De réduire l'impact des entreprises sur l'environnement.

Les enjeux de recherche qui en découlent pour cette thèse sont principalement :

- L'identification des matériaux locaux naturels et/ou recyclés pouvant permettre de stocker l'énergie thermique sous forme de chaleur sensible
- L'élaboration et la caractérisation de matériaux de stockage à partir de ressources identifiées.

Chapitre II : Identification et caractérisation de ressources potentielles en Afrique de l'Ouest

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en lumière les contraintes principales des technologies de stockage thermique à haute température, notamment sur les matériaux de stockage. La conclusion la plus marquante qui en découle est qu'il faut adapter la technologie aux réalités locales tout en promouvant des sources alternatives de matières premières. Dans ce chapitre, nous focalisons notre recherche sur l'identification et la caractérisation de ressources susceptibles de contribuer à développer de nouveaux matériaux en Afrique de l'Ouest.

L'objet de ce chapitre est de présenter des candidats alternatifs valorisables dans la région de l'Afrique de l'Ouest. Au regard de la revue présentée dans le chapitre 1, nous limiterons nos investigations aux roches, aux déchets industriels et aux huiles végétales. Dans un premier temps, l'étude est consacrée au potentiel de matières premières d'intérêt, identifiées en Afrique de l'Ouest. Les candidats sélectionnés sont ensuite présentés. Leur disponibilité et leur intérêt pour le stockage sont discutés au regard de la littérature disponible. Par la suite, les méthodes et moyens mis en jeu pour leur caractérisation sont décrits ainsi que les méthodes d'échantillonnage. Les caractérisations structurales, morphologiques, chimico-physiques et thermophysiques suivront afin de mettre en exergue le potentiel des matériaux sélectionnés. En combinant cette caractérisation à l'étude bibliographique, nous faisons le choix à la fin de cette partie des matériaux qui feront l'objet d'analyses plus approfondies dans la suite de l'étude.

1. Candidats potentiels en Afrique de l'Ouest

1.1. Critères de sélection des matériaux de stockage

Les matériaux conventionnels ne sont pas des solutions viables pour être utilisés en grande quantité comme TESM ou HTF en raison de leurs coûts très élevés et de leurs disponibilités, mais aussi de leur impact environnemental considérable. Les communautés scientifiques et industrielles se sont mobilisées dans le but de proposer un cahier de charges à respecter dans le choix des matériaux de stockage de la chaleur, afin de trouver une solution durable. Les experts de l'AIE ont proposé en 2008 un certain nombre de critères de sélection des TESM sensibles. Ainsi, le matériau de stockage «idéal» pour les centrales électro-solaires devrait présenter les caractéristiques indiquées dans le Tableau II-1. D'autres travaux comme ceux menés par Fernandez et al. [150] en 2010 sur la sélection des matériaux sensibles pour le stockage de la chaleur montrent que les propriétés de base telles que la capacité thermique volumique et la conductivité thermique doivent être respectivement supérieures à $2 \text{ MJ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. D'après le même auteur, les matériaux dont le coût est d'environ 5000 € t^{-1} peuvent être considérés comme de bons candidats pour le stockage d'énergie thermique. Malheureusement, force est de constater aujourd'hui qu'aucun candidat ne réunit l'ensemble de ces critères.

Tableau II-1 : Critères de sélection des matériaux de stockage de la chaleur

Techniques	Bonne capacité de stockage ($\geq 2 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$) [150] Bonne conductivité thermique ($\geq 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [150] Bon coefficient de transfert de chaleur avec le fluide caloporteur Bonne stabilité thermique, chimique et mécanique ($\geq 1000 \text{ °C}$) Compatibilité entre le fluide caloporteur ou l'échangeur de chaleur et le matériau de stockage
Economiques	Coût du matériau de stockage ($\leq 5000 \text{ € t}^{-1}$) [150] Coût de l'échangeur de chaleur Coût de l'espace et des réservoirs
Environnementaux	Stratégie de gestion Ecobilan acceptable Durée de vie ($\geq 25 \text{ ans}$) Disponible en quantité industrielle Acceptabilité

Les résultats de ces travaux définissent les améliorations majeures, telles que le coût, la stabilité thermique et chimique, la durée de vie, la disponibilité. Il est évident que les critères de conception usuels (technico-économiques) ne sont plus suffisants de nos jours, au regard des enjeux énergétiques et environnementaux actuels. Cela pose alors le problème de la soutenabilité de la transition énergétique par rapport au stockage. Pour la transition énergétique, il va falloir beaucoup de stockage et donc beaucoup de matériaux. Cela implique éventuellement que les besoins en matériaux de stockage peuvent contribuer à l'épuisement des réserves minérales de la planète. De plus en plus, des auteurs comme Tiskatine [120] placent la disponibilité et le coût au premier plan de l'éventail des critères de choix des matériaux de stockage de la chaleur. Par

conséquent, il est indispensable de sélectionner des matériaux offrant non seulement les meilleurs potentiels en ce qui concerne la capacité calorifique, de conductivité thermique et de stabilité, mais avant tout, ceux qui sont disponibles localement. Par ailleurs, les ressources utilisées ne doivent pas faire l'objet de conflit d'utilisation et doivent si cela est possible avoir un bon impact social.

1.2. L'huile végétale de *Jatropha Curcas* (HVJC)

En Afrique de l'Ouest, les trois cultures oléagineuses les plus importantes sont le palmier, le coton et l'arachide [151]. Certaines autres cultures comme l'arachide et le karité, bien adaptées aux conditions agricoles qui prévalent dans la région, et avec un coefficient de transformation satisfaisant, pourraient être prises en considération. Cependant, en raison de leurs prix élevés sur le marché, mais aussi de ceux de certains de leurs produits dérivés tels que les cosmétiques, ces canaux sont peu rentables (l'huile d'arachide coûte 980 FCFA·kg⁻¹ et le beurre de karité jusqu'à 2450 FCFA·kg⁻¹) [152]. De façon générale, l'Afrique de l'Ouest est déficitaire en corps gras et ce déficit s'accroît chaque année de 85 000 tonnes. Les besoins qui ne cessent d'augmenter sont couverts par les importations [153].

La transformation des huiles végétales en combustibles pour le transport essentiellement a bénéficié d'un appui politique significatif en raison de leur rôle potentiel dans la lutte contre les changements climatiques et de la perspective de réduction de la dépendance aux combustibles fossiles. La grande majorité de ces huiles végétales sont couramment utilisées comme carburant dans les moteurs [154]. Toutefois, la croissance des cultures dites « énergétiques » a suscité des inquiétudes en raison de leur forte consommation comme combustibles conventionnels, engrais et pesticides, de leurs impacts sur les écosystèmes, ainsi que la concurrence induite avec les cultures vivrières sur les terres arables. Ainsi, il est important de justifier l'utilisation des huiles végétales pour d'autres fins que pour la nutrition. Par conséquent, la contribution des huiles non comestibles sera importante en tant que source d'huile végétale non comestible pour la satisfaction des besoins énergétiques [155,156]. Ceci est d'autant plus important que les valorisations comme pour le stockage ou pour le transfert de la chaleur peuvent être envisagées. Ainsi, une attention particulière doit être portée sur le choix de l'huile, plus particulièrement en Afrique de l'Ouest où la plupart des cultures sont dédiées à l'alimentation. Les espèces à faible apport d'intrants, non comestibles et adaptées aux régions semi-arides, bénéficient d'un intérêt particulier comme alternatives pour la production de biocarburants en minimisant les effets négatifs sur l'environnement et l'approvisionnement alimentaire [156]. Le jatropha peut produire de l'huile dans des climats rudes. Les plantes comme le *Jatropha curcas* permettraient de réduire, d'une part les besoins en énergies fossiles, et d'autre part les impacts environnementaux sur l'acidification, l'écotoxicité, l'eutrophisation et la pression sur la ressource en eau [157].

La production et la valorisation des huiles végétales pourraient par ailleurs contribuer à satisfaire les besoins de nombreuses filières énergétiques comme les CSP tout en créant de nouveaux débouchés. Récemment, le *Jatropha curcas* a fait l'objet d'une attention particulière en tant que matière première potentielle pour la production de biocarburant en Afrique de l'Ouest. De nombreuses expériences ont été menées pour évaluer les utilisations possibles de l'huile de *Jatropha curcas* mélangée à du carburant diesel ou de l'huile transestérifiée (biodiesel) [23,24].

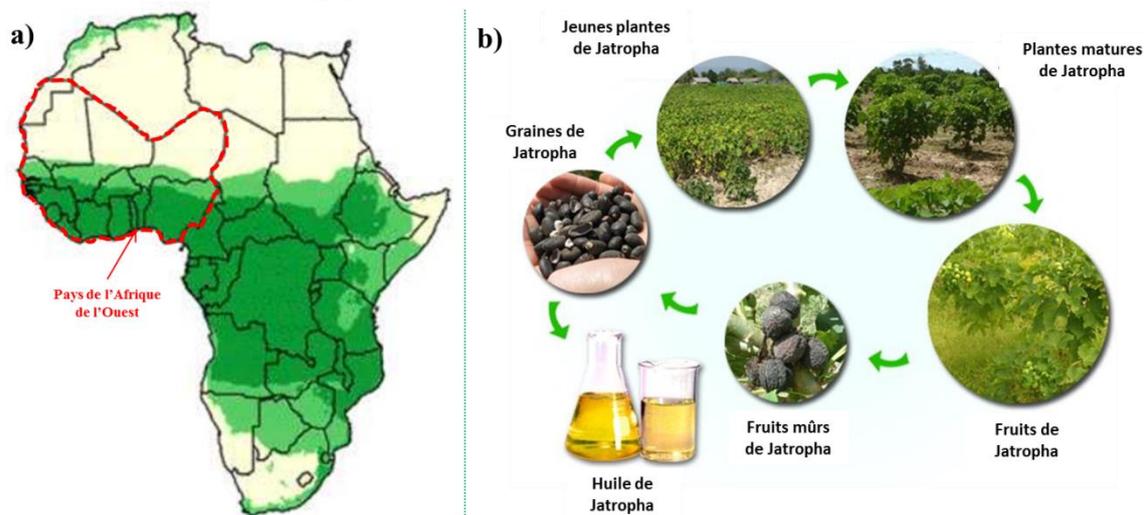


Figure II-1 : (a) : Zones géographiques africaines propices pour la croissance du *Jatropha curcas* [86] (b) : Processus de croissance du *Jatropha curcas*.

L' HVJC présente habituellement une composition chimique correspondant dans la plupart des cas à un mélange de 95% de triglycérides et de 5% d'acides gras libres, des stérols, de cires et d'impuretés diverses [85]. La composition de l'huile et certaines propriétés connexes peuvent dépendre de la variété du *Jatropha curcas* utilisée pour sa production et de la méthode d'extraction [158,159]. En général, l'huile de *Jatropha curcas* a une teneur d'environ 18 à 24% d'acides gras saturés et 73 à 79% d'acides gras insaturés [88,160]. L'acide oléique et l'acide linoléique sont les acides gras dominants alors que l'acide palmitique et l'acide stéarique sont les principaux acides gras saturés que l'on retrouve dans l'huile [161]. Cette composition confère à l'huile des caractéristiques physiques, chimiques et thermophysiques particulières que nous allons étudier dans la partie qui va suivre.

Malgré l'intérêt que présente l' HVJC pour les applications CSP, elle n'a à notre connaissance jamais été utilisée dans une centrale CSP, même de petite taille. Elle est prévue pour être utilisée dans la centrale CSP4Africa en construction au 2iE. Ainsi, une comparaison préliminaire entre l' HVJC et les huiles commerciales actuellement utilisées dans les CSP a été faite afin d'évaluer le potentiel de l' HVJC (Tableau II-2). À titre d'exemple, Xceltherm 600 a été utilisée pour une installation CSP fonctionnant en dessous de 200 °C (Holaniku à Keahole Point, 500 kWe [162]) ou entre 120 et 300 °C (Centrale électrique de Saguaro, 1 MWe [163]) tandis que Syltherm XLT a été considérée à moins de 200 °C (Sun2Power, 2,5 kWe [164]).

Tableau II-2: Comparaison des caractéristiques thermophysiques et chimiques de l' HVJC avec Therminol VP-1, Xceltherm 600 et Syltherm XLT

	Unités	Therminol VP-1 [165]	Xceltherm 600 [166]	Syltherm XLT [167]	HVJC
Type	-	Aromatique synthétique	Minérale	Silicone synthétique	Végétale

Composition	-	Diphényle Oxide (C ₁₂ H ₁₀ O)/ Biphenyl (C ₁₂ H ₁₀)	Paraffine	Dimethyl Polysiloxane (CH ₃) ₂ SiO/ (CH ₃) ₃ SiO	Triglycérides/ Acides gras libres
Température maximale d'utilisation	°C	400	316	260	
Point éclair	°C	124	193	47	220-240 [168,169]
Point de feu	°C	127	216	54	275 [169]
Point d'ébullition	°C	257	301	200	295 [169]
Point d'écoulement à 1013 mbar	°C	12	-29	-11	3 [169]
Acidité	mg·KOH·g ⁻¹	<0.2	-	0.01	11 [169]
Viscosité cinématique à 40 °C	mm ² ·s ⁻¹	2,48	15,5	1.1	30 [170] 32 [85,171]: 35 [169]
Viscosité dynamique à 40 °C	mPa·s	2,61	15	1	36
Viscosité dynamique à 210 °C	mPa·s	0,37	0,55	0,23	1,73 ^b
Densité à 40° C	kg·m ⁻³	1068	841	834	926
Densité à 210° C	kg·m ⁻³	904	736	660	802 ^b
Conductivité thermique à 210 °C	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	0,11	0,13	0,06	0,14
Capacité calorifique à 210 °C	kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹	2,075	2,643	2,171	2,509 [170]
Densité énergétique à 210 °C	kJ·m ⁻³ ·°C ⁻¹	1876	1945	1433	2012
Coût	€·t ⁻¹	25000 ^d	-	29400 ^{d,e} [164]	835
Coût énergétique ΔT=100 °C	€·kWh ⁻¹	464	-	573	12
Gaz à effet de serre	kg·CO ₂ eq·kg ⁻¹ 1	3	-	-	2

^a Les résultats de nos propres mesures.

^b Ces coûts n'incluent pas la manutention, en particulier, les coûts de transport, ce qui peut être important lorsqu'on importe des produits.

^c Prix obtenu chez un distributeur officiel en 2015.

La capacité thermique est présentée à la fois en termes de masse et de volume : le coût d'investissement correspondant est habituellement basé sur la masse, tandis que le volume correspondant est d'un grand intérêt pour la conception de l'unité de stockage. Même si la masse volumique de l'HVJC est inférieure aux autres huiles, les capacités thermiques spécifiques des différents fluides sont similaires.

Avec une valeur de $2012 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$, l'HVJC a une densité énergétique qui est bien plus élevée que celle de Siltherm XLT ($1433 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$). En ce qui concerne le coût, il est de $835 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$ pour l'HBVC, qui est 35 fois moins cher que l'huile synthétique Syltherm XLT ($29400 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$). Selon Fernandez et al. [172], les matériaux à faible coût, d'environ $5000 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$, peuvent être considérés comme des candidats pertinents de stockage d'énergie thermique. Les coûts de l'énergie pour une variation de 100 °C de température suivent également la même tendance. Le coût de stockage de 1 kWh d'énergie pour un système de stockage à deux réservoirs fonctionnant entre 110 °C et 210 °C avec l'HVJC est de 12 € , ce qui est 48 fois plus faible qu'avec Syltherm XLT (573 € kWh^{-1}). Ainsi, le coût d'investissement correspondant pour le système de stockage utilisant l'HVJC est considérablement réduit. Pour ce qui est des propriétés physiques, le point éclair et le point de feu de l'HVJC sont plus élevés que ceux de Therminol VP-1 et Syltherm XLT.

Concernant les aspects sécuritaires, le point éclair et le point de feu sont de bons indicateurs. Le point éclair et le point de feu fournissent des informations sur la volatilité du fluide ou sa capacité à générer de la vapeur dans certaines conditions. En cas de fuite importante dans la centrale solaire, un fluide avec un point d'éclair inférieur va générer plus de vapeurs, créant un plus grand risque d'incendie. Le point éclair et le point de feu de l'huile de Jatropha Curcas sont supérieurs à ceux des huiles synthétiques. Les risques potentiels d'incendie lors de l'utilisation et du stockage d'une telle huile sont donc réduits par rapport aux huiles synthétiques.

La viscosité dynamique de l'HVJC à 40 °C est 14 fois plus élevée que celle de l'huile Therminol VP-1 par exemple. Néanmoins, la viscosité dynamique de l'HVJC à 210 °C est fortement réduite et n'est plus que de 5 fois environ celle des huiles synthétiques. Par ailleurs, la viscosité dynamique de l'HVJC à 40 °C n'est que 2 fois celle de l'huile minérale Xceltherm 600. Ainsi, la consommation d'énergie électrique des pompes de circulation serait la plus élevée dans le cas de l'utilisation de l'HVJC, mais l'effet de cet inconvénient serait limité, puisque les consommations des pompes de circulation sont généralement petites par rapport à la production d'électricité de la centrale. L'acidité des huiles végétales est généralement due à la qualité de la matière première, ainsi qu'aux procédés de production et de stockage. Cette acidité peut être considérablement réduite en utilisant des procédés adaptés, tels que la saponification pour produire une huile végétale raffinée. Par conséquent, si on fait abstraction de la viscosité et de l'acidité élevées de l'HVJC, ces premières considérations nous conduisent à un potentiel de l'HVJC comme TESM ou HTF élevé.

À ce stade, les avantages d'une utilisation de l'HVJC comme TESM ou HTF en comparaison avec les huiles conventionnelles sont : (1) une production locale proche de la zone d'utilisation en fonction des différentes variétés de *Jatropha Curcas* présente dans divers pays ; (2) une réduction du coût de transport liée à l'importation des huiles synthétiques ; (3) une biodégradabilité en cas de dissémination accidentelle dans l'environnement ou en cas d'explosion ; (4) une utilisation simultanée comme HTF et TESM, proche de la pression atmosphérique ; (5) et dans une moindre mesure un impact, bien que limité, dans le développement communautaire en raison de la création potentielle d'emplois. De plus, sur l'espace d'implantation du champ solaire, le taux d'occupation du terrain reste assez faible (habituellement de 30%) et peut être avantageusement utilisé pour produire simultanément l'huile végétale. En effet, en dessous, et entre les miroirs, les plantes peuvent être cultivées en profitant d'un ombrage partiel dans les zones désertiques. Une telle culture dans l'espace libre entre les héliostats du champ réduira l'empoussièrement des miroirs et augmentera le rendement de ceux-ci. L'eau utilisée pour nettoyer les miroirs peut être directement collectée et utilisée pour les besoins de la culture. L'ensemble du système produirait, au moins partiellement, sa propre huile végétale nécessaire pour la centrale et offrirait des débouchés aux populations locales. Une telle utilisation permettrait de s'affranchir de l'importation d'huiles synthétiques. Toutefois, les héliostats dans le type de centrales envisagées étant de petite taille, les arbres pourraient gêner ou créer de l'ombrage. Une étude sur la position optimale des plantes devrait d'en savoir plus. On peut par exemple utiliser les plantes comme une barrière végétale autour de la centrale.

Toutefois, il est utile de rappeler que la quantité d'huile nécessaire pour des applications thermiques comme les CSP est très petite par rapport aux besoins de carburant d'un moteur à combustion. L'huile n'est pas consommée comme dans un moteur à combustion; elle est stockée et utilisée en circuit fermé. Pour l'installation d'un micro-CSP de 100 kW_{th} prévue dans le cadre de CSP4Africa, la quantité d'huile requise est de 4,3 m³ pour le stockage [33] et d'environ 50 l pour la boucle de circulation. Cette quantité d'huile pourrait provenir de la production annuelle de 2 à 12 ha de champs de *Jatropha curcas*, en fonction de l'approvisionnement en eau et de la fertilité du sol [173]. Et si l'huile est stable, son remplacement peut intervenir après plusieurs années. Par conséquent, la quantité d'huile requise est relativement faible.

1.3. Les roches

1.3.1. La latérite

1.3.1.1. Définition, formation et composition de la latérite

Généralement rouges, les latérites sont riches en sesquioxydes (Fe₂O₃ ou Al₂O₃), mais peuvent également contenir des quantités appréciables de quartz (SiO₂) et de kaolinite (Si₂O₅Al₂(OH)₄) [174]. Dans certaines latérites, les proportions en fer peuvent atteindre 80% de la masse totale. Les réactions chimiques entre les roches exposées à la surface et l'eau de pluie infiltrée sont contrôlées par la composition minérale des roches et de leurs propriétés physiques telles que le clivage et la porosité qui favorisent l'infiltration de l'eau. D'autres facteurs comme les propriétés de l'eau, les constituants dissouts, la température et l'acidité peuvent contribuer à accélérer la formation de la latérite [174,175]. Ces paramètres sont eux-mêmes contrôlés par le climat, la végétation et la morphologie.

La composition et les propriétés des latérites peuvent être assez variables et sont fortement contrôlées par l'origine de la roche mère. On distingue essentiellement deux groupes types [176,177]:

- (1) : les latérites formées sur les roches mafiques (basalte, gabbro) et les latérites formées sur les roches ultrabasiques (serpentinite, dunite, péridotite). Ces roches ont une faible quantité de quartz. Ainsi, les teneurs en silice sont très faibles comparées aux teneurs en fer.
- (2) : les latérites formées sur les roches acides (granites, argile et gneiss granitiques). Ces roches contiennent généralement une grande quantité de quartz. Les teneurs en silice sont très élevées. Par contre, les teneurs en fer sont très faibles.

Le Tableau II-3 : Différentes latérites formées en fonction du type de roche Tableau II-3 présente les principaux pourcentages d'éléments des roches de ces deux groupes et les latérites correspondantes.

Tableau II-3 : Différentes latérites formées en fonction du type de roche mère [177].

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
Roches mères acides (SiO ₂ ≥50%):	Latérite	4,2	24,5	16,3	0,67
	Granite	73,33	16,3	3,1	0,19
	Latérite	39,2	26,9	19,7	0,73
	Argile	56,5	24,4	5,3	0,22
Roche mère basique (SiO ₂ ≤50%) mafique et ultramafique	Latérite	23,7	24,6	28,3	1,15
	Basalte	48	13	15	1,09
	Latérite	3	5,5	67,0	12,2
	Serpentinite	38,8	0,7	9,4	14,1

Les latérites formées sur les roches basiques ont généralement des rapports (Fe₂O₃/Al₂O₃) similaires à ceux de la roche mère sous-jacente. D'autre part, les latérites sur roches acides montrent des ratios en général plus élevés que ceux des roches mères.

Comme on peut le constater sur la Figure II-2, la couronne latéritique couvre une zone étendue des pays tropicaux à un climat humide. Les principales régions du monde où l'on trouve des latérites sont l'Amérique du Sud, l'Inde, l'Asie du Sud-Est, l'Australie et l'Afrique subsaharienne. En comparant les cartes de la ceinture latéritique du monde (Figure II-2) et de la ceinture solaire (Figure 0-3-a), on remarque une intersection des deux domaines d'intérêt. En Afrique de l'Ouest, en particulier au Burkina Faso, les latérites sont couramment utilisées pour la construction des habitations ou la stabilisation des routes [178,179].

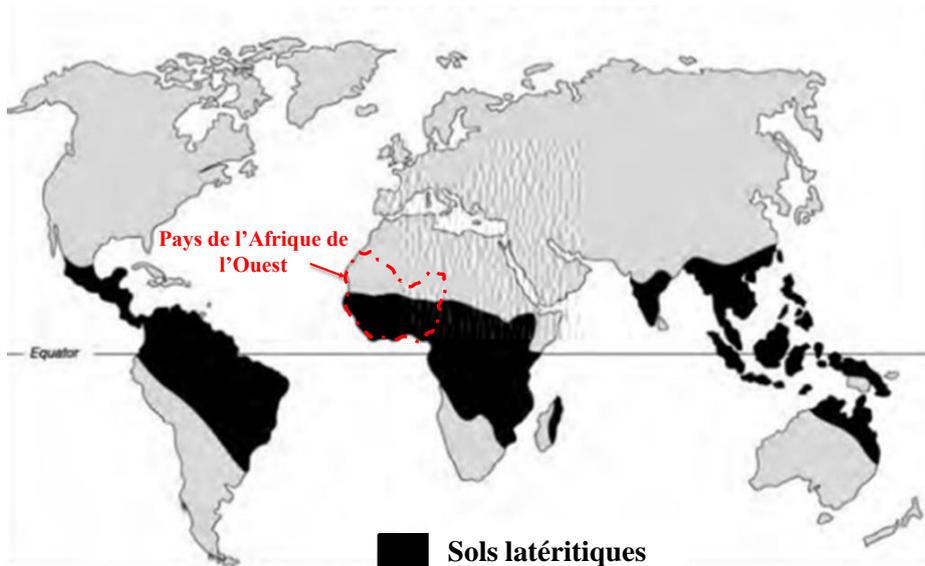


Figure II-2 : Carte mondiale de la ceinture latéritique, adaptée de [180]

Néanmoins, leur disponibilité est suffisante pour être considérée comme une source locale de matière première pour l'élaboration des TESM durables à faible coût. Par conséquent, aucun conflit d'usage n'est à craindre.

1.3.1.2. Comportement thermique des phases minérales de la latérite

Du point de vue minéralogique, les latérites sont généralement composées de kaolinite, d'hématite, de goéthite, de quartz, de chlorite et de talc. Le comportement thermique des différents minéraux de la latérite a été étudié par plusieurs auteurs, de la température ambiante à 1300 °C [181–184]. La Figure II-3 présente le comportement thermique d'une roche latéritique jusqu'à 1300 °C.

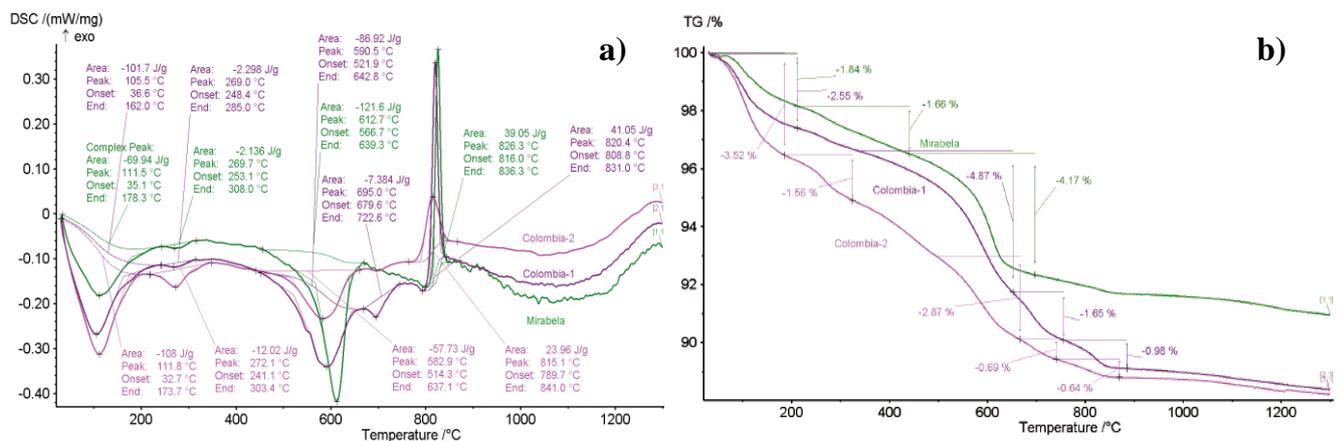


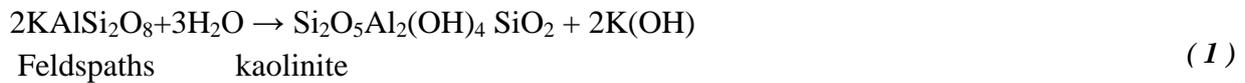
Figure II-3 : Comportement thermique de la latérite : (a) DSC (Analyse calorimétrique différentielle) ; (b) TG (thermogravimétrie)

Sous l'effet de traitement thermique, en fonction de leur composition et de la minéralogie, les minéraux latéritiques peuvent présenter différentes transitions de phase et plusieurs réactions de déhydroxylation. L'eau est le premier constituant qui réagit dans le matériau. On remarque sur la Figure II-3-(a) un pic endothermique vers 100 °C qui est caractéristique du départ de l'eau libre.

Entre 300 et 500 °C, la déhydroxylation de la phase goethite donne naissance à l'hématite d'après l'Equation (II-1) [185,186].



La kaolinite et d'autres minéraux sont formés par la décomposition des feldspaths par des processus géologiques comme l'hydratation (Equation 2).



Au cours du chauffage, la phase kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques observables sur la courbe DSC de la Figure II-3-a. Dans une plage de température de 550 à 650 °C la phase de la kaolinite est transformée en métakaolinite [187]. Cette réaction correspond à un pic endothermique, caractéristique de la déhydroxylation due au départ de l'eau de constitution, à travers le mécanisme de diffusion. Cette transformation est décrite par l'Equation (II-2).



La nature de la transformation exothermique de la métakaolinite observée vers 900 °C a fait l'objet de plusieurs études [188]. Si la kaolinite initiale est bien ordonnée, une ségrégation entre des zones riches en silice et des zones riches en alumine (Al₂O₃) se fera. Ainsi, des vitesses de traitement thermique très faibles favorisent la ségrégation au sein de la métakaolinite et la formation de la phase spinelle suivant l'Equation 4 suivante [188].



En revanche pour des vitesses de traitement élevées, la ségrégation est très limitée, favorisant la formation directe de la mullite. Par ailleurs, au-dessus de 1100 °C, le spinelle peut réagir avec le quartz résiduel pour également donner naissance à la mullite de formule 3Al₂O₃, 2SiO₂ [189,190]. Cette voie est encore plus probable pour les kaolinites très désordonnées. En général, à plus de 1400 °C, la fusion de la latérite commence.

Par ailleurs en fonction de la profondeur de prélèvement et du type de roche mère, la proportion en quartz est différente. Au-dessus de 1200 °C, le quartz alpha (masse volumique 2533 kg·m⁻³) se transforme en quartz bêta (masse volumique 2554 kg·m⁻³), entraînant un accroissement volumique d'environ 8,29% et une augmentation des contraintes mécaniques [59].

Cette transformation peut être dommageable surtout si les échantillons ont de grandes dimensions et si l'apport de chaleur n'est pas homogène.

De manière générale, les températures de décomposition des matériaux dépendent de nombreux paramètres tels que la composition chimique, la composition minéralogique, la répartition de la taille des grains, la densité et les conditions expérimentales. Par conséquent, malgré les informations issues de la littérature sur la minéralogie, des analyses complémentaires doivent être menées pour confronter les informations ci-dessus.

1.3.1.3. La latérite du Burkina Faso

En Afrique subsaharienne, notamment en Afrique de l'Ouest, la latérisation peut se réaliser sur des roches basiques sous une pluviométrie de $1100 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ alors que sur des granites riches en quartz, cette limite s'élève à 1250 à $1300 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$. Comme nous avons pu le voir sur la Figure II-2 la latérite est disponible dans la majeure partie de la région ouest africaine. À titre d'exemple et à cause de la localisation géographique du projet CSP4Africa, nous focaliserons nos investigations au Burkina Faso. La carte ci-dessous (Figure II-4-(a)) présente une carte des sites d'exploitations de la latérite au Burkina Faso. La latérite occupe une surface de près de deux tiers de celle du pays (Figure II-4-(a)).

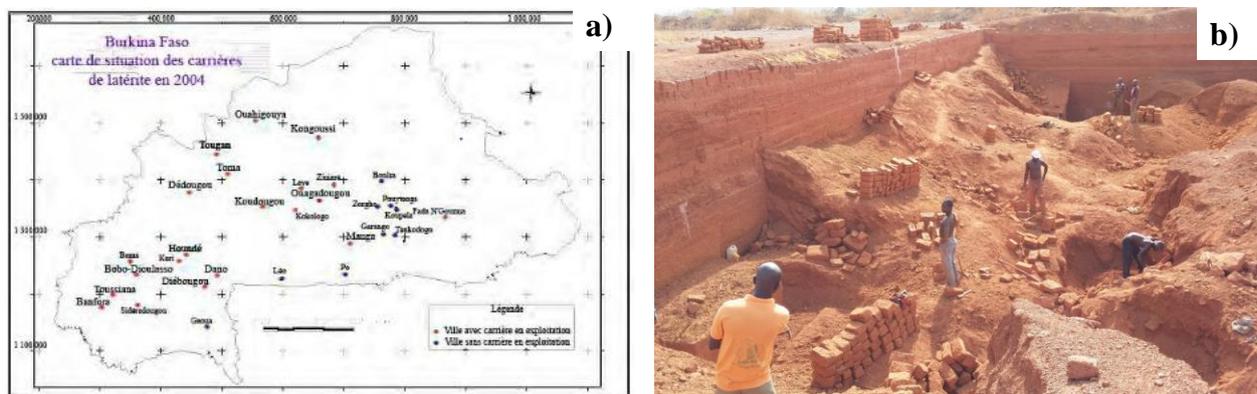


Figure II-4 : (a) Cartes de situation des carrières de latérite au Burkina Faso ; (b) Mine d'extraction des briques de latérite à Dano au Burkina Faso

Wyss et al. [191], dans une étude menée en 2005, ont dressé une carte des pôles d'utilisation de la latérite au Burkina Faso.

Des caractérisations antérieures effectuées par Lawane et al [175,179] sur la latérite d'un des sites d'extraction de Dano au Burkina Faso ont montré que, la kaolinite (51,2%), le quartz (19,9%), l'hématite (6,3%), le goethite (20,9%), et l'anatase (1,5%), sont les principales phases identifiées.. En règle générale, les minerais présents dans la latérite sont disposés en quatre différents horizons composites du substrat rocheux de latérite (de bas en haut): l'horizon riche en kaolinite, celle riche en argile, celle meuble et riche en fer et enfin celle dure et riche en fer [175]. Il est important de noter qu'au sein des couches du profil latéritique, plusieurs sous-couches peuvent être observées. L'épaisseur de ces sous-couches est très variable. Les

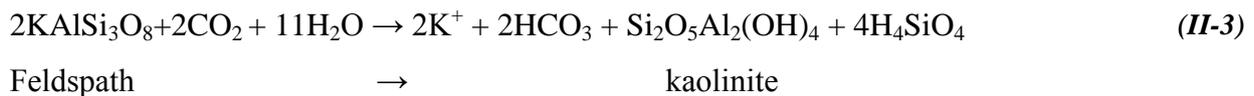
principales phases minéralogiques identifiées devraient donc permettre d'appréhender son comportement sous l'effet de la chaleur et d'envisager de façon encore plus précise les différentes possibilités de valorisation en fonction de la profondeur de prélèvement de la matière.

Jusqu'à présent, les roches latéritiques n'ont jamais été envisagées pour le stockage thermique. Au regard de leur disponibilité et de leur composition minéralogique, elles pourraient représenter une source essentielle de matière première locale pour l'élaboration de TESM durable et à faible coût. Par conséquent, elles peuvent être étudiées comme candidats pour le développement durable de la CSP.

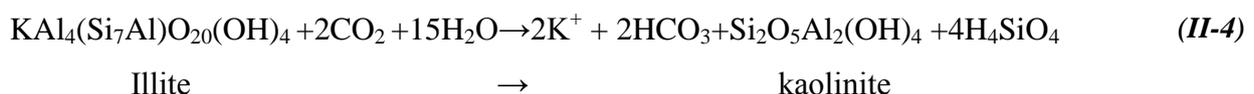
1.3.2. L'argile

1.3.2.1. Définition, formation et composition.

Lorsque le drainage des roches par l'eau est suffisant, il conduit à un processus géochimique naturel relatif à la formation de la kaolinite suivant l'équation (II-3). Parmi les minéraux des matières premières argileuses, la kaolinite reste l'un des plus fréquemment souhaité et utilisé pour la fabrication des céramiques de grande diffusion comme la porcelaine, mais également des céramiques techniques.



Par contre, si le drainage est faible, le transfert de potassium est incomplet et il se forme de l'illite ($\text{KAl}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$). Par ailleurs, lors d'un drainage ultérieur, cette illite peut poursuivre son hydrolyse, en expulsant le potassium, pour conduire alors à la kaolinite selon la réaction de l'Equation (II-4)



En règle générale, plus le climat est chaud et pluvieux, plus la production de kaolinite est importante. Les argiles kaoliniques renferment en plus de la kaolinite et d'autres phyllosilicates (micas, smectite ...), des minéraux tels que les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, la silice, les carbonates, les sulfates. Ces impuretés dont les plus couramment rencontrées sont les composés du fer et la silice ont une forte influence sur les propriétés des argiles.

La classification des minéraux argileux est très difficile, car elle peut faire intervenir plusieurs critères différents. La classification des argiles, pour leur utilisation dans l'industrie céramique en particulier, peut se faire en fonction de la teneur en Al_2O_3 [43] :

- Les argiles à faible teneur en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$ en masse), généralement utilisées pour la poterie.
- Les argiles à haute teneur en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 40\%$ en masse) sont utilisées pour la fabrication de céramiques réfractaires.

Cette classification est très utilisée puisqu'elle est directement en relation avec les utilisations des minéraux argileux et vient en complément d'une classification plus spécifique et plus

générale, basée sur les caractéristiques structurales et morphologiques des cristaux. Par ailleurs, elle est facilement applicable aux argiles kaolinitiques. Les particularités des argiles à fortes teneurs en kaolinites seront ainsi précisées dans les paragraphes suivants.

1.3.2.2. Comportement thermique des argiles à forte teneur en kaolinite

Les transformations thermiques des kaolinites provenant des argiles peuvent donner, en fonction principalement de la température de traitement et de la vitesse, plusieurs phases cristallographiques [192]. Ces dernières comprennent l'alumine, le spinelle et la mullite [190,192,193]. La Figure II-5 présente les différentes voies de transformations de la kaolinite en mullite. La composition chimique de la mullite est souvent donnée par la formule suivante $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$. Avec $x = 0$ correspondant à la sillimanite qui est une phase cristalline similaire à la mullite. Pour $x = 0,25$, on retrouve la formule de la mullite secondaire (3:2) [194].

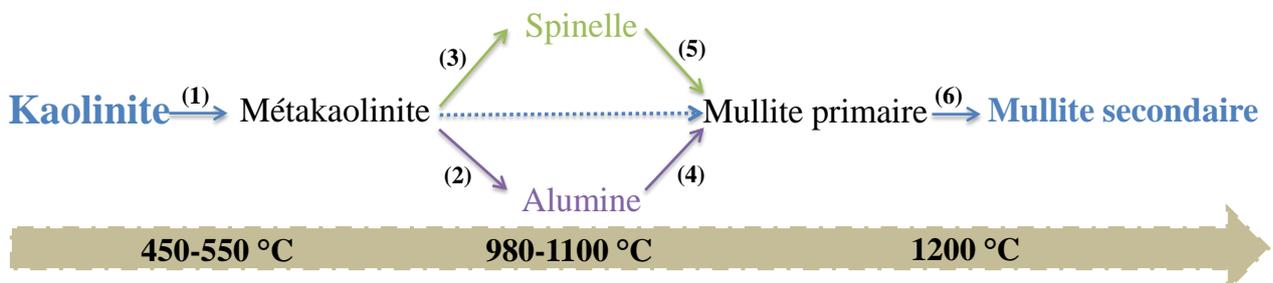


Figure II-5 : Organigramme des réactions et transformations de la kaolinite, adapté de [194]

Dans l'intervalle de température 450-550 °C, la kaolinite se transforme en métakaolinite par un processus de déshydroxylation (1). A une température d'environ 980 °C, le début de la recristallisation de la métakaolinite forme soit une structure spinelle (3), soit une phase alumine (2). Ces deux phases convergent en fonction de la prédominance en quartz pour donner naissance à de la mullite primaire (5) et (4) avec du SiO_2 amorphe. A des températures supérieures à 1100 °C, le nombre et la taille des cristaux de la mullite évoluent continuellement et progressivement. La transformation de la mullite primaire en mullite secondaire se fait par un apport de silice provenant de la phase amorphe résiduelle au-delà de 1200 °C. L'avancement de la réaction (6) dépend de la température et du palier de cuisson ainsi que de la pureté initiale de la kaolinite. Parallèlement à la formation de la mullite, la silice amorphe se transforme en cristobalite. Le taux de conversion dépend de la présence d'impuretés dans la kaolinite comme les oxydes de fer et les composés alcalins qui peuvent s'associer à la silice pour favoriser l'avancement des réactions et accélérer la croissance des grains.

1.3.2.3. Valorisation des matières premières argileuses d'Afrique de l'Ouest

De nos jours, l'utilisation des argiles, en particulier celles riches en SiO_2 et Al_2O_3 , a fait de grands progrès dans le domaine de la construction, la céramique industrielle et artisanale et la poterie. En Afrique de l'Ouest, il existe une demande croissante pour de tels matériaux et les réserves d'argile sont suffisantes pour répondre à cette demande [195]. La majorité de ces céramiques proviennent de matières premières silico-alumineuses compactées et consolidées par

frittage [196]. Les argiles de kaolinite sont principalement utilisées pour l'élaboration des céramiques dans cette région. Elles sont constituées essentiellement de kaolinite qui est souvent associée à d'autres minéraux [197]. La présence du quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Au Burkina Faso, les sols argileux kaolinites sont principalement utilisés comme source primaire pour les matériaux de construction (briques, tuiles et carrés). Sur la Figure II-6 est présentée une carrière de prélèvement de l'argile située dans les environs de Ouagadougou. On constate que ce matériau est principalement utilisé pour la fabrication des briques en terre pour la construction.



Figure II-6 : Carrière de prélèvement de l'argile pour la construction à Ouagadougou

Dans les sites proches de Ouagadougou (Guilloungou, Kilwin, Kounda, Poa), l'argile correspond essentiellement à de la kaolinite dans laquelle les principales phases minérales sont la kaolinite, la silice, l'alumine et la goethite. La principale transformation sous traitement thermique de ces argiles a été étudiée par Karfa [198]. Les résultats montrent que les formes des courbes TG/DSC obtenues sont similaires à celles des matériaux contenant des minéraux argileux. Les transformations correspondantes conduisent à la formation de la mullite. Par conséquent, les argiles du Burkina Faso sont des matériaux valorisables pour la production de céramiques réfractaires à haute valeur ajoutée comme la mullite.

Plusieurs auteurs [199–201] ont étudié l'influence des transformations thermiques de différentes sources de kaolinite d'Afrique de l'Ouest sur leurs propriétés thermiques. Après des traitements thermiques à 500 °C, 600 °C et 700 °C, la déshydroxylation conduit à une diminution progressive de la capacité calorifique par unité de masse. Par une caractérisation complémentaire, basée sur la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage, cette évolution ainsi que celle de la chaleur spécifique est interprétée comme une réorganisation structurale de l'argile, de modifications microstructurales et de cristallisation de la mullite et de la cristobalite. Après la déshydroxylation, les valeurs de la capacité calorifique de tous les matériaux étudiés sont similaires et concordent étroitement avec celles estimées par la règle des mélanges. Ainsi, pour la kaolinite traitée à 700 °C (métakaolinite) et à des températures plus élevées (jusqu'à 1400 °C), la capacité calorifique du matériau obtenu varie entre 750 et 1200 J·kg⁻¹·°C⁻¹ [199], ce qui est dans la plage des matériaux solides couramment utilisés pour le

stockage de la chaleur dans les CSP. Concernant la conductivité thermique, les résultats montrent que la kaolinite traitée à des températures inférieures à 1050 °C présente de faibles valeurs de conductivité thermique efficace, inférieures à $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Un traitement à température plus élevée donne une forte augmentation de la conductivité thermique jusqu'à $3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [200]. Par ailleurs, au cours du traitement thermique de la kaolinite, la porosité diminue de 40 à 4% alors qu'en même temps une phase amorphe et des cristaux de mullite et de cristobalite se forment, remplaçant la structure stratifiée. Le matériau devient donc plus compact, laissant entrevoir une meilleure compacité.

La mullite est l'une des phases réfractaires les plus connues de la céramique utilisée dans le monde industriel. La mullite est la seule phase intermédiaire stable du système alumine-silice à la pression atmosphérique. L'argile de type kaolinite peut être avantageusement utilisée pour produire une telle céramique réfractaire qui, à son tour, peut être utilisée comme TESM à haute température dans les CSP. Cependant, malgré le fort intérêt suscité par ce matériel, nous avons limité notre étude à la présentation de son potentiel. En effet, les nombreux travaux dédiés à l'élaboration de céramiques à partir de cette ressource montrent que les matériaux obtenus sont principalement composés de mullite [188,195,198]. La caractérisation de la mullite élaborée à partir de ces argiles montre que les propriétés thermo physiques sont similaires à celle des céramiques industrielles et du béton utilisés dans les CSP [188,199,200,202].

1.4. Matériaux issus des coproduits ou de déchets industriels

1.4.1. *Les résidus des centrales électriques à charbon : cendres de foyer de SONICHAR*

1.4.1.1. *Définition et formation des cendres de foyer des centrales à charbon*

Les principaux déchets issus des centrales thermiques à charbon classés comme produits de combustion comprennent les cendres volantes, les cendres de foyer et les scories de chaudière. Le schéma de la Figure II-7 présente les différents flux de matière d'une centrale thermique à charbon.

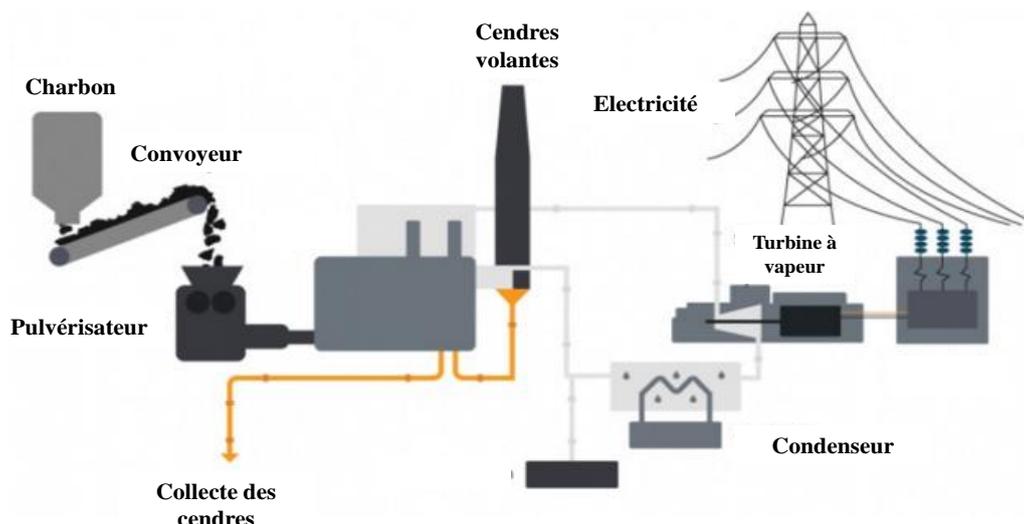


Figure II-7 : Schéma du circuit des cendres et des points de récupération, adapté de [203].

Les cendres sont produites à l'issue de la combustion du charbon. Les cendres de foyer sont déposées dans le cendrier et les cendres volantes sont récupérées par filtration des fumées qui sont expulsées par la cheminée. En général, le type de cendres volantes résultant de la combustion du charbon dans les centrales est fonction de la nature du combustible utilisé. Les cendres volantes de type sulfocalciques proviennent de la combustion de la lignite et sont principalement composées de CaO et de Al_2O_3 . Les cendres volantes de type silico-alumineuses proviennent de la combustion de la houille. Elles contiennent principalement les composés SiO_2 , Al_2O_3 et CaO . Ce dernier type est le plus répandu. La composition chimique de ce dernier peut varier en fonction du charbon utilisé comme combustible, mais en général, les cendres de foyer sont caractérisées par une fraction élevée ($\geq 80\%$) d'oxyde de silicium (SiO_2), d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et de l'oxyde de fer (Fe_2O_3). Toutefois, un des gros problèmes de la gestion des déchets des centrales à charbon est celui des rejets de la mine. Une des solutions consiste à les utiliser pour remblayer les mines. Cependant, cette solution engendre un coût de transport additionnel et des contraintes environnementales liées à la production du NO_x , du SO_2 . Ces effluents sont très polluants et nécessitent un certain nombre de traitements comme la réduction ou le filtrage. Le Tableau II-4 présente le taux de déchet formé lors de la production d'électricité dans une centrale à charbon.

Tableau II-4 Déchets du charbon lors de la combustion pour la production d'électricité [204]

	Débits des déchets ($\text{g}\cdot\text{kWh}^{-1}$)
NO_x	0,25
SO_2	0,32
Cendres volantes dans l'air	0,07
Cendres volantes recueillies	3,02
Cendres de foyer	2,10

On remarque dans le Tableau II-4 que les cendres de foyer (environ $2,1 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$) représentent une part importante des déchets solides produits par la centrale. En effet, une centrale à charbon de 100 MW produirait ainsi 5 tonnes de cendres de foyer par jour.

Selon l'Association mondiale du charbon [205], le charbon fournit 29% des besoins mondiaux en énergie primaire et est utilisé pour produire 41% de l'électricité du monde. La part du charbon pour la production d'électricité en Afrique, en particulier en Afrique de l'Ouest, n'est pas négligeable. En effet dans cette région, les réserves de charbon sont estimées à 580 millions de tonnes [3]. Le Nigeria possède plus de 95% des réserves de la sous-région, mais, il en existe aussi de moindre importance au Sénégal, au Bénin et au Niger. Ce potentiel important montre combien le stockage des déchets devient jour après jour une véritable problématique environnementale et économique. Les éléments en trace dans les cendres de foyers, tels que le zinc, le cadmium, le cuivre et le plomb, sont une préoccupation importante pour des terres en raison de leur impact environnemental. En effet, la principale menace que peuvent représenter les cendres de foyer pour la santé humaine provient des métaux lourds dont le Plomb, Cadmium ou le mercure. Ces métaux ont été largement étudiés et leurs effets sur la santé humaine régulièrement examinés par des institutions internationales telles que l'OMS [206]. Ainsi, les cendres de foyer occupent non seulement de grands espaces, mais constituent aussi un facteur de pollution des nappes phréatiques, de l'air et des cours d'eau si elles sont mal stockées. Par ailleurs, plusieurs pays en Afrique de l'Ouest comme le Nigeria, la Côte d'Ivoire et le Sénégal pour ne citer que ceux-là ont déjà lancé des grands projets d'installation de centrale thermique à charbon. À titre d'exemple, les centrales de 350 MW et 250 MW sont prévues au Sénégal respectivement dans la ville de Kayar et Mboro. La banque africaine de développement accompagne actuellement le Nigeria pour l'exploitation de la mine de charbon d'Okobo pour fournir du charbon à la centrale à charbon de Zuma à Itobe, destinée à produire 1200 MW.

1.4.1.2. Les déchets SONICHAR au Niger.

La Société nigérienne d'électricité (NIGELEC) s'occupe de l'importation, du transport, de la distribution et de la commercialisation de l'énergie électrique au Niger. La majorité de l'énergie électrique produite est d'origine fossile, et dont certaines centrales utilisent le charbon fourni par la société nigérienne de production de charbon (SONICHAR). Le charbon est extrait de la mine à ciel ouvert et pratiquement consommé sur place dans une centrale thermique. La centrale est équipée de deux générateurs de 18,8 MW et produit en moyenne 150.000 tonnes de cendre de foyer par an. Le charbon utilisé provient du site d'exploitation de Tefereyre, près de la ville de Tchirozérine à 75 km au nord-ouest d'Agadez. La combustion du charbon est obtenue avec un four de type Ignifluid, composé d'un four à lit fluidisé, comportant une grille mobile qui décharge directement les résidus de la combustion dans une zone de stockage temporaire (Figure II-8).



Figure II-8 : Localisation de la zone de décharge des mâchefers de la Société SONICHAR au Niger

Des caractérisations effectuées par Vinai et al. [207] sur les cendres de foyer ont montré qu'elles sont composées principalement de : SiO_2 (62,32% en poids), Al_2O_3 (27,21% en poids), de FeO (3,57% en poids), CaO (0,5% en poids). La composition minéralogique a été réalisée par la diffraction des rayons X. Elle a montré que la partie amorphe constitue environ 61% de l'échantillon tandis que la mullite (21,6% en poids) et la silice (11% poids) sont les principales structures cristallines observées. Jusqu'à présent, ces matériaux ne sont pas suffisamment valorisés. Elles sont actuellement envisagées en remplacement du sable dans la formulation du mortier pour la confection de briques [207]. Toutefois, ces déchets présentent un fort potentiel, car ils sont particulièrement adaptés à la production de céramique de type mullite.

Les travaux antérieurs réalisés au PROMES [13,144,208] sur les cendres volantes d'EDF ont montré ont permis d'élaborer des céramiques réfractaires comme la mullite. Malgré une différence en ce qui concerne la taille des particules, les cendres de foyer présentent, à quelques différences près, la même composition minéralogique que les cendres volantes, offrant un potentiel similaire pour la production de mullite. La valorisation des déchets pourrait contribuer à réduire les impacts environnementaux de CSP liés à la technologie actuelle de stockage thermique et préserver les ressources naturelles par le recyclage d'une partie importante des déchets résultants.

1.4.2. Les résidus de la production d'acétylène à charbon : La Chaux de BIG

1.4.2.1. La chaux

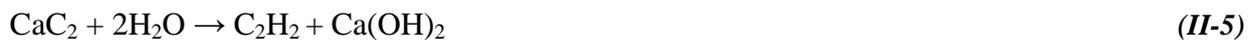
La chaux est un matériau inorganique provenant généralement de la roche calcaire. Elle contient du calcium sous forme d'oxyde ou hydroxyde comme matière prédominante. Le calcaire est une roche abondante sur la planète et représente environ 20% des roches sédimentaires disponibles. L'extraction de cette roche représente la deuxième industrie minière mondiale. A l'échelle mondiale, la consommation est estimée à 300 millions de tonnes par an. Par ailleurs, la quantité annuelle de chaux disponible sur le marché est d'environ 120 millions de tonnes [209]. En pratique, les deux produits issus du carbonate de calcium sont : l'oxyde de calcium et l'hydroxyde de calcium, respectivement appelés chaux vive et chaux éteinte. L'oxyde et

l'hydroxyde de calcium sont disponibles en grande quantité à travers le monde. Le coût de la chaux industriel varie de 15 à 150 euros la tonne dépendamment de sa pureté, sa granulométrie et son origine.

La chaux est un matériau largement utilisé dans la construction (routes et habitats), l'industrie de l'acier et de la céramique. La chaux est aussi utilisée pour des applications de stockage de chaleur dans les centrales solaires à concentration, le couple (Ca(OH)₂/CaO) permet de stocker l'énergie à des températures inférieures à 600 °C. Elle peut également être utilisée pour l'élaboration des céramiques réfractaires qui sont très prisées pour les applications de stockage de la chaleur haute température.

1.4.2.2. Le déchet de BIG au Burkina Faso

La société Burkina Industrial Gas (BIG) est une entreprise industrielle spécialiste des gaz industriels. Au Burkina Faso, elle produit de l'acétylène sur la base de la réaction décrite par l'Equation (II-5).



Habituellement à cause de la présence d'air dans le procédé, la chaux éteinte (Ca(OH)₂) commence à réagir avec du dioxyde de carbone pour former du carbonate de calcium (CaCO₃) selon la réaction de l'Equation (II-6).



Les deux coproduits Ca(OH)₂ et CaCO₃ sont considérés comme des déchets industriels pour lesquelles on envisage une valorisation. En 2012, la société BIG a produit près de 3 tonnes de ces déchets. Une partie des déchets est utilisée dans la sous-région pour la production de briques compressées de latérite pour la construction [210]. Cependant, seulement 20% des déchets sont actuellement valorisés. Toutefois, l'utilisation de procédés de traitement thermique approprié devrait permettre de faire réagir favorablement le Ca(OH)₂ et le CaCO₃ afin de produire de l'oxyde de calcium. Entre 300 et 500 °C l'hydroxyde de calcium se transforme en oxyde de calcium et entre 600 et 900 °C le carbonate de calcium se transforme également en oxyde de calcium. Les équations correspondantes sont données ci-dessous :



L'oxyde de calcium (CaO) est un composé très alcalin, qui peut réagir avec le quartz (SiO₂) et l'alumine (Al₂O₃). Ce matériau est très souvent utilisé pour réduire la température de fusion et la viscosité des mélanges de matières minérales primaires [211]. Dans la présente étude, le terme chaux fait référence au mélange de la chaux éteinte et vive, tous deux étant présents dans le déchet.

2. Matériel et techniques de caractérisation

Dans le but de comprendre et de connaître nos matériaux, un ensemble de techniques d'analyse et de caractérisation basées sur la détermination des propriétés thermophysiques, chimiques, morphologiques et structurales ont été utilisées. Elles sont présentées ici.

2.1. Matériel et techniques de caractérisation de l'huile végétale

2.1.1. Paramètres physiques

2.1.1.1. Viscosité

La viscosité dynamique des échantillons a été mesurée à 40 °C en utilisant le viscosimètre OmniTek S-Flow 3000 selon la méthode ASTM D7279. La viscosité dynamique à 210 °C a été réalisée avec un rhéomètre ARES-G2 de TA Instrument à pression atmosphérique sous un flux d'azote.

2.1.1.2. Point éclair

Le point éclair a été mesuré par l'analyseur Setaflash 3'Plus 33000-0 de type Stanhope-SETA selon la méthode standard ASTM D93A. L'échantillon liquide sous agitation est chauffé à température constante et le point éclair a été déterminé en utilisant un allumeur à intervalles de 5 °C.

2.1.1.3. Densité

La densité est un paramètre important de l'huile qui est très souvent influencée par l'oxydation et la polymérisation. La densité des échantillons a été déterminée selon la méthode de test standard ASTM D4052.

2.1.2. Paramètres chimiques

2.1.2.1. Indice d'acidité

L'acidité est définie comme étant la quantité d'hydroxyde de potassium en mg nécessaire pour neutraliser les acides gras libres dans un échantillon d'huile de 1 g. L'acidité totale a été déterminée par titrage potentiométrique selon la norme ASTM D974.

2.1.2.2. Teneur en eau

La teneur en eau dans l'huile végétale provient de l'eau libre dans les matières premières, du vieillissement des réactions au cours du stockage ou d'un procédé de chauffage [53]. Par conséquent, l'huile végétale contient inévitablement des niveaux élevés d'eau. La méthode titrimétrique Karl Fischer ISO 8534 a été utilisée pour mesurer la teneur en eau dans l'huile.

2.1.2.3. Indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure du degré total d'insaturation de l'huile végétale. L'indice d'iode a été déterminé par la méthode ISO 3961 appelée méthode d'analyse de Wijs. La méthode considère que les natures, la position dans la chaîne et la quantité d'atomes de carbone oléfiniques dans les composés gras sont égaux et donc tout aussi réactifs.

2.1.2.4. Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est une mesure des peroxydes formés au cours du processus d'oxydation. L'indice de peroxyde d'échantillon a été déterminé par la méthode de titrage potentiométrique selon la méthode NFT 60-220.

2.1.2.5. *Composition chimique*

La composition chimique de l'échantillon a été analysée par le laboratoire d'analyse des huiles de TOTAL Burkina Faso en utilisant le spectromètre LNF-Q100 Spectro selon la méthode ASTM D6595.

2.2. Matériel et techniques de caractérisation des matériaux solides

2.2.1. *Analyse par microscopie électronique à balayage.*

2.2.1.1. *Méthode*

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie capable de produire une image à haute résolution d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau incident d'« électrons primaires » focalise sur l'échantillon avec une énergie de quelques centaines d'électrons-volts (eV) à plusieurs dizaines de kilos électrons-volts (keV). Lorsque l'électron primaire pénètre l'échantillon, il subit une interaction avec les atomes environnants. En réponse à cette sollicitation, l'échantillon va réémettre certaines particules qui, lorsqu'elles sont analysées par différents détecteurs, donnent plusieurs informations sur l'échantillon :

- **Electrons rétrodiffusés (BSE)** : permet de faire une cartographie de la distribution spatiale des éléments chimiques présents dans l'échantillon.
- **Electrons secondaires (SE)** permet de construire l'image en contraste topographique ou la morphologie.
- **Rayons X caractéristiques (EDS)** : permet d'obtenir des informations quantitatives sur des éléments chimiques présents dans l'échantillon avec une précision de l'ordre de 1%.

Les informations provenant de ces trois détecteurs permettent, une fois combinées, de mieux appréhender l'évolution morphologique et chimique du matériau après le traitement.

2.2.1.2. *Matériel et échantillonnage*

L'appareil utilisé pour étudier la morphologie et la composition chimique des différents échantillons est le microscope électronique à balayage SEM FEG HITACHI S-4500 du laboratoire PROMES associé au dispositif d'analyse par spectrométrie des rayons X. Afin d'améliorer la qualité des résultats, les échantillons pauvres en fer (argiles, cendres de foyer, chaux éteinte) sont préalablement broyés dans un creuset en céramique en agate puis métallisés par pulvérisation cathodique (mélange 60% au et 40% Pd). Ceci permet de rendre la surface plus conductrice et ainsi augmenter la qualité de l'image. Pour ce qui est des échantillons de latérite, compte tenu de l'hétérogénéité du matériau, une grande quantité (300 g) a été broyée et homogénéisée afin d'assurer la représentativité des différents éléments en présence. Les analyses ont été effectuées sur 30 g de matière en poudre de granulométrie inférieure à 100 µm.

2.2.2. *Analyse structurale par Diffraction des rayons X (DRX)*

2.2.2.1. Méthode

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires » et les distances caractéristiques qui les séparent « distances inter réticulaire ». Généralement, ces distances sont notées (d). Leur existence est à la base de la technique de diffraction des rayons X qui permet d'identifier les phases cristallines des matériaux et de les caractériser.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou, au contraire très faible. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont appelées « pics de diffraction ». Elles peuvent être déterminées par la loi de W.L. Bragg définie à travers l'Equation (II-9) :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II-9})$$

- λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X
- d : la distance inter réticulaire dans le plan hkl
- θ : l'angle de diffraction

Grâce à un détecteur de rayons X, on peut collecter les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface irradiée de l'échantillon. L'enregistrement du signal fournit le diagramme de diffraction de l'échantillon étudié. En mesurant les angles correspondants aux pics de diffraction, on peut déterminer, grâce à la Loi de Bragg, les distances interréticulaires des familles de plans cristallins composant les phases présentes dans l'échantillon. De cette façon, on peut remonter à la structure cristallographique des matériaux.

2.2.2.2. Matériel et échantillonnage

L'identification des structures cristallines des matériaux bruts et traités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical Pro X 'Pert sur une plage angulaire de 10° à 100° . Le pas de la mesure est de $0,01^\circ$ avec un pas de temps de 5 secondes. Le spectre de diffraction des rayons X est analysé en utilisant le logiciel PANalytical. Les phases cristallines ont été identifiées par comparaison des spectres avec les modèles de référence standard (fichier de diffraction de poudre PDF-2 et Centre International de Données de diffraction (ICDD)).

Les poudres à analyser sont initialement préparées par broyage dans un mortier en agate afin d'obtenir de fines particules. Une fois le diffractogramme obtenu, un traitement de ce dernier est nécessaire. Celui-ci consiste à soustraire le bruit de fond et des pics dus à la contribution de la raie $K\alpha_2$, à la normalisation des pics principaux des deux diagrammes puis à l'identification des phases. Il est à noter que dans le cas spécifique des échantillons de latérite, nous avons constaté un effet de fluorescence. Ce phénomène est probablement dû à la présence de fer en grande quantité dans nos échantillons. Les analyses ont donc été reprises en augmentant le temps de passage de 5 à 30 min. Ce qui a eu pour effet d'amélioration le signal et donc la qualité des données. Les échantillons ont été préparés de la même façon que pour les analyses au MEB.

2.2.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle colorimétrique à balayage

2.2.3.1. Méthode

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions généralement exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique. Lorsque l'échantillon est soumis à la montée en température, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon. Cependant, un grand nombre de réactions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagne pas d'une variation de masse. Certaines de ces transitions peuvent être détectées par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

La DSC est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée (air, azote ou argon). Elle permet d'identifier les transitions de phase et les températures associées telles que : la température de transition vitreuse (T_g), les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) ; les enthalpies de réaction. L'analyse est basée sur le fait que lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, une transition de phase est caractérisée par une quantité de chaleur échangée avec l'échantillon. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de la matière organique.

2.2.3.2. Matériel et échantillonnage

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil de la société Setaram, modèle LabsysTM. Les paramètres suivants ont été utilisés pour les différents matériaux solides: la vitesse de chauffage et de refroidissement programmée a été de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; la masse des échantillons introduite est de l'ordre de 12 mg ; la température maximale de 1500°C ; les expérimentations ont été réalisées sous air avec une vitesse d'injection de $20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

2.2.4. Propriétés thermophysiques

2.2.4.1. Méthodes

La conductivité thermique et la capacité calorifique des blocs de latérite ont été mesurées à la température ambiante par une méthode transitoire. La méthode consiste à placer une résistance électrique de forme rectangulaire sur la surface de l'échantillon. Une source stabilisée de tension (TTi Cpx200) est employée pour imposer rapidement un flux thermique constant. La température est mesurée par un thermocouple de type T à fils minces (diamètre de 0,2 mm) placés entre la résistance et l'échantillon. La Figure II-9 montre un exemple d'une courbe expérimentale (à droite). Cette méthode permet d'estimer simultanément l'effusivité et la conductivité thermique. Dans le cas d'un transfert de chaleur unidirectionnel, l'effusivité peut être estimée entre le temps t_1 et t_2 par la minimisation des erreurs quadratiques entre la courbe expérimentale et la courbe calculée à l'aide du modèle du ruban chaud.

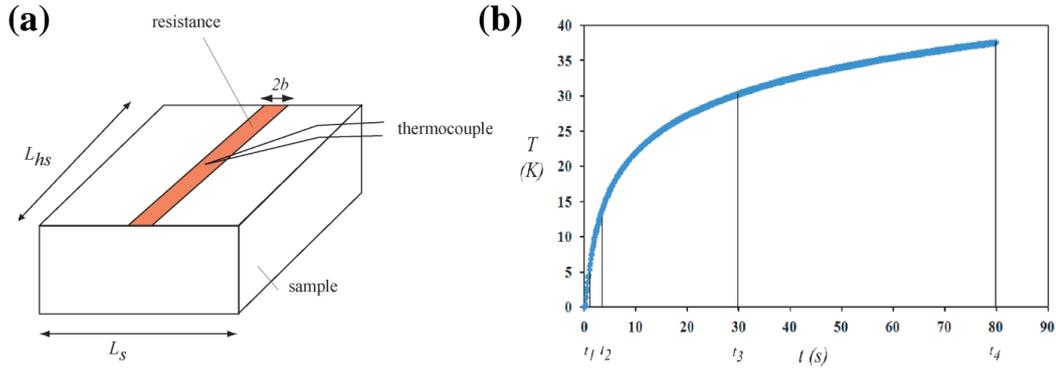


Figure II-9 : Schéma du dispositif de mesure (gauche) Courbe expérimentale (droite)

Selon Jannot et al. [212], la variation de la température en fonction du temps se décrit pour une configuration asymétrique d'après l'Equation (II-10) :

$$T(t) = \frac{4 \cdot \Phi}{E \cdot S \cdot \sqrt{\pi}} \sqrt{t} + \beta_1 \quad (\text{II-10})$$

Avec Φ le flux de chaleur, S la surface de la résistance et β_1 une constante qui dépend du flux de chaleur, de l'inertie du thermocouple et de la résistance. La pente moyenne de la courbe expérimentale $T(t) = f(\sqrt{t})$ peut être considérée comme ligne droite dans cet intervalle. L'intervalle de temps compris entre 0,6 et 3 secondes permet d'évaluer l'effusivité thermique. Après un temps d'attente suffisamment long, le ruban chaud peut être assimilé à un fil chaud. La variation de la température peut s'exprimer selon Ladevie [213] comme suit:

$$T(t) = \frac{\Phi}{2\pi \cdot \lambda \cdot L_{hs}} \ln(t) + \beta_2 \quad (\text{II-11})$$

En raison de la position du thermocouple, il n'est pas utile de tenir compte des pertes thermiques. La taille de l'échantillon permet d'assurer l'hypothèse de milieu semi-infini dans toutes les directions pendant l'expérience. À partir de cette équation, la conductivité thermique peut être estimée entre t_3 et t_4 .

La masse volumique des échantillons est mesurée à température ambiante en utilisant la méthode d'Archimède à l'aide du pycnomètre MicroMeritics AccuPyc 1330 du laboratoire PROMES. L'appareil a un niveau de précision de 0,03%. Toutes les mesures ont été répétées au moins trois fois afin de garantir la reproductibilité des résultats obtenus.

2.2.4.2. Matériel expérimental

La partie expérimentale a été effectuée en utilisant une résistance électrique Watlow avec une résistance de 40Ω , une surface de chauffage de $4 \times 1 \text{ cm}^2$ et de $0,02 \text{ cm}$ d'épaisseur. La Figure II-10 présente le dispositif expérimental (Figure II-10-a) et le bloc de latérite (Figure II-10-b) sur lequel la résistance chauffante est déposée.

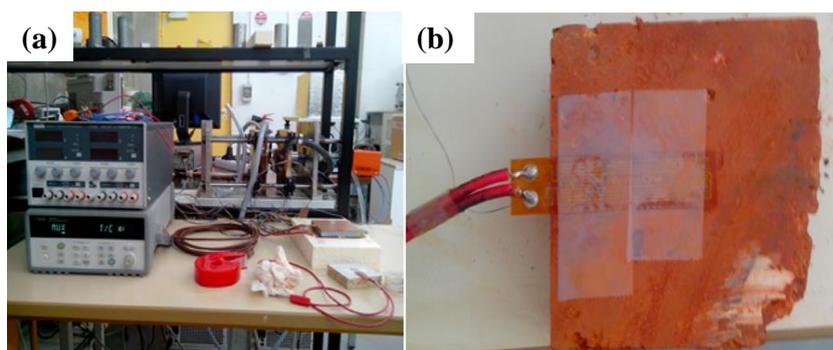


Figure II-10 : (a) Banc expérimental ; (b) Échantillon de latérite de la quatrième couche en test

La température est enregistrée pendant 80 s avec un pas de temps de 0.1 s à l'aide d'un acquiiseur de données de type Argilent.

3. Caractérisation des matériaux sélectionnés

Le développement qui suit consiste à caractériser les matériaux sélectionnés pour élaborer des TESM adaptés aux CSP en Afrique de l'Ouest. L'objectif est d'identifier les phases cristallines des différents candidats, d'étudier leurs comportements thermiques et les possibilités de traitements associés à chacun d'eux.

3.1. L'HVJC du Burkina Faso

L'HVJC fournie par la Société Belwet au Burkina Faso a été utilisée dans la présente étude. Les graines de *Jatropha curcas* recueillies sont pressées à froid et entreposées. En moyenne, de 1000 g de graines de *Jatropha curcas*, on récupère environ 278 g soit 27,8% d'huile. Les caractéristiques initiales des huiles ont été déterminées au début de notre étude et sont présentées dans la partie qui va suivre.

3.1.1. Caractéristiques physiques et chimiques de l'HVJC

Les propriétés physiques et chimiques moyennes de l'HVJC étudiées dans cette thèse sont présentées dans le tableau Tableau II-5. Ces données proviennent de la première campagne de mesures effectuée au début de cette thèse.

Tableau II-5 : Propriétés physiques et chimiques de l'HVJC

	Propriétés	Unités	Valeurs
Physiques	Densité @ 30 °C	kg·m ⁻³	905,4
	Viscosité cinématique à 40 °C	mm ² ·s ⁻¹	42,6
	Viscosité cinématique à 100 °C	mm ² ·s ⁻¹	7,8
	Point flash	°C	235
Chimiques	Acidité	mg·KOH·g ⁻¹	15
	Teneur en eau	ppm	500

Indice d'iode	g I ₂	104
Indice de peroxyde	mEq O ₂ ·kg ⁻¹	11

Les propriétés physiques et chimiques mesurées sont en concordance avec les données de la littérature discutées dans le Chapitre 2. Il convient toutefois de relever que les valeurs relativement fortes de l'indice d'acide des différentes huiles brutes peuvent être attribuées à leur longue durée de conservation ; ce qui suppose qu'il y ait pu avoir un début de dégradation lors de ce stockage. Les valeurs d'indices de peroxyde observées peuvent également être attribuées au même phénomène. Par ailleurs, il convient de signaler que l'huile n'a pas subi de purification ou de saponification. Par conséquent, la valeur élevée de son indice d'acide peut être le résultat des résidus d'extraction présents dans le milieu [158,159].

3.1.2. *Composition chimique de l'HVJC.*

La composition chimique de l'HVJC a été analysée par spectrométrie, Le Tableau II-6 présente les éléments principaux. On remarque que, mis à part le fer, les autres métaux (Ag, Al, Cr, Cu, Mo, Ni, Ti, Pb, Zn) ne sont pas présents dans la composition de l'huile brute. Aucun composé dangereux n'a été détecté dans l'huile, laissant présager une utilisation sans danger particulier. Toutefois, l'une des principales limites des huiles utilisées comme HTF ou TESM est la difficulté de prédire sa durabilité.

Tableau II-6 : Composition chimique de l'HVJC.

Éléments	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Na	P	Sn
	14,68	0,42	0,05	3,07	22,03	16,07	2,76	86,36	3,51

Cette durabilité est généralement liée à la stabilité thermique de l'huile qui est elle-même liée à la température maximale à laquelle aucune dégradation significative des propriétés de l'huile n'est observée. À ce jour, aucune étude spécifique sur la stabilité de l'HVJC pour l'application de la CSP n'a été rapportée. Ainsi, il apparaît nécessaire d'identifier et de définir les principaux paramètres à suivre dans le but d'évaluer la capacité de l'HVJC à être utilisée dans les procédés thermiques à haute température. Cette étude fera l'objet du Chapitre 3.

3.2. *Les roches et matériaux recyclés*

3.2.1. *La latérite du Burkina Faso*

Le profil latéritique de Dano repose sur un sous-sol de composé de roches granitique. Le profil se décompose en quatre horizons de bas en haut : la couche principalement composée de kaolinite, la couche riche en argile et en quartz, la couche de latérite chinée très poreuse et la couche composée de cuirasses très riches en fer [175]. La Figure II-11 présente les blocs de latérites taillés des différentes strates provenant de la carrière de Dano qui ont été utilisées dans cette étude. Les échantillons prélevés dans les carrières ont été taillés afin d'obtenir des formes et dimensions bonnes pour les analyses.



Figure II-11 : Échantillons bruts des différentes strates de latérite de la carrière de Dano

Comme on peut le voir sur la Figure II-11, les latérites LADA1 et LADA2 sont rouge foncé. Cette couleur est due à la forte teneur en oxyde de fer. Nous avons remarqué que malgré leurs porosités respectives (15% en moyenne) ces blocs sont très solides. Les latérites des deux dernières couches (LADA3 et LADA4) ont une couleur rouge clair, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'elles sont majoritairement constituées d'argiles. Elles sont plus denses et moins solides et moins poreuses que les échantillons LADA1 et LADA2.

3.2.1.1. Analyse morphologique et semi-quantitative

La Figure II-12 montre les micrographies MEB de nos échantillons de latérite observés à 40 μm . Les images au contraste chimique (BSE) mettent en évidence une distribution aléatoire des éléments dans tous les échantillons. Les particules en blanc représentent le fer et celles en gris sont majoritairement constituées d'aluminium et de silice.

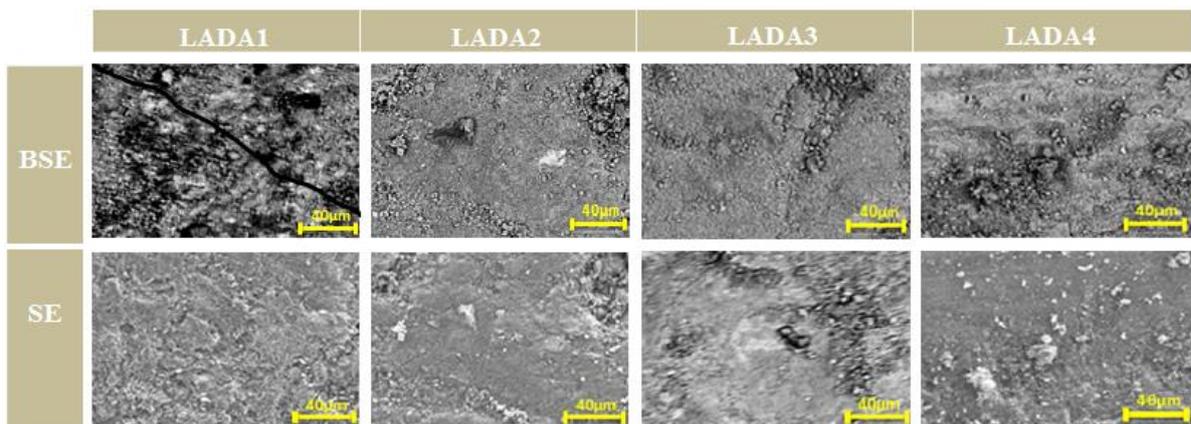


Figure II-12 : Images MEB des échantillons bruts de latérite de Dano

Du point de vue morphologique, aucune forme particulière n'est identifiée sur les différents échantillons. Le Tableau II-7 présente la composition chimique des échantillons en pourcentages massiques.

Tableau II-7 : Analyse chimique (EDS) des échantillons bruts de latérite des différentes couches

Composants (% poids)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	K ₂ O
LADA1	22,53	52,17	22,44	1,72	1,13	-	-
LADA3	30,34	41,54	25,54	1,31	1,22	-	-
LADA2	32,16	34,44	29,04	2,43	1,94	-	-
LADA4	36,06	35,41	25,46	1,57	1,5	-	-

Les échantillons sont majoritairement composés de fer, de silice et d'aluminium avec des traces de magnésium et de titane. Le fer représente près de 50% de la masse des échantillons et est présent en plus grande quantité sur la couche superficielle (LADA1). La forte teneur en fer confirme la couleur rouge clair des échantillons des dernières couches (LADA1 et LADA2). La quantité de silice et d'aluminium augmentent avec la profondeur. Le titane et le magnésium sont également présents en faibles quantités. La Spinelle est une phase du système alumine-zircone-silice (AZS).

Ainsi, alumine, silice et oxydes de fer représentent en général plus de 80 % de la composition des latérites. Pouvant augmenter la masse volumique et la conductivité thermique, la présence de fer au sein de la latérite semble à première vue intéressante pour le stockage thermique.

3.2.1.2. Analyse structurale

L'analyse du diffractogramme permet d'identifier les phases cristallines détectées au cours de l'analyse des échantillons. Les diffractogrammes des échantillons de latérites sont donnés sur le schéma de la Figure II-13.

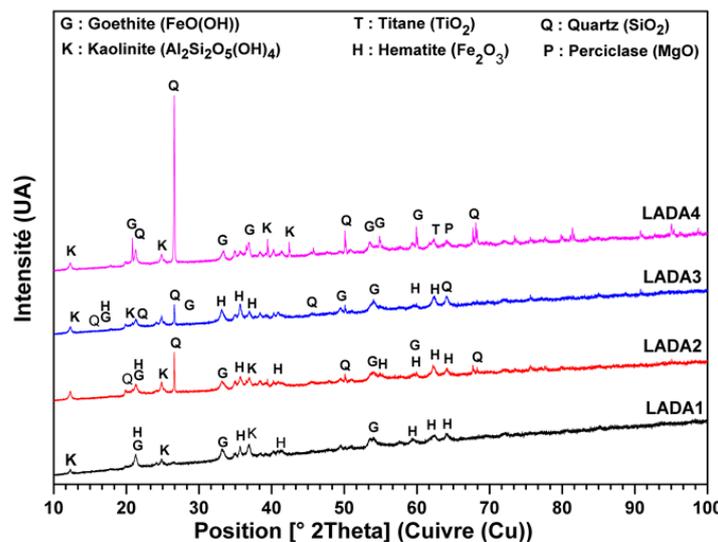


Figure II-13 : DRX des échantillons bruts de latérite de Dano

Les cristaux de quartz (SiO_2), de kaolinite ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$), goethite (FeOOH) et d'hématite (Fe_2O_3) sont les principales phases identifiées ($\geq 10\%$). Le titane (TiO_2) et la magnésie (MgO) sont présents dans l'échantillon de la quatrième couche en faible proportion ($\leq 5\%$). Les analyses effectuées sont en conformité avec les phases couramment observées dans la littérature [181–184]. Les différentes transformations de phases identifiées précédemment sur les latérites peuvent être envisagées. Cependant, une étude plus approfondie est nécessaire pour identifier les différentes températures des transformations que peuvent subir les phases présentes dans l'échantillon.

3.2.1.3. Comportement thermique

Le comportement thermique des latérites a été étudié en combinant la DSC et la TG. Les analyses ont été réalisées avec des rampes de chauffe et de refroidissement de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $1500\text{ }^\circ\text{C}$. L'air a été utilisé comme gaz afin de rester autant que possible proche des conditions du four de traitement thermique des matériaux. Sur la Figure II-14, les courbes TG des différentes couches sont présentées.

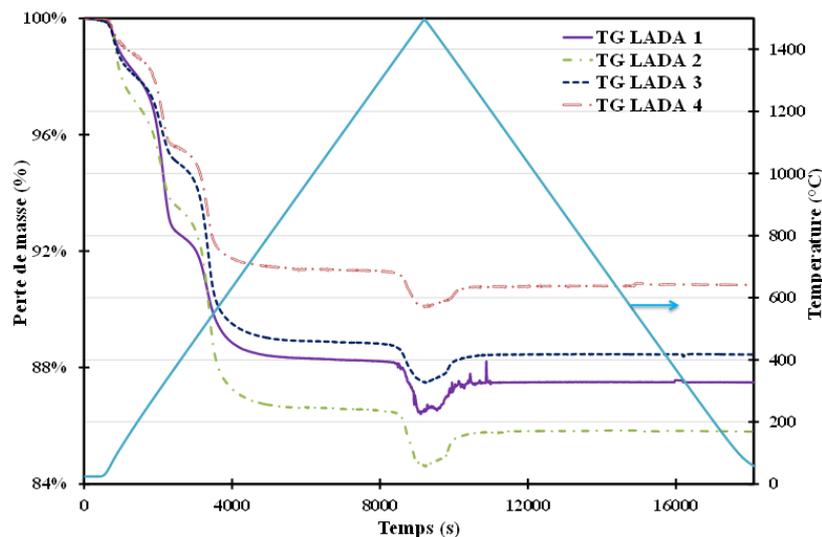


Figure II-14 : Analyse thermogravimétrique des échantillons bruts de latérites de Dano

Pendant la phase de chauffage, on observe une perte de masse moyenne de 9% sur les courbes TG. Les latérites LADA2 et LADA1 présentent les taux de perte les plus élevés soit 15%. De façon générale, les pertes de masse les plus importantes (70% des pertes) sont observées entre 500 et 600 °C. Par contre, lors du refroidissement, aucune perte de masse n'est observée. Ces observations laissent présager une éventuelle stabilité après la fusion des échantillons.

Les courbes des analyses DSC sont présentées dans la Figure II-15. Couplées aux analyses TG, elles permettent d'identifier les différentes transformations de phase et les réactions associées.

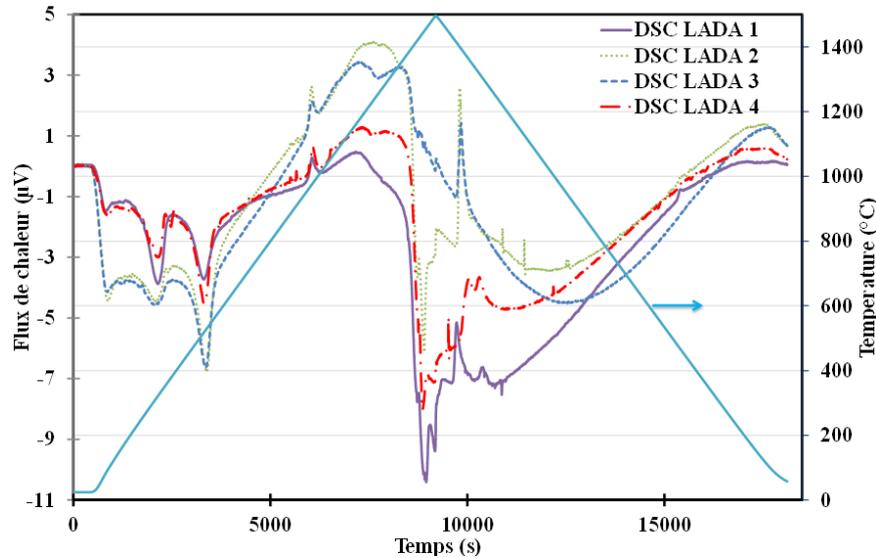


Figure II-15 : Analyse différentielle calorimétrique des échantillons bruts de latérites de Dano

Comme illustré sur la Figure II-15, on observe une crête endothermique vers 100 °C. Cette réaction correspond au départ de l'eau interstitielle (déshydratation) et ne modifie pas la structure cristalline de la kaolinite $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$. Cette réaction est associée à une perte de masse de 2,5% (Figure II-14) ; le même comportement a été observé par Yan et al. [183]. Entre 300 °C et 320 °C on observe une crête endothermique correspondant à la transformation de la goethite pour former l'hématite selon l'équation [182]. Les crêtes endothermiques de grandes amplitudes (les plus significatives) sont observées entre 500 et 550 °C et sont attribuées à la perte de l'eau cristalline par des réactions de déhydroxylation. Pendant cette réaction, les hydroxyles structuraux (OH) de la kaolinite sont éliminés pour former la métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) [182,183,188]. Cette réaction conduit à une perte de masse d'environ 6,3% (Figure II-14). Autour de 1200 °C, on observe une réaction exothermique pour les échantillons (LADA1 et LADA2). Cette réaction est probablement due à la transformation directe de la métakaolinite en mullite sous l'influence d'une teneur conséquente en quartz. Cependant, pour les échantillons (LADA3 et LADA4) deux pics successifs sont observés. Un premier pic vers 1150 °C et un pic second vers 1300 °C. Il est probable dans ce cas que la métakaolinite passe par la phase spinelle avant de se transformer en mullite. En effet, dans des environnements à forte teneur en quartz, ce dernier peut favoriser la formation de mullite par réaction avec le spinelle. La mullite est l'une des phases minéralogiques stables des céramiques industrielles. La fusion des différents échantillons s'observe à plus de 1400 °C. On peut donc effectuer une vitrification de nos latérites à cette température comme c'est le cas pour la cendre volante, l'amiante et les laitiers.

Dans le Tableau II-8 sont résumées les différentes températures de transformation de nos latérites.

Tableau II-8 : Réaction et températures associées aux transformations des latérites de Dano

Matériau	Perte de l'eau libre	Dehydroxylation de la goéthite en hématite	Transformation de la kaolinite en métakaolinite	Cristallisation de la métakaolinite en spinelle	Formation de la mullite	Fusion
	°C	°C	°C	°C	°C	°C
LADA1	87	318	516	-	1200	1410
LADA2	78	301	517	-	1210	1420
LADA3	83	303	522	968	1315	1411
LADA4	85	320	525	982	1320	1432

Toutes les courbes TG et DSC des différentes strates ont pratiquement le même comportement thermique. Cependant, en fonction de la composition minéralogique et des minéraux majeurs, certaines réactions sont dominantes. Ce qui explique probablement les variations de température associées à la même réaction. Les différentes transformations des phases observées (80, 300, 500, 950, 1200 et 1400 °C) devraient permettre de développer à partir des latérites des céramiques composites à structures stables. Ces transformations seront exploitées par la suite dans le Chapitre 4 pour développer des TESM.

3.2.1.4. Propriétés thermo physiques

La conductivité thermique et la capacité calorifique des blocs de latérite des différentes couches ont été mesurées par la méthode transitoire du ruban chaud. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II-9.

Tableau II-9 : Propriétés thermophysiques de la latérite de Dano

	Conductivité thermique	Masse volumique	Capacité calorifique	Densité énergétique
	$W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	$kg \cdot m^{-3}$	$J \cdot kg^{-3} \cdot ^\circ C^{-1}$	$MJ \cdot m^{-3} \cdot ^\circ C^{-1}$
LADA1	1,45	1894	803	1,52
LADA2	1,39	1806	840	1,51
LADA3	1,11	1905	821	1,56
LADA4	1,22	1906	851	1,63

Les mesures suggèrent une conductivité thermique comprise entre 0,9 et 1,44 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ et une densité énergétique comprise entre 1,9 et 2 $MJ \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$. Concernant la sélection des matériaux solides pour le stockage à chaleur sensible, les propriétés thermiques telles que la conductivité thermique et la densité énergétique ($\rho \times C_p$) devraient être respectivement d'au moins 1 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ et 1,5 $MJ \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$ [214,215]. Au regard des propriétés thermophysiques, comme celles des céramiques industrielles et du béton, la latérite pourrait également être considérée comme un bon candidat pour le stockage de la chaleur sensible.

3.2.2. Les cendres de foyer de SONICHAR au Niger

Les cendres de foyer utilisées dans cette étude ont été fournies par la société SONICHAR. Ce sous-produit a été recueilli directement dans les décharges des centrales thermiques du Niger.

Comme représenté sur la Figure II-8, le matériau se présente sous forme de poudres grises foncées.

3.2.2.1. Analyse morphologique et semi quantitative et structurale des cendres de foyer

Les cendres de foyer brutes reçues de SINICHAR ont été caractérisées chimiquement à l'aide de l'EDS. Le résidu est principalement composé des éléments suivants (en pourcentages massiques) : O (23,9%), Si (16,5%), Al (9,7%), et des traces de Fe (3,33%), K (1,39%), Ca (3,29%), Ti (1,25%), Mg (0,35%). Au regard de cette composition, le matériau peut être classé dans le type des cendres de foyer silico-alumineuses [203]. Les composés tels que le Mg et le Fe sont généralement considérés comme des agents pouvant faciliter la nucléation et la formation de phases cristallines [216].

Comme illustré sur la Figure II-16, sur laquelle est présenté le diffractogramme de l'échantillon brut de cendre de foyer, le déchet est principalement composé de mullite et de quartz.

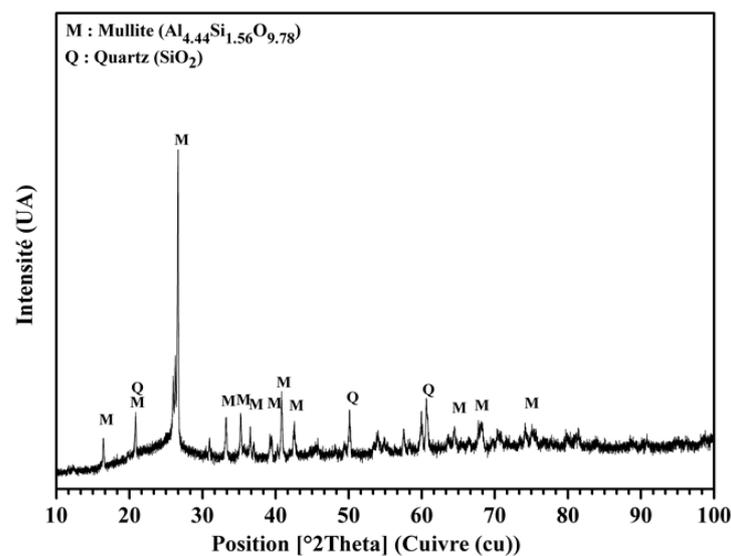


Figure II-16 : Diffractogramme des échantillons bruts de cendres de foyer de SONICHAR

On remarque cependant entre 20 et 30° une forme arrondie représentative de l'amorphe. En effet, sous forme de petites particules sphériques, elles sont connues comme étant principalement amorphes. La phase amorphe représente en général pour ce type de matériau plus de 60% de la masse.

3.2.2.2. Comportement thermique

La Figure II-17 présente les courbes TG/DSC des cendres de foyer de SONICHAR. Les cendres de foyer sont chauffées jusqu'à 1500 °C à 10 °C·min⁻¹ pour ensuite être refroidies jusqu'à la température ambiante avec la même vitesse. Le comportement des cendres est caractéristique d'un matériau en majorité vitreux.

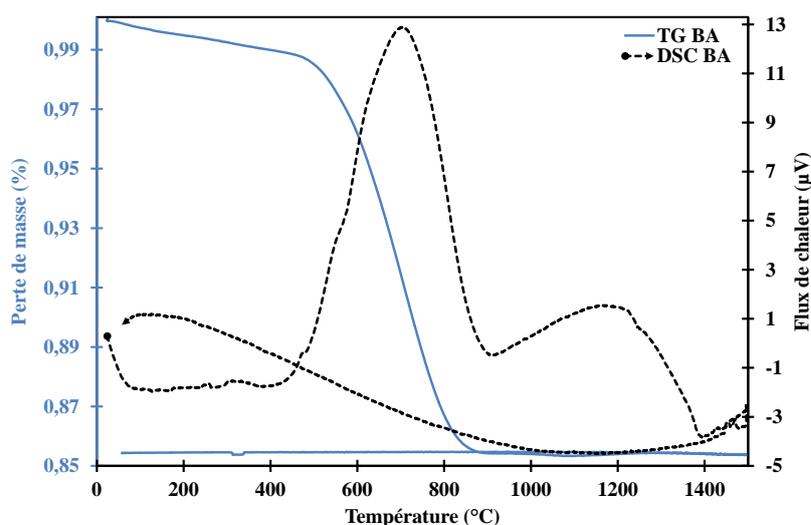


Figure II-17 : Courbes TG/DSC des cendres de foyer de SONICHAR

En effet, le pic exothermique observé vers 750 °C associé à une perte de masse importante (15%) est typique d'une transition vitreuse. Un peu avant 1200 °C, un pic exothermique sans variation de masse définit la cristallisation du matériau. En se basant sur la composition minéralogique initiale, cette réaction est certainement due à la formation de la mullite. Juste après, commence la fusion du matériau. Le refroidissement du matériau s'en suit et se caractérise par une courbe presque plate pour la perte de masse et une courbe sans pic pour le flux de chaleur. Cela indique une absence de transformation pendant le refroidissement. Par ailleurs, la perte de masse après la fusion représente plus de 13% de la masse initiale et doit être prise en compte lors de l'élaboration. Ces résultats mettent en exergue la possibilité d'élaborer de la mullite après traitement thermique à plus de 1200 °C à partir des cendres de foyer de SONICHAR.

3.2.3. La chaux de BIG au Niger

3.2.3.1. Analyse morphologique et semi quantitative et structurale

Le Tableau II-10 présente les résultats de l'analyse EDS des échantillons prélevés dans les décharges de BIG. Compte tenu du fait que l'analyse EDS ne prend pas en compte le carbone, les résultats concernant le calcium sont donnés uniquement en oxyde.

Tableau II-10 : Analyse chimique (EDS) de l'échantillon de BIG

% massique	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	K ₂ O
Déchet de BIG	11,75	-	4,22	-	-	69,9	-

L'oxyde de calcium représente plus de 70% de la masse de l'échantillon. Cependant, une quantité significative de silice et des traces d'aluminium sont observées dans l'échantillon. Cela peut s'expliquer par le fait que le minerai de carbure de calcium utilisé pour la synthèse du gaz provient généralement de roches argileuses à forte teneur en aluminosilicate.

Comme représentée sur le diffractogramme de la Figure II-18, l'échantillon provenant de BIG est composé de CaCO_3 et $\text{CaO}(\text{OH})_2$.

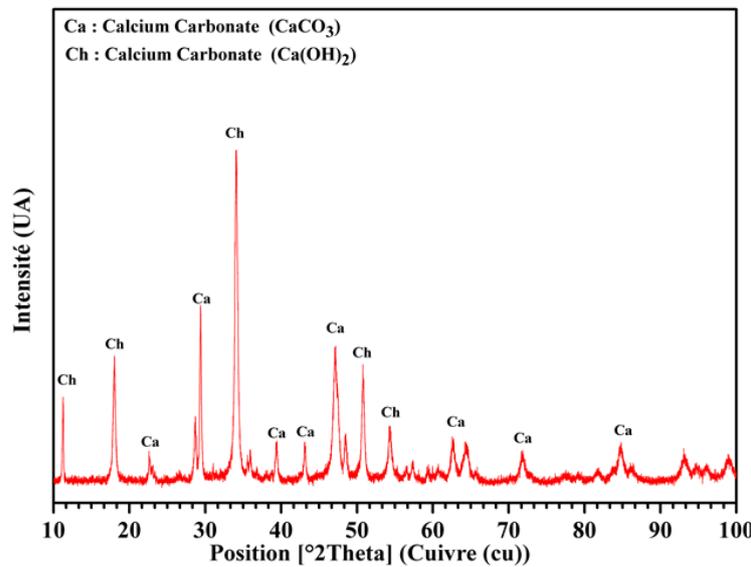


Figure II-18 : Diffractogramme des échantillons bruts de chaux de BIG

La composition minéralogique du déchet de BIG est donc d'intérêt pour une valorisation comme matières premières destinées aux applications industrielles. En effet, les températures de transformation associées aux différents composés du déchet seront d'un apport particulier pour l'identification du procédé d'élaboration approprié.

3.2.3.2. Comportement thermique

La Figure II-19 illustre le comportement thermique des poudres de BIG à travers les courbes TG/DSC. Un peu avant 200 °C on observe un faible pic endothermique. Cette réaction est certainement le résultat du départ de l'eau libre de l'échantillon. Vers 500 °C, une réaction endothermique de forte amplitude est observée. La réaction est suivie d'une perte de masse d'environ 10%. Ces informations permettent d'associer les réactions à la transformation de l'hydroxyde de calcium en oxyde de calcium. Autour de 840 °C on remarque un autre pic endothermique de moyenne amplitude avec une perte de masse de 15%. C'est le carbonate de calcium qui se transforme en oxyde de calcium. Les équations correspondantes à ces deux dernières réactions ont été présentées dans la Section 1.4.2.1 de ce chapitre. L'oxyde de calcium (CaO) produit à partir de ces réactions est un composé qui a le potentiel de réduire la température de fusion et la viscosité des mélanges de matières minérales primaires [211].

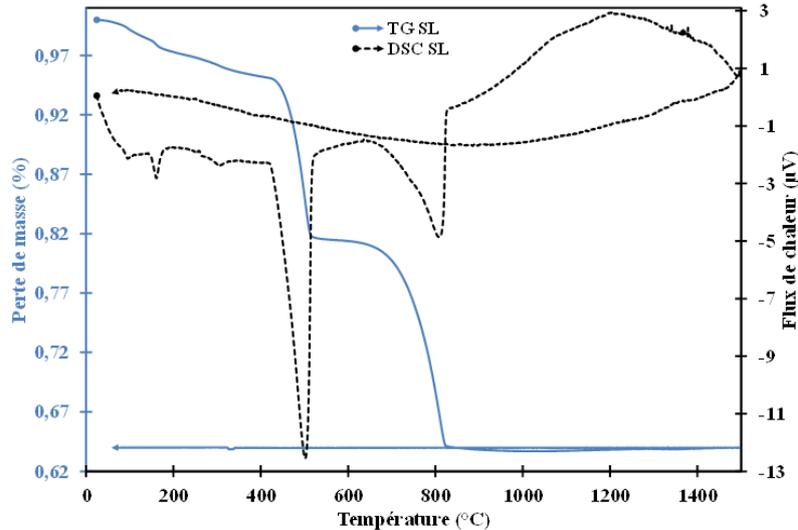


Figure II-19 : Courbes TG/DSC de la chaux de BIG.

En prenant en considération la composition chimique et minéralogique, une démarche efficace de réutilisation de ce déchet consiste à produire des céramiques réfractaires [217]. L'élaboration des céramiques par cette approche permettrait de contribuer à améliorer le procédé d'élaboration.

3.3. Potentiel des matériaux identifiés pour le stockage thermique

Les perspectives qu'offrent les matériaux comme les huiles synthétiques en matière de disponibilité, de coût et d'impact environnemental ne sont plus pérennes de nos jours. Les huiles végétales au premier rang desquels l'HBJC se présente comme une alternative locale. Cette huile végétale, non comestible est disponible en Afrique de l'Ouest, ne présente à priori pas de conflits d'usage. Son coût relativement faible comparé aux huiles synthétiques lui confère un avantage certain. Par ailleurs, sa biodégradabilité conférée par sa nature végétale vient s'ajouter aux précédents avantages. Toutefois, comme tous les matériaux, elle se dégrade avec le temps pendant son utilisation. Il est donc indispensable d'évaluer cette instabilité qui est un facteur limitant de son utilisation à long terme.

Dans le même sens, nous avons montré que les matériaux comme la latérite, les cendres de foyer et la chaux éteinte ont l'avantage de pouvoir remplacer une partie importante du fluide très souvent coûteux. Ces matériaux sont largement disponibles en Afrique de l'Ouest. Conformément à leurs teneurs en oxydes, ainsi que représentées sur la Figure II-20, les matières premières solides sélectionnées ci-dessus sont représentées sur le diagramme ternaire des céramiques (SiO_2 , Al_2O_3 , et CaO). Cela ouvre de larges perspectives de fabrication d'une grande variété de matériaux réfractaires adaptés au contexte local et appropriés aux différentes contraintes des futures technologies CSP. En fonction de la température de traitement et de la contribution respective de chaque composé, les matériaux identifiés offrent la possibilité d'élaborer des matériaux contenant de la mullite, de l'anorthite ou la wallostonite.

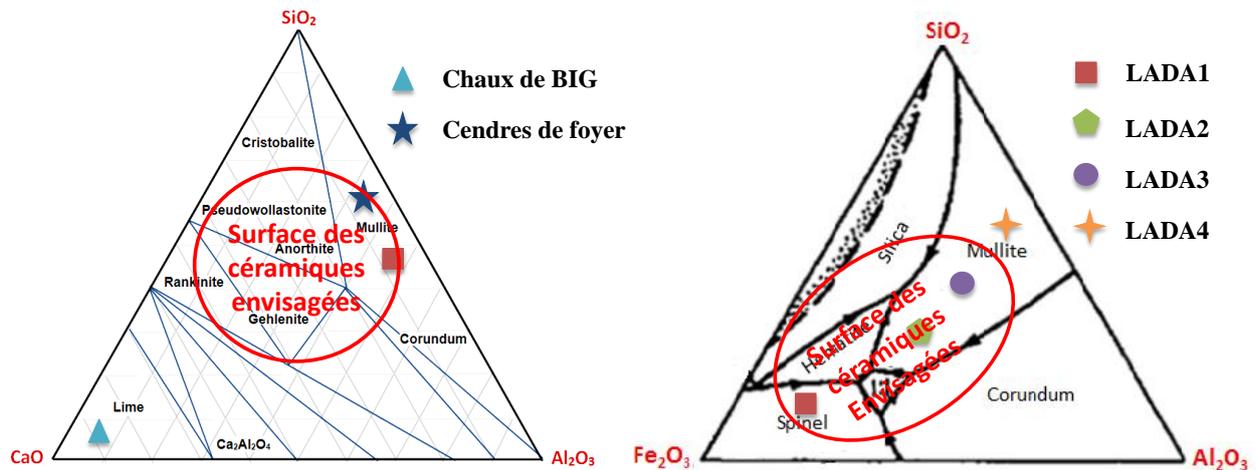


Figure II-20: Représentation des matières premières sélectionnées sur le diagramme ternaire des céramiques : a) représentation des latérites de Dano ; b) Représentation des cendres de foyer de SONICCHAR et de la chaux éteinte de BIG.

La composition chimique des cendres volantes silico-alumineuses est typique des systèmes ternaires des céramiques ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$) les plus courantes. Comme représenté sur la Figure II-20-a, les cendres de foyer placées sur le diagramme ternaire se situent alors dans la zone attribuée à la mullite; une céramique réfractaire courante. Les latérites de Dano quant à elles, placées sur un autre système ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) présentent un intérêt significatif pour l'élaboration de matériaux contenant des phases réfractaires comme le spinelle et la mullite (Figure II-20-b). Cette composition confère donc aux cendres de foyer et aux latérites les aptitudes d'une bonne matière première pour la production de verres et de céramiques. En combinant de la chaux éteinte avec de la cendre de fond ou de la latérite, il serait également possible d'élaborer des céramiques réfractaires composites. C'est le processus de vitrification-cristallisation des composants complémentaires du diagramme ternaire: SiO_2 de SONICCHAR, Al_2O_3 et Fe_2O_3 de latérite du Burkina Faso et CaO de BIG pour produire des céramiques denses [144]. En fonction de la température et de la contribution respective de chaque composé, ces matériaux peuvent permettre d'élaborer des céramiques réfractaires utilisables dans les systèmes de stockage des CSP..

Au même titre que les matériaux élaborés ces dernières années au laboratoire PROMES, il est possible de développer des céramiques à faibles coûts adaptées pour le stockage thermique, particulièrement en ce qui concerne les propriétés thermophysiques. Les céramiques industrielles sont très coûteuses (4000 € à 9000 €/tonnes) et nécessitent d'importantes quantités de matières premières qui impactent sur les ressources minérales naturelles. Les matériaux identifiés (les latérites, les cendres de foyer et la chaux) peuvent permettre de produire de nouvelles céramiques pour le stockage de la chaleur haute température et ainsi réduire les impacts économiques tout en préservant les ressources naturelles.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, il s'est agi d'identifier des ressources de matière première permettant d'envisager une utilisation dans les CSP, tout en prenant en compte la disponibilité de la ressource et ses caractéristiques intrinsèques.

Les systèmes de stockage à chaleur sensible utilisent à la fois des matériaux solides et liquides, qui sont pour la plupart des matériaux synthétiques. Les huiles végétales comme l'huile de *Jatropha Curcas* pourraient être une alternative viable. L'analyse du potentiel économique et social montre que cette huile pourrait permettre de réduire de façon significative le coût du système de stockage. Toutefois, il est primordial d'évaluer la durabilité d'une telle huile au regard de son caractère innovant. En effet, une étude de stabilité de l'huile de *Jatropha Curcas* aura pour enjeu de définir le cadre de son utilisation. Cette étude fait l'objet du chapitre 3.

Le chapitre 2 a également permis de mettre en évidence la disponibilité de la latérite, de l'argile, des cendres de foyer et de la chaux, mais également de ses propriétés, tant minéralogiques que thermiques. Les matériaux identifiés sont avantageusement distribués dans les diagrammes ternaires des céramiques. Ceci ouvre de grandes perspectives pour l'élaboration d'une large variété de matériaux réfractaires appropriés aux différentes contraintes des technologies CSP du futur. En effet, les principales transformations observées sur les latérites, les cendres de foyer et la chaux permettent d'envisager deux approches de traitement thermique. Une approche de traitement thermique direct pour améliorer la structure et ainsi augmenter la conductivité thermique. Deuxièmement, la vitrification des matériaux identifiés afin de produire des céramiques composites réfractaires. Par ailleurs, les matériaux étudiés ont montré la présence d'oxydes métalliques, qui, après traitement thermique, conduiraient à une bonne conductivité. Ces transformations peuvent être exploitées pour formuler et élaborer des matériaux adaptés aux températures de fonctionnement (250 °C, 400 °C, 800 °C, 1000 °C) des différents CSP développés de nos jours. Par conséquent, les différents TESM susceptibles de se former aux températures caractéristiques ont été identifiés et leur potentiel pour les différents CSP sera discuté dans le chapitre 4.

**Chapitre III : Huile de *Jatropha curcas*
comme fluide de transfert et de stockage de
chaleur dans les CSP : étude expérimentale
de la stabilité thermique de l'huile**

Introduction

Afin d'être plus compétitif avec d'autres énergies renouvelables, le coût de production de l'électricité des CSP devrait diminuer. La substitution partielle ou totale des matériaux de stockage actuellement utilisés dans les systèmes de stockage permettrait de réduire le coût du système de stockage et par conséquent le coût de l'électricité produite. Que se soit dans le système à thermocline ou celui à deux cuves, le fluide occupe une place primordiale, il peut jouer le rôle de matériaux de transfert de chaleur ou de matériaux de stockage.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la stabilité thermique de l'huile végétale de *jatropha curcas* (HVJC) dans différentes conditions de fonctionnement d'intérêt pour les applications dans les CSP. En fait, l'une des principales limites des huiles utilisées comme HTF ou TESM est la difficulté de prédire sa durabilité dans une installation solaire. Cette durabilité est généralement liée à la stabilité thermique de l'huile. A cette stabilité, on associe une température maximale à laquelle aucune dégradation significative des propriétés de l'huile n'est observée afin de définir les limites de son utilisation. Ainsi, il apparaît nécessaire d'identifier et de définir les principaux paramètres à vérifier dans le but d'évaluer la capacité de l'HVJC à être utilisée dans les procédés thermiques à haute température. L'huile brute a été vieillie par cyclage en utilisant des réacteurs en acier galvanisé et en acier inoxydable 316L. Les tests ont été menés dans des conditions statiques et dynamiques à 210 °C. L'évolution des paramètres physico-chimiques de l'HVJC tels que la viscosité, la densité, le point éclair, l'acidité, l'indice d'iode, l'indice de peroxyde et de la composition chimique ont été examinés après les différents traitements thermiques.

La température de 210 °C a été choisie pour les raisons suivantes :

- 210 °C est la température de fonctionnement maximale fixée pour la centrale CSP4Africa, un pilote CSP de 100 kW_{th} en construction sur le campus de 2iE [33], qui est le point de départ de cette étude. À première vue, la température de 210 °C peut paraître relativement faible. Cependant, selon une étude documentaire menée en 2015 sur des centrales dont la puissance électrique est inférieure à 500 kW [33], sur les 12 centrales CSP identifiées, seulement 2 d'entre elles fonctionnaient avec une température supérieure à 250 °C [5]. En effet, la plupart d'entre elles fonctionnent avec un ORC, qui nécessite un niveau de température d'entrée de chaleur relativement faible. Ces machines sont conçues pour des températures moyennes (150-250 °C), il n'est donc pas nécessaire d'avoir des températures plus élevées.
- L'utilisation de l'huile n'est pas exclusivement dédiée à des applications CSP, mais pour tout procédé industriel nécessitant l'utilisation d'un fluide caloporteur à moyenne température. Cette étude doit être comprise d'un point de vue plus large, non pas axée uniquement sur le CSP, bien qu'elle ait été le point de départ. Par exemple, l'HVJC peut être utilisé pour le séchage ou le préchauffage dans des procédés industriels. Elle peut également être utilisée dans les procédés de réfrigération par sorption où les niveaux de température sont compris entre 100 et 200 °C.

1. Méthode et approche expérimentale d'étude de la stabilité thermique de l'huile de *Jatropha curcas*

Dans cette étude, nous avons utilisé de l'huile HVJC fournie par la Société Belwet au Burkina Faso. Les caractéristiques initiales de l'huile ont été mesurées au début de chaque essai, car les propriétés physiques et chimiques de l'huile sont affectées par la qualité de la matière première, le procédé de production et les conditions de stockage. La Figure III-1 présente les différentes méthodes utilisées.

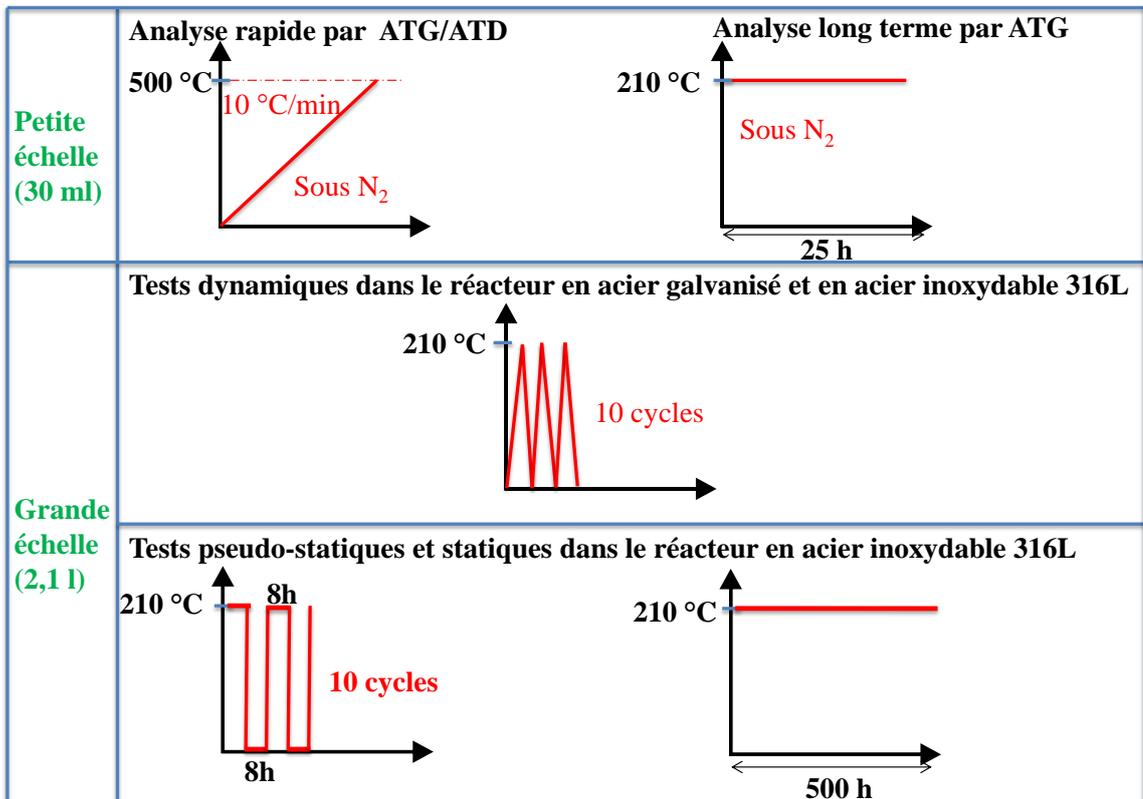


Figure III-1 : Différentes des méthodes de test utilisées et les conditions associées.

Il s'est agi dans un premier temps d'évaluer le comportement thermique de l'HVJC sur une petite quantité d'échantillons. Dans une seconde approche, nous avons réalisé des tests de stabilité sur des quantités plus importantes afin de pouvoir mesurer les différentes propriétés d'intérêt pour la compréhension du comportement de l'huile. Ces méthodes et approches seront explicitées en détail dans les parties qui suivent.

1.1. Analyse thermogravimétrique (TG) et différentielle thermique (DTA)

Concernant l'approche à petite échelle, l'analyse thermogravimétrique a été utilisée comme on peut l'observer sur La Figure III-1. Elle permet d'avoir une première approximation de la dégradation de l'huile en fonction de la température. Nous avons d'abord effectué un balayage rapide jusqu'à 500 °C à l'aide de l'analyse thermogravimétrique afin de déterminer la

plage de température de dégradation (T_d) de l'huile. Par la suite, en fonction de la littérature et des connaissances sur l'utilisation des huiles comme TESM ou HTF, nous avons sélectionné des paramètres clés afin d'étudier le comportement thermique de l'HVJC pendant des durées plus longues.

La stabilité thermique des composés chimiques et des matériaux est le plus souvent caractérisée par la température de décomposition (T_d) déterminée à partir de l'analyse thermogravimétrique. La T_d est communément définie comme la valeur correspondante au point d'intersection entre le segment horizontal correspondant à une perte de masse de 1% et la tangente à la partie descendante, correspondant à la perte importante de masse du thermogramme [68,104]. Cette température est fonction de la nature chimique de la substance, du poids de l'échantillon et des conditions expérimentales. Plus la vitesse de chauffage de l'échantillon est élevée, plus vite apparaît la décomposition. Par conséquent, pour comparer les stabilités thermiques de différents composés, il est nécessaire de prêter une attention particulière aux conditions expérimentales appliquées.

La dégradation d'une huile dépend principalement de deux paramètres : le temps de fonctionnement et la température de travail. Toutefois, comme il a été mentionné précédemment, lors de l'utilisation du fluide, il est en contact avec différents matériaux environnants et se trouve dans une atmosphère singulière (avec ou sans oxygène) qui peuvent engendrer ou accélérer sa dégradation. Afin de sélectionner les conditions d'exploitation les plus appropriées pour évaluer la dégradation de l'HVJC dans la centrale, une procédure basée sur la technique TG a été utilisée. Tout d'abord, une analyse TG est utilisée pour identifier les pertes de masse de l'huile en fonction du niveau de température et identifier la plage de température dans laquelle une dégradation importante de l'huile commence. Ensuite, des tests de stabilité à long terme ont été réalisés à 210 °C, qui est la température maximale d'utilisation de l'huile de *Jatropha* dans l'application envisagée, afin de s'assurer que l'huile reste stable à ce niveau de température. Des tests de stabilité sur des durées plus importantes sont ensuite réalisés.

Le calorimètre Setsys2000 de SETERAM a été utilisé pour l'ATG. Environ 30 mg d'huile ont été introduits dans un creuset de platine. Pour les tests de balayage rapide, l'échantillon a été chauffé de la température ambiante à 500 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °Cmin⁻¹, sous atmosphère d'azote. Pour les essais à long balayage, l'échantillon est chauffé à la température d'utilisation envisagée et maintenue à cette température pendant 25 h sous atmosphère inerte.

1.2. Procédure de chauffage pour les tests de stabilité

Dans le but de rester, autant que possible, proches des conditions de fonctionnement d'une centrale solaire à concentration d'énergie, des tests à grande échelle ont été effectués sur des échantillons de 2,1 l d'huile dans un réacteur représentant le système de stockage. Ainsi, comme l'illustre la Figure III-1, trois types de tests ont été effectués. Il s'agit des tests en régime statique, pseudo-statique et dynamique. Par la suite, en fonction de la littérature et des connaissances sur l'utilisation des huiles comme TESM ou HTF, nous avons sélectionné des paramètres clés afin d'étudier le comportement thermique de l'HVJC pendant des durées plus longues que celles utilisées pour l'approche à petite échelle. Avec la méthode à grande échelle, les propriétés physiques (viscosité, densité et point éclair), les propriétés chimiques (indice d'acidité, indice d'iode, indice de peroxyde et teneur en eau) et la teneur en métaux (fer, zinc et

plomb) de l’HVJC ont été analysées avant et après les tests. L’évolution de ces propriétés devrait nous permettre d’appréhender le comportement de l’HVJC dans les conditions d’utilisations.

1.2.1. Tests de stabilité thermique

La compatibilité entre l’HVJC et l'enveloppe du réacteur a été étudiée. Les matériaux couramment utilisés pour les réservoirs dans le système à haute température, comme l'acier inoxydable de type 316L et les matériaux disponibles localement comme l'acier galvanisé ont été sélectionnés pour la présente étude. Les aciers inoxydables ont la capacité de générer naturellement, en surface, un film protecteur. Cette couche passive (riche en oxyde de chrome) est stable, chimiquement inerte et résistante à la corrosion. L’intérêt de l’utilisation de l’acier galvanisé se justifie par le fait qu’il est important de savoir si les matériaux habituellement utilisés, comme l'acier galvanisé, moins coûteux et localement disponible, peuvent être une alternative pertinente à l’acier inoxydable.

1.2.1.1. Procédure des tests dynamiques

Le dispositif expérimental est illustré schématiquement sur la Figure III-2 a. Le réacteur est composé d'un contenant de 14 cm de diamètre, 15 cm de hauteur couverts par un couvercle carré de 24 cm de côté (Figure III-2 b). Une image du dispositif expérimental utilisé est présentée en Annexe I. Les essais dynamiques ont été effectués en utilisant une charge d'environ 2,1 l d'HVJC dans le réacteur. Ensuite, le réacteur a été fermé avec un couvercle et l'HVJC a été chauffé par l'intermédiaire d'un bain thermostaté jusqu'à 210 °C, qui représente la température maximale de fonctionnement prévue pour l'application cible [33].

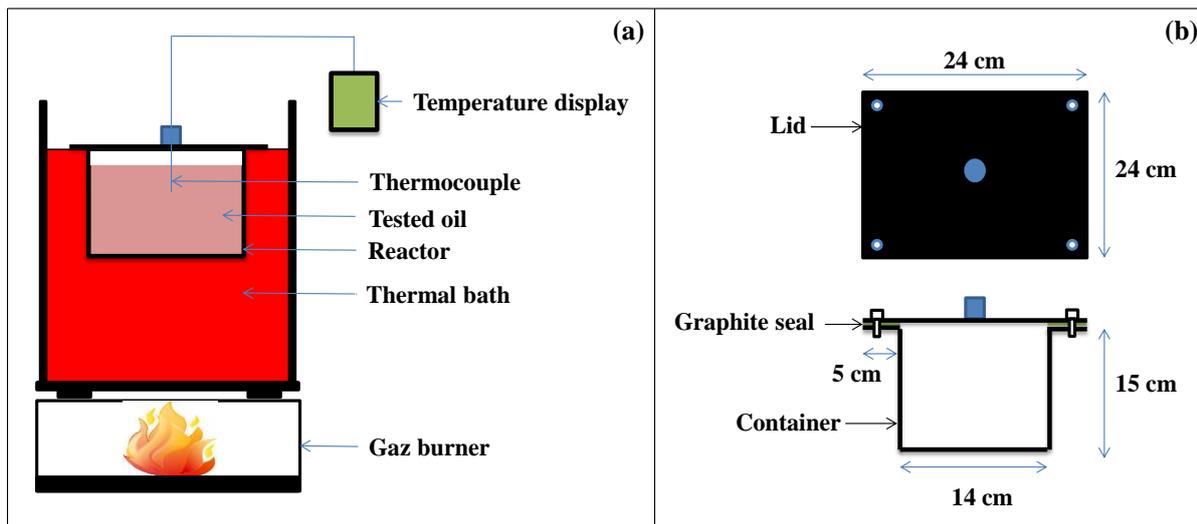


Figure III-2: (a) Représentation schématique du dispositif expérimental pour les essais dynamiques et pseudo-statique; (b) Réacteur de test.

Une fois la température finale atteinte, le réacteur est refroidi jusqu’à la température ambiante par convection naturelle. Le couvercle est ensuite retiré et un échantillon de 150 ml est prélevé pour subir les différentes analyses précédemment indiquées. Un joint en graphite entre le

couvercle et le contenant permet de maintenir l'étanchéité. L'huile restant dans le réacteur est à nouveau soumise à la même procédure. Le même test est ainsi répété dix fois successivement. L'évolution de la température au cours des tests dynamiques est présentée dans la Figure III-3.

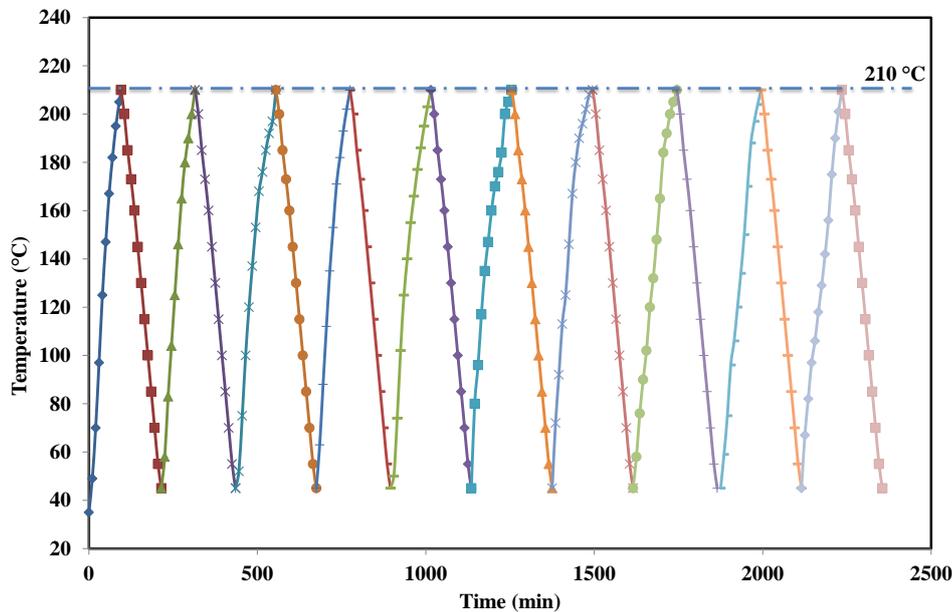


Figure III-3: Évolution de la température de l'huile pendant les tests en régimes dynamiques.

Par conséquent, il y a plus d'air disponible dans le réacteur d'un cycle à l'autre, au cours des essais dynamiques. Une procédure plus rigoureuse de l'effet du cycle nécessiterait un nouveau lot de 2,1 l d'huile pour chaque nombre de cycles. Ainsi, les tests dynamiques, pseudo-statiques et statiques ne doivent pas être comparés directement entre eux ; chaque test doit être considéré séparément et fournit des informations utiles pour la compréhension de la dégradation du fluide dans ses conditions propres.

1.2.1.2. Procédure des tests pseudo-statiques

Dans le cas des tests pseudo-statiques, une étape statique a été introduite aux opérations précédentes : le réacteur a été maintenu durant 8 h à 210 °C ; à la fin de chaque étape de chauffage pendant les dix cycles successifs. La Figure III-4 montre l'évolution de la température dans des tests pseudo-statiques.

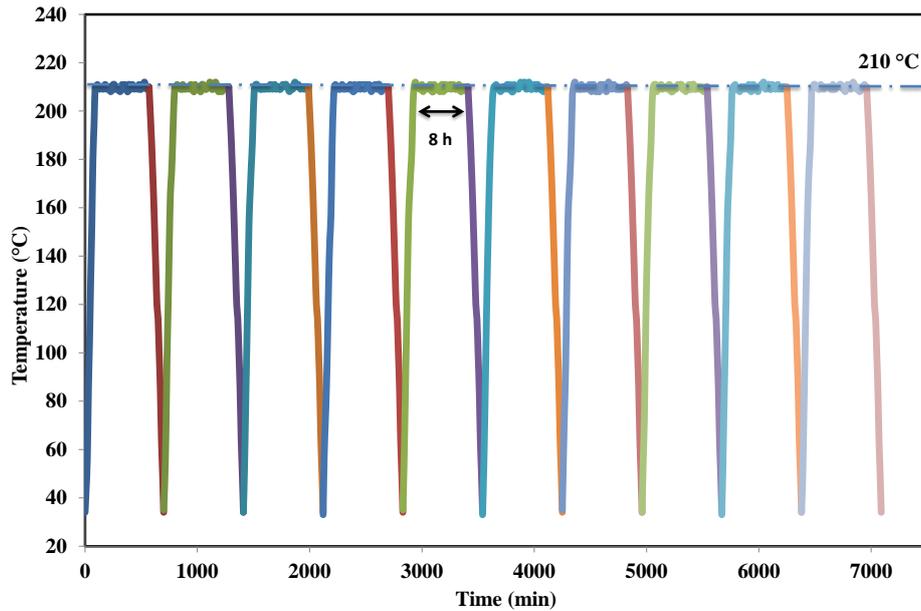


Figure III-4: Évolution de la température de l'huile pendant les tests en régimes pseudo-statiques

La température au centre du réacteur (représentée sur la Figure III-2 a) et à la paroi interne du réacteur a été mesurée. La différence de température mesurée entre la paroi interne et le centre de l'huile était inférieure à 1,5 °C lorsque la température de 210 °C était atteinte au centre du réacteur. On peut donc supposer que la température dans le réacteur est pratiquement uniforme et que les mesures représentent raisonnablement le comportement de l'huile à environ 210 °C.

1.2.1.3. Procédure des tests statiques

Concernant les tests statiques, un premier test à vide a été effectué afin de s'assurer que la température de l'huile dans le four correspond à la consigne de chauffage de 210 °C. Ainsi, le réacteur fermé contenant de l'huile est introduit dans le four. Aucune extraction de l'air restant dans le réacteur n'a été réalisée. Un thermocouple introduit dans l'orifice (Figure III-2 b) permet de mesurer la température de l'huile et de déterminer la variation à appliquer lors du test réel. Une fois effectuée, la même quantité d'huile a été initialement introduite dans le réacteur. Après avoir fermé le couvercle, le réacteur a été placé dans la chambre d'un four électrique à 210 °C dans des conditions atmosphériques pendant 500 h. Ce temps est la durée d'essai recommandée par la norme américaine D6743-01 "Méthode d'essai standard pour la stabilité thermique des fluides organiques de transfert de chaleur "[218]. Cette durée tend à être la norme adoptée par divers auteurs qui ont étudié la stabilité thermique des fluides caloporteurs utilisés dans le CSP, par exemple dans les références [69,219]. Dans ce cas de figure, seul le réacteur en acier inoxydable a été utilisé comme contenant. Le test a été répété trois fois de façon à garantir une reproductibilité des mesures avec une erreur standard inférieure à 5%. La température de l'huile a été surveillée en utilisant un thermocouple d'une incertitude de ± 1 °C. Nous avons également mesuré la température sur la paroi interne du réacteur pendant l'essai. La différence de température observée est de 0,4 °C. Puisque la température dans le four est maintenue à $210,4 \pm 1$ °C, on peut raisonnablement supposer que la température dans le réacteur est la même

que celle du four après un certain temps (négligeable par rapport à la durée de l'essai : 500 h) et est homogène, d'autant plus que le réacteur est composé d'acier inoxydable d'une épaisseur de 2 mm. Par ailleurs, cette variation se situe dans la plage de précision des capteurs de température utilisés. Ainsi, la température de l'huile est considérée pratiquement à température uniforme pendant les tests.

1.2.2. Choix des propriétés physiques et chimiques permettant d'évaluer la dégradation thermique d'une huile végétale

Au regard de la nature de l'huile végétale et de la littérature sur les huiles en général, nous avons choisi une série de méthodes et de paramètres applicables à la caractérisation de l'HVJC avant et après les tests. Les propriétés physiques (viscosité et point éclair), les propriétés chimiques (nombre d'acidité, la valeur de l'iode, la valeur de peroxyde et d'eau) et la composition chimique de l'HVJC ont ainsi été analysées avant et après les essais susmentionnés. Ces différents paramètres sont présentés et discutés dans cette partie.

1.2.2.1. Viscosité

Le dimensionnement et le choix des pompes et tuyaux pour le transport de l'huile chaude exigent que la viscosité de l'huile soit connue. La viscosité de l'huile végétale est d'un intérêt particulier sur les coûts de pompage, d'exploitation et d'entretien [98]. De façon générale, la viscosité des huiles végétales augmente avec la longueur de la chaîne (nombre d'atomes de carbone), et diminue avec l'indice de saturation (d'iode) [220,221]. L'oxygène peut favoriser la formation des liens d'hydrogène qui augmentent les forces intermoléculaires, provoquant un regroupement des molécules (polymérisation) et par la suite une augmentation de la viscosité. En plus de la polymérisation des molécules contenues dans l'huile, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée mène à l'augmentation de la viscosité [222,223]. D'autre part, une forte concentration en acides gras saturés induit généralement une viscosité élevée [222]. Toutefois, les acides gras saturés seuls ne gouvernent pas le comportement de la viscosité. En règle générale, la viscosité est très sensible à la température. Les huiles végétales sont très visqueuses à température ambiante. Par contre, aux hautes températures, les viscosités décroissent très rapidement à cause de la diminution des forces intermoléculaires [98]. Concernant les acides gras insaturés, elles ne se comportent pas de la même manière avec l'évolution de la température. La viscosité des huiles végétales composées en majorité d'acides gras insaturés ayant deux doubles liaisons, comme c'est le cas pour l'huile de jatropha curcas, change rapidement avec la température. L'acide oléique que l'on retrouve en grande quantité dans l'HVJC provoquerait une augmentation de la viscosité avec la température alors que l'acide linoléique qui est, lui aussi, présent dans l'HVJC induirait une baisse significative avec l'élévation de la température [100,223]. Ainsi, les huiles qui possèdent plusieurs doubles liaisons ont une viscosité plus faible à cause de leur structure librement remplie [100,223]. Par ailleurs, les processus d'oxydation conduisent à la formation de produits qui peuvent augmenter la viscosité avec l'augmentation de l'oxydation et vice versa.

1.2.2.2. Point éclair

Dans certaines applications comme les CSP où les risques d'incendie sont considérés comme inacceptables, il est indispensable d'avoir des huiles pour lesquelles ce risque est réduit.

Le point éclair est un paramètre lié à la pression de vapeur d'un liquide inflammable et est défini comme étant la température minimale à laquelle il peut former un mélange combustible avec de l'air. Lorsque le point éclair (ou point « flash ») est atteint, une simple source d'amorçage est capable de provoquer la combustion de l'huile. Selon Carareto et al. [48], qui ont mesuré les points éclair de divers esters éthyliques d'acides gras, les points éclair peuvent être exprimés en fonction du nombre d'atomes de carbone et des doubles liaisons dans l'acide gras et le résidu. De plus, une étude du point éclair des huiles végétales révèle que celui-ci diminuerait avec une augmentation de la teneur en acide gras libre [224]. On considère que le risque d'inflammation est négligeable lorsque la température de fonctionnement reste inférieure de 20 à 30 °C au point éclair [225].

Il est généralement rapporté que le point éclair des fluides caloporteurs diminue en cas d'exposition thermique prolongée [226,227]. L'Institut britannique de l'énergie (The UK-based Energy Institute) a observé des réductions significatives du point éclair des huiles synthétiques après leur utilisation [228]. Il ont par exemple observé que, le point éclair de Dowtherm A avait considérablement baissé, passant de 118 °C à 39 °C après trois ans de fonctionnement [228]. Grirate et al. [219] ont également indiqué que le point éclair de Therminol 66 diminue de 178 °C à 78 °C après 500 h de vieillissement à 350 °C. Ainsi, le point éclair des huiles commerciales diminue continuellement avec le temps.

1.2.2.3. La masse volumique

La masse volumique est un paramètre de l'huile qui est très souvent influencé par l'oxydation. En effet, les composés de poids moléculaire élevé sont généralement le produit de la réaction de polymérisation se produisant à des températures élevées et représentant l'étape finale du processus d'oxydation [229]. La formation de sédiments insolubles ou de molécules plus lourdes par polymérisation favorise l'augmentant de la masse volumique de l'huile. La masse volumique est donc un indicateur facilement mesurable d'une éventuelle dégradation. Il est également important de noter que la masse volumique est un paramètre nécessaire pour le calcul de la capacité de stockage de la chaleur sensible. Plus la densité est élevée, plus la capacité de stockage du composé est élevée. Par ailleurs, la masse volumique diminue avec l'augmentation de la température. Les acides gras insaturés ont une influence marquée sur le coefficient de dilatation qui diminue avec la présence d'acide gras mono-insaturé et polyinsaturé [230]. Pour une valorisation comme TESH ou HTF, les huiles végétales dont les compositions en acides gras sont principalement insaturées, sont préférables, car leurs diminutions de la masse volumique en fonction de la température sont plus faibles. Cependant, comme nous l'avons dit précédemment, les huiles végétales ayant de fortes teneurs en acides gras insaturés (palme) ont une viscosité très élevée.

1.2.2.4. L'indice d'acidité

L'acidité est définie comme étant la quantité d'hydroxyde de potassium en mg nécessaire pour neutraliser les acides gras libres dans un échantillon d'huile d'un gramme. Les acides gras libres ont des masses moléculaires plus petites que les triglycérides dont ils sont dérivés, ce qui rend les acides plus facilement inflammables. De plus, les acides gras libres peuvent provoquer la corrosion et des dépôts dans le circuit de tuyauterie des installations. Les acides gras libres sont des marqueurs de la qualité de l'huile végétale, puisqu'elles sont en partie générées lors du

processus de production ainsi qu'au cours du vieillissement. La formation de peroxyde lors de l'oxydation de l'huile peut conduire à une augmentation de l'indice d'acidité [231]. Par ailleurs, les acides gras libres réduisent le temps d'induction du processus d'oxydation des huiles végétales. Ce qui a pour effet d'accélérer l'oxydation [100,232]. La teneur en acides gras libres est un bon indicateur de la qualité de l'huile, d'autant plus qu'il est un paramètre simple à mesurer.

1.2.2.5. L'indice d'iode

L'indice d'iode exprime le degré d'insaturation d'un corps gras : c'est la masse d'iode, exprimé en milligramme, qui se fixe lors d'une réaction d'addition sur 100 g de corps gras. En fonction de la réactivité des doubles liaisons, il est un indicateur de la sensibilité à l'oxydation des huiles végétales (structure). L'indice d'iode est par conséquent un indicateur de la dégradation de l'huile végétale. La vitesse d'oxydation des acides gras dépend du nombre de doubles liaisons sur la molécule et de leur emplacement relatif [114]. Ainsi, les huiles possédant plusieurs doubles liaisons seront plus sensibles à l'oxygène à haute température. Par ailleurs, les huiles insaturées ont généralement une viscosité qui augmente avec l'indice d'iode [85]. Par contre, l'huile saturée résiste mieux à l'oxydation, mais est plus visqueuse et est souvent solide à la température ambiante dans les climats tempérés.

1.2.2.6. L'indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est une mesure des peroxydes formés au cours du processus d'oxydation. Il est généralement composé des produits d'oxydation primaire, tels que divers peroxydes et des hydroperoxydes. Il indique ainsi la tendance de l'huile végétale à s'oxyder ou se polymériser, qui peut conduire à la formation de particules insolubles telles que des gommages, des sédiments ou d'autres dépôts en particulier sous l'action de la lumière, de la température de stockage élevée ou de l'oxygène si l'huile contient des niveaux élevés d'acides gras polyinsaturés. La stabilité à l'oxydation de l'huile est directement liée à son indice de peroxyde. De plus, il influence différents paramètres de l'huile, tels que sa densité, sa viscosité, etc. Bouaid et al. [38] montrent qu'un faible indice de peroxyde est nécessaire pour avoir une stabilité élevée de l'huile contre l'oxydation. L'indice de peroxyde est donc un paramètre important pour la détermination du degré d'oxydation et de la qualité de l'huile, car il est directement lié à la stabilité.

1.2.2.7. La teneur en eau

La teneur en eau dans l'huile végétale provient de l'eau libre dans les matières premières, des réactions développées au cours du stockage et de la réaction de déshydratation au cours du processus de chauffage [233]. La concentration en eau favorise la croissance microbienne dans le réservoir, la corrosion des tuyaux et d'hydrolyse conduisant à la formation d'acides gras libres. Plus la température augmente, plus la solubilité de l'eau dans l'huile est importante. Cette variation de la solubilité en fonction de la température peut s'avérer problématique. En effet, lorsque l'huile est chauffée, l'eau libre peut se dissoudre dans l'huile, et lorsque l'huile refroidit, la solubilité de l'huile diminue à nouveau, laissant apparaître de l'eau libre susceptible de réagir avec les acides gras insaturés. La teneur en eau peut également influencer la viscosité. La réaction d'hydrolyse conduit à la baisse des acides gras insaturés qui ont, dans la plupart des cas

un effet plus faible sur la viscosité que les acides gras saturés. En général, les huiles qui ont une forte teneur en eau ont des viscosités plus faibles. D'après Michael W. et al. [220], la teneur en eau aurait un effet plus important sur la viscosité que sur l'acidité.

1.2.2.8. *La composition chimique.*

Pendant le stockage ou l'utilisation, les huiles sont en contact avec différents éléments tels que les réservoirs, les pompes, les tuyaux. Les matières insolubles dans l'huile qui résultent de sa dégradation et de la contamination à partir de sources externes se déposent dans le système. Ces produits liés au type de matériau environnant affectent la durée de vie de l'huile et du matériau environnant lui-même. Lorsque les huiles végétales sont exposées à des oxydes métalliques ou aux métaux, deux types de réactions peuvent être observés [234,235]. Soit l'oxyde de fer réagit avec les acides gras dans l'huile végétale, soit le fer réagit directement avec les acides gras, formant des sels organiques qui sont absorbés à la surface du métal, en plus de l'hydrogène [235]. Par conséquent, en raison d'une forte concentration d'acides gras libres dans HVJC, les matériaux environnants peuvent être corrodés conduisant au transfert de particules solides comme les métaux dans HVJC [234,235]. Ainsi, une forte teneur en acides gras libres peut provoquer la corrosion des matériaux si aucune attention particulière n'est prise pendant la sélection de l'huile. En fonction de la composition des matériaux testés (en acier inoxydable 316L et en acier galvanisé), l'évolution de certains éléments chimiques dans HVJC tels que le fer, le zinc et le plomb peuvent permettre de mettre en évidence ces phénomènes [114]. D'autre part, de tels dépôts pourraient également provoquer des changements dans les propriétés physico-chimiques des huiles végétales. La composition chimique permettra donc d'avoir une idée du degré d'usure et de contamination de l'huile et par conséquent donne des informations sur la compatibilité éventuelle de l'huile avec les matériaux environnants.

2. Résultats et discussions

2.1. Etude du comportement thermique par l'analyse rapide et long terme à l'aide de la TG et DTA.

2.1.1. *Analyse TG/DTA*

Le comportement thermique de l'HVJC à petite échelle a été étudié par l'analyse thermogravimétrique et l'analyse différentielle thermique (DTA). La Figure III-5 présente les courbes TG et DTA de l'HVJC testée sous azote jusqu'à 500 °C. Pendant le chauffage, les triglycérides, qui constituent plus de 95% de l'huile, produisent des composés volatils qui sont constamment éliminés par la vapeur formée pendant le chauffage. Ces produits sont principalement formés par des réactions thermiques des acides gras insaturés et saturés. Les courbes montrent la bonne stabilité thermique de l'HVJC jusqu'à une température de 265 °C. Au-dessus de 265 °C une perte de masse est observée. La décomposition thermique de ces huiles se produit en trois étapes, liées à la décomposition des acides gras respectivement polyinsaturés, mono-insaturés et saturés [101,221,236].

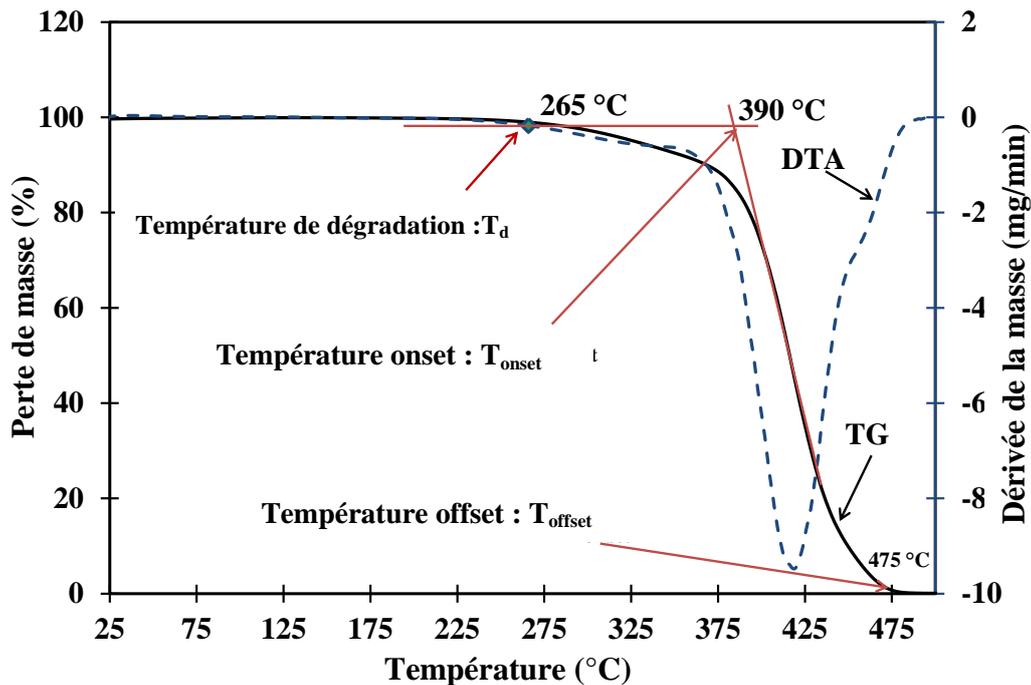


Figure III-5: Thermogramme TG/DTA de l'HVJC jusqu'à 500 °C

La première étape est observée dans la plage de température comprise entre 265 °C et 350 °C. Elle peut être attribuée à la décomposition thermique par volatilisation des triglycérides, principalement composés d'acides gras mono et polyinsaturés. L'HVJC est principalement composée d'acide linoléique (C18: 2). La présence en grande quantité des acides gras polyinsaturés, qui sont généralement les plus instables à haute température, pourrait donc avoir une influence sur la réaction oxydative de l'HVJC lorsqu'elle est utilisée comme TESM ou HTF. Dans la pratique, l'énergie concentrée et convertie en chaleur dans le récepteur solaire induit une augmentation de la température et, de ce fait, pourrait permettre cette réaction. La deuxième étape de décomposition thermique se produit dans l'intervalle de température de 350 °C à 440 °C et peut être attribuée à la volatilisation des acides gras saturés. Au cours de cette réaction, les liaisons doubles sont rompues conduisant à la saturation des molécules de triglycérides constituant l'huile. La troisième étape de décomposition enregistrée entre 440 et 475 °C est quant à elle attribuable à la carbonisation de triglycérides et des molécules de poids moléculaire élevé. Étant donné que les températures élevées catalysent les réactions d'hydrolyse et de polymérisation des huiles, les produits de ces réactions réagissent entre elles et produisent des monomères cycliques, des dimères et des polymères. La courbe TG est flatteuse à 475 °C mettant en exergue le fait que la décomposition de l'HVJC est complète et sans résidu.

Ces trois réactions sont en mesure d'amorcer ou d'accélérer la dégradation chimique responsable de nombreux problèmes tels que l'augmentation des propriétés physiques et chimiques, les dépôts, la formation de rouille ainsi que la corrosion. Cependant, il faut aller plus loin dans l'analyse pour conclure définitivement.

Il faut signaler que l'attribution de la perte de masse observée à une décomposition en trois étapes de l'huile est hypothétique et reste à prouver. Elle est basée sur la décomposition d'autres huiles identifiées dans la littérature. La perte de masse observée pourrait aussi être liée à la

vaporisation de l'huile, phénomène réversible, puisque l'ATG est effectuée à pression atmosphérique et la température d'ébullition de l'huile de Jatropha est de 297 °C. Par ailleurs, si l'on analyse de près les huiles commerciales comme Xceltherm 600 et Syltherm XLT, on remarque que leur point d'ébullition à pression atmosphérique, qui est respectivement de 310 °C et 200 °C, est également proche de leur température de fonctionnement recommandée (316 °C pour Xceltherm 600 et 260 °C pour Syltherm XLT). Rappelons toutefois que la vaporisation se réfère ici à un phénomène physique réversible, tandis que la volatilisation des produits de décomposition se réfère à un phénomène irréversible. Par conséquent, des analyses complémentaires sont donc nécessaires pour déterminer précisément la nature des phénomènes mis en jeu.

2.1.2. Analyse long terme de la masse par TG

Le test de balayage rapide montre que les pertes de masse observées sont au-delà de 210 °C, température maximale de fonctionnement cible du pilote CSP4Africa [33]. L'ATG isotherme à 210 °C de longue durée a alors été réalisée. La Figure III-6 illustre la courbe TG de la stabilité pendant 25 h de l'HVJC.

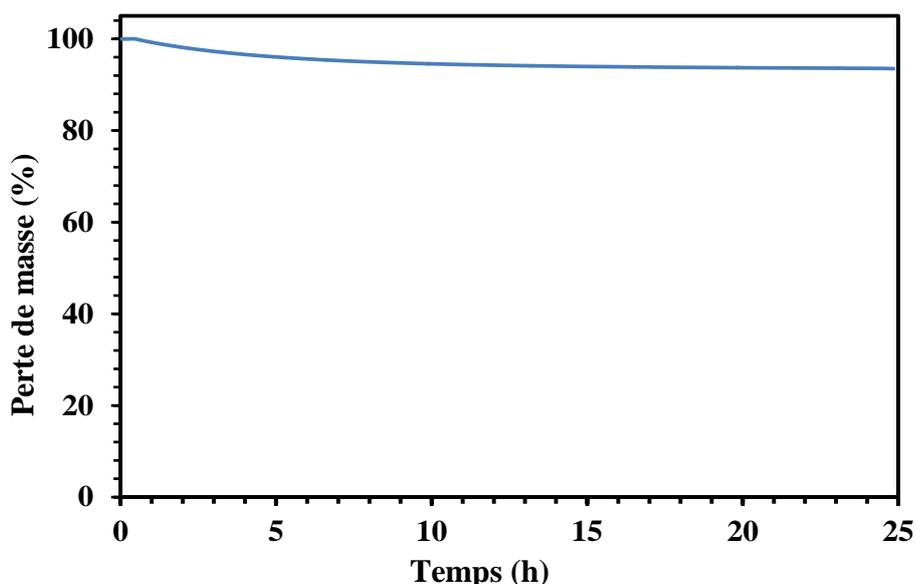


Figure III-6: Thermogramme de l'HVJC analysé pendant 25 h à 210 °C

On peut observer qu'après les premières 10 h, une perte d'environ 5% de la masse de l'huile a été enregistrée. La variation observée est généralement attribuée à la perte des molécules de faibles poids dans l'huile [101]. Il peut aussi s'agir, tout au moins en partie, d'une vaporisation de l'huile. Par ailleurs, vu la durée du test, il ne pourrait s'agir exclusivement que de la vaporisation de l'huile. La perte de masse après 25 h aurait été totale dans ce cas. Par conséquent, d'autres phénomènes comme la décomposition des molécules de faibles poids et celle des acides gras de l'huile pourraient avoir lieu. Toutefois, ce léger effet est considérablement réduit après les 10 h suivantes à 1% supplémentaire en masse. La masse reste pratiquement constante pendant la durée restante de l'essai, ce qui indique une absence de réaction, et donc une éventuelle stabilité de

l'huile à cette température. L'une des limites des analyses TG/DTA est qu'elles sont effectuées sur des petites quantités d'échantillons (10 mg). Cela ne permet pas de prendre en compte les effets de volume. Ainsi, des tests avec de plus grandes quantités d'huile ont été réalisés tout en prenant en compte les conditions proches de celle des CSP. Il s'agit des tests dynamiques, pseudo-statiques et statiques à 210 °C.

Par ailleurs, même si les huiles synthétiques ont des températures de fonctionnement supérieures à 210 °C, il n'est pas toujours nécessaire d'avoir de tels niveaux de température. Pour les CSP de petites tailles, dans lesquels les cycles Rankine organiques sont couramment utilisés pour convertir la chaleur en électricité, la température peut être limitée entre 250 °C et 300 °C. C'est qui est le cas pour le projet CSP4Africa [33]. En outre, on considère généralement que le risque d'inflammation est négligeable lorsque la température de fonctionnement est inférieure de 20 °C au point éclair [225].

2.2. Tests dynamiques de stabilité thermique de l'HVJC

2.2.1. *Évolution des propriétés physiques*

La Figure III-7 montre l'évolution de la viscosité cinématique de l'HVJC à 40 °C pendant le cyclage thermique dans un réacteur en acier galvanisé et réacteur en acier inoxydable. On constate que la viscosité cinématique de l'huile augmente après le 4^{ème}, 7^{ème} et le 10^{ème} cycle avec l'évolution du cyclage dans les deux types de réacteurs.

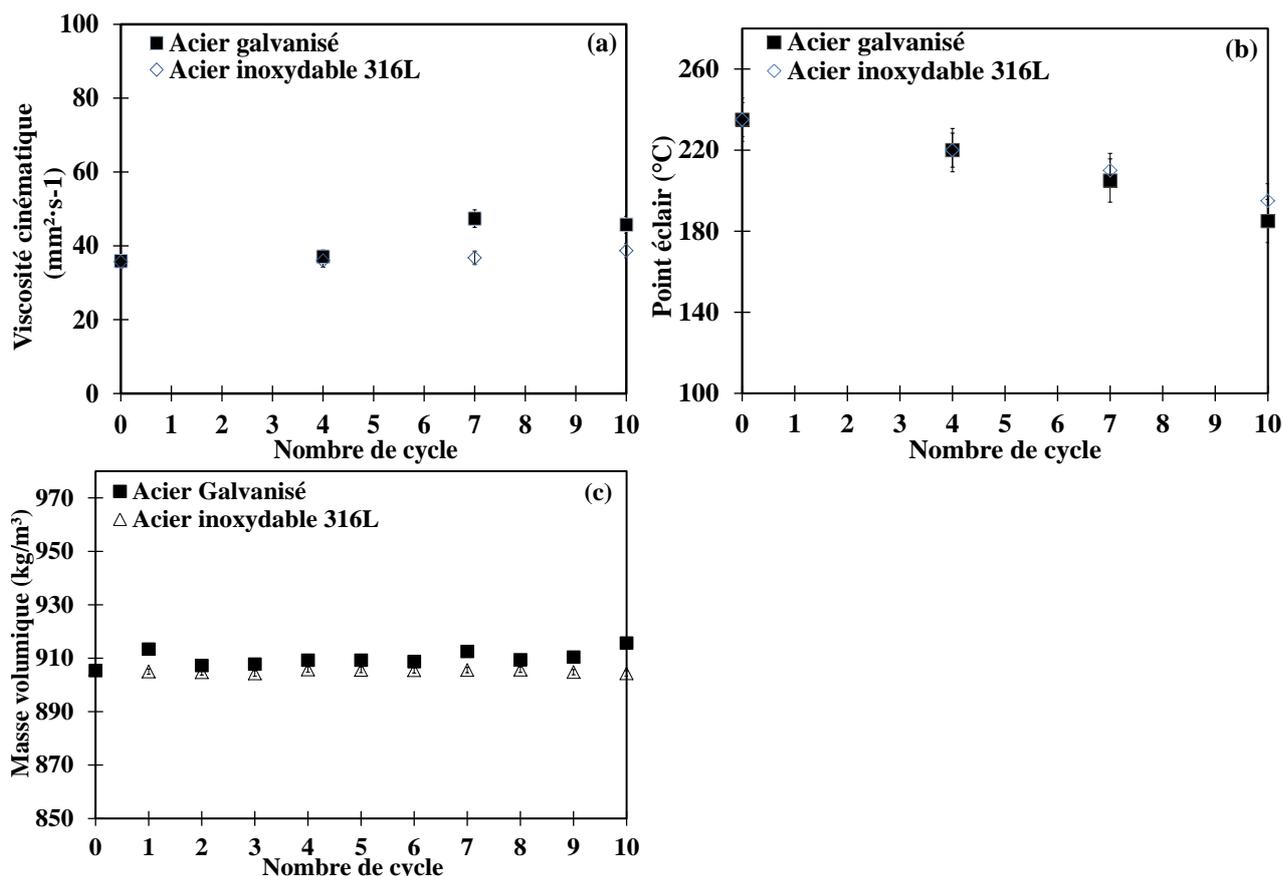


Figure III-7: Évolution de la teneur des propriétés chimiques de l'HVJC pendant les tests dynamiques dans le réacteur en acier galvanisé et en acier inoxydable 316L: (a) Viscosité cinématique (b) point éclair (c) masse volumique

L'augmentation de la viscosité peut donc être le résultat de la formation de composés oxygénés et des polymères. Les valeurs de viscosités cinématiques obtenues avec l'HVJC testée dans le réacteur en acier galvanisé sont plus élevées que celles obtenues dans le réacteur en acier inoxydable 316L. Ainsi, l'augmentation de la viscosité pourrait donc être attribuée à la décomposition de l'acide linoléique (C18 :2). Ces résultats mettent en exergue le fait que la température et le type de couche de revêtement des réacteurs ont un effet sur le processus et la vitesse de dégradation [114]. Par ailleurs, même si la viscosité cinématique de l'HVJC à 40 °C est supérieure à celle des huiles synthétiques, la différence tend à s'annuler à plus de 200 °C. En effet, si nous prenons le cas de l'huile Syltherm XLT qui a une température de fonctionnement maximale de 260 °C, sa viscosité cinématique à 210 °C est de 0,23 mPa·s comparée à 1,73 mPa·s pour l'huile de jatropha à la même température.

Sur la Figure III-7 b, une baisse du point éclair est observée aussi bien dans le réacteur en acier inoxydable 316L que dans celui en acier galvanisé. Cette chute peut donc être due à la rupture des doubles liaisons dans l'acide gras. Néanmoins, après dix cycles, le point flash reste toujours supérieur à celui de Therminol VP-1 et Syltherm XLT qui est respectivement de 124 °C et 47 °C. Toutefois, la baisse du point éclair est susceptible de se poursuivre avec le cyclage, surtout dans ces conditions d'essai où le réacteur est à plusieurs reprises ouvert lors de l'échantillonnage (renouvellement de l'air ou de l'oxygène dans le réacteur pouvant provoquer l'oxydation). Par rapport à l'huile testée dans un réacteur en acier galvanisé, dans lequel le point

éclair chute à 185 °C après 10 cycles, celle testée dans le réacteur en acier inoxydable 316L a un point éclair final plus élevé de 195 °C.

La masse volumique des différents échantillons a été mesurée à température ambiante à la fin de chaque cycle. La masse volumique (Figure III-7 c) de l'huile testée dans le réacteur en acier galvanisé augmente légèrement durant le cyclage pour atteindre un taux moyen de 2% à la fin des dix cycles. Les valeurs de masse volumique sont plus élevées pendant les cyclages dans le réacteur en acier galvanisé que dans celui en acier inoxydable 316L. Par contre, la masse volumique de l'huile cyclée dans le réacteur en acier inoxydable 316L reste pratiquement constante. Cette augmentation observée pendant les tests dans le réacteur en acier galvanisé est attribuable au processus d'oxydation qui en raison de la formation de sédiments insolubles crée des molécules plus lourdes par polymérisation. Par ailleurs, le processus de polymérisation est souvent associé à une perte d'insaturation caractérisée par l'indice d'iode. En effet, différents travaux ont démontré que lors de la formation et la décomposition des hydroperoxydes, les doubles liaisons ne sont pas toujours consommées, mais plutôt restructurées [229,237]. Cette perte d'insaturation (décomposition de l'acide linoléique (C18 :2)) se réalise principalement pendant le processus de polymérisation [229]. Ce phénomène peut conduire à la formation des acides gras mono insaturés ou saturés qui ont pour effet d'augmenter la masse volumique de l'huile.

Ces résultats indiquent que l'augmentation de la masse volumique observée pendant les tests de l'huile dans le réacteur en acier galvanisé peut être corrélée à l'oxydation et par conséquent à l'évolution de l'indice de peroxyde. Les analyses des propriétés chimiques de l'huile durant les cycles nous permettent d'en savoir plus sur cet aspect. Toutefois, bien que la valeur de la densité de l'HVJC soit inférieure à celle d'une huile comme Therminol VP-1, cette augmentation peut contribuer à améliorer la capacité thermique de l'huile.

2.2.2. Évolution des propriétés chimiques

La Figure III-8 présente l'évolution des caractéristiques chimiques de l'HVJC au cours des tests dynamiques. La stabilité relative de l'indice d'acide à environ 15 mg·KOH·g⁻¹ est observée lors des tests (Figure III-8 a) avec les deux réacteurs.

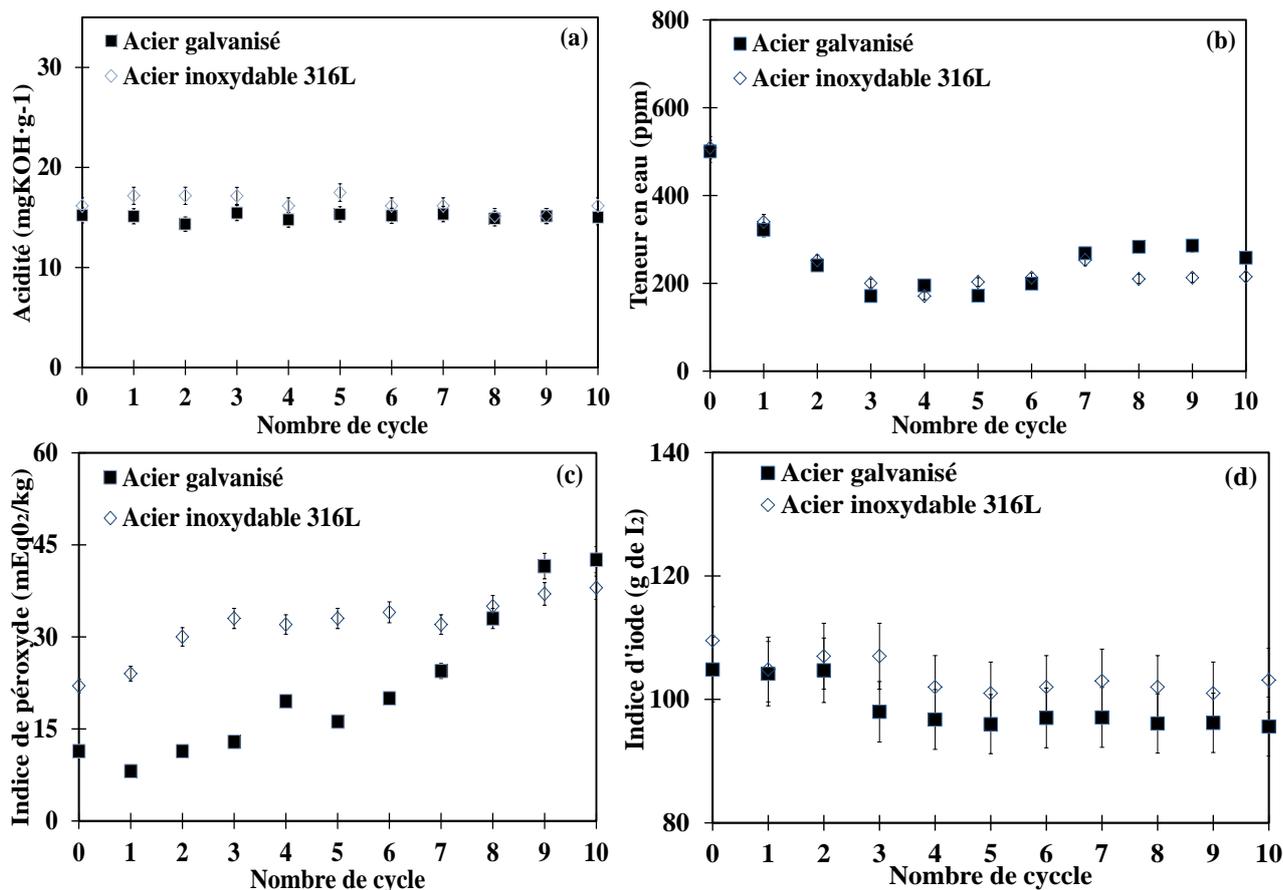


Figure III-8: Évolution de la teneur des propriétés chimiques de l'HVJC durant les tests dynamiques dans les réacteurs en acier galvanisé et en acier inoxydable de type 316L; (a) Acidité totale (b) Teneur en eau (c) Indice de peroxyde (d) Indice d'iode.

Les molécules des huiles végétales ont tendance à être hydrolysées en présence d'eau, d'air ou d'oxygène pour former de l'acide. Cependant, pour des concentrations en eau inférieures à 0,7% (7000 ppm), l'oxydation thermique et le clivage hydrolytique diminuent considérablement comme mentionné par Dana et al. [238]. Cela expliquerait le fait qu'aucun changement significatif de l'indice d'acidité de l'HVJC n'a été observé. Pendant les tests, une baisse de la teneur en eau d'environ 510 ppm à 220 ppm est observée sur la Figure III-8 b, ce, même si une légère augmentation est observée à partir du 6^{ième} cycle. Les valeurs de l'évolution de l'indice de peroxyde présenté sur la Figure III-8 c montrent que celles-ci augmentent avec le cyclage pour les deux réacteurs. Une augmentation de l'indice de peroxyde de l'huile indique la formation des produits d'oxydation favorisant la dégradation de l'huile. Les valeurs d'indice de peroxyde de l'HVJC cyclée dans le réacteur en acier inoxydable 316L et en acier galvanisé augmentent respectivement de 22 à 38 mEqO₂·kg⁻¹ et de 11 à 43 mEqO₂·kg⁻¹. De plus, les faibles teneurs en eau (<0,05%) enregistrées dans les deux réacteurs après analyses seraient à l'origine de la quantité importante de composés peroxydés. La Figure III-8 d présente les valeurs d'indice d'iode pendant les tests dans les deux réacteurs. Tel que mesuré, la quantité d'acides gras insaturés dans un réacteur en acier inoxydable 316L reste constante à environ 100 g I₂ g⁻¹. Cependant, l'indice d'iode pour réacteur en acier galvanisé a tendance à diminuer au cours du temps de chauffage en particulier après le troisième cycle. Ce comportement indique que les chaînes insaturées d'acides gras (C18: 2 et C18: 3) présents dans les triglycérides sont principalement responsables de la

réaction de polymérisation des triglycérides mentionnée ci-dessus, ce qui provoque une augmentation de la viscosité du liquide [220] et de la masse volumique.

2.2.3. Évolution de la teneur en métaux

L'oxydation des acides gras insaturés dans l'huile se produit dans un premier temps par voie autocatalytique qui, une fois amorcée, peut être accélérée par la présence de métaux. Pour évaluer l'effet catalytique du réacteur sur les propriétés de l'HVJC, l'évolution de la teneur en fer, en zinc et en plomb contenu dans l'HVJC ont été suivies. La Figure III-9 illustre l'évolution des métaux contenus dans l'HVJC au cours du cyclage dans les réacteurs en acier inoxydable 316L et en acier galvanisé.

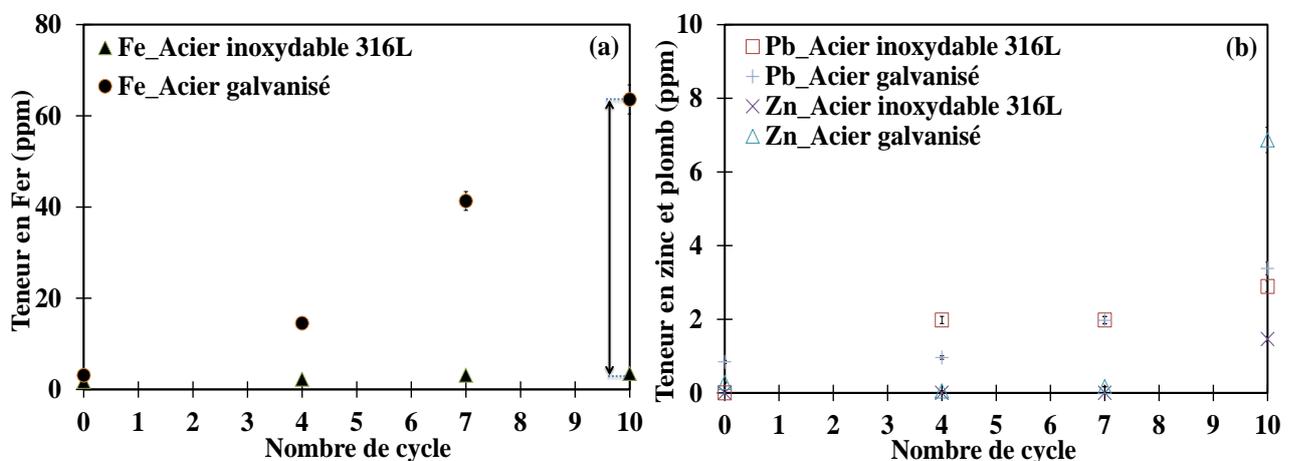


Figure III-9 : Évolution de la teneur en métaux de l'HVJC durant les tests dynamiques dans un réacteur en acier galvanisé et en acier inoxydable de type 316L: (a) Fer; (b) Plomb et zinc.

Comme on peut le voir sur la Figure III-9, la teneur en fer de l'HVJC dans le réacteur en acier galvanisé augmente considérablement de 3,33 à 63,59 ppm (Figure III-9 a). Il en est de même pour la teneur en zinc qui augmente de 0 à 6,4 ppm (Figure III-9 b). Une augmentation de la teneur en fer donne à penser que la couche de revêtement de zinc dans un réacteur en acier galvanisé a commencé à se dégrader par corrosion lors des tests, en raison du niveau élevé d'acidité de l'huile. En effet, en raison de la forte concentration d'acides gras libres de l'HVJC, les matériaux environnants comme les conduites et les réservoirs de stockage peuvent être corrodés, conduisant à un transfert de particules solides comme des métaux de zinc, de plomb ou de fer dans l'HVJC. Il est donc probable que ce sont ses particules de métaux qui provoquent l'augmentation de la teneur en fer, zinc et plomb. Cependant, la teneur en fer et en zinc de l'HVJC dans un réacteur en acier inoxydable 316L reste faible et pratiquement stable pendant les sept premiers cyclages thermiques. Une légère augmentation à la fin du cyclage s'observe sur la teneur en zinc et en fer. Cette tendance reste tout de même très faible. La dégradation plus prononcée des propriétés physiques et chimiques de l'huile testée dans le réacteur en acier galvanisé serait donc causée par l'action accélératrice des métaux dissous dans l'huile.

Cela indique que l'acier inoxydable de type 316L est plus approprié pour l'application prévue, notamment pour les conduites et les réservoirs au regard de sa stabilité. En effet, la teneur en fer

finale de l'huile testée dans le réacteur en acier inoxydable 316L est très faible (3,7 ppm) par rapport à celle obtenue pour les essais dans le réacteur galvanisé (63,59 ppm). Comme il a été observé dans la section 2.2.2 de ce chapitre, la teneur en peroxyde de l'HVJC augmente plus rapidement dans le réacteur en acier galvanisé que dans le réacteur en acier inoxydable 316L. Cette tendance a également été observée dans une étude précédente effectuée sur l'effet de la concentration de différents métaux sur la stabilité des huiles biodégradables [114]

2.2.4. Conclusion sur les tests dynamiques.

De façon générale, on remarque que pendant le chauffage, l'observation de l'évolution de l'indice d'iode de l'HVJC indique une relative stabilité. Mais cette relative stabilité de l'indice d'iode ne saurait toutefois signifier une absence de dégradation de l'HVJC pendant le chauffage. L'observation de la variation de l'indice de peroxyde au cours du chauffage permet de tirer une conclusion sur le comportement des huiles au chauffage. En effet, il augmente progressivement de $11 \text{ mEqO}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$ pour se stabiliser vers la fin des tests au 8^{ème} cycle vers $40 \text{ mEqO}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Cette augmentation tout au long du chauffage est le résultat de l'activation oxydative due au traitement thermique. Les résultats des tests dans le réacteur en acier inoxydable 316L montrent que ce matériau est plus compatible que l'acier galvanisé. Cela est la conséquence de la faible concentration en teneur en métaux comme le fer. Par ailleurs, le chauffage de l'huile conduit également à l'hydrolyse des triglycérides. Par conséquent, le fait que l'indice d'acide reste relativement constant au cours du chauffage peut aussi signifier que leur hydrolyse n'est pas suffisante pour compenser, voire augmenter les fonctions acides bloquées par polymérisation ou volatilisées.

En outre, nous avons également observé que la couleur des échantillons d'huile a foncé.. Ceci est probablement dû à l'oxydation ou à la décomposition des pigments [104]. La noirceur de l'huile est plus prononcée dans le cas de l'échantillon vieilli dans le réacteur en acier galvanisé que ceux testés dans le réacteur en acier inoxydable 316L. Ainsi, sur la base des résultats précédents, le réacteur en acier inoxydable 316L a été choisi pour les tests statiques et pseudo-statiques en raison de sa meilleure compatibilité avec l'huile.

2.3. Tests pseudo statique de stabilité thermique de l'HVJC

2.3.1. Évolution des propriétés physiques

La Figure III-10 montre l'évolution des propriétés physiques de l'HVJC lors des tests pseudo-statiques. Sur la Figure III-10 a est présentée l'évolution de la viscosité cinématique à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ de l'HVJC au cours des cycles dans un réacteur en acier inoxydable 316L.

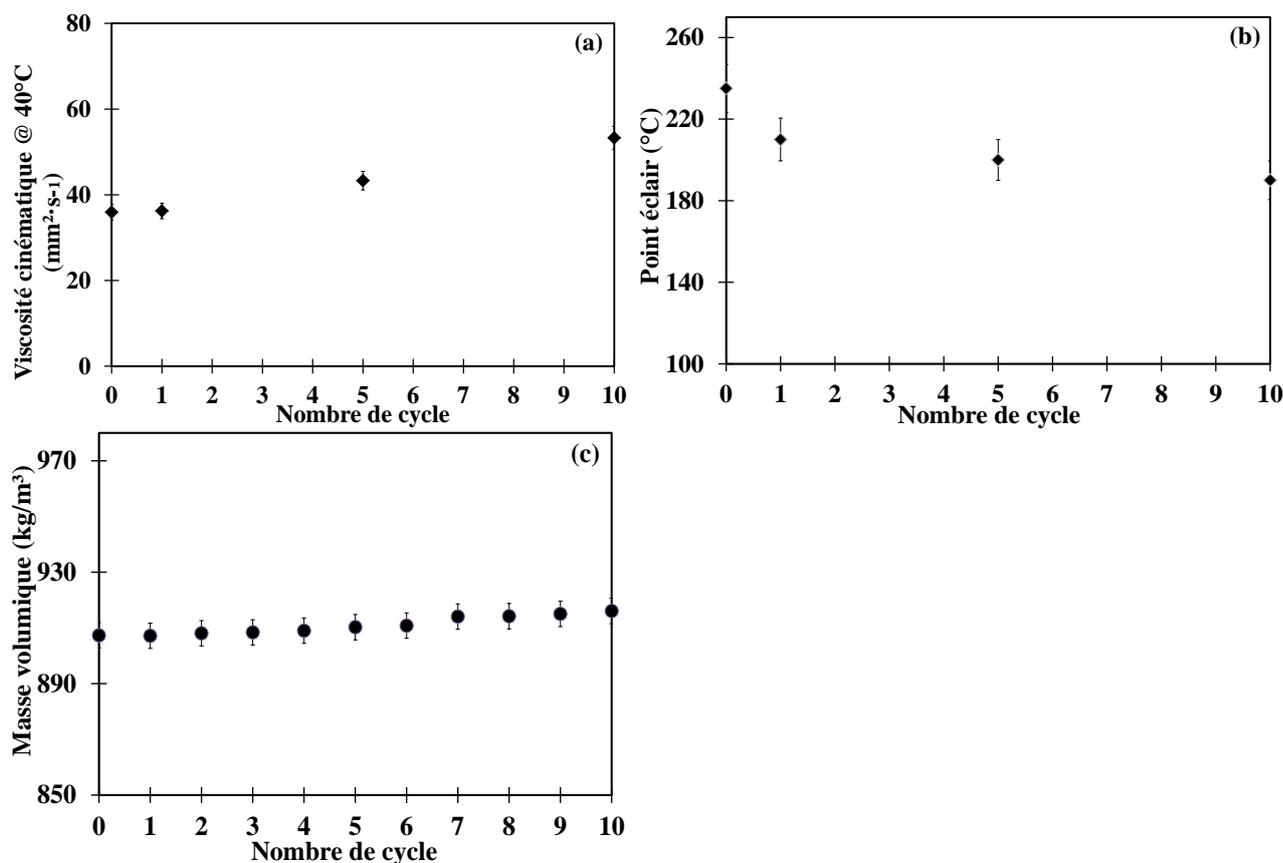


Figure III-10: Évolution des propriétés physiques de l'HVJC pendant les tests pseudo-statiques dans le réacteur en acier inoxydable 316L: (a) Viscosité cinématique (b) point flash (c) densité

L'évolution de la viscosité lors des tests pseudo-statiques de 8 h montre une augmentation de celle-ci de 37 à 53 mm².s⁻¹. Ces résultats suggèrent que la polymérisation oxydante est considérablement réduite par rapport à celle observée dans les essais dynamiques. L'évolution du point éclair est également illustrée sur la Figure III-10 b. Une baisse du point éclair est observée lors des tests pseudo-statiques (8 h), mais reste cependant au-dessus des points éclair de Therminol VP-1 et Syltherm XLT (respectivement 124 et 47 °C) après les 10 cycles. Par conséquent, le risque d'incendie lié à l'utilisation de l'HVJC est réduit par rapport aux huiles synthétiques couramment utilisées dans les centrales CSP. La densité (Figure III-10 c) de l'huile augmente progressivement durant le cyclage pour atteindre un taux moyen de 1% à la fin des dix cycles. Cependant, cette augmentation est moins significative que celle des tests dynamiques dans le réacteur en acier inoxydable et encore moins que celle avec le réacteur en acier galvanisé.

2.3.2. Évolution des propriétés chimiques

Le suivi des propriétés chimiques de HVJC pendant les tests pseudo-statiques est présenté dans la Figure III-11.

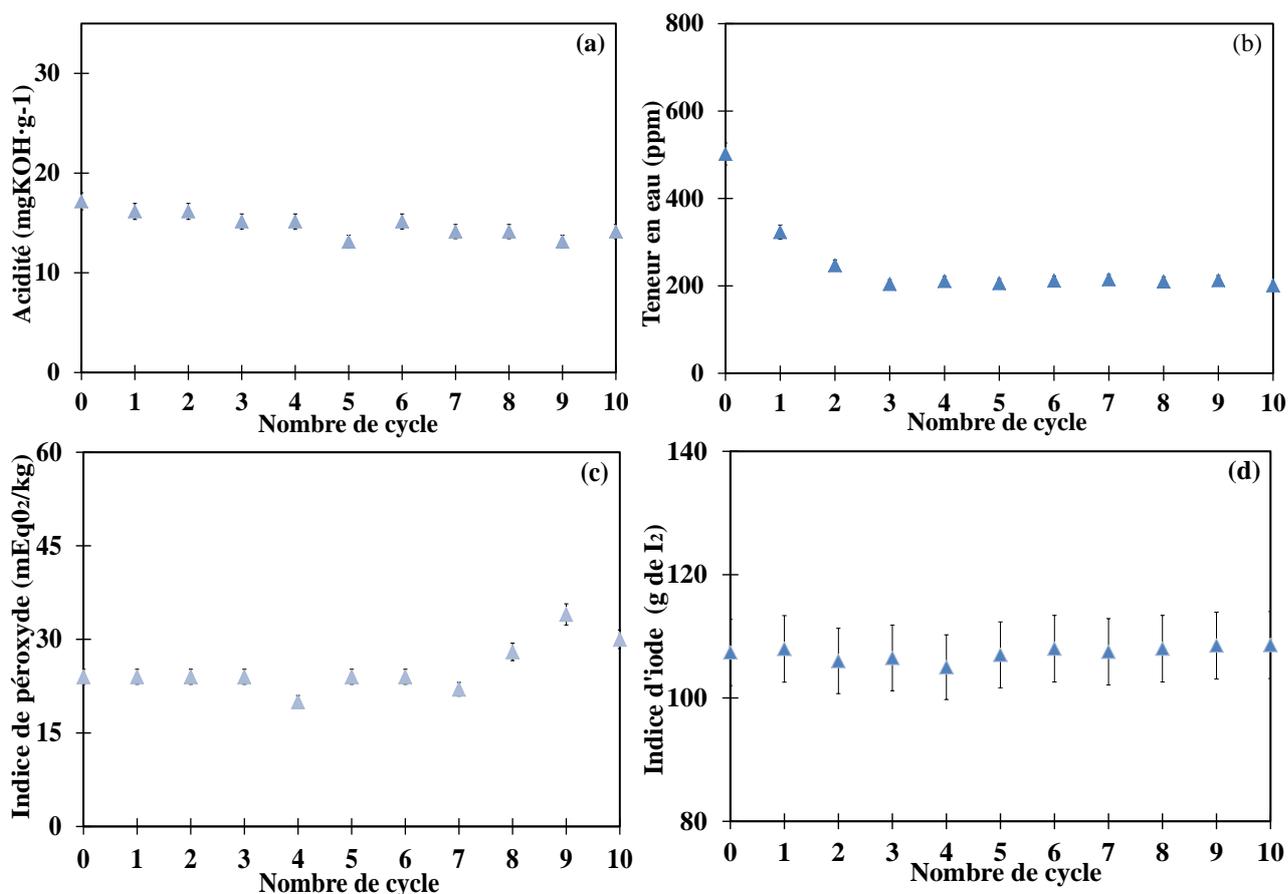


Figure III-11: Évolution de la teneur des propriétés chimiques de l'HVJC durant les tests pseudo statiques dans un réacteur en acier inoxydable de type 316L; (a) Acidité totale (b) Teneur en eau (c) Indice de peroxyde (d) Indice d'iode.

On observe à travers la Figure III-11 a que l'HVJC présente une acidité relativement stable. L'acidité de l'HVJC est d'environ 15 mg·KOH·g⁻¹. La teneur en eau présentée sur la Figure III-11 b diminue de 508 à 200 ppm environ, indiquant le départ de l'eau par vaporisation. La valeur finale après les 10 cycles reste inférieure au minimum requis pour amorcer la réaction d'hydrolyse. Cependant, une augmentation de l'indice de peroxyde est observée dans la Figure III-11 c. Elle indique une réaction d'oxydation se produisant au cours des cycles. Il apparaît donc que, pour chaque ouverture du réacteur, le contact de l'huile avec l'air est induit des effets significatifs. Une relative stabilité de la valeur de l'iode à environ 105 g·I₂ (Figure III-11 d) est également observée. Au-delà des différentes variations, le taux de dégradation des propriétés chimiques de l'HVJC durant les tests pseudo statiques restent faibles par rapport à ceux des tests dynamiques avec le réacteur en acier galvanisé et celui en acier inoxydable (Figure III-8). En effet, aucun changement particulier dans les propriétés chimiques n'a été observé. Toutefois, l'amélioration de la stabilité chimique de l'HVJC utilisée dans un réacteur en acier inoxydable 316L peut se faire lorsque peu ou pas de contacts avec l'air n'est possible. Ceci implique qu'il faut l'utiliser dans un environnement inerte.

2.3.3. Évolution de la teneur en métaux

La Figure III-12 présente l'évolution de la teneur en fer de l'HVJC pendant les tests pseudo-statiques dans un réacteur en acier inoxydable 316L.

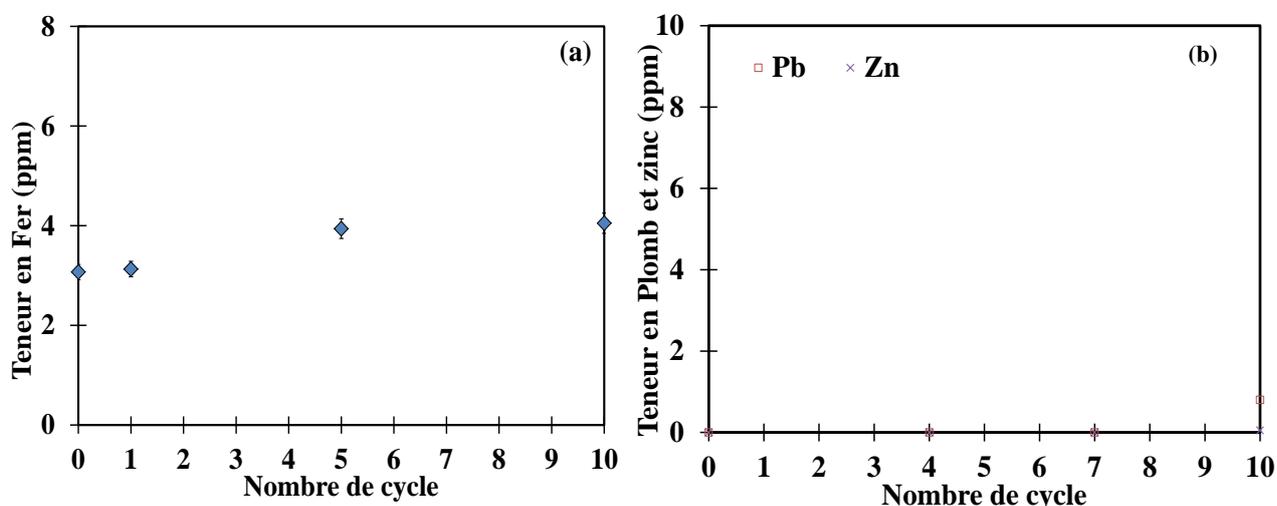


Figure III-12: Évolution de la teneur en métaux de l'HVJC durant les tests pseudo statiques (a) Teneur en fer; (b) Teneur en plomb et en zinc

Une faible augmentation de la teneur en fer de 3,09 à 4,06 ppm résultant d'une faible réaction de corrosion est observée dans le réacteur en acier inoxydable 316L après les tests. L'effet catalytique du fer est fortement inhibé par l'utilisation d'un matériau stable comme l'acier inoxydable 316L. En effet, le taux d'augmentation est faible comparé à celui des tests dynamiques avec réacteur en acier galvanisé (Figure III-9 a). Par ailleurs, aucune variation considérable de zinc ni de plomb n'a été observée après le cyclage. Cette stabilité, observable sur la Figure III-12 b, se situe autour de 0,8 ppm et 0,05 ppm respectivement pour le plomb et le zinc. Ainsi, la réaction des acides gras insaturés de l'huile observée précédemment avec le réacteur en acier galvanisé n'a pas pu se mettre en place, ce, même si les conditions tests ne sont pas identiques. Ces résultats laissent penser que les matériaux comme l'acier inoxydable 316L sont compatibles avec l'HVJC.

2.3.4. Conclusion sur les tests pseudo-statiques.

En résumé, les tests pseudo-statiques montrent que l'indice d'acide reste relativement constant lors des tests. La baisse de la teneur en eau indique qu'il y a évaporation de l'eau dans l'échantillon. Cependant, cette diminution n'est pas suffisante pour provoquer l'hydrolyse de l'huile. D'autres parts, l'indice de peroxyde de l'huile chute et se tasse vers une valeur relativement constante. Ceci est anormal, car cet indice devrait en principe augmenter tout au long du chauffage en raison de l'oxydation. Par ailleurs, la viscosité et la densité de l'huile augmentent pendant les tests. Cela peut justifier cette contradiction. Toutefois, il est probable que ces deux phénomènes (augmentation des peroxydes et baisse de l'indice d'iode) se compensent, permettant ainsi à l'acide de rester stable. Ces résultats permettent de formuler l'hypothèse selon laquelle des durées de chauffages plus longues sont moins dommageables pour l'huile. Ainsi, des tests supplémentaires de l'HVJC pendant des durées plus longues devraient permettre de préciser le cadre de son utilisation.

2.4. Tests statiques de stabilité thermique de l'HVJC

Dans cette partie, l'effet d'un chauffage continu à 210 °C au four électrique sur la dégradation de l'HVJC est étudié. L'huile a été maintenue pendant 500 h à cette température dans un réacteur en acier inoxydable de type 316L. Le Tableau III-1 présente les valeurs des différentes propriétés de l'HVJC mesurées avant et après les tests statiques de 500 h.

Tableau III-1 : Propriétés physiques, chimiques et teneur en métaux de l'HVJC avant et après les tests statiques dans un réacteur en acier inoxydable de type 316L.

Propriétés	Avant	Après 500 h
Viscosité cinématique @ 40 °C ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	36	39
Viscosité cinématique @ 100 °C ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	7	8
Point éclair (°C)	235	235
Densité	907,3	922,4
Acidité totale ($\text{mg} \cdot \text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$)	17,1	18,2
Indice d'iode ($\text{I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$)	107	107
Indice de peroxyde ($\text{mEqO}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	11	16
Teneur en eau (ppm)	508	273
Teneur en fer (ppm)	3,07	3,64

Comme on peut le voir dans le Tableau III-1, la viscosité augmente avec le temps de chauffage. Après 500 h de chauffage, la valeur de la viscosité cinématique est inférieure à $39 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à celle obtenue après plus de 115 h de chauffage discontinu (c. a. d. dix cycles pseudo statiques) est de l'ordre de $52 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces résultats révèlent que l'effet de la présence d'air et donc d'oxygène est considérable sur la stabilité de l'huile. En effet, le fait de ne pas ouvrir le réacteur comme cela était le cas pour les tests dynamiques et pseudo statiques réduit la quantité d'oxygène, car il n'y a pas de renouvellement d'air significatif dans le réacteur. Par conséquent, l'absence de renouvellement limite l'initiation des phénomènes d'oxydation qui est très souvent responsable de l'augmentation de la viscosité. De plus, la vitesse d'absorptions de l'énergie est plus importante à cause du chauffage répétitif pendant le test pseudo-statique dans le bain thermostaté [239]. Les valeurs du point éclair, de l'indice d'acidité et de l'indice d'iode de l'HVJC avant et après le chauffage à 210 °C sont pratiquement les mêmes. Cela met en exergue une stabilité de l'huile à cette température. La stabilité de ces paramètres peut être attribuée au fait que, d'une part, le chauffage favorise l'évaporation, limitant du même coup l'hydrolyse ; et d'autre part, la polymérisation des acides gras qui prend place pendant le chauffage de l'huile bloque certaines fonctions acides, d'où leur stabilité. Cependant, une faible augmentation de l'indice de peroxyde a été observée après le test, certainement à cause de l'air atmosphérique initialement présent dans le réacteur. En outre, une petite augmentation de la teneur en fer de 3,08 à 3,64 ppm implique une faible corrosion du réacteur en acier inoxydable. Le zinc et le plomb n'ont d'ailleurs pas été détectés dans l'HVJC, indiquant une meilleure stabilité de l'huile en raison d'une bonne compatibilité entre les deux matériaux.

Sur cette base, il peut être conclu que la présence d'oxygène dans un environnement à haute température est un paramètre clé influençant la stabilité thermique de l'HVJC. Par conséquent, pour être plus précises, d'autres études doivent être faites dans un environnement

inerte d'azote par exemple avec un réacteur en acier inoxydable de type 316L et sur leur impact sur la dégradation.

3. Conclusion

Ce travail est l'une des premières études sur le potentiel de valorisation de l'HVJC en vue de son utilisation comme HTF et TESM dans les CSP ou pour d'autres applications à haute température. Ainsi, nous avons étudié la dégradation (ou stabilité) thermique de cette huile. La comparaison préliminaire de la densité de stockage d'énergie, du prix et du point éclair indique que l'huile végétale proposée a un meilleur potentiel que les huiles couramment utilisées (Therminol VP-1, Xceltherm 600 et Syltherm XLT). Les différents tests effectués sur l'HVJC, en particulier les tests statiques, ont montré que l'huile est restée relativement stable après 500 h. La viscosité et le point éclair mesuré sont restés pratiquement constants après les tests de cyclage thermique. Ceci est également le cas de l'acidité totale. Cependant, lors des tests dynamiques, le point éclair baisse continuellement de 235 °C à 185 °C au bout de 10 cycles, mais reste toujours au-dessus du point éclair de Therminol VP-1 et de Syltherm XLT. L'évolution de la composition chimique de l'HVJC, en particulier la présence d'éléments tels que le fer et le zinc, laisse penser que le réservoir en acier inoxydable 316L est plus adapté et compatible avec l'HVJC que l'acier galvanisé.

Un fluide pertinent utilisé comme TESM et HTF devrait être peu coûteux, non toxique, avoir des propriétés thermophysiques appropriées et une durée de vie de fonctionnement élevée. Les résultats obtenus indiquent que pour une application à haute température telle que les petites centrales CSP pour lesquels l'ordre de grandeur des températures de travail se situe autour de 210 °C, l'HVJC répond à la plupart de ces exigences. Cependant, il y a encore quelques contraintes à lever avant sa mise en œuvre à grande échelle notamment en raison de son acidité élevée. Néanmoins, si des mesures particulières sont prises au cours du processus de production et de stockage de l'HVJC, la valeur initiale de l'acidité de l'huile devrait être considérablement réduite. Une autre façon d'améliorer son utilisation est de l'utiliser sous environnement azoté et limiter ainsi certaines réactions de dégradation. L'introduction d'azote dans le système de stockage combiné avec l'utilisation de matériaux en acier inoxydable de type 316L pour le réservoir et les tuyaux de transport améliorerait sa stabilité et augmenterait la durée de vie de l'huile.

La substitution partielle ou totale des huiles synthétiques par des matériaux locaux à faible coût peut contribuer à réduire le coût du système de stockage et par conséquent le coût de production de l'électricité. Avec un bon bilan environnemental, l'HVJC constitue donc une alternative locale prometteuse et un HTF et TESM innovant pour les mini CSP comme le pilote CSP4AFRICA. Par ailleurs, on peut envisager d'autres utilisations comme le séchage de produits ou le préchauffage de fluide dans les procédés industriels. La disponibilité et les coûts sont deux des principales exigences qu'un fluide doit satisfaire. L'huile végétale de jatropha est maintenant dans une phase de développement en Afrique de l'Ouest. Ainsi, le faible coût de production et la disponibilité sont les atouts majeurs de cette huile. En outre, l'HVJC peut également être utilisée dans d'autres applications que dans les CSP, par exemple pour le séchage ou le préchauffage dans des procédés industriels ou semi-industriels. Elle peut également être utilisée pour la réfrigération par sorption où les niveaux de température sont compris entre 100 et 200 °C.

En plus des travaux présentés dans cette thèse, des recherches sont en cours afin d'étudier l'effet de l'incorporation de nanoparticules dans l'HVJC sur sa capacité calorifique, sa

conductivité thermique et sa stabilité thermique à des températures plus élevées. Par ailleurs, des tests sur des périodes plus longues en conditions réelles dans le pilote CSP4AFRICA sont également prévus. D'autres travaux ont démontré que l'addition d'antioxydants augmente significativement la période d'induction lors du processus d'oxydation, augmentant de ce fait sa résistance à l'oxydation. Cette approche serait d'autant plus intéressante qu'elle pourrait être mise en œuvre en utilisant des antioxydants naturels, ce qui permettrait de conserver le caractère biodégradable de l'huile.

Chapitre IV : Élaboration de matériaux de stockage à partir des cendres de foyer, de la latérite et de la chaux éteinte

Introduction

Dans le Chapitre 3, le potentiel de l'huile de *Jatropha curcas* a été expérimentalement étudié comme alternatif aux matériaux conventionnels. Le système à deux réservoirs requiert une quantité de matériau de stockage qu'on pourrait réduire de façon significative grâce à une approche déjà testée depuis les années 80 en combinant le réservoir du fluide chaud et celui du fluide froid en un seul réservoir appelé thermocline. Par ailleurs, des matériaux solides peuvent être placés comme matériau de remplissage dans le réservoir pour remplacer jusqu'à 80% des fluides plus coûteux tels que les sels ou les huiles. Le principal obstacle de ce type de système est le matériau de garnissage pour lequel des matériaux naturels et recyclés peuvent offrir une approche réaliste et stratégique (disponible, pas de conflit d'utilisation, aucun impact négatif sur l'environnement et un bon impact social).

L'objectif du présent chapitre est d'étudier la possibilité de produire des TESM à partir des certaines ressources locales précédemment identifiées dans le Chapitre 2. En effet, il est question d'évaluer l'influence du traitement thermique sur les matières uniques, en particulier les latérites et les cendres de foyer. Plusieurs traitements thermiques sont donc effectués afin d'identifier les différents matériaux formés et leur intérêt pour les CSP. Par la suite, différents mélanges de chaux avec des cendres de volantes ou de latérite sont ensuite préparés et synthétisés par procédé de traitement thermique hybride. Un accent est porté sur la valorisation de la ressource solaire concentrée pour l'élaboration des matériaux. Les changements de composition, de morphologie et de structure sont examinés par la diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique à balayage (SEM) associée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Le comportement thermique est également étudié en utilisant la thermogravimétrie (TG) et l'analyse différentielle calorimétrique (DSC). Enfin, les températures caractéristiques des différents TESM élaborés sont proposées et leurs potentiels pour les CSP en rapport avec les fluides de transfert de chaleur sont discutés.

1. Élaboration des céramiques

Les céramiques sont des matériaux cristallins généralement produits à partir des procédés de traitement thermique de cristallisation à haute température. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la production de céramiques à partir des déchets, les principales comprennent : la méthode conventionnelle dite de nucléation-croissance, le frittage la voie par pétrurgique [216,240,241]. Ces méthodes ont largement été discutées dans de précédentes thèses au laboratoire PROMES [13,15,16]. Nous ne nous attarderons donc pas sur elles. Cependant, avant de présenter en détail les résultats obtenus, un aperçu de ces différents procédés généralement utilisés pour la production de céramiques sera présenté. Cela dans le but de mettre en exergue leurs principaux avantages et inconvénients par rapport aux méthodes usuelles d'élaboration et proposer celle qui convient le mieux à notre contexte.

1.1. Élaboration par dévitrification ou nucléation-croissance

La méthode par nucléation-croissance est celle habituellement utilisée pour l'élaboration des céramiques. Elle consiste à dévitrifier (cristalliser) un verre préalablement formé par un traitement thermique adéquat. Les matériaux sont traités à environ 1500 °C soit par une torche à plasma ou par un chauffage par effet joule pour être transformés par la suite en vitrifiat [240]. Un traitement thermique complémentaire permet de transformer le matériau amorphe en une structure cristalline. La formation de la phase cristalline dans du verre se fait à partir de germes de cristallisation aussi appelés nucléis. Dans la plupart des cas, la courbe de nucléation et celle de croissance des grains ne se superposent pas en température (Figure IV-1). En effet, du point de vue de la thermodynamique, la croissance de grains se fait toujours à plus haute température que la nucléation.

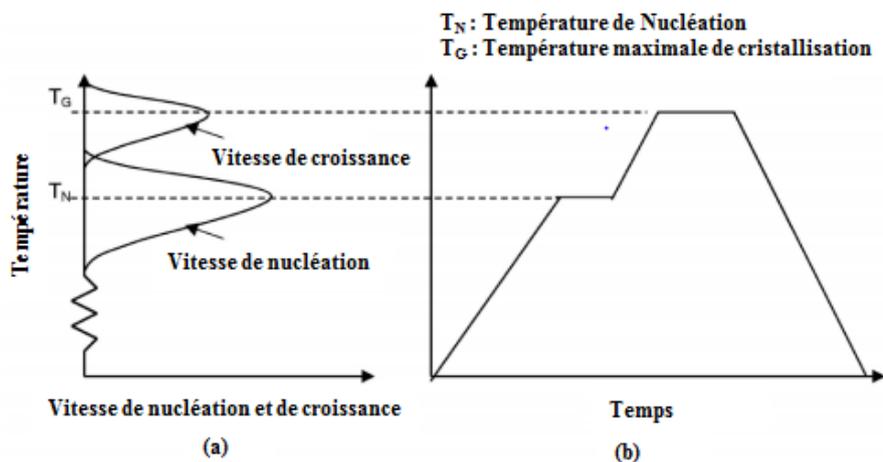


Figure IV-1 : Procédé de nucléation-croissance, sans superposition. (a) Dépendance en température des taux de nucléation et de croissance. (b) Traitement thermique de nucléation-croissance associé [242]

Par conséquent, la nucléation est la première étape de la cristallisation, dont le rôle est de former une grande densité de germes au sein du matériau. La température recommandée de nucléation est définie en ajoutant 20 à 60 °C à la température de transition vitreuse. La deuxième étape est la croissance des grains par traitement thermique à température plus élevée que la nucléation. La température de cristallisation donnée par le dernier pic exothermique sans perte de masse

observable sur les TG/DSC. Il est donc important d'avoir une densité importante de noyau afin d'obtenir la microstructure désirée. Les températures de traitement utilisées dépendent de la composition chimique du matériau. Du fait de la fusion, on va perdre en volume et stabiliser le matériau. Le matériau final est plus dense et compact.

Cette méthode suppose que le verre a précédemment été obtenu d'un autre procédé (vitrification). Le verre parent peut être mis en forme durant la phase de vitrification par coulée et moulage. Cependant, la production du verre ainsi que les traitements thermiques ultérieurs sont en général très coûteux en énergie en raison des niveaux de température mis en jeu. Cette méthode est par conséquent largement utilisée par les industries pour la production de céramique, car plus adaptée à la production de produits à haute valeur ajoutée.

1.2. Élaboration par frittage

Le frittage est un procédé qui consiste généralement en la cristallisation après le compactage à froid/chaud d'une poudre de verre ou de cristalline à des températures inférieures au point de fusion du mélange. Le traitement thermique de cristallisation permet d'obtenir la microstructure requise par le processus de cohésion des grains. Puisque le frittage se fait en dessous de la température de fusion, ce mode d'élaboration est moins énergivore que le précédent. Cependant, il existe des limites quant à la taille et la forme des composants qui peuvent être compactés. Ainsi en raison du coût de production des poudres, cette méthode est utilisée uniquement si elle confère un avantage certain. Dans certains cas, la densification et la cristallisation peuvent avoir lieu en une seule étape de traitement thermique. Par ailleurs, certaines précautions doivent être prises afin que les cinétiques des deux processus soient en accord. En effet, si le traitement thermique se termine avant la fin de la densification, le taux de porosité inacceptable ne permettra pas la formation des phases cristallines souhaitées.

En plus de l'avantage économique de l'utilisation de températures de traitement relativement basses, la voie de la technologie des poudres est appropriée pour la production d'une gamme de matériaux de pointe, y compris des vitrocéramiques ayant des porosités spécifiées et des composites à matrice vitrocéramique.

1.3. Élaboration par la voie « pétrurgique »

Le procédé de nucléation-croissance nécessite deux étapes, car les courbes ne se superposent pas (Figure IV-1). Cependant, dans le cas où le chevauchement est prononcé (Figure IV-2), il est possible de réaliser simultanément la nucléation et la croissance à une température intermédiaire T_{NG} , c'est la méthode dite pétrurgique. Sachant que le taux de nucléation est sensible à la composition chimique, il est envisageable de le modifier par l'ajout d'agents nucléants de façon à obtenir un chevauchement des deux courbes [242]. Il est donc possible avec un ajout de composants oxydés purs comme le TiO_2 ou le Fe_2O_3 , de réaliser une croissance cristalline en une seule étape. La méthode "pétrurgique" est donc basée sur le refroidissement contrôlé à partir de l'état fondu pour provoquer la nucléation et la croissance de certaines phases cristallines. Dans cette méthode, le refroidissement de matière, généralement très lent, permet de provoquer la formation des phases cristallines.

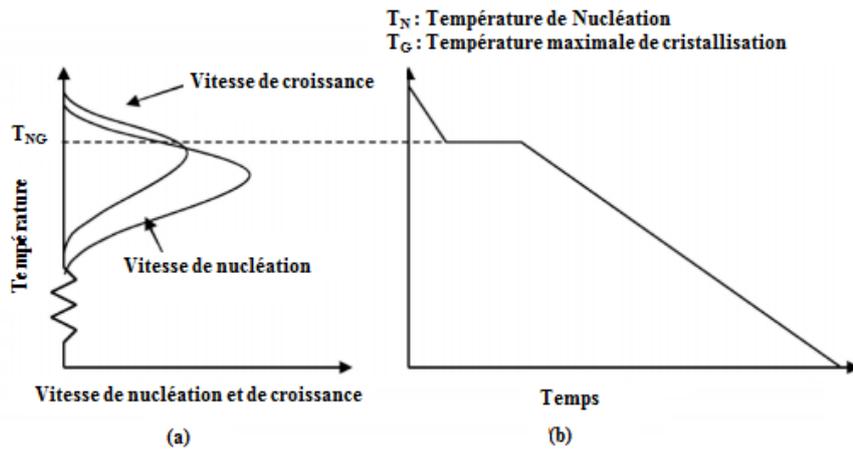


Figure IV-2 : Procédé pétrurgique. (a) Dépendance en température des taux de nucléation et de croissance, forte superposition. (b) Traitement thermique avec palier de cristallisation [242]

Ainsi, la microstructure finale du matériau et les propriétés dépendent également de la composition et de la vitesse de refroidissement. Cette méthode est plus économique que la méthode classique effectuée en deux étapes.

1.4. Choix de la méthode d'élaboration

Des trois méthodes abordées, il semble que la méthode par la voie pétrurgique est la plus adaptée lorsqu'une mise en forme du matériau est envisagée. Dans l'optique d'élaborer des matériaux de stockage à bas coût à partir d'un procédé simple pouvant être reproduit en Afrique de l'Ouest sans trop de difficultés, nous avons choisi de travailler dans un premier temps selon un mode opératoire proche de celui de la voie par nucléation-croissance. En utilisant l'énergie solaire concentrée, tout ou partie des besoins pour la vitrification peuvent être comblés. En effet, elle permet de réduire les quantités d'énergie mise en jeu lors de la vitrification par substitution du four électrique par un four solaire. Cela représente un enjeu technologique majeur dans le cas d'une production alternative à partir de déchets. Toutefois, malgré le fait que les travaux sont effectués à l'échelle du laboratoire, une attention est portée à la possibilité d'application de ce type de méthode à une échelle plus large. Dans ce sens, la méthode pétrurgique sera utilisée. Cela afin de produire des échantillons de tailles plus importantes. Cette méthode permet également de réduire la quantité d'énergie mise en jeu et la durée d'élaboration. Cependant, les matériaux doivent préalablement être écrasés afin de faciliter la fusion, ce qui engendre un coût supplémentaire. Ainsi, compte tenu du fait que les cendres de foyer sont formées d'amas de poudre friables d'une part. D'autre part, les déchets de BIG sont quant à eux sous forme de poudre très fine pouvant directement être utilisée. Par conséquent, ce type de traitement au regard de la forme, la composition chimique et minéralogique de ces matériaux est propice pour une mise en forme future des matériaux élaborés.

Pour toutes ces approches, le refroidissement occupe une place de choix pour la formation des phases cristallines. Gautier et al. [243] ont étudié l'influence de la vitesse de refroidissement pendant le recuit en fonction du type et de la taille des phases pour différents types de déchets industriels dont certains ont de fortes teneurs en fer [243]. La Figure IV-3 présente les images MEB en contraste chimique des échantillons de laitier traités à différentes vitesses. Cette étude a montré que pour des vitesses de refroidissement faibles de l'ordre de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ («

refroidissement industriel »), le matériau est entièrement cristallisé, avec des cristaux de taille modérée (50 à 150 μm). On y observe également une augmentation de la taille des grains avec la diminution de la vitesse de traitement. La composition chimique des latérites nous a permis de voir que le matériau a une forte teneur en fer comme c'est le cas pour les laitiers. Par conséquent, on peut imaginer que des traitements thermiques de cristallisation effectués sur des laitiers peuvent également s'appliquer aux latérites.

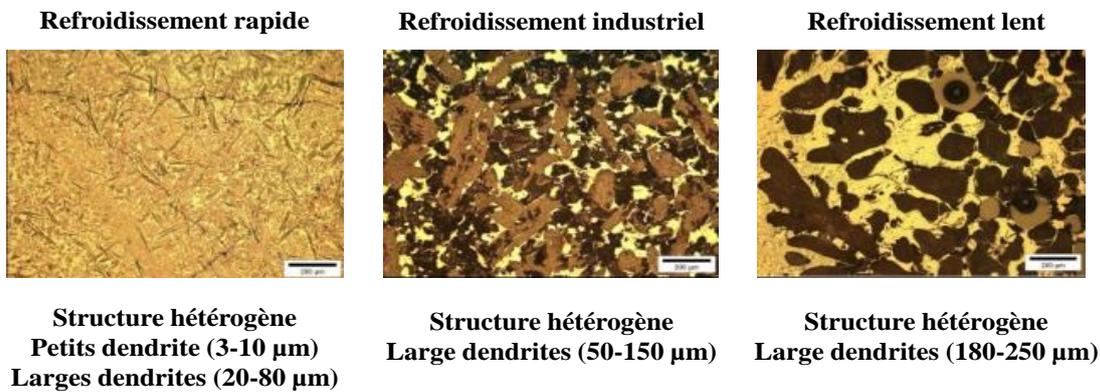


Figure IV-3 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure d'un laitier

D'autres études plus récentes faites au PROMES sur la valorisation des déchets (amiante, cendres de foyer et laitiers) ont permis de montrer qu'une vitesse de refroidissement inférieur à $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ serait adéquate pour former les phases cristallines [13,15,16]. Par le biais de cette approche, l'augite et la wollastonite ont été obtenues dans le cas du traitement thermique de l'amiante. Les matériaux issus de ce procédé de traitement ont montré des caractéristiques intéressantes comme matériau à chaleur sensible dans les systèmes de stockage [244]. Ces matériaux ont des propriétés thermo-physiques dans la même gamme que d'autres matériaux disponibles tels que le béton et les céramiques HT, mais avec un coût généralement inférieur à celui des céramiques industrielles et sans conflit d'usage avec les autres filières connexes [245]. Les différents matériels et protocoles que nous utiliserons dans cette thèse seront présentés en détail dans les parties suivantes et seront développés en fonction des matériaux utilisés.

2. Élaboration de matériaux à partir de matière première unique : Latérite et Cendres de foyers

2.1. Élaboration de matériaux à partir de latérite

Les latérites ont été traitées thermiquement selon deux procédés en fonction des réactions observées sur les latérites pendant les analyses TG/DSC. Les phénomènes observés lors des analyses préliminaires sont ainsi mis en avant. Le premier est dévolu au traitement en dessous de la température de fusion. Dans le deuxième procédé, nous effectuons une fusion des poudres de latérite afin d'élaborer des céramiques réfractaires. Les détails des protocoles expérimentaux qui en découlent et les résultats obtenus sont présentés dans les parties qui vont suivre.

2.1.1. *Élaboration par traitement thermique de recuit des blocs de latérite*

Comme nous l'avons montré dans le Chapitre 2, les latérites sont prélevées sous forme de blocs de taille proche de celle des parpaings (environ 30 cm×15 cm×10 cm) en raison de leur utilisation actuelle dans la construction. La possibilité de découper des formes définies en fonction des différents substrats nous laisse envisager la possibilité d'avoir des modules qui peuvent directement être utilisés dans les systèmes de stockage. Sous l'effet des chocs thermiques et de la température, certaines roches se fragmentent, limitant leurs applications dans les CSP. Par ailleurs, la variation de la porosité des blocs de latérite qui diminue avec la profondeur est également un facteur limitatif. Les traitements thermiques comme ceux effectués sur des silex peuvent permettre d'améliorer cette stabilité [246]. La DRX et le MEB ont permis de mettre en évidence l'influence des transformations induites par la chauffe sur la cristallisation [247]. Les modifications des propriétés mécaniques observées résultent de la formation de nouvelles liaisons. Pendant le traitement thermique de la latérite, les changements observés entre 200 °C et 1200 °C peuvent permettre de mettre au point un prétraitement thermique de la roche susceptible d'améliorer ses propriétés pour le stockage, notamment la tenue mécanique aux chocs thermiques ainsi que ses propriétés thermo-physiques.

2.1.1.1. *Protocole expérimental*

Les résultats des analyses thermiques (DSC/TG) présentées dans le Chapitre 2 ont montré que les principales réactions des latérites de Dano s'observent entre 105 et 150 °C, entre 300 °C et 350 °C, 500 et 550 °C, 900 et 950 °C et entre 1100 et 1200 °C. Les latérites de Dano ont par conséquent été traitées à 400, 600, 800, 1000 et 1200 °C afin de mettre en exergue les différentes réactions observées et les potentielles applications pour les matériaux formés. Ces températures sont choisies légèrement supérieures aux plages des différentes réactions observées de façon à permettre aux transformations d'avoir le lieu. Les vitesses de chauffe ont été choisies de façon à faciliter l'évacuation de l'eau libre et ainsi limiter d'éventuelles fissurations.

Avant de commencer le traitement, des essais à vide sont effectués afin de définir avec plus de précision les différentes températures de consignes. Dans ce sens, le four a été calibré afin d'identifier la différence entre la température de consigne et la température réelle. De façon globale, la température à l'intérieur du four est inférieure de 10 à 20 °C à celle de la consigne. Cela est dû au fait que la sonde de mesure de la température du four est placée à quelques centimètres de la partie supérieure du four, et ne permet donc pas d'avoir une valeur précise de la température de l'échantillon. Les différentes températures qui seront données dans la suite sont celles des échantillons dans le four après correction de la consigne.

Le traitement thermique proprement dit quant à lui se fait en trois grandes étapes suivant le protocole comme décrit sur la Figure IV-4. La première partie du traitement consiste à évaporer de l'eau par chauffage de la température ambiante à 120 °C en 2 h, avec un palier de 2 heures à cette température. La deuxième étape a pour objectif d'amener le matériau de 120 °C à la température de traitement souhaitée (400, 600, 800, 1000 ou 1200 °C). Cette étape se fait à la vitesse de 5°C·min⁻¹ de façon à éviter ou tout au moins limiter les fractures internes. Une fois le palier atteint, on maintient cette température pendant 5 h de façon à s'assurer que toutes les transformations ayant lieu avant la température de traitement aient eu le temps de se produire. Le

matériau est ensuite refroidi de la température de traitement à la température ambiante à la vitesse de $2,5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

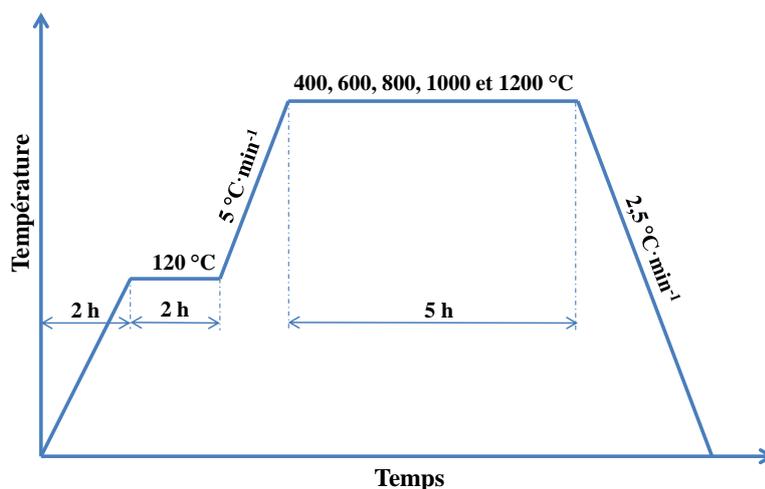
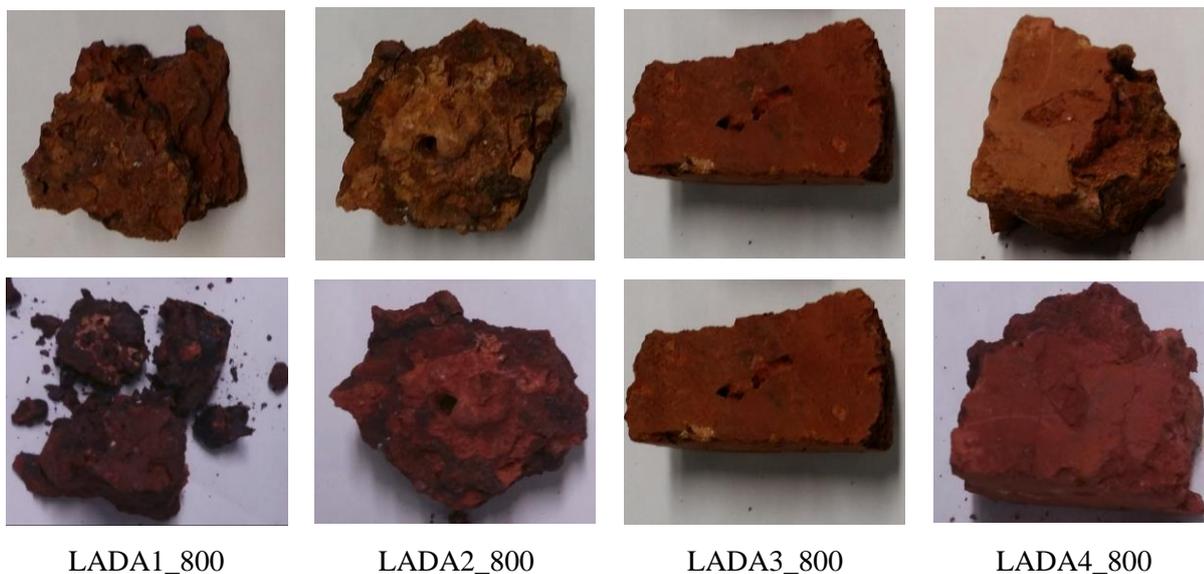


Figure IV-4 : Procédure de traitement thermique des latérites brutes au four électrique

Les techniques d'investigation d'imagerie et structurales sont ensuite utilisées sur les matériaux élaborés pour étudier les transformations induites par les traitements thermiques sur les blocs de latérite des différentes couches.

2.1.1.2. Analyse des échantillons après traitement.

Les différents échantillons des quatre strates ont été prélevés, découpés et traités thermiquement aux différentes températures identifiées. La forte porosité des échantillons de la première et deuxième couche (LADA1 et LADA2) a rendu difficile leur découpe aux dimensions souhaitables ($5\text{ cm}\times 5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$). Ainsi, nous avons prélevé des fragments de chacune de ces couches afin de procéder au traitement thermique. Après traitement, on remarque que les échantillons traités jusqu'à 800 °C se comportent de la même façon. Nous présentons sur la Figure IV-5 les échantillons avant et après traitement thermique à 800 °C .



LADA1_800

LADA2_800

LADA3_800

LADA4_800

Figure IV-5 : Blocs de latérites avant traitement (haut) et après traitement thermique à 800°C au four électriques (bas)

On remarque qu'après traitement thermique les échantillons de la première couche perdent leurs compacités et se désagrègent. En effet, dans les latérites, c'est la kaolinite qui joue en général le rôle du liant entre les grains. Sa faible teneur sur les premières couches a été observée lors des caractérisations structurales. Par contre, les couches inférieures contiennent une teneur plus importante ($\geq 20\%$) en kaolinite, ce qui explique leur meilleure cohésion.

De là même façon, les matériaux traités à plus de 800 °C ont la même apparence. De ce fait, nous allons nous intéresser aux échantillons traités à 1200°C. Les matériaux obtenus après traitement thermique des blocs de latérite à 1200 °C au four électrique sont présentés par la Figure IV-6.

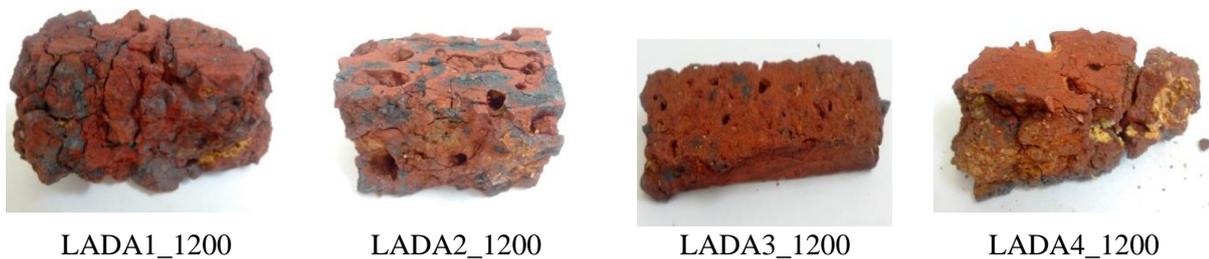


Figure IV-6: Blocs de latérites après traitement thermique à 1200°C au four électriques

L'échantillon LADA3 reste stable mécaniquement après le traitement. Les échantillons LADA1, LADA2 et LADA4 présentent des fissurations importantes. Contrairement à ce que nous avons observé pour l'échantillon de la quatrième couche (LADA4) lors des traitements en dessous de 800 °C, les traitements au-dessus de 800 °C provoquent une désagrégation des grains. Cela peut s'expliquer par le fait que, malgré la quantité importante en kaolinite qui est censée jouer le rôle de liant, l'inégale contraction et l'expansion thermique des minéraux contenus dans la roche peuvent provoquer des désagréations dans la roche. Les latérites de Dano sont des matériaux constitués de plusieurs types de minéraux. Cette instabilité est généralement plus accentuée pour les roches à grains fins (couches inférieures), alors qu'elle diminue avec l'augmentation de porosité (couches supérieures). Il est donc important de choisir la couche contenant le taux optimal de liant. Les caractérisations supplémentaires devraient permettre de mieux orienter la sélection.

2.1.1.3. Caractérisation structurale des latérites traitées

Les résultats de l'analyse structurale des échantillons recuits à 400, 600, 800, 1000 et 1200 °C sont présentés sur la Figure IV-7. Les principales phases identifiées sur les échantillons bruts sont des cristaux de quartz (SiO_2), kaolinite ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$) et la goéthite (FeOOH). Le periclase (MgO) et l'oxyde de titane (TiO_2) ont été détectés en faible quantité particulièrement dans l'échantillon de quatrième couche (LADA4).

Après traitement de recuit à 400 °C, toute la goéthite se transforme en hématisation, et sur tous les échantillons. À partir de 600 °C, on observe sur les échantillons des différentes couches la disparition des pics de kaolinite, indiquant son passage à la métakaolinite. Par la suite, la kaolinite présente s'est transformée via la métakaolinite en mullite. La mullite est un matériau céramique très utilisé en raison de ses propriétés thermiques et mécaniques favorables et de son caractère réfractaire. Ces transformations de phase sont en conformité avec les observations faites sur les courbes TG/DSC des échantillons bruts de latérites. Ces résultats sont très intéressants, car la mullite industrielle dont le coût peut atteindre 9000 euros la tonne peut être substituée par la nôtre. Par ailleurs, les phases contenant le fer peuvent si leur distribution est en réseau continu contribuer à améliorer la conductivité thermique de nos matériaux.

Les pics de goéthite ont disparu pour donner naissance à ceux de l'hématite. Par ailleurs, les pics d'hématites deviennent plus intenses avec l'augmentation de la température de traitement, ce qui signifie une bonne cristallisation de cette phase. Ces observations sont les mêmes pour toutes les couches.

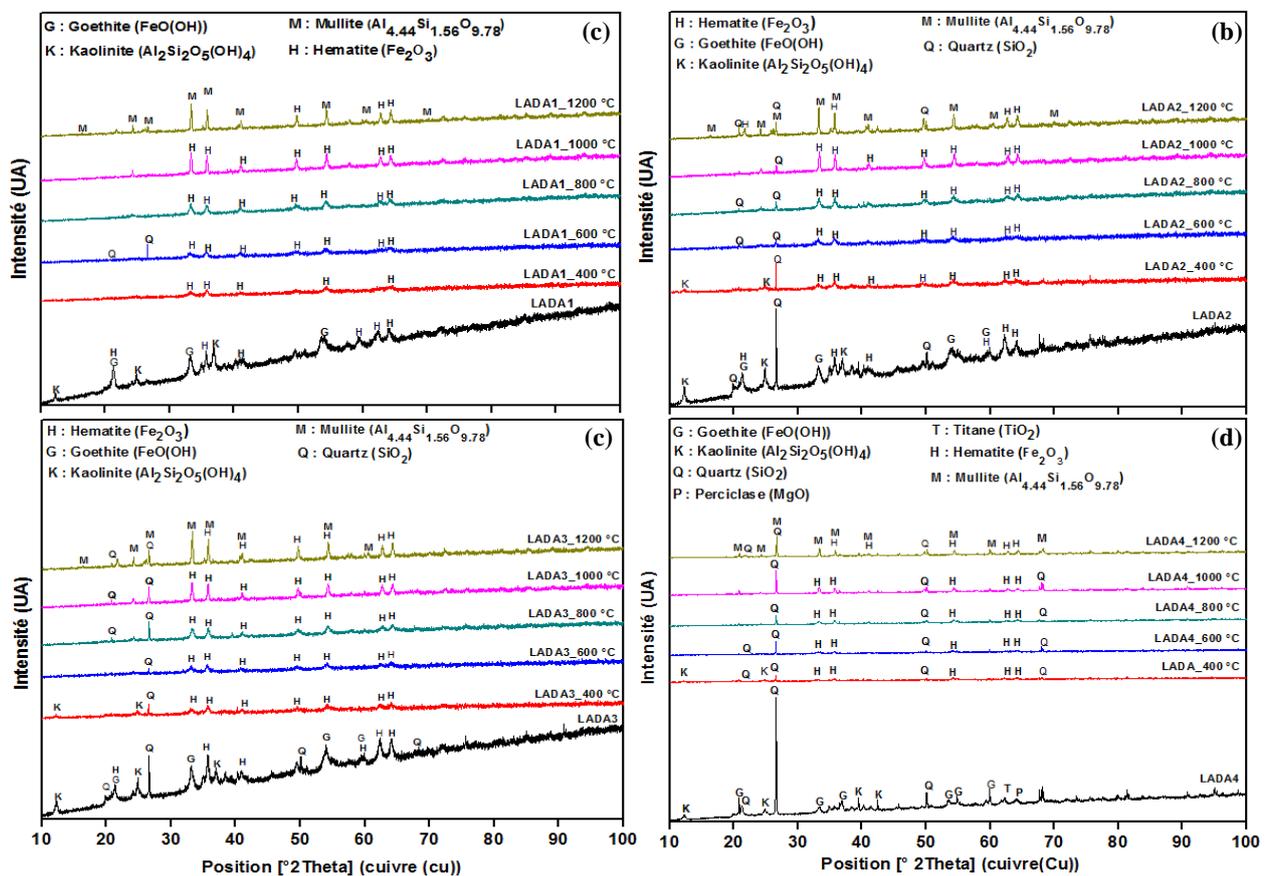


Figure IV-7 : Diffractogramme des échantillons de latérite traités à 400, 600, 800 et 1000 et 1200 °C : a) LADA1 ; b) LADA2, c) LADA3, d) LADA4.

Les cristaux d'hématite présentent un potentiel intéressant pour le stockage thermique. En effet la conductivité thermique de l'hématite est de l'ordre de 6 à 11 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ et est proche de celle de la mullite qui est comprise entre 3 et 6 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [123,190,248]. Le développement d'un

nombre important de grains d'hématites dans la structure est ainsi susceptible d'augmenter la conductivité thermique globale du matériau, grandeur essentielle pour la gestion des flux de chaleur dans une application de stockage thermique [249].

Les pics de quartz α ont également été détectés sur les échantillons après les traitements dans tous les échantillons. Au-delà de 575 °C, à la pression ambiante, il se transforme en quartz β , une autre forme cristalline de symétrie hexagonale. Cette transformation est exothermique et réversible. Ce changement s'accompagne d'une augmentation de volume comprise entre 1 et 6%. Lors d'une augmentation de la température et à partir d'une certaine température, certains minéraux comme le quartz se dilatent ou se contractent. Ces phénomènes sont particulièrement anisotropes d'autant plus que les roches sont poly-minérales et hétérogènes. Lorsque l'ordre de grandeur des dilatations n'est pas le même, cela provoque des phénomènes d'incompatibilité de déformation d'où la dilatation différentielle et donc l'augmentation du volume d'espace vide. Ce changement de volume peut avoir un effet sur la stabilité des matériaux. Ces phénomènes peuvent donc être à l'origine des fissures observées sur l'échantillon LADA4_1200 qui était principalement composé de quartz (92%) avant le traitement. Cependant, l'échantillon LADA3_1200 reste stable thermiquement. Cette stabilité est probablement le résultat d'un équilibre quantitatif des phases en présence. Le quartz γ est présent en faible quantité. Concernant les échantillons LADA1_1200 et LADA2_1200, la déhydroxylation de la kaolinite et de la goethite expliqueraient les fissures observées.

Le traitement thermique à 1200 °C a pour conséquence le développement significatif des phases mullite. La latérite après traitement peut ainsi être utilisée en tant que matériaux de stockage peu coûteux dans le système de type thermocline pour remplacer jusqu'à 80% des liquides conventionnellement utilisés comme les sels fondus ou les huiles thermiques. Ainsi, les céramiques couramment envisagées comme garnissage dans les thermoclines et dont le coût est très élevé peuvent être substituées par les matériaux issus de la transformation des latérites.

2.1.1.4. *Analyse morphologique et chimique des latérites traitées*

La Figure IV-8 illustre les micrographies MEB des échantillons traités à 1200 °C. Les observations mettent en évidence pour tous les échantillons une structure micrographique de cristaux de fer (couleur blanche) dispersés de façon aléatoire dans la matrice principale composée principalement de silice et d'aluminium. Cette morphologie s'observe sur plus de 80% de l'échantillon. La taille des cristaux obtenus est inférieure à 2 μm .

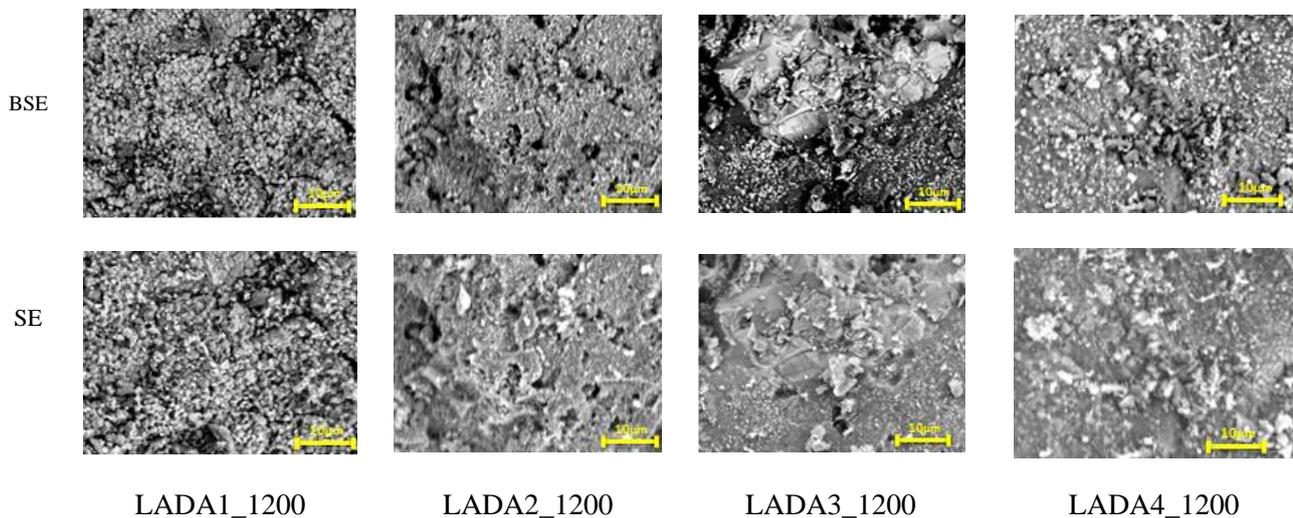


Figure IV-8: Image BSE et SE des échantillons de latérite après traitement au four électrique

L'analyse quantitative plus spécifique des cristaux relève qu'ils comprennent en pourcentage massique environ 19 à 41% de Fer. La composition globale en pourcentage massique est présentée dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1: Analyse EDS des échantillons de latérite après traitement thermique à 1200 °C

% massique	Fe	Si	Al	Ti	Mg	O
LADA1_1200	41,93	5,7	11,71	0,59	1,79	36,96
LADA2_1200	30,17	12,33	12,54	0,42	2,57	40,61
LADA3_1200	19,05	15,62	13,79	0,68	3,3	42,7
LADA4_1200	19,58	18,85	12,25	0,32	2,31	43,62

Les images après traitement de la Figure IV-8 ne diffèrent pas suffisamment de celles avant le traitement de la Figure II-12. En effet, aucune structure particulière n'est observée sur les deux figures. La proportion en fer des échantillons après traitement diminue avec la profondeur et est inférieure à la proportion initiale pour les latérites LADA2_1200, LADA3_1200 et LADA4_1200. L'échantillon LADA1_1200 possède un taux de fer le plus élevé soit 41.93%, le fer présent serait probablement de l'hématite. Le taux de silice est relativement stable pour les premières couches (LADA1_1200 et LADA2_1200). Cela correspond à une augmentation de 73 et 15% respectivement pour les échantillons LADA3 et LADA4. Le taux d'aluminium a légèrement diminué après la fusion. Ce taux est presque identique (en moyenne 12%) pour tous les échantillons.

2.1.1.5. Conclusion sur le traitement thermique de la latérite.

Pendant le traitement thermique, les constituants de la latérite subissent des transformations physico-chimiques et minéralogiques importantes qui modifient les

caractéristiques microstructurales du matériau. De façon générale, le bloc de latérite de la troisième et la quatrième couche restent particulièrement stable après traitement thermique à jusqu'à 800 °C. Cependant, au-delà de 800 °C, seule la latérite de troisième couche reste stable. Les échantillons traités au four électrique (≥ 800 °C) présentent des phases cristallines de mullite, d'hématite et de quartz. Les inclusions d'hématite présents dans la matrice principale en quartz seraient susceptibles d'améliorer la conductivité thermique. Par ailleurs, même si les compositions initiales des latérites peuvent être considérées comme très variables, les principaux composés (Fe, Si et Al) contrôlent majoritairement les propriétés des matériaux. Les propriétés attendues des matériaux obtenus peuvent être dans la gamme de ceux déjà connus pour des roches de compositions similaires.

Ainsi, les latérites des deux dernières couches (LADA1 et LADA2) peuvent être utilisées après traitement thermique à 800 °C comme matériaux de remplissage dans les systèmes de type thermocline. Les matériaux traités à 1200 °C peuvent être envisagés pour les futures technologies CSP de type centrale à tour ou les températures atteignent 1000 °C.

2.1.2. Élaboration par vitrification-cristallisation des poudres de latérite

2.1.2.1. Protocole expérimental

Les résultats des analyses thermiques DSC/TG indiquent que la fusion des échantillons des latérites de Dano se fait à plus de 1400 °C. Les procédés conventionnels de vitrification comme la torche à plasma étant énergivores, le coût énergétique du procédé peut considérablement être réduit par un procédé d'hybridation solaire électrique. Compte tenu de la température de fusion, la quantité d'énergie correspondante induit un besoin de moyen de traitement écologique à haute température afin de produire des TESM durables. Comme il a déjà été réalisé sur les cendres volantes [250] et les laitiers métallurgiques [251] au laboratoire PROMES, les traitements à haute température peuvent être avantageusement obtenus en utilisant des technologies solaires à concentration. Le four solaire du laboratoire PROMES à Odeillo en France a été donc utilisé pour faire fondre les échantillons dans cette étude. Cette méthode hybride d'élaboration peut permettre une réduction significative de la consommation d'énergie du procédé de traitement thermique. Dans cette optique et afin de fournir des résultats préliminaires, les latérites ont été vitrifiées à Odeillo à l'aide de la parabole solaire à axe vertical, de 2 m de diamètre, éclairée par des héliostats comme illustrés sur le schéma de la Figure IV-9. Le facteur de concentration est de l'ordre de 15000 et la puissance thermique varie entre 1,5 et 2 kW, ce qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 3000 °C à la focale.

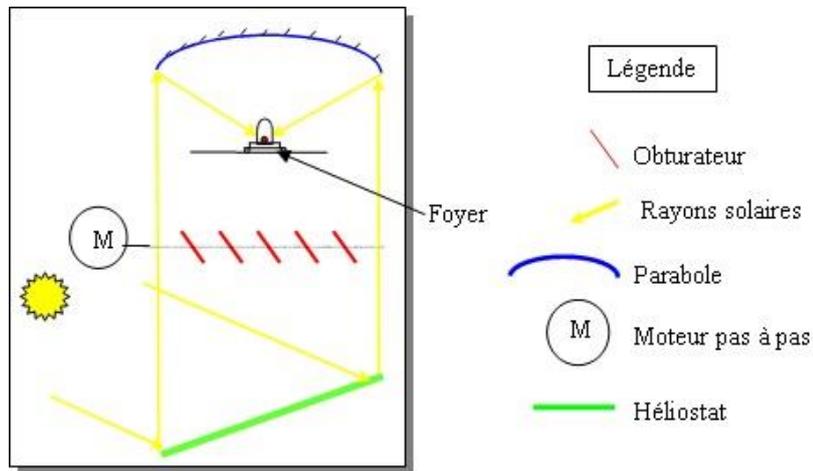


Figure IV-9: Principe de fonctionnement du four solaire à axe vertical d'Odeillo

Le Protocol expérimental utilisé se décrit comme suit : environ 10 grammes de poudre de chacune des strates, est placé sur la plaque autour d'un creuset en graphite situé au centre de la parabole. La plaque est refroidie grâce à une circulation d'eau sur la face arrière. À partir du rayonnement solaire concentré, le matériau est élevé à très haute température ($\geq 1500^{\circ}\text{C}$) ce qui entraîne sa fusion. Le refroidissement se fait à l'air. Dans un premier temps, nous avons progressivement déplacé la focale afin de réduire le flux de façon à limiter les chocs thermiques dans le matériau. Il est ensuite refroidi par convection naturelle. Sur la Figure IV-10 on peut observer à gauche le matériau en fusion, et à droite le creuset contenant le vitrifié obtenu.



Figure IV-10: Fusion des échantillons (gauche) et creuset avec les vitrifiés (droite)

Après la vitrification de la latérite, les billes de verre obtenues sont par la suite cristallisées au four électrique. La procédure de traitement thermique utilisée est présentée sur la Figure IV-11.

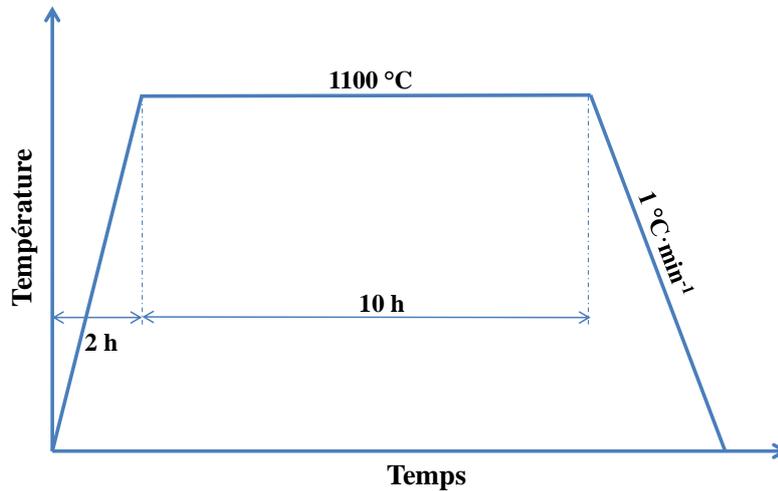


Figure IV-11 : Procédure de traitement thermique des latérites après la vitrification au four électrique

La latérite vitrifiée est portée à 1100 °C en 2 h pour y rester pendant 10 h. Une fois terminée, l'étape de cristallisation suit avec un refroidissement à la vitesse de 1 °C·min⁻¹ jusqu'à la température ambiante. Il faut par ailleurs noter que tout le traitement thermique se fait en présence d'air.

2.1.2.2. Caractérisation structurale des échantillons traités

Les résultats des analyses DRX des échantillons des latérites des différentes couches (bruts, fondus et cristallisés) sont présentés sur la Figure IV-12. Les résultats montrent que la magnétite et le spinelle sont les principales phases détectées après le traitement thermique de cristallisation. Le spinelle est la seule phase détectée sur l'échantillon LADA1_FS_R après la cristallisation (Figure IV-12-a). En effet, comme le montrent les analyses de l'échantillon brut (LADA1), l'hématite et la goéthite sont majoritairement présentes dans l'échantillon, ce qui aurait pour conséquence de favoriser la formation des structures à forte teneur en fer comme le spinelle. Par contre, l'échantillon de deuxième couche LADA2_FS_R après traitement et après recuit est formé de magnétite en plus du spinelle. L'échantillon brut de deuxième couche (LADA2) a une teneur en oxyde de silice plus élevée que la première couche. Ainsi, il s'avère que dans un environnement de ce type, la formation de la magnétite est favorisée.

Les pics de cristobalite (SiO₂) ont été également détectés dans le matériau vitrifié. En effet, les analyses de l'échantillon brut (LADA4) montrent que le quartz et la kaolinite sont les principaux constituants. (≥ 70%). La conductivité thermique de la phase de magnétite est environ 5 et 7 Wm⁻¹ K⁻¹ [248]. Comme précédemment mentionnée dans le cas de l'hématite, la phase de magnétite peut également contribuer à améliorer la conductivité thermique du matériau élaboré. D'un autre côté, comme la mullite, le spinelle est également considéré comme phase réfractaire. Par ailleurs, le spinelle est une phase très dense, pouvant atteindre jusqu'à 3500 kg/m³. La densité énergétique résultante du matériau final n'en sera que meilleure.

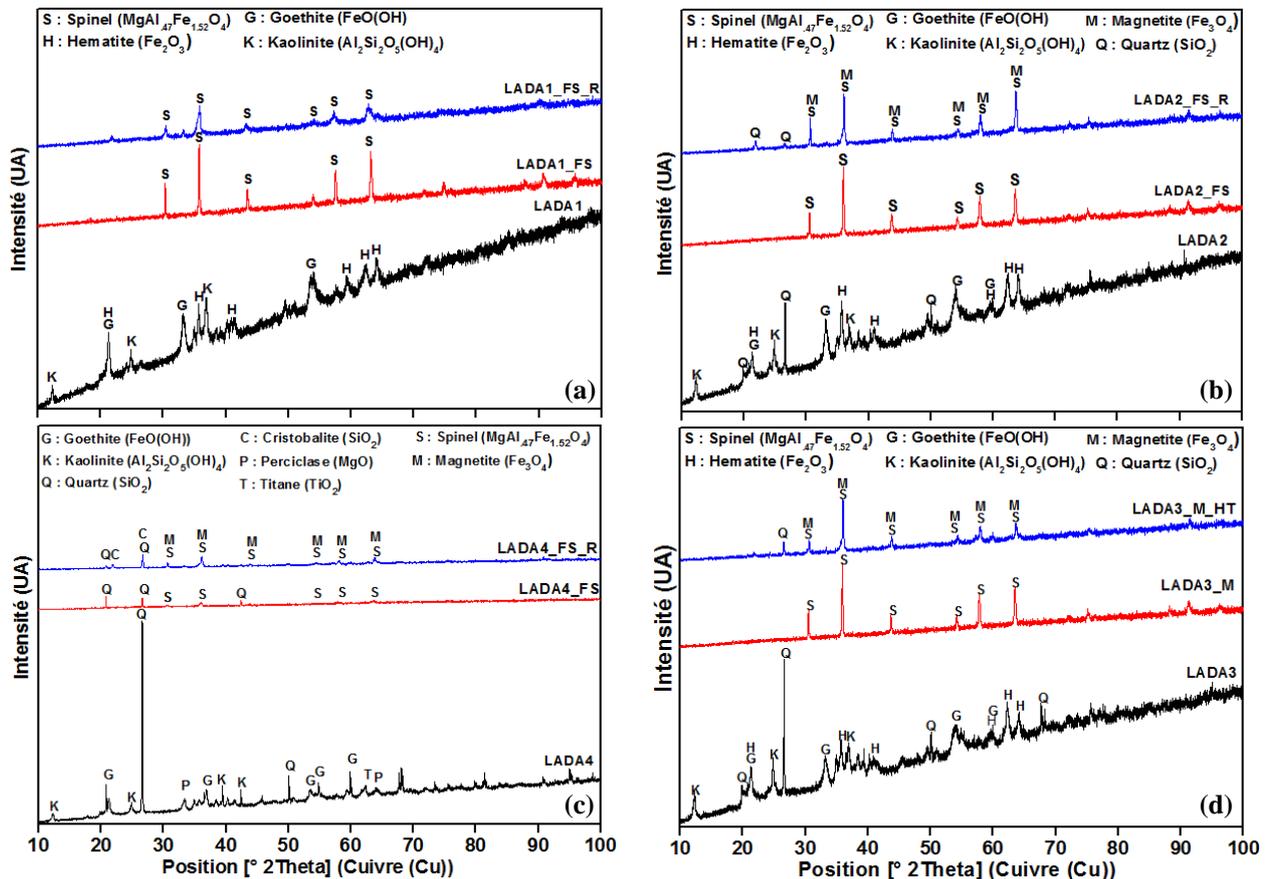


Figure IV-12 : Diffractogramme des échantillons de latérite traités par fusion et cristallisation à 1100 °C : (a) LADA1 ; (b) LADA2 ;(c) LADA3 ; (d) LADA4

La formation du spinelle, de la mullite et de la magnétite peuvent avoir respectivement un effet sur la stabilité et sur la conductivité du matériau final. Ces résultats montrent le potentiel d'élaboration de TESM à partir de latérite par procédé hybride solaire électrique.

2.1.2.3. Analyse morphologique des échantillons traités

La morphologie et la composition des échantillons bruts de la latérite des différentes couches fondues et cristallisées ont été étudiées par l'analyse en contraste chimique et l'analyse chimique (EDS). Comme on peut l'observer sur la Figure IV-13, aucune structure particulière n'est observée sur les matériaux bruts.

Après la fusion au four solaire et la cristallisation, on constate que la structure est typique d'une phase amorphe pour la latérite de la quatrième couche LADA4_FS. Ce qui implique que les phases cristallines détectées dans l'échantillon pendant l'analyse DRX sont soit minoritaires ou ont totalement été vitrifiées. Cela est également le cas pour la latérite de troisième couche LADA3_FS, même si on observe un début de structure sur l'image LADA3_FS. Contrairement aux échantillons LADA3_FS et LADA4_FS, les échantillons LADA1_FS et LADA2_FS présentent des structures en forme de dendrites. Cette structure occupe une grande partie de l'échantillon.

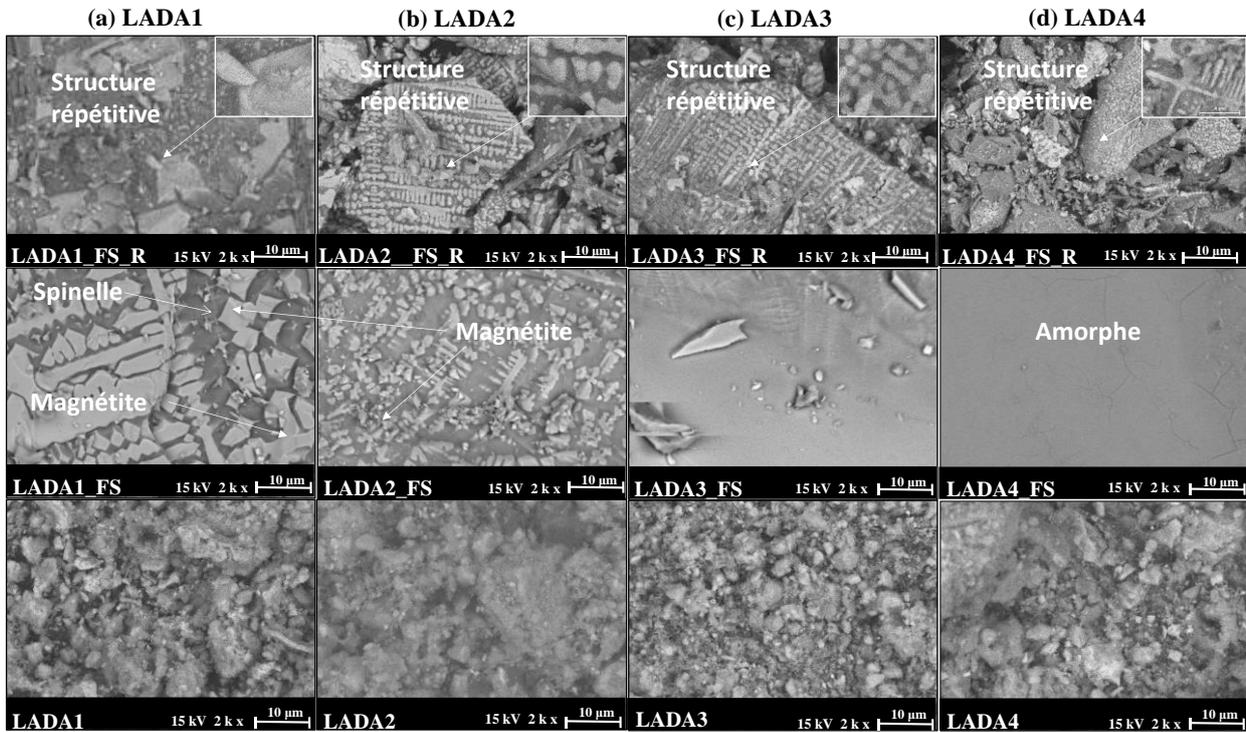


Figure IV-13 : images en contraste chimique des latérites des différentes couches brutes, vitrifiées et recuites à 1100 °C :(a) LADA1; (b) LADA2 ;(c) LADA3 ; (d) LADA4

Après le recuit à 1100 °C pendant 5 h des échantillons fondus, les observations BSE mettent en évidence une structure répétitive de dendrite composée principalement d'oxygène et de fer pour toutes les couches. Cette structure s'observe sur plus de 80% de l'échantillon. La micrographie de ces échantillons est typique d'une vitrocéramique présentant des cristaux en forme de fleurs dispersés de façon aléatoire dans la matrice principale composée de silice et d'aluminium. La taille des cristaux obtenus est comprise entre 1 et 5 μm pour l'échantillon.

L'EDS a été utilisé pour analyser la composition chimique de chaque structure répétitive observée dans les micrographies BSE. Ainsi, la phase minérale associée à chaque composition chimique est identifiée en faisant correspondre les résultats de l'EDS et de la DRX. Les analyses indiquent que la matrice principale de l'échantillon cristallisé est composée de spinelle de Fe et que l'inclusion est faite de magnétite. La transformation de toute la goéthite initiale en magnétite peut contribuer à améliorer la conductivité thermique finale. En effet, la conductivité thermique de la phase hématite est d'environ 6 à 11 W m⁻¹ K⁻¹ [39, 64]. Généralement, les systèmes thermo-clines sont conçus avec l'hypothèse d'un nombre Biot ($Bi = (h \times L_c) / \lambda$) inférieur à 0,1, étiquette d'un corps dit «thermiquement mince», et la température peut être supposée constante dans tout le volume considéré. Cette hypothèse est vraie avec de petites particules solides, ce qui n'est pas toujours le cas pour les matériaux comme les céramiques dont la taille est de plusieurs centimètres. En fait, l'augmentation de la taille des particules peut entraîner une augmentation du gradient de température entre le fluide et les surfaces des particules et dans les particules solides. Xu et al. ont montré que la faible conductivité thermique des matériaux de remplissage limite le transfert de chaleur entre le fluide et les particules solides ayant de grands diamètres [252]. Les matériaux dont la conductivité est de l'ordre de l'ordre de 5,7 W·m⁻¹·K⁻¹ doivent avoir une taille

«optimale» de 19 mm pour un bon rendement du thermocline [252]. C'est donc pour ces raisons qu'une bonne conductivité thermique est nécessaire pour les céramiques élaborées. D'autres partent, d'une autre configuration de stockage impliquant un garnissage structuré comme des plaques empilées où une épaisseur minimale est nécessaire pour garantir la résistance mécanique du matériau de stockage. Dans ce cas, la conductivité thermique peut aussi être un paramètre limitant. Par rapport aux matériaux naturels pour lesquels la conductivité est fixe, il pourrait être avantageux de pouvoir l'améliorer dans des céramiques élaborées.

La formation d'un nombre important d'inclusions de magnétite dans la structure apparait donc comme une possibilité d'augmenter la conductivité thermique totale du matériau, ce qui est hautement recherché pour la gestion des flux de chaleur dans une application de stockage thermique comme nous venons de le constater.

2.1.2.4. Comportement thermique des échantillons traités

Les comportements thermiques des matériaux élaborés ont été étudiés en utilisant la TG/DSC. La perte de masse due à la variation de la température pendant deux cycles successifs jusqu'à 900 °C a été enregistrée sur les échantillons de latérite cristallisée. Les courbes TG/DSC sont présentées sur la Figure IV-14.

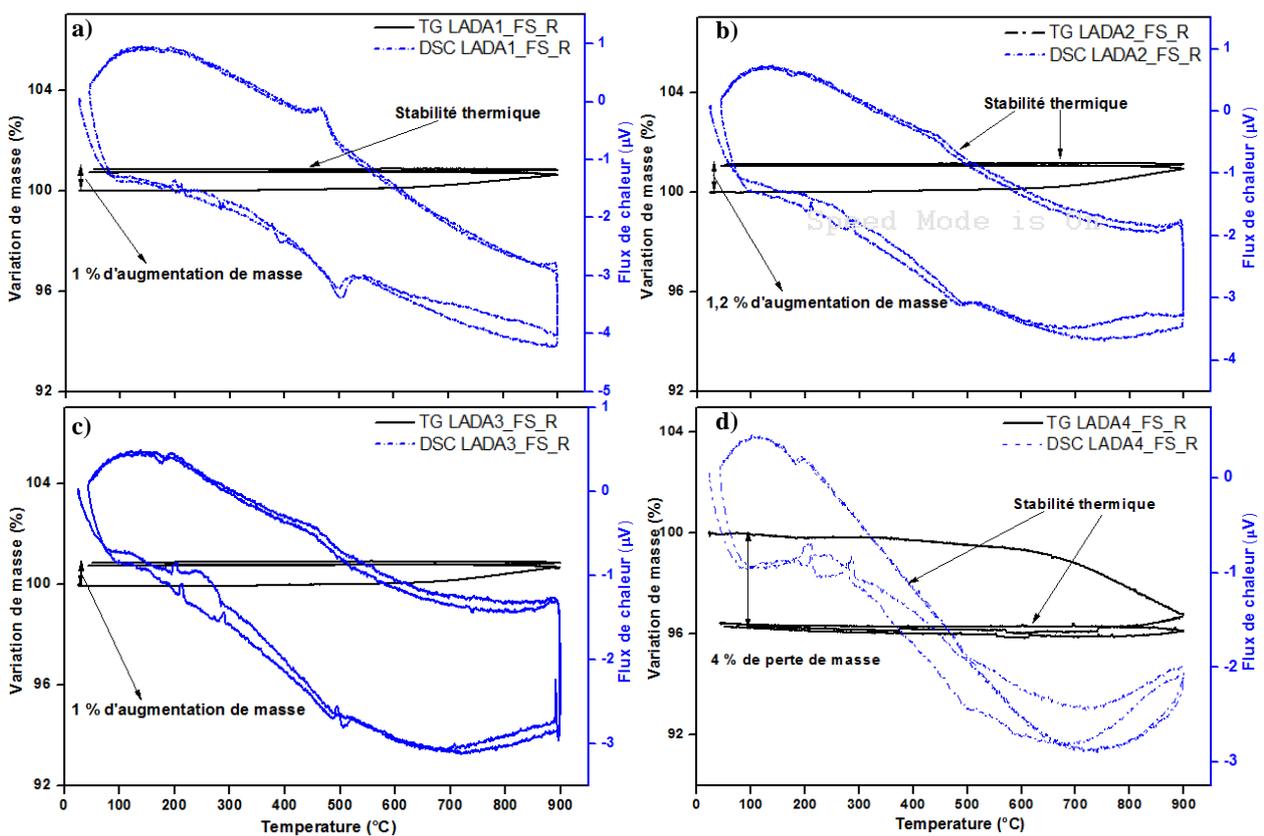


Figure IV-14 : Courbes TG/DSC des latérites des différentes couches traitées par fusion et cristallisation à 1100 °C : a) LADA1_FS_R, b) LADA2_FS_R, c) LADA3_FS_R, d) LADA4_FS_R,

Les échantillons présentent une variation de masse d'environ 1,6% en moyenne. La latérite de la quatrième couche a perdu 4% de sa masse après le premier cycle. Cela est probablement dû à sa forte teneur en hydroxyle qui se décompose à la perte d'eau libre. Cependant, cette variation n'est que de 0,1% pour le second cycle, ce qui indique une stabilité du matériau. Se faisant, une stabilisation totale en température peut être envisagée après plusieurs cycles consécutifs. Ce qui montre que le matériau reste pratiquement stable pendant le chauffage et le refroidissement. En effet, la présence de spinelle qui est considéré comme une phase réfractaire est probablement à l'origine de cette stabilité. De ce fait, on peut en déduire que le comportement observé sur les courbes TG/DSC est en conformité avec les analyses DRX. Toutefois, les courbes DSC des échantillons LADA1_FS_R et LADA2_FS_R présentent un léger pic autour de 500 °C. Ces légers pics sont probablement dus aux transitions de phases des phases cristallines en présence. Cela est particulièrement visible au chauffage et au refroidissement de l'échantillon LADA1_FS_R. Deux légers pics observent aussi entre 200 et 300 °C sur les courbes DSC des échantillons LADA3_FS_R et LADA4_FS_R, et est sûrement le résultat d'un artéfact. À part ces légers pics, les échantillons ne présentent pas d'effet thermique particulier, mais principalement de la chaleur sensible jusqu'à 900 °C.

Ces résultats confirment le fait que les latérites peuvent être utilisées dans les systèmes de stockage à haute température jusqu'à 900 °C, ce qui est dans la plage de fonctionnement de tous les types de centrales CSP.

2.2. Élaboration de matériaux à partir de cendre de foyer de SONICHAR

2.2.1.1. Protocole expérimental

Les matériaux ont tout d'abord été fondus au four solaire. Le vitrifiat obtenu a ensuite subi un traitement thermique de dévitrification au four électrique. La Figure IV-15 présente le protocole expérimental suivi pour recuit des cendres de foyer de SONICHAR. Les échantillons ont d'abord été introduits dans le four et portés à 1200 °C en 2 h. La température de 1200 °C correspond à la température de cristallisation observée sur la courbe DSC des cendres de foyer brut, et correspondant à la formation de la mullite.

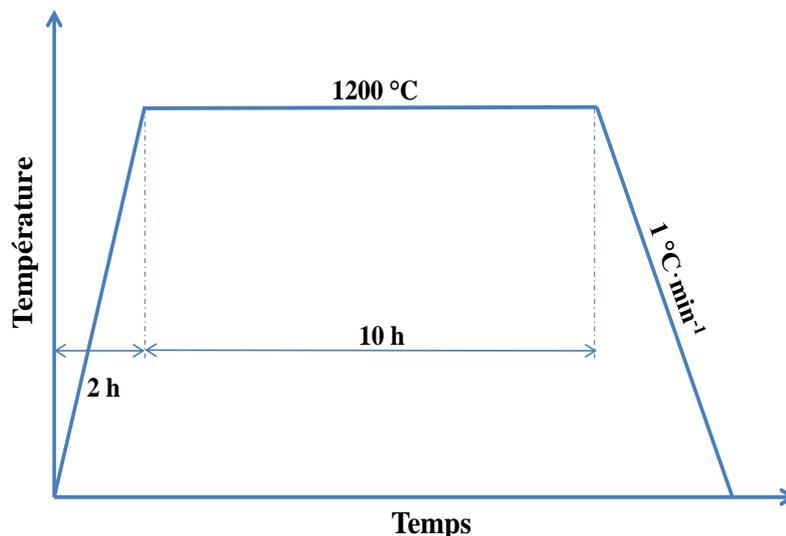


Figure IV-15 : Procédure de traitement thermique des cendres de foyer après la vitrification au four électrique

Une fois atteinte, la température du four est maintenue pendant 10 h. Après les 10 h, le matériau est refroidi à la vitesse de $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température ambiante. Comme pour les latérites, le traitement thermique s'effectue en présence d'air.

2.2.1.2. Caractérisation structurale des cendres de foyer traitées

Les diffractogrammes des cendres de foyer obtenus à l'issue du procédé de fusion à la parabole solaire et du traitement de recuit sont présentés sur la Figure IV-16. On constate que les cendres de foyer sont principalement composées de mullite et de quartz. Le fond continu entre 20 et 30° sur l'échantillon brut de cendre de foyer indique la présence d'une partie amorphe dans le matériau. Le matériau obtenu après la fusion à la parabole solaire est principalement amorphe avec des traces de mullite. Le diffractogramme du matériau obtenu à l'issue du traitement thermique de cristallisation contrôlé montre que la phase amorphe a pratiquement disparu, les pics de diffraction ont été indexés comme résultant du plan de réflexion de la mullite de formule chimique $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$. Aucune autre phase n'a été détectée lors des analyses. De plus, les pics de mullite après recuit (BA_M_HT) sont plus intenses que ceux du matériau fondu (BA_M). Cela confirme l'effet du traitement thermique.

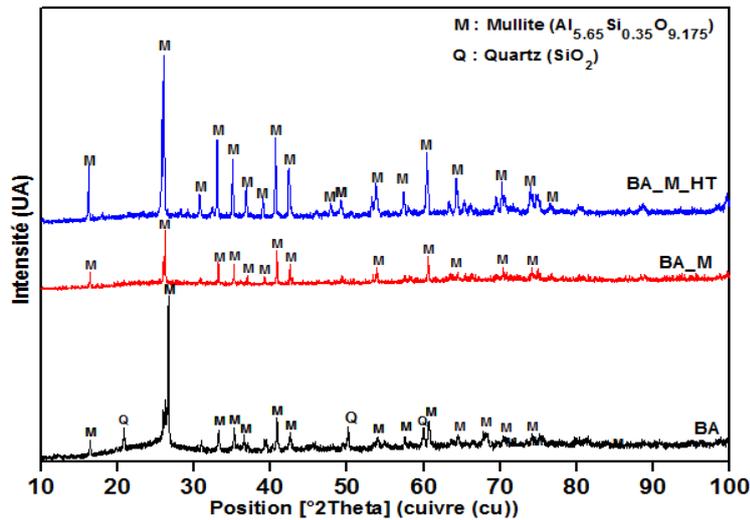


Figure IV-16 : Diffractogramme des échantillons des cendres de foyer (BA) traitées par fusion et cristallisation à 1200 °C

La céramique de mullite est un matériau très utilisé en raison de ses propriétés thermiques et mécaniques favorables et de son caractère réfractaire. Ceci est un résultat intéressant, car la mullite conventionnelle qui coûte 9000 euros la tonne pourrait être substituée par la nôtre.

2.2.1.3. Comportement thermique des mâchefers traités

Le comportement thermique du matériau élaboré à partir des cendres de foyer présenté sur la Figure IV-17 a été étudié par l'analyse TG/DSC afin d'étudier sa stabilité. Les analyses TG/DSC pendant deux cycles successifs à 900 °C de la mullite ainsi élaborée montrent que le matériau reste stable durant les phases de chauffages et de refroidissements. On observe une perte de masse de 0,1 % après les deux cycles. La courbe DSC ne présente pas de pic, ce qui signifie que seule la chaleur sensible est présente dans le matériau. Cette stabilité est probablement due à la présence de la mullite. Ce qui confirme le caractère stable de cette phase.

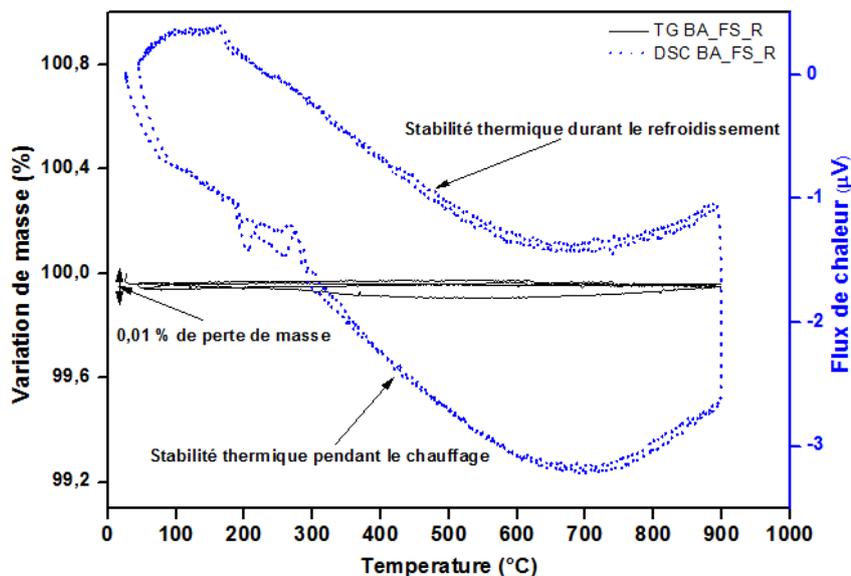


Figure IV-17 : Courbes TG/DSC des échantillons de cendres de foyer (BA) traitées par fusion et cristallisation à 1200 °C

Le traitement thermique subit permet d’effacer tous les changements de phases comme observés sur la Figure IV-17. Le matériau élaboré peut donc être utilisé comme matériau de stockage de la chaleur pour toutes les technologies CSP, jusqu’à 900 °C. Ces résultats TG/DSC permettent donc de valider le procédé d’élaboration utilisé quant à la mise en œuvre d’un matériau thermiquement stable.

2.3. Conclusion sur les matériaux élaborés à partir de matière première unique

Cette partie avait pour objectif de mettre en évidence le potentiel de la latérite et des cendres de foyer comme TESM pour les CSP en Afrique de l’Ouest. La Mullite et le spinelle ont été obtenus comme phases réfractaires sur les échantillons soumis aux différents traitements thermiques. La phase magnétite et la phase hématite ont également été identifiées comme bonnes conductrices de la chaleur. Les matériaux obtenus restent stables thermiquement jusqu’à 900 °C. La mullite est la seule phase minérale stable dans le diagramme ternaire à pression atmosphérique des céramiques. En raison de ses propriétés thermiques et mécaniques intéressantes dans la gamme des températures élevées, elle est largement répandue dans la fabrication des pièces dans l’industrie de l’acier ou du verre. Ces résultats ouvrent également la voie pour une élaboration de matériaux à partir de l’énergie solaire pour la fabrication de TESM.

Les résultats obtenus sur les mâchefers et les latérites confirment le potentiel de ces matériaux comme matériaux de stockage thermique et permettent de confirmer et de renforcer les hypothèses suivantes :

- La possibilité d’élaborer des céramiques composites réfractaires pour le stockage de la chaleur
- La possibilité d’utiliser la ressource solaire pour une partie du procédé d’élaboration des matériaux et ainsi réduire le coût énergétique d’élaboration.

- La possibilité de développer un nouveau marché de débouchés tant pour les industriels que pour les populations locales.

3. Élaboration de matériaux composites à partir de mélanges de ressources : Latérite, Cendres de foyer et chaux

Dans cette partie, des matériaux de stockage composites sont développés en combinant des mâchefer, de la latérite avec les résidus de la production d'acétylène du Burkina afin de produire des céramiques réfractaires.

3.1. Intérêt de l'utilisation de la chaux de BIG

Les céramiques issues du traitement des déchets peuvent s'avérer moins chères que les matériaux réfractaires commerciaux. Cependant, les matériaux élaborés directement à partir soit de cendres de foyer soit de latérites nécessitent des procédés de traitement énergivores et complexes. Cette contrainte est due à leur point de fusion qui est compris entre 1400 et 1475 °C pour les latérites et 1450 °C pour le mâchefer. Cela peut limiter la viabilité de cette approche. En effet, nous venons de voir que les latérites peuvent être fondues à haute température en utilisant l'énergie solaire concentrée. Par ailleurs, le produit obtenu est parfois trop visqueux pour permettre le moulage et la mise en forme aisée et la température de fusion est excessivement élevée. Il faut également garder à l'esprit que le procédé d'élaboration doit être reproductible à grande échelle, c'est-à-dire pour une réalisation de modules unitaires. Quand on veut produire des modules de stockage d'énergie thermique à partir de géométries spécifiées par moulage, il est nécessaire d'utiliser un fondant en ajout au matériau de base. Les résidus de la production industrielle de l'acétylène par la société BIG ont été utilisés dans ce sens.

Afin de lever ces verrous, il est indispensable de développer de nouvelles approches en vue de réduire de façon significative la température de fusion, tout en restant dans la plage des phases réfractaires susceptibles d'être utilisées comme supports de stockage. Comme nous l'avons dit précédemment, les propriétés des céramiques diffèrent en fonction de la composition des matières premières et les conditions de traitement thermique. Ainsi, en modifiant la composition des matériaux, il est possible d'obtenir une variété de phases cristallines et un produit final dont la nature dépend des composants mineurs. Si les candidats appropriés sont sélectionnés, certains peuvent également être utilisés comme agents de nucléation, ou pour diminuer la température de fusion. Plusieurs études ont été consacrées à l'utilisation de différentes sources d'oxyde de calcium pour l'élaboration des céramiques [253,254]. Cependant, au regard des contraintes environnementales actuelles, la recherche de ressources alternatives à proximité de la zone d'utilisation est un enjeu majeur. À cet égard, un candidat intéressant constitué de déchets industriels a été identifié et sélectionné.

Dans le Chapitre 2, nous avons présenté la chaux comme un candidat potentiel pour améliorer le procédé d'élaboration. En effet, la chaux issue du processus de production de l'acétylène par la société BIG contient deux composés (Ca(OH)_2 et CaCO_3) qui peuvent être des sources d'oxyde de calcium. D'après le comportement thermique de la chaux éteinte brute de

BIG, en utilisant des procédés appropriés de traitement thermique, le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le CaCO_3 réagissent individuellement pour former respectivement à 500 °C et 800 °C, de l'oxyde de calcium (CaO). L'oxyde de calcium est considéré comme un composé très alcalin, qui peut réagir avec Al_2O_3 SiO_2 . Ce matériau peut à la fois être utilisé pour réduire la température de fusion et la viscosité des mélanges de matières minérales primaires [211]. Par conséquent, l'oxyde de calcium formé devrait réagir avec les autres composés des cendres de foyer ou de la latérite afin de réduire leurs températures de fusion du mélange.

3.2. Élaboration de matériaux à partir de mélange de latérite et de la chaux de BIG

3.2.1. Approche et protocole expérimental

Dans l'optique de favoriser la formation des phases réfractaires tout en réduisant la température d'élaboration, seuls les échantillons de la troisième et quatrième couche (LADA3 et LADA4) ont été utilisés dans cette partie. En effet, ces derniers ont des teneurs en fer moins élevées que celle des deux premières couches. Par ailleurs, l'ajout de CaO devrait comme on peut le remarquer sur la Figure IV-18 permettre de déplacer la composition du mélange vers les phases comme l'anorthite, la pseudowallastonite ou la rankinite. Toutefois, la présence de fer peut entraîner la formation d'autre phase à base de fer.

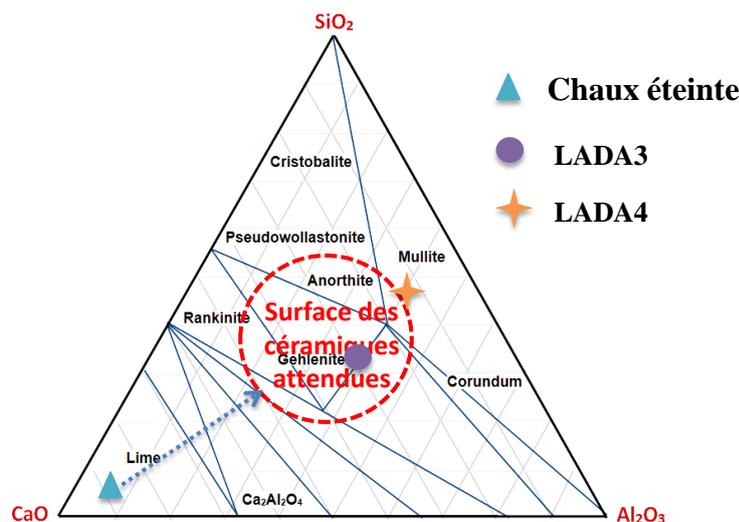


Figure IV-18 : Potentiel d'élaboration de céramique à partir des mélanges de latérites (LADA3 et LADA4) avec la chaux de BIG

Afin de mettre en évidence les différentes possibilités, plusieurs mélanges d'échantillons bruts de chaux et de poudre latérite ont été préparés et leur comportement après traitement thermique a été suivi. Trois échantillons différents constitués d'un mélange de 15 g de latérite et différents pourcentages de chaux de BIG (10, 15, 20 %) en poids. Les poudres ont été mélangées et broyées manuellement dans un creuset en agate puis placées dans différents creusets en graphite. Le procédé d'élaboration est le même que celui utilisé pour les matières premières

uniques. La vitrification des échantillons a donc été effectuée en utilisant le four solaire du laboratoire PROMES. Les matériaux vitrifiés ont ensuite été cristallisés dans un four électrique sous atmosphère d'air. Une vitesse de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a été programmée pour élever la température du four à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, suivie d'un plateau de 10 h à cette température. Cette étape est suivie d'un refroidissement contrôlé de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ jusqu'à la température ambiante.

3.2.2. Effet de l'ajout de chaux sur la température de fusion des latérites

Pour cette partie, nous nous sommes focalisés exclusivement sur la latérite de la quatrième couche en raison de sa composition élevée en quartz et en alumine. La complémentarité de ces deux composés avec l'oxyde de calcium laisse envisager la possibilité de formuler des composites. Ainsi, différents mélanges de latérite (LADA4) et de chaux éteinte de BIG (10, 15 et 20%) après vitrification au four solaire ont été analysés par DSC afin d'observer l'influence de l'ajout de chaux sur la température de fusion. Les résultats DSC présentés sur la Figure IV-19 indiquent une diminution du point de fusion de tous les mélanges par rapport à l'échantillon brut.

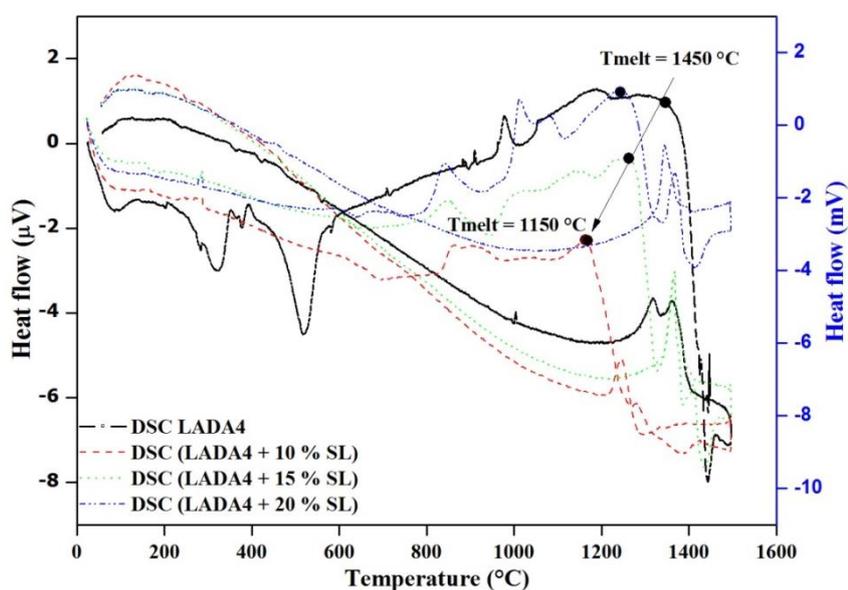


Figure IV-19: Courbes DSC des mélanges de latérite (LADA4) et différentes proportions (10, 15 et 20 %) de chaux (SL)

Avec un ajout de 10% de chaux, la température de fusion est passée de $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'échantillon de latérite brut à $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant, on observe que l'augmentation de la quantité de chaux induit une augmentation de la température de fusion pour les mélanges à 15% et 20% même si celle-ci reste inférieure à celle de l'échantillon brut. On constate par ailleurs que les réactions endothermiques et exothermiques observées lors du chauffage sur l'échantillon brut n'apparaissent plus sur mélanges pendant le refroidissement en dessous de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les échantillons restent stables. Il est donc possible d'envisager une stabilité thermique des matériaux élaborés jusqu'à ce niveau de température.

3.2.3. Caractérisation structurale des latérites traitées

Les échantillons obtenus après traitement thermique de cristallisation au four électrique ont été analysés au DRX afin d'identifier les phases cristallines formées. La Figure IV-20 présente les résultats des analyses obtenus à partir des mélanges effectués avec l'échantillon LADA4. Les analyses du diffractogramme indiquent la présence de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et de la magnétite (Fe_3O_4) dans tous les échantillons.

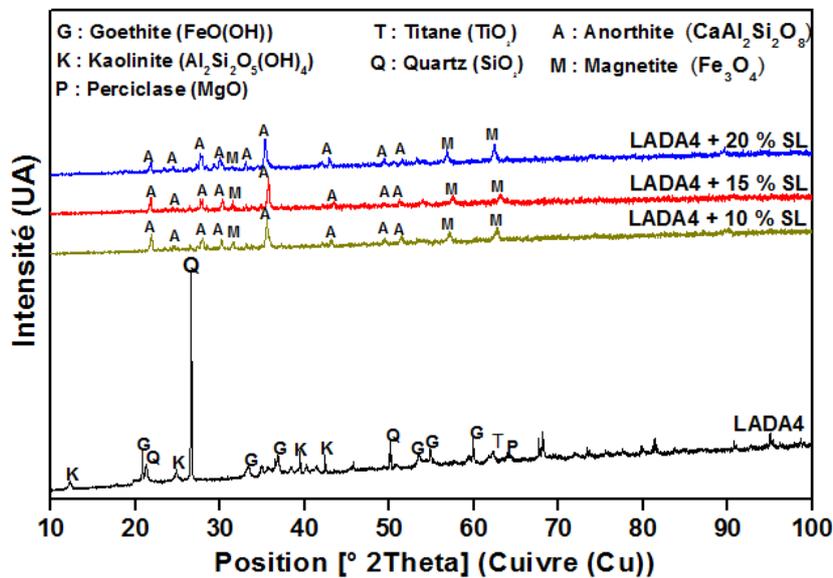


Figure IV-20: Diffractogramme des matériaux élaborés à partir de mélange de latérite de la quatrième couche (LADA4) avec différentes proportions de chaux (10, 15 et 20%).

Par ailleurs, les pics des différentes phases cristallines deviennent plus intenses avec l'augmentation de la quantité de chaux éteinte. Ainsi, le mélange LADA4+20%SL devrait avoir de meilleures propriétés en termes de stabilité thermique et de conductivité thermique. L'absence de l'oxyde de titane et de l'oxyde de magnésium sur le diffractogramme laisse penser que ses phases sont en très petites quantités.

Des échantillons de latérite de la troisième couche (LADA3) ont également été mélangés à différents pourcentages de chaux éteinte et traités thermiquement. Les résultats des analyses présentés sur la Figure IV-21 montrent également que de l'anorthite et de la magnétite sont les principales phases identifiées sur les diffractogrammes. Toutefois, les pics de l'anorthite et ceux de la magnétite des matériaux issus de la troisième couche ne sont pas aussi intenses que ceux des matériaux issus du mélange avec la latérite de quatrième couche. Par ailleurs, presque tous les pics significatifs des deux phases cristallines sont présents dans le mélange avec la latérite de la quatrième couche. Ce qui implique une meilleure cristallisation de ces mélanges. La présence perciclasé (MgO) et d'oxyde de titane (TiO_2) dans l'échantillon LADA4 serait à l'origine de la qualité de cette cristallisation. Ces composés sont considérés comme des agents nucléants, facilitant de ce fait la formation de phase cristalline. Par ailleurs, le TiO_2 permet d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux.

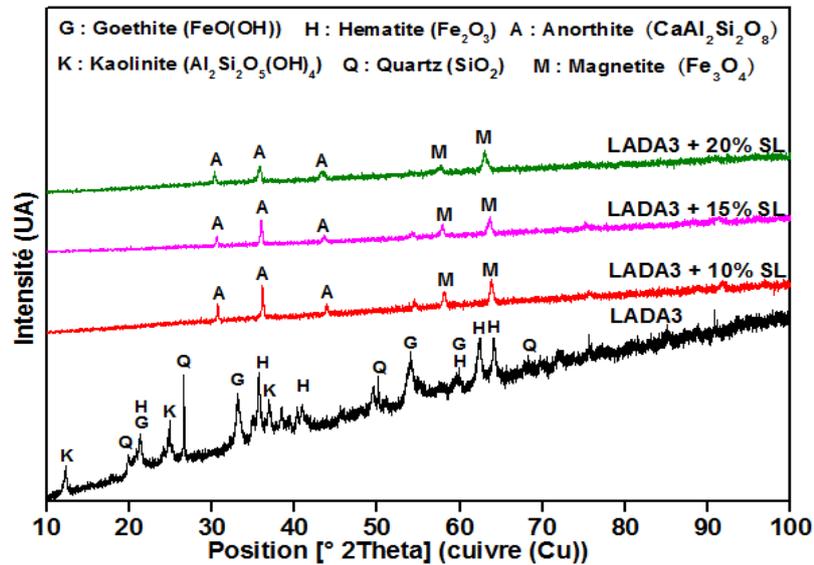


Figure IV-21 : Diffractogramme des matériaux élaborés à partir de mélange de latérite de la troisième couche (LADA3) avec différentes proportions de chaux (10, 15 et 20%)

À cause de son caractère réfractaire au même titre que la mullite ou le spinelle, la céramique d'anorthite est très prisée pour ses propriétés réfractaires. Comme pour le cas des latérites brutes après fusion, les structures identifiées sont très complémentaires. Dans le domaine de la céramique, l'anorthite est considérée comme une phase réfractaire. Ce fait est important dans le contexte de l'élaboration de TESM en utilisant de la latérite et de la chaux éteinte, car la formation d'anorthite et de magnétite peut offrir respectivement une bonne stabilité et un effet favorable sur la conductivité thermique ainsi que sur les propriétés recherchées du matériau.

3.2.4. Analyse morphologiques des matériaux élaborés

Les différents échantillons ont par la suite été soumis à l'analyse morphologique et chimique. La combinaison entre l'analyse de l'image en contraste chimique et la composition chimique des différents matériaux permet de corréler les phases identifiées aux DRX aux formes visibles sur l'analyse en contraste chimique. L'analyse des images des échantillons de latérite de la quatrième couche (LADA) mélangés avec 10, 15 et 20% de chaux montre après traitement de cristallisation une structure composite de type matrice principale et inclusion (Figure IV-22). L'analyse chimique des différentes formes identifiées indique au regard de leur composition que l'anorthite est la phase principale et représente la matrice de base du matériau. De façon générale, les cristaux de magnétite formés lors du refroidissement suivent une forme d'inclusion dispersée en réseau dendritique. Cela se remarque encore plus sur l'échantillon LADA4+20% (Figure IV-22-c).

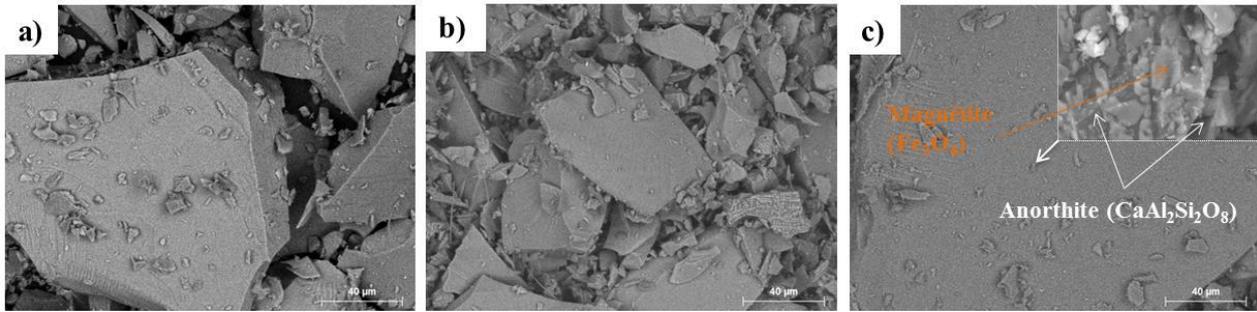


Figure IV-22 : Image en contraste chimique du matériau élaboré à partir du mélange latérite de la quatrième couche et différentes quantités de chaux éteinte de BIG : a) (LADA4 +10%SL), b) (LADA4 + 15%SL), c) (LADA4 + 20%SL)

En effet, l'image du mélange à 20% de chaux présente une meilleure homogénéité que les autres matériaux. Lorsque l'on fait un zoom sur l'image Figure IV-22-c, on observe une bonne répartition des deux phases identifiées.

La Figure IV-23 montre les images en contraste chimique des différents matériaux élaborés à partir des mélanges effectués entre la latérite de la troisième couche et 10, 15 et 20% de chaux. On observe que tous les matériaux élaborés présentent une structure principale composée d'anorthite, et des inclusions composées de magnétite. Par ailleurs, la taille des dendrites de magnétite diminue légèrement avec l'augmentation de la quantité de chaux.

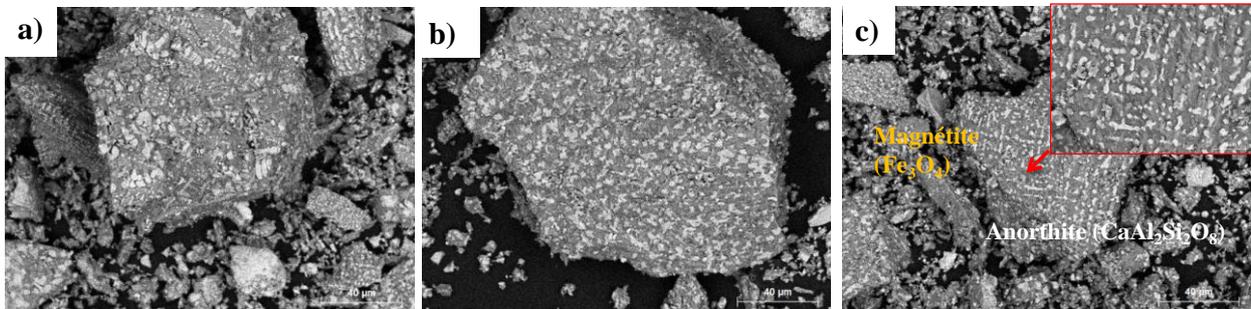


Figure IV-23 : Image en contraste chimique du matériau élaboré à partir du mélange latérite de la troisième couche et différentes quantités de chaux éteinte de BIG : a) (LADA3 +10%SL), b) (LADA3 + 15%SL), c) (LADA3 + 20%SL)

Compte tenu de sa meilleure cristallinité, seuls les résultats de l'échantillon à partir du mélange LADA4 avec 20% de chaux éteintes seront étudiés dans la suite.

3.2.5. Comportement thermique des latérites traitées

Après le processus de cristallisation de la latérite de la quatrième couche (LADA4), le matériau obtenu a été thermiquement étudié en couplant TG et DSC afin d'observer les éventuelles transformations, de la température ambiante jusqu'à 900 °C. Le comportement

thermique de la céramique élaborée à partir de latérite de couche inférieure et 20% de chaux éteintes (LADA4 + 20% SL) est présenté par la Figure IV-24.

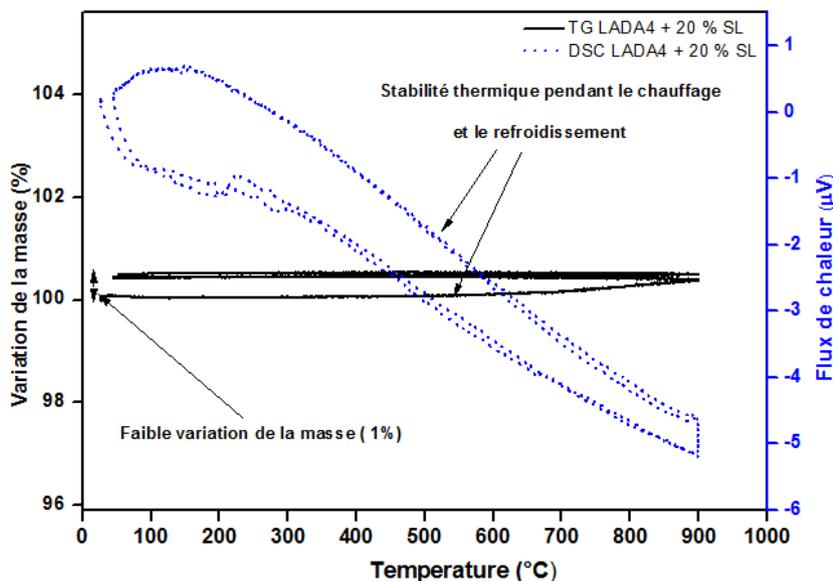


Figure IV-24: Courbes TG/DSC du matériau élaboré à partir de mélange de latérite de la couche inférieure avec 20% de chaux éteintes (LADA4+20%SL).

On constate que la céramique obtenue est stable après traitement par les différents cycles. En effet, l'échantillon de latérite présente une perte de poids de 4% après le premier cycle. Un léger décalage est enregistré vers 300 °C lors du chauffage. Cette variation de flux est en fait un artefact dû à la réaction d'impureté présente dans le creuset. Toutefois, une variation de l'ordre de 0,1% en masse est observée après le deuxième cycle, ce qui indique une stabilité du matériau obtenu. Par conséquent, une stabilisation de la masse peut être envisagée après plusieurs cycles successifs.

Le comportement thermique du mélange composé de la latérite de la troisième couche et 20% de chaux a également été étudié. La Figure IV-25 montre l'évolution de la variation de la masse et du flux de chaleur du mélange en fonction de la température jusqu'à 900 °C. La variation de la perte de masse n'excède pas 1,5%. Ce qui est tout à fait satisfaisant. De plus comme pour le mélange issu de la quatrième couche (Figure IV-24), aucun pic significatif de chaleur n'a été enregistré sur la courbe DSC.

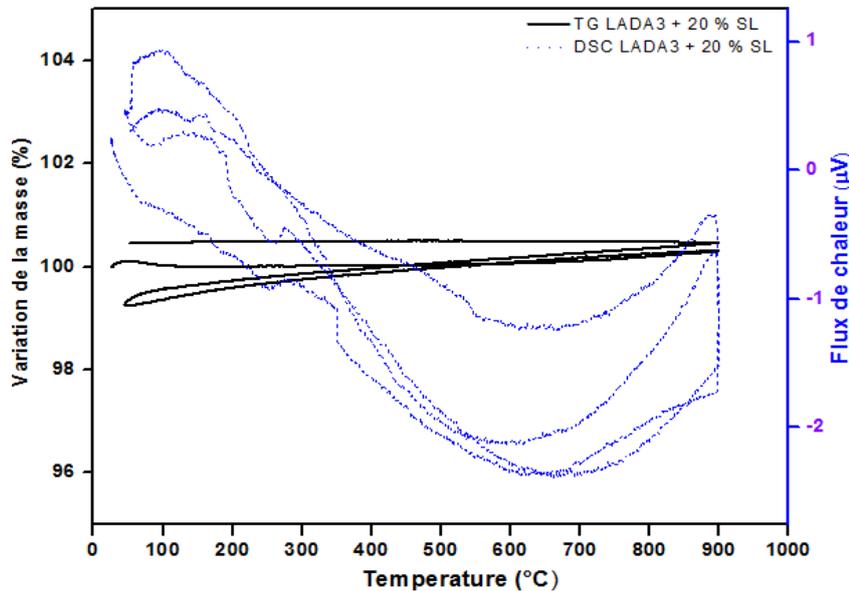


Figure IV-25 : Courbes TG/DSC du matériau élaboré à partir de mélange de latérite de la troisième couche avec 20% de chaux éteinte (LADA3+20%SL).

On observe par ailleurs sur la courbe DSC un léger décrochage entre 200 et 300 °C pendant le chauffage. Ce décrochage est certainement le résultat d'un artefact. Néanmoins, le matériau peut être considéré comme stable et utilisable sur toute la plage de température étudiée.

Ces résultats montrent que les matériaux restent pratiquement stables au cours des étapes de chauffage et de refroidissement. Cette stabilité est probablement due à la présence de la structure de la phase anorthite qui est considérée comme réfractaire. Ce qui confirme la possibilité d'élaborer des céramiques réfractaires à basse température à partir de matière première recyclée. D'où la validité de notre approche et donc la possibilité d'élaborer des céramiques réfractaires à des températures plus basses à partir de cette ressource.

3.3. Élaboration à partir de mélange de cendre de foyer et de la chaux de BIG

3.3.1. Approche et protocole expérimental

Dans le même ordre d'idée que les formulations effectuées avec la latérite, plusieurs mélanges de cendre de foyer avec différentes quantités de chaux (5, 10, 15, 20, 30%) de BIG ont été formulés. Les mélanges formulés indiquent sur le diagramme ternaire des céramiques (CaO, Al₂O₃, SiO₂) comme on peut le remarquer sur la Figure IV-26 la possibilité d'élaborer des céramiques d'anorthite.

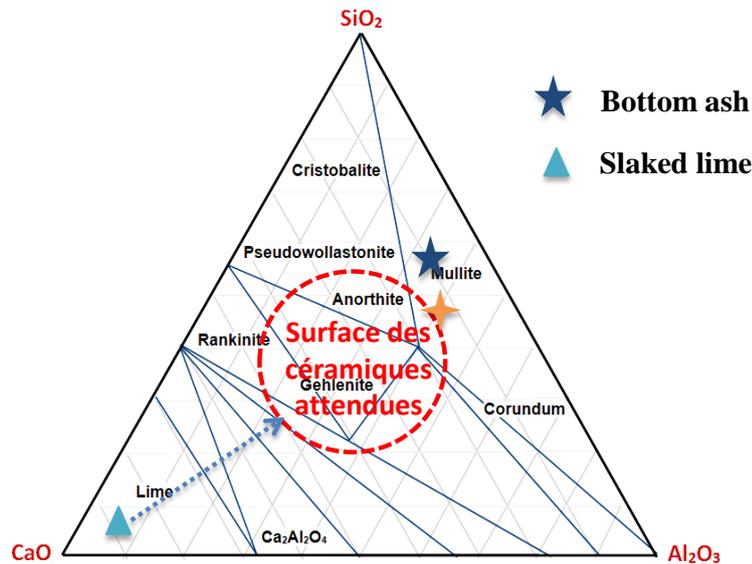


Figure IV-26 : Potentiel d'élaboration de céramique à partir des mélanges des cendres de foyer avec la chaux de BIG

Dans le même esprit que les mélanges précédents (latérites et chaux), les mêmes traitements thermiques ont été utilisés à la différence près que le palier a été effectué à 1200 °C. Cela en raison du point de fusion élevé des cendres de foyer. En effet, les analyses TG/DSC des cendres de foyer ont révélé que la température de cristallisation du matériau est aux alentours de 1200 °C.

3.3.2. Caractérisation structurale par des échantillons traités

La Figure IV-27 présente les résultats des différents échantillons. Les diffractogrammes des échantillons traités après traitement thermique de cristallisation montrent la présence d'anorthite dans tous les mélanges. On remarque également que plus la quantité de chaux augmente, plus les pics représentatifs de l'anorthite sont intenses. De plus, certains pics apparaissent à partir de 10% de chaux. Ce qui laisse penser une meilleure cristallinité pour les mélanges avec au moins 10% de chaux. Cependant, à partir de 20%, la différence est peu significative. De façon spécifique, l'échantillon BA+20% SL montre une meilleure cristallinité. Ce qui peut induire de meilleures propriétés pour ce mélange.

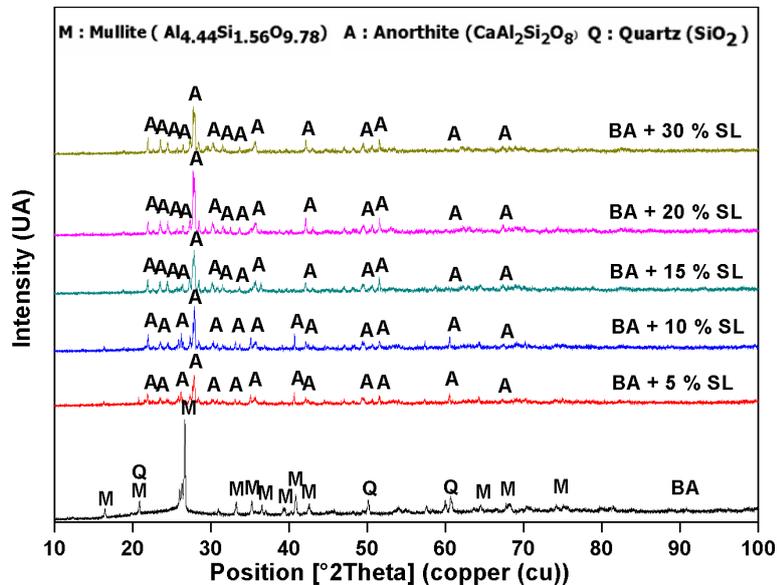


Figure IV-27: Diffractogramme des matériaux élaborés à partir de mélange de cendres de foyer avec différente proportion de chaux (5, 10, 15, 20 et 30%)

Dans le domaine de la céramique, de l'anorthite est considérée comme un élément essentiel des matériaux de substrat; il est également considéré comme une phase réfractaire. Ce résultat est d'une grande importance dans le contexte de l'élaboration de TESM en utilisant les cendres de foyer et la chaux éteinte pour la formation d'anorthite et de la magnétite qui peuvent offrir respectivement un effet de stabilité et de conductivité sur les propriétés du matériau. La formation de ces phases est en conformité avec ce que nous propose le diagramme ternaire des céramiques.

3.3.3. Analyse morphologique des matériaux élaborés

A la suite des résultats de l'analyse structurale, les échantillons ayant une bonne cristallinité ont été sélectionnés pour l'analyse morphologique. La Figure IV-28 présente l'image en contraste chimique des matériaux élaborés à partir du mélange de cendres de foyer avec respectivement 10%, 15% et 20% de chaux.

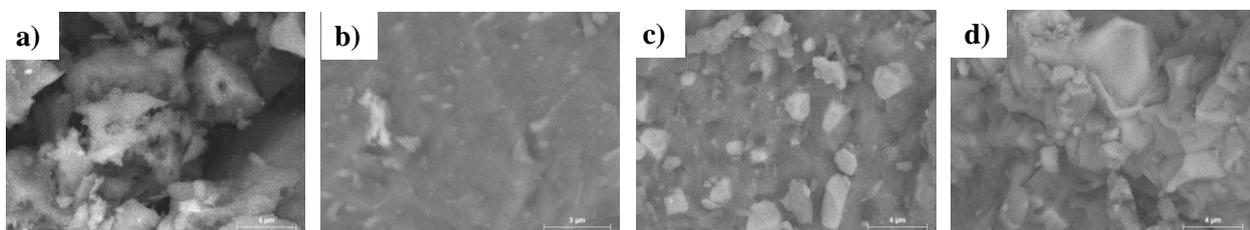


Figure IV-28 : Image en contraste chimique du matériau élaboré à partir de mélange de cendres de foyer avec la chaux : a) BA ; b) BA+10%SL; c) BA+15%SL; d) BA+20%SL

L'analyse de l'imagerie montre que la structure initiale des cendres de foyers, qui est en grande partie amorphe, laisse progressivement la place à la structure cristalline de l'anorthite. On constate que l'anorthite prend de plus en plus forme avec l'augmentation de la chaux. Ce qui tend à confirmer le fait que le mélange à 20% de chaux semble être le plus intéressant du point de vue de la morphologie et de la structure. Par ailleurs, ce mélange permet de valoriser une part importante de la chaux de BIG tout en permettant d'avoir des phases cristallines aptes au stockage de la chaleur.

3.3.4. Comportement thermique des échantillons traités

Comme on peut le voir sur la Figure IV-27, les mélanges avec plus de 15% de chaux ont une meilleure cristallinité. Ainsi, nous avons choisi d'évaluer le comportement thermique de l'un de ses matériaux à savoir le mélange de cendre de foyer et 20% de chaux éteintes (BA+20%SL). La Figure IV-29 présente le comportement thermique du mélange formulé. Aucun effet thermique significatif n'a été observé dans toute la gamme thermique potentiellement concernée par les centrales solaires (jusqu'à 900 °C). En effet, aucune perte importante de poids pendant la variation de température au cours des deux cycles successifs jusqu'à 900 °C n'a été observée. Toutefois, un léger pic est présent à 500 °C, et reproductible d'une transition de phase. Ce léger pic est moins prononcé au second cycle, et devrait avoir un faible impact sur la stabilité thermique. Cette stabilité est probablement due à la présence d'anorthite, la structure observée précédemment.

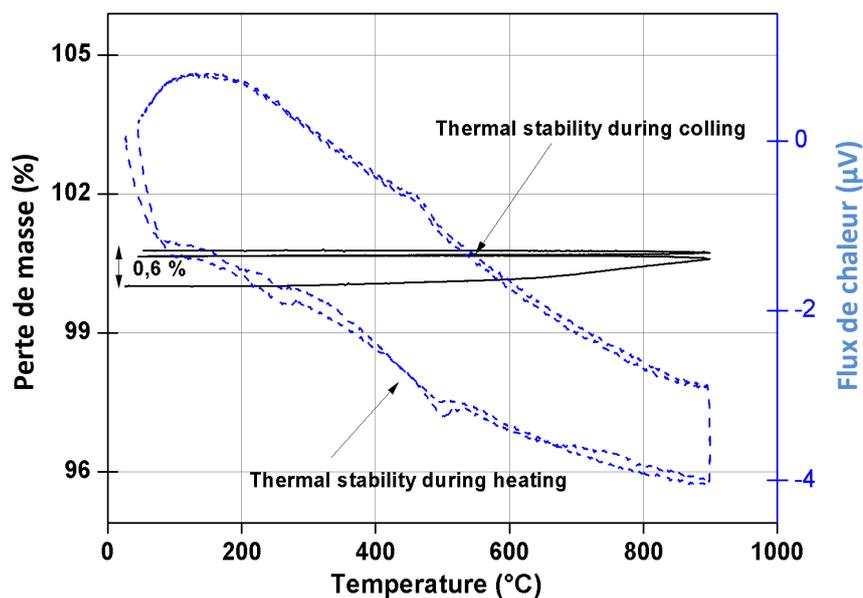


Figure IV-29: Courbes TG/DSC des céramiques élaborées à partir de mélange de cendres de foyer avec 20% de chaux (BA+20 %SL)

Une stabilisation de la masse devrait par conséquent être observée après d'autres cycles. Ces résultats montrent que le matériau reste pratiquement stable au cours des phases de chauffage et de refroidissement. Par conséquent, le matériau élaboré peut être considéré comme stable sous

chauffage et peut être probablement utilisé comme matériau de stockage thermique à la fois pour les centrales cylindro-paraboliques et les centrales à tour qui fonctionnent respectivement autour de 400 °C et 800 °C.

La valorisation de ces deux matériaux considérés comme des déchets industriels est non seulement importante pour les CSP, mais également pour les entreprises qui sont à la recherche de nouvelles voies de valorisation de ces déchets. D'autre part, la mise en place de dispositif de traitement proche des carrières peut permettre le développement de nouvelle activité génératrice de revenus pour les populations riveraines.

3.4. Élaboration de matériaux à partir de mélange latérite et mâchefers

3.4.1. Approche et protocole expérimental d'élaboration à partir de mélanges de la latérite de la première couche et des cendres de foyer.

Dans les premières parties de la Section.3 de ce chapitre, l'objectif était de réduire la température de fusion en valorisant un autre déchet. Toutefois lorsque nous analysons de plus près la composition chimique des latérites, particulièrement celle de la première couche (LADA1) d'une part et celle des cendres de foyer d'autre part, on constate que ces deux matériaux peuvent être complémentaires. En effet, en combinant les deux matériaux de façon adéquate, il est possible d'obtenir de la mullite avec des phases composées de fer comme l'hématite comme on peut le remarquer sur la Figure IV-30.

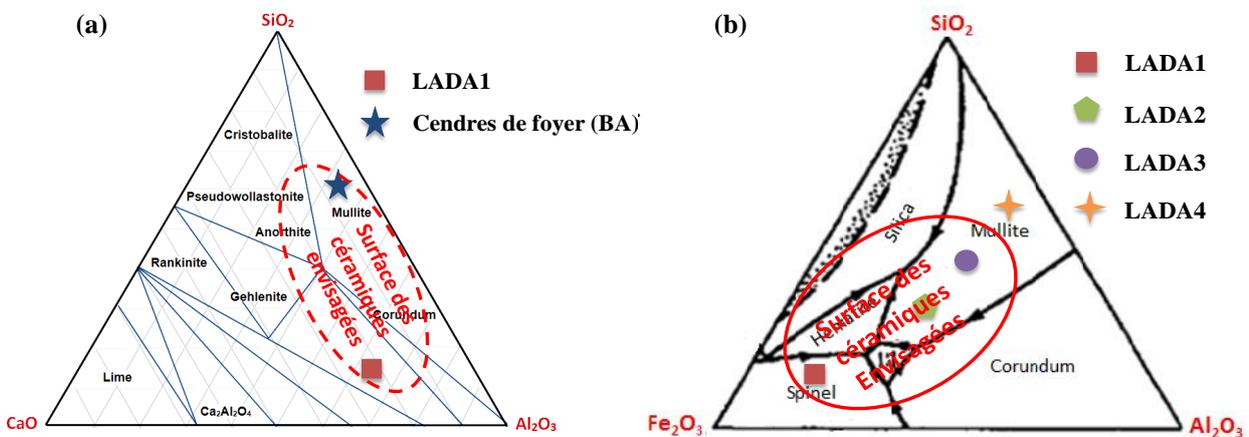


Figure IV-30 : Potentiel d'élaboration de céramique à partir des mélanges des cendres de foyer (BA) avec la latérite de la première couche (LADA1)

Les latérites et les cendres de foyer ont donc été mélangées dans cet objectif. Par ailleurs, c'est la première fois qu'un mélange de ces matières premières est envisagé. Différents composites de latérite et de cendre de foyer de SONICHAR (LADA1 + BA (25, 50 et 75 %)) ont été effectués. L'idée est de baliser la plage des phases potentielle entre les deux matériaux. Ces mélanges seront traités thermiquement pour les densifier et favoriser la formation de phases cristallines utiles pour les applications visées. Le même procédé de traitement thermique que

celui utilisé pour les mélanges des cendres de foyer avec la chaux a été utilisé dans cette approche de formulation.

3.4.2. *Caractérisation structurale des céramiques élaborées à partir de mélanges de la latérite de la première couche et des cendres de foyer*

La Figure IV-31 présente les diffractogrammes des mélanges après fusion et cristallisation. Les résultats montrent que les mélanges ont permis d'obtenir de la mullite et de l'hématite comme principales phases. La cristobalite et le quartz ont également été identifiés comme phases mineures. Ces phases sont en conformité avec les diagrammes ternaires précédents (Figure IV-30). Les cendres de foyers étant le matériau le plus susceptible de se transformer en mullite, on peut en déduire qu'elle est en partie responsable de la formation de cette dernière. Une partie de la silice amorphe contenue dans les cendres de foyer s'est transformée en quartz. C'est ce quartz qui se transforme à haute température pour donner de la cristobalite. La présence de quartz résiduel indique que tout le quartz ne s'est pas transformé pendant le traitement thermique. L'hématite quant à elle provient de la latérite soit par transformation de la goéthite ou directement de l'hématite initialement présente dans la latérite.

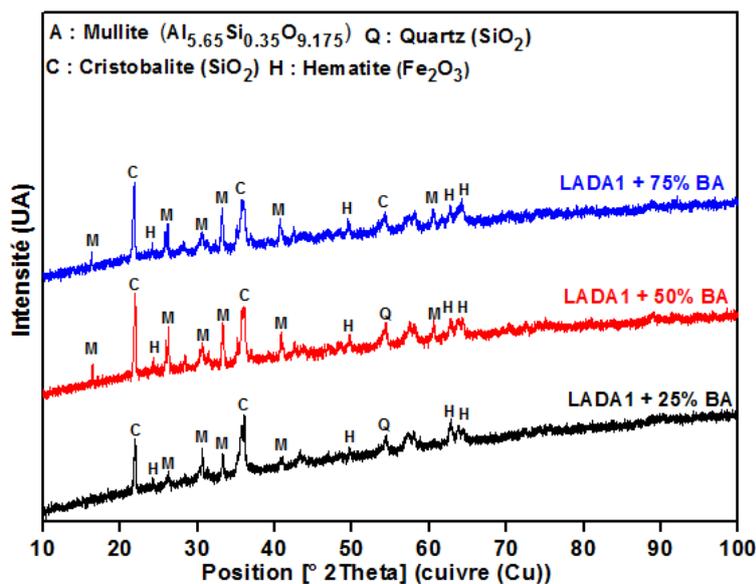


Figure IV-31 : Diffractogramme des céramiques élaborées à partir de mélange de Latérite de première couche (LADA1) et différents pourcentages (25, 50 et 75%) de cendres de foyer

La mullite est une phase réfractaire tandis que l'hématite est considérée comme une phase conductrice. Comme pour les matériaux précédents, cette combinaison de phase réfractaire et de phase conductrice est très avantageuse pour le matériau et devrait contribuer à améliorer ses propriétés.

3.4.3. *Analyse morphologique des céramiques élaborées à partir de mélanges de latérite de la première couche et des cendres de foyer*

La Figure IV-32 illustre l'image en contraste chimique du mélange de latérite de la première couche avec différents pourcentages de cendre de foyer après le traitement thermique de cristallisation. L'analyse morphologique montre la présence d'un réseau dendritique dans la matrice principale plus visible dans le cas du mélange à 25% de cendres de foyer. Les deux autres mélanges ne présentent pas de morphologies typiques à l'échelle 10 μm . Toutefois, lorsque l'on regarde de plus près (à l'échelle 1 μm), particulièrement dans le cas du mélange avec 50% de cendres de foyer, on remarque la même structure que celle du mélange à 25%. Cela n'est par contre pas le cas pour le mélange à 75% de cendres de foyer. Les analyses chimiques des différentes formes identifiées indiquent que les formes de couleurs foncées sont principalement composées d'oxyde de fer. Ce qui permet de conclure que cette phase est probablement de l'hématite comme identifiée par les analyses DRX. L'analyse chimique de la seconde forme identifiée correspond à la mullite.

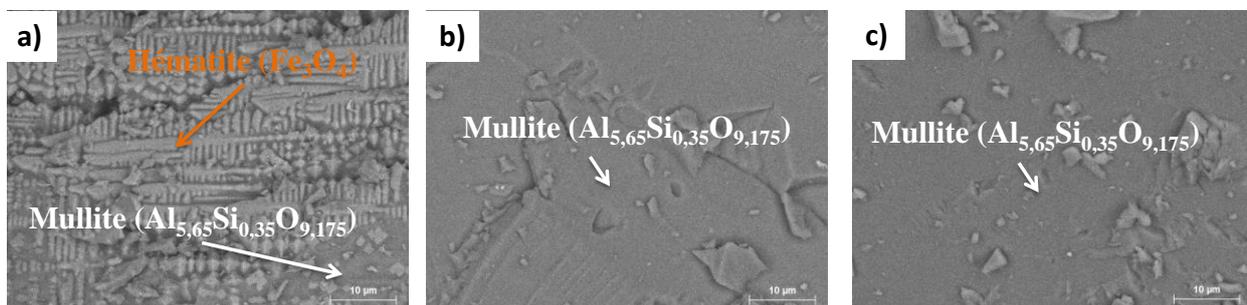


Figure IV-32 : Image en contraste chimique de la céramique élaborée à partir de mélange de la latérite de la première couche et les cendres de foyer : a) LADA1+25%BA, b) LADA1+50%BA, c) LADA1+75%BA

On en conclut que, le mélange à 25 % de cendres de foyer est composé d'un réseau dendritique d'hématite dans la matrice principale de mullite. Cependant, les autres phases cristallines identifiées au DRX comme le quartz et la cristobalite n'ont pas été observées au MEB. Cela peut s'expliquer par le fait que ses phases sont minoritaires par rapport aux deux autres. Néanmoins, on peut envisager au regard des phases principales de bonnes propriétés thermiques pour les matériaux élaborés. Ainsi, le mélange de latérite de la première couche avec 25% de chaux éteintes a été choisi pour la suite.

3.4.4. Comportement thermique de la céramique élaborée à partir de mélanges de latérite de la première couche et des cendres de foyer

Le comportement thermique de l'échantillon sélectionné (LADA1+25%BA) a été étudié afin de définir sa plage d'utilisation. Les résultats des analyses TG/DSC effectuées jusqu'à 1500 $^{\circ}\text{C}$ sont présentés sur la Figure IV-33. On observe de façon globale deux zones sur le graphe. Une zone dite stable correspondant à la partie située avant 800 $^{\circ}\text{C}$ où aucune réaction particulière n'est observée sur l'échantillon. Elle est caractérisée par une petite perte de masse de l'ordre de 0,2%, puis une augmentation d'environ 0,3% de la masse. La perte de masse est probablement le départ de l'eau libre, alors que la baisse est le résultat de la réaction des oxydes métalliques avec l'oxygène. Il est donc recommandé d'utiliser le matériau dans cette plage de

température. Ceux d'autant plus que les effets observés dans cette plage de température sont pratiquement les mêmes pendant le chauffage et le refroidissement.

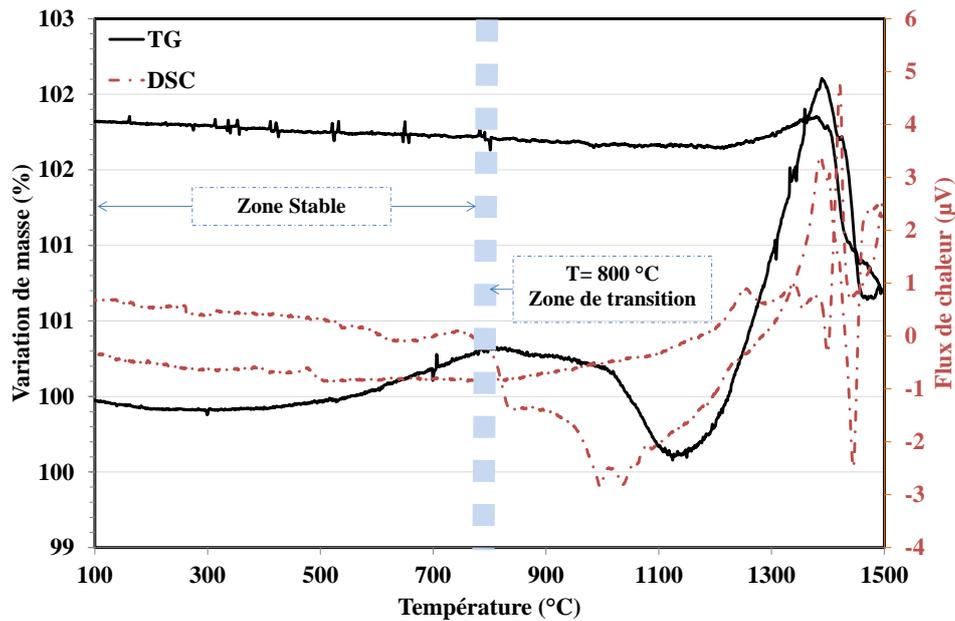


Figure IV-33 : Courbe TG/DSC de la céramique élaborée à partir de mélange Latérite de la première couche et 25% de cendres de foyer (LADA1+25%BA)

Cependant, au-delà de 800 °C, plusieurs réactions sont observées sur les courbes TG/DSC. On s'attendrait à ce que le matériau soit aussi stable à 900 °C comme pour tous les autres matériaux contenant de l'anorthite. Deux hypothèses peuvent expliquer ce comportement. Dans une première hypothèse, il est probable que la forte teneur en fer présent dans la latérite de la première couche ne facilite pas la transformation complète de la mullite. Une seconde hypothèse suggère que la faible proportion de mullite serait également due à la petite quantité de cendre de foyer par rapport à la latérite. Ces résultats sont tout de même intéressants pour les systèmes de stockage fonctionnant en dessous de 800 °C. Ce qui est largement suffisant pour les systèmes de stockage actuels.

4. Potentiel des matériaux élaborés pour le stockage thermique : Comparaison aux matériaux conventionnels

Au vu des résultats tant sur matériaux élaborés à partir de matières premières uniques que pour ceux élaborés à partir de mélanges, le potentiel de ces matériaux en termes de stockage de la chaleur semble élevé. Cependant, il faut souligner que même si les propriétés thermo-physiques des latérites ont été mesurées, cela n'a pas été le cas des matériaux élaborés. Cet état de fait est dû à la taille des matériaux élaborés trop petite (de l'ordre du cm) pour être caractérisé par les techniques de mesure utilisées. Malgré cette contrainte, les propriétés thermo-physiques attendues et le coût des matériaux élaborés ont été estimés et comparés aux matériaux de stockage conventionnels. Les résultats obtenus peuvent tout de même contribuer à appréhender

le potentiel de transformation d'autres déchets solides en des produits ayant une forte valeur ajoutée pour de nouveaux marchés.

D'après Clauser et al. [123], il est possible d'obtenir des propriétés thermo-physiques des matériaux cristallisés comme les roches à partir de la méthode indirecte. Comme les roches, les céramiques sont principalement composées de phases cristallines et peuvent alors être considérées comme similaires. Ainsi, sur la base de leur composition structurale, certaines propriétés des matériaux peuvent être estimées. Les propriétés thermo-physiques attendues des matériaux élaborés sont données par le

Tableau IV-2 : comparaison des propriétés thermo-physiques escomptées à celles des céramiques techniques et issues d'autres déchets

Matériaux	Céramique haute température [50]	Céramique de déchets amiantés [250]	Céramique de cendres volantes [249]	Céramique de cendres volantes +20% de chaux [249]	LADA4 +20 %SL	Céramique des cendres de foyer de SONICCHAR	BA+ 20 %SL	LADA1+25% BA
Composition	Mullite	Augite, Wollastonite	Mullite	Anorthite	Anorthite Magnetite	Mullite	Anorthite	Anorthite Magnetite
Limite T [°C]	≤ 1000	≤ 700	≤ 1000	≤ 1000	≤ 900 ^a	≤ 900 ^a	≤ 900 ^a	≤ 750 ^a
ρ [kg·m ⁻³]	3500	3120	2600	2760	3150 ^b	2640 ^b	2620 ^b	2870 ^b
C _p [J·m ⁻³ ·K ⁻¹]	866	860-1034	741-1300	700-1300	672 ^c -1047 ^c	710-1250	640 ^c -960 ^c	700 ^c -1200 ^c
$\rho \times C_p$ [kJ·m ⁻³ ·K ⁻¹]	3031	2496-3226	1911-3400	1932-3500	2100 ^c -3300 ^c	1870 ^c -2640 ^c	1680 ^c -2515 ^c	1970 ^c -2700 ^c
λ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	1,35	2,1-1,4	1,1-2,1	1,2-2,5	1,6 ^c -3,1 ^c	2,4-4,8	1,0-2,8	2,8 ^c -4,2 ^c
α [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]	11,8	8,8	4	-	21 ^e	4-18,5 ^e	18,5 ^e	27 ^e
Prix [€·t ⁻¹]	4500-9000	8,0-10,0	10-1200	10-1200	10 ^d -430	0-420	0-420	10 ^d -430
wollastonite (CaSiO ₃), augite (CaMgSi ₂ O ₆), Anorthite (CaAl ₂ Si ₂ O ₈), Magnetite (Fe ₃ O ₄), Mullite (3Al ₂ O ₃ , 2SiO ₂)								

^a Obtenues à partir des courbes TG/DSC

^b Valeurs obtenues à partir des mesures effectuées au pycnomètre MicroMeritics AccuPyc 1330

^c Calculé à partir des propriétés thermiques de la magnétite et de l'anorthite provenant de [123,248,255]

^d Coût du matériau brut évalué lors des prélèvements des échantillons sur le site de Dano

^e Calculé à partir des propriétés de l'anorthite provenant de [125,255]

^f Les valeurs ont été évaluées en prenant compte une solidité de 80%

Sur le Tableau IV-2, la capacité thermique est présentée à la fois en terme de masse et de volume: le coût d'investissement correspondant est habituellement basé sur le poids tandis que le volume correspondant est d'un grand intérêt pour la conception de l'unité de stockage. On peut aisément remarquer que les trois céramiques élaborées présentent des propriétés thermiques similaires à celles des céramiques industrielles présentées dans le Tableau IV-2. La masse volumique des céramiques de mullite et d'anorthite élaborées dans nos travaux est respectivement proche de celles élaborées à partir de cendres volantes et de cendres volantes mélangées à la chaux. Par conséquent, le modèle utilisé et les hypothèses émises pourraient représenter avec une bonne approximation les autres propriétés thermophysiques. Les propriétés thermiques visées des matériaux élaborés suggèrent une conductivité thermique d'au moins $1,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et une densité d'énergie d'au moins $2,6 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$. La masse volumique mesurée des phases comme l'anorthite est proche de celle de la phase pure [125]. Pour la sélection des matériaux solides pour le stockage de la chaleur, les propriétés thermiques telles que la capacité calorifique volumétrique $\rho \times C_p$ et la conductivité thermique λ devraient respectivement être supérieures à $2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ et $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. D'autre part, lorsque nous comparons ces données à celles des matériaux élaborés à partir de cendre volante par Kere [249], on constate que les propriétés obtenues ne diffèrent pas énormément. Les matériaux élaborés dans notre thèse (LADA4 +20 %SL et BA+ 20 %SL) et ceux des travaux de Keré contiennent tous de l'anorthite. Ainsi au même titre que les matériaux élaborés à partir de cendre volante ou de laitier [249,251], les matériaux élaborés ici sont de bons candidats pour le stockage de la chaleur. Ces résultats démontrent le potentiel élevé de telles céramiques.

Concernant le coût des matériaux, nous avons considéré les hypothèses suivantes. Les cendres volantes de SONICHAR sont gratuites, car déversées dans les décharges. Cela est également le cas de la chaux de BIG. Le prix d'achat de la latérite a été estimé à $10 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$. Ces prix ne prennent pas en compte le transport en cas d'utilisation des matériaux loin des lieux d'extraction. De ce fait, les lieux de traitement de ces matériaux doivent être le plus proche possible de la ressource. Le fait que la plupart de ces matériaux sont disponibles, comme on a pu le voir dans le chapitre 2, dans les zones où le potentiel d'implantation des CSP est intéressant. Ainsi, la fusion des échantillons se fait par énergie solaire à concentration dont la ressource est disponible dans la sous-région. Le coût de traitement de recuit au four électrique pris en compte dans l'estimation du prix des matériaux est évalué entre 390 et $420 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$. Cette valeur correspond à un recuit de 1100 °C ou 1200 °C à l'ambiante avec vitesse de $1 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un four de 15 kW de $0,02 \text{ m}^3$ de volume. Le coût moyen du kWh est estimé à 100 FCFA au Burkina Faso. Le coût du matériau final est donc compris entre 10 et $430 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$ pour le matériau LADA4 + 20 %SL. Le coût du traitement représente plus de 95% du prix du matériau. Il est toutefois utile de signaler que même si tous les facteurs entrants dans l'évaluation du coût de fabrication de tels matériaux n'ont pas été pris en compte, les coûts présentés ici restent très faibles comparés aux céramiques industrielles dont le prix varie entre 4500 et $9000 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$. Par ailleurs, le coût des céramiques issues des cendres volantes est relativement faible en raison du fait que c'est la loi du pollueur-payeur qui est appliquée dans ce cas de figure.

Toutefois, même si une partie de l'énergie pour l'élaboration provient directement du solaire, une bonne partie doit encore être fournie par les centrales électriques. Par ailleurs pour des traitements de recuits sans fusion comme cela est le cas pour les latérites, il est en l'état actuel de la technologie pas possible de faire des traitements de recuits par voie solaire. Par conséquent,

une autre voie de traitement thermique à haute température est nécessaire. Cela peut être réalisé en utilisant des fours de cuisson traditionnels locaux qui peuvent atteindre des températures comprises entre 400 et 1000 °C [195,256] (Figure IV-34). En effet, ce type de four est largement utilisé dans les pays de la région pour l'élaboration de céramiques traditionnelles.



Figure IV-34 : Four artisanal utilisé pour la cuisson du pain à Dano au Burkina Faso

Cette approche complémentaire de traitement thermique pourrait offrir de nouvelles opportunités d'activités économiques à la population, par l'utilisation de matériaux disponibles localement pour produire des TESM durables nécessaires à la mise en œuvre des énergies renouvelables. Le coût du matériau de stockage ne pourrait qu'en être réduit. Toutefois, la mise en place de ce type de traitement nécessite une maîtrise du comportement thermique de ces fours. Cela passe nécessairement par l'instrumentation et la caractérisation de ces fours, de façon à comprendre et contrôler leur cinétique de chauffage et de refroidissement.

5. Vers une élaboration à plus grande échelle

Si les résultats obtenus à petites échelles nous laissent envisager des perspectives encourageantes, l'élaboration de module de stockage comme les billes ou les plaques peut engendrer des problèmes dus au changement d'échelle. Dans les systèmes de stockage utilisant les matériaux comme la céramique pour stocker la chaleur, il est très souvent souhaitable d'avoir des matériaux de dimensions voisines de 10 cm×10 cm×2 cm [16], commodes pour ce stockage. Toutefois, avant de passer à l'élaboration des modules de cet ordre de grandeur, nous avons jugé utile de commencer par des essais à des tailles intermédiaires. Les résultats obtenus pourront être extrapolés pour passer à une taille supérieure. Comme nous l'avons indiqué dans la section 1 de ce chapitre, la méthode petrurgique est la plus indiquée pour l'élaboration de ces modules et sera donc utilisée.

5.1. Élaboration par la méthode petrurgique à moyenne échelle

5.1.1. Matériel et méthode

Afin de mener cette étude, nous avons choisi au regard des résultats issus des différentes formulations de travailler avec le mélange composé de la latérite de la quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL). Comme déjà mentionné, tandis que les cendres volantes brutes peuvent être facilement fondues à haute température, le produit obtenu est trop visqueux pour permettre le moulage et la mise en forme aisée. Le choix de ce mélange tient compte à la fois de la qualité de la structure observée précédemment et du potentiel de réduction de la température de fusion par l'introduction de la chaux de BIG.

Environ 100 g du mélange a été introduit dans un creuset en alumine de 3 cm de diamètre. La Figure IV-35 décrit le programme de test intégré au four pour répondre à la méthode petruurgique. Signalons toutefois que cette méthode a été partiellement modifiée afin de prendre en compte la singularité des produits du mélange. Le mélange a été introduit au four électrique et porté à 120 °C pendant 2 h afin d'évacuer toute l'eau présente. Par la suite, le mélange est porté à 900 °C avec une vitesse de 5 C·min⁻¹ pour y rester pendant 2 h. A cette température, le Ca(OH)₂ et le CaCO₃ contenus dans la chaux de BIG se sont déjà transformés en CaO. En respectant le palier de 2 h, on s'assure que la formation du CaO est complète.

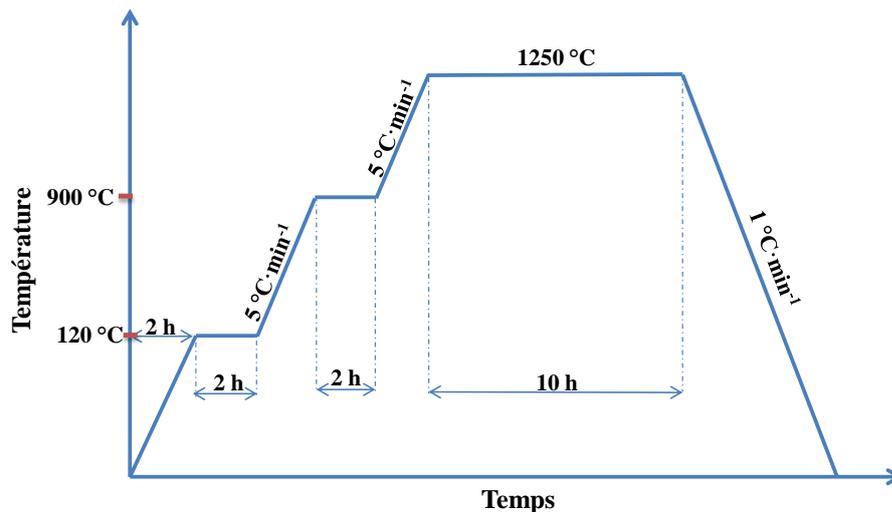


Figure IV-35 : Procédure d'élaboration par la méthode petruurgique à partir du mélange composé de latérite de quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL)

Après cette étape, le mélange est chauffé jusqu'à 1250 °C avec une vitesse de 5 C·min⁻¹. Cette température est légèrement supérieure à la température de fusion du même mélange (Figure IV-19). Le mélange est ensuite maintenu à 1250 °C pendant 10 h pour être refroidi par la suite avec une vitesse de 1 °C·min⁻¹ jusqu'à la température ambiante.

5.1.2. Résultats et discussion

La Figure IV-36 présente le matériau de stockage obtenu après le procédé ci-dessus décrit. On remarque sur la Figure IV-36-a qu'il ne reste plus qu'une petite quantité de matériaux à la fin du traitement. Cela est dû à la perte de masse de la latérite (12%) et de la chaux (35%) tout cela combiné à la densification du matériau lors du traitement. En effet, comme on l'observe sur la

Figure IV-3636-b, le matériau obtenu se présente sous forme compacte avec une absence de porosité.

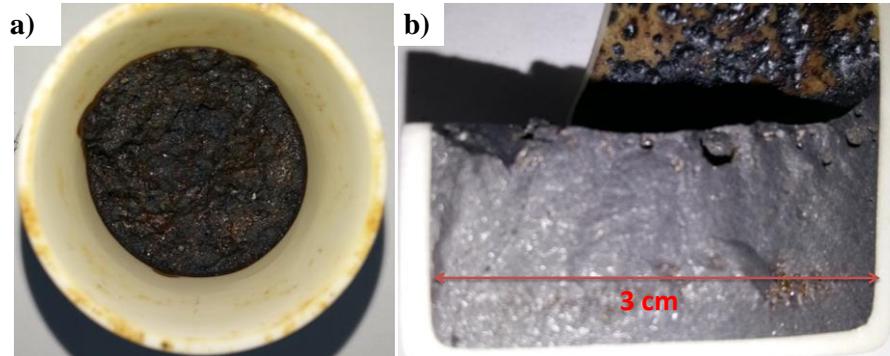


Figure IV-36 : a) Mélange de latérite de la quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL) élaboré par la méthode petrurgique au four électrique; b) Zoom sur la structure du matériau obtenu

Sur la Figure IV-37-a, on constate que comme pour le même mélange élaboré par la méthode de dévitrification à l'aide du procédé hybride, le matériau élaboré par la méthode petrurgique au four électrique est principalement composé d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et de magnétite (Fe_3O_4). Cela signifie que le Ca(OH)_2 et le CaCO_3 contenu dans la chaux de BIG se sont effectivement transformés en CaO , d'où la formation de l'anorthite. La magnétite est aussi observée sur le diffractogramme, et est le résultat de la transformation de la goéthite présente dans la latérite. On se serait attendu à avoir de l'hématite. Il se pourrait donc que la formation de la magnétite soit plus favorable en présence des dérivés du calcium.

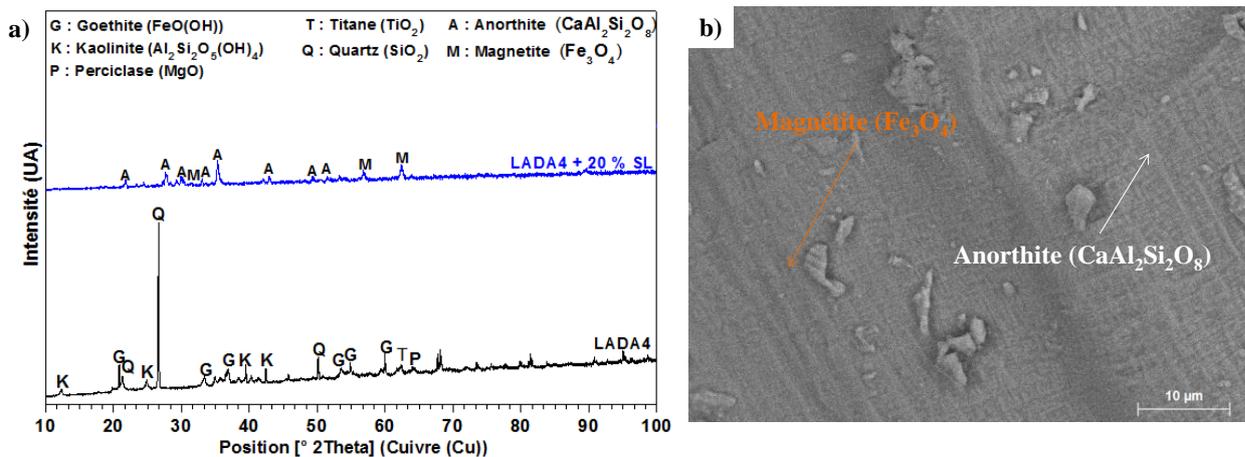


Figure IV-37 : Caractérisation structurale et morphologique du matériau élaboré par la méthode petrurgique au four électrique à partir de mélange de latérite de quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL : a) Diffractogramme ; b) Image en contraste chimique

La Figure IV-37-b présente l'image en contraste topographique du matériau réalisé. La structure observée est organisée en forme de damier dont la matrice principale est l'anorthite et les inclusions de la magnétite comme celui issu de la voie par dévitrification. Les dendrites de magnétite sont de l'ordre du micromètre. Par ailleurs, la répartition des phases est homogène sur la quasi-totalité de l'échantillon.

Le matériau obtenu a été testé thermiquement par l'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage du laboratoire PROMES afin de mettre en évidence d'éventuelle transformation ou réactions. A ce dessein, le matériau a été chauffé de la température ambiante jusqu'à 900 °C. Le comportement thermique du mélange indique comme on peut le remarquer sur la Figure IV-38 que le matériau est stable jusqu'à 900 °C. En effet, la variation de masse observée sur la courbe thermogravimétrique ne présente qu'une variation de la masse de 1%. Par ailleurs, l'évolution du flux de chaleur ne présente pas de pic significatif, mis à part le léger pic observé entre 200 et 300 °C.

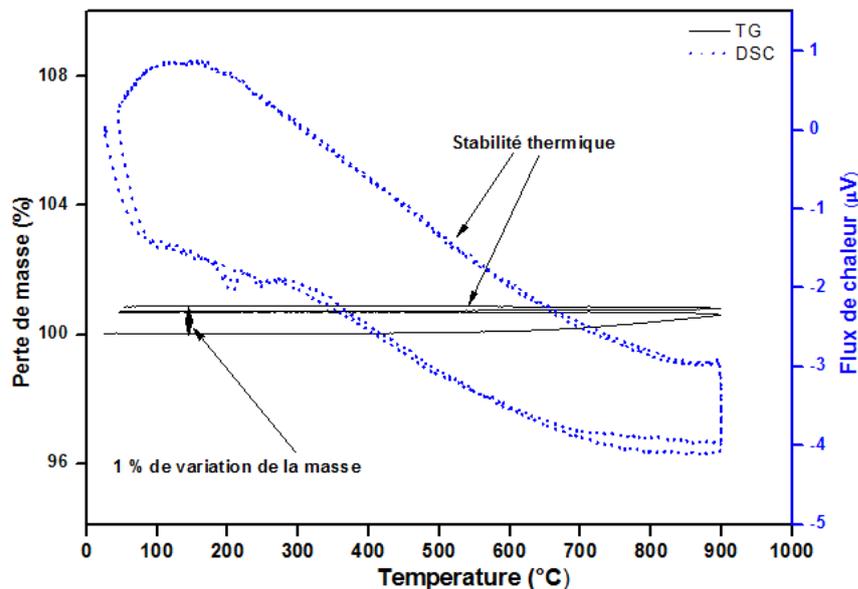


Figure IV-38 : Comportement thermique du matériau élaboré par la méthode pétrurgique au four électrique à partir de mélange de latérite de quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL)

Au regard de la similitude observée au niveau de la structure et de la morphologie avec le même mélange élaboré par la méthode de dévitrification à l'aide du procédé hybride et la méthode pétrurgique, le comportement thermique du matériau issu de cette dernière méthode d'élaboration devrait être pratiquement le même. Par conséquent, nous pouvons envisager une utilisation du matériau dans la plage de température de fonctionnement de tous les types de CSP, c'est à dire jusqu'à 900 °C.

5.2. Élaboration de module de stockage par la méthode pétrurgique

A la suite des résultats observés après l'élaboration dans le creuset en alumine de 3 cm, nous sommes donc passés à l'élaboration de module de stockage proprement dit. Notons que le procédé d'élaboration de module de stockage de nos matériaux que nous avons utilisé est similaire à celui du procédé de fusion du Cofalit [16]. Le procédé d'élaboration peut être décrit en deux phases.

La Figure IV-39 décrit les équipements utilisés pendant la première phase du procédé. Après avoir écrasé les échantillons de latérites, ceux-ci ont été mélangés à la chaux de BIG. Environ 3 kg du mélange est introduit dans un creuset en argile-graphite pour effectuer la fusion au four électrique. Le four électrique de fusion basculant modèle KC 2/15 de Nabertherm du laboratoire de PROMES a été utilisé dans cette expérimentation.

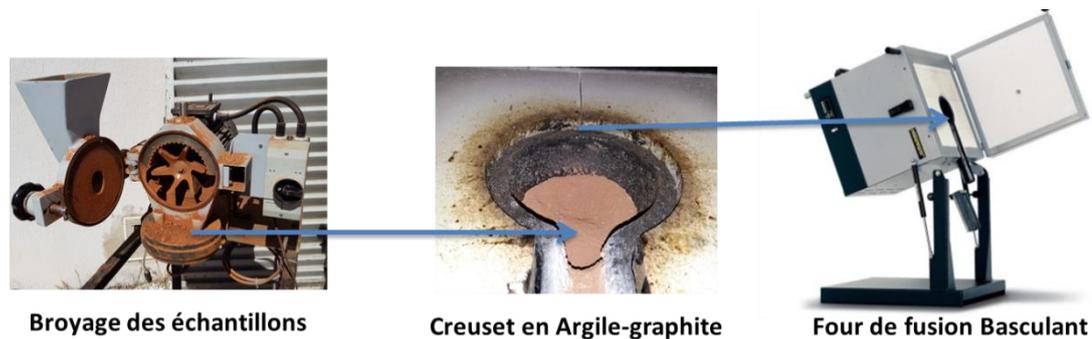


Figure IV-39 : Équipements pour la préparation et la fusion des échantillons

Toutefois, avant de commencer les essais, nous avons effectué un test à blanc afin d'une part de nettoyer le creuset et d'autre part de le préparer à la contrainte thermique à venir. Ainsi le creuset vide introduit dans le four basculant sans le mélange subit le même traitement thermique que celui qui sera utilisé.

Dans une seconde phase, après l'introduction de l'échantillon dans le four basculant, un programme de fusion similaire à celui de la Figure IV-35 est utilisé. La Figure IV-41 présente le protocole de traitement utilisé. Le protocole se décompose en deux grandes étapes : (1) la préparation et la fusion des échantillons dans un four basculant ; (2) Le moulage et le recuit du mélange en fusion dans un four électrique dédié.

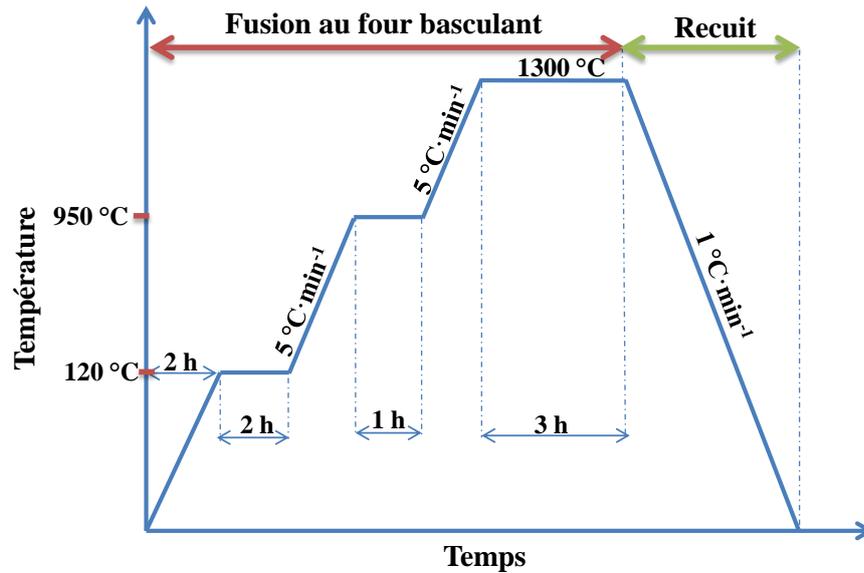


Figure IV-40 : Procédure d'élaboration des modules de stockage par la méthode petrurgique à partir du mélange composé de la latérite de quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL)

Une différence est que la température de fusion est cette fois-ci de 1300 °C et est maintenue à cette température pendant 3 h. De plus au lieu de maintenir la température à 900 °C pendant 2 h, nous avons opté pour une température plus élevée à 950 °C afin de réduire le temps de maintien à 1 h. Le processus de mise en forme proprement dit est explicité par la Figure IV-41. Dans un premier temps, le moule en graphite devant servir à la mise en forme est introduit dans le four de recuit pour être préchauffé à 1100 °C pendant 10 h. Le four Nabertherm de type HT 16/16 d'une puissance électrique de 15 kW est ensuite utilisé pour le préchauffage du moule et le recuit du matériau fondu. Ce four permet d'atteindre la température de 1600 °C grâce à sa composition à base de MoSi₂. Le préchauffage permet d'éviter de faire subir au moule des chocs thermiques dommageables. Les moules en graphites sont couramment utilisés pour l'élaboration des céramiques réfractaires d'une part à cause de leurs faibles coefficients de dilatation, leur permettant ainsi d'éviter de contraindre la matière lors du refroidissement, d'autres parts à cause de la résistance du graphite aux températures supérieures à 1500 °C. Une fois le mélange fondu, le moule est extrait du four de recuit pour y introduire le mélange en fusion. Par la suite, le mélange en fusion dans le moule est réintroduit dans le four de recuit afin de permettre la formation des phases cristallines. Le mélange est ainsi réintroduit au four et maintenu à 1100 °C pendant 2 h pour ensuite être refroidi à 1 C·min⁻¹ jusqu'à la température ambiante.



Figure IV-41 : Procédé d'élaboration de module de stockage par la méthode petrurgique

Au terme de trois essais, il n'a pas été possible de réaliser des modules compacts et non fissurés. La Figure IV-42 présente les matériaux obtenus après le processus de mise en forme. Tout d'abord, on observe que la plaque obtenue au premier essai présente une forte porosité. Cela indique que lors de la coulée, le mélange n'était pas suffisamment fluide pour passer dans l'ouverture du moule. La présence de bulle d'air dans le mélange en fusion peut en être la cause.

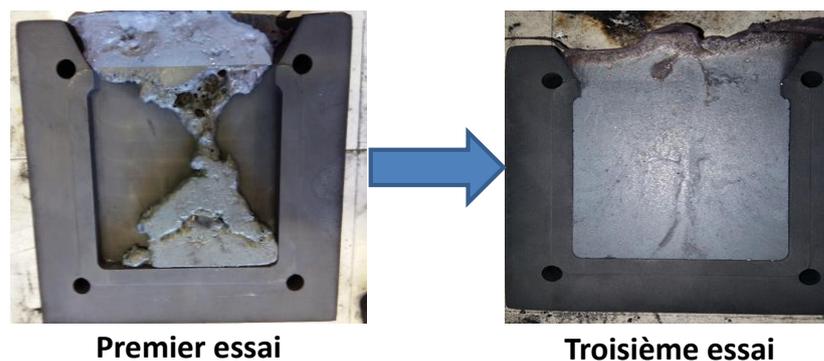


Figure IV-42 : Modules obtenus après le processus

Cela peut également être dû au temps de séjour utilisé pour la fusion. En effet, nous avons utilisé 3 h au lieu de 10 h dans le cas précédent. Cette durée a été choisie à cause des contraintes techniques. Car, pour les niveaux de température de traitement utilisés, les fours doivent être continuellement sur surveillance. D'où la nécessité d'effectuer la mise en forme au cours de la journée, c'est-à-dire en 12 h. On peut penser que la fusion n'a pas été complète. De plus à cette échelle de masse, la prise en compte de la perte de masse des différents constituants est primordiale pour conserver les proportions définies. Néanmoins, ces essais permettent d'envisager la possibilité d'élaborer des modules de stockage de grande taille pour les CSP à partir des latérites et de la chaux. Par conséquent, même si ces résultats sont relativement intéressants, ils restent à améliorer.

6. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'élaborer des matériaux de stockage thermique pour les CSP en Afrique de l'Ouest à partir des ressources identifiées dans le chapitre 2. Ces matériaux

comprennent la latérite, les cendres de foyer et de la chaux éteinte. Au regard de leurs compositions, plusieurs mélanges ont été effectués pour obtenir des céramiques réfractaires et moins coûteuses que les céramiques industrielles. Les phases minérales, la morphologie et la composition chimique ont été étudiées après le processus de traitement thermique. La stabilité thermique des matériaux élaborés a été également examinée.

Les résultats montrent que les phases minérales détectées dans les blocs de latérites après traitement thermique à 1200 °C comprennent de la mullite et de l'hématite. La transformation de toute la goéthite en hématite pourrait par conséquent contribuer à améliorer la conductivité thermique des matériaux élaborés. Ces matériaux peuvent par conséquent être envisagés comme matériaux de garnissage dans les systèmes thermocline. La phase spinelle avec inclusion de structure répétitive de dendrites de la phase magnétite a été observée pour les échantillons de latérites traitées par procédé hybride (solaire électrique). Cette structure s'observe particulièrement dans les échantillons de la quatrième couche. Le traitement thermique des cendres volantes a quant à lui permis d'élaborer une céramique composée de mullite. La mullite et le spinelle observés dans des échantillons traités thermiquement représentent ainsi une contribution avantageuse en tant que phases réfractaires. Ces phases ont montré d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques dans la gamme des températures allant jusqu'à 1200 °C.

L'utilisation de la chaux éteinte de BIG s'est révélée d'un grand intérêt pour la réduction de la température de fusion des mélanges avec latérites. Par ailleurs, même si cette influence n'a pas été évaluée pour les cendres de foyer, les mêmes tendances peuvent être envisagées. En effet, l'anorthite a été identifiée comme la principale phase contenue dans les matériaux issus de ces mélanges. Dans le cas particulier des latérites, la magnétite a aussi été détectée. La formation de l'anorthite et de la magnétite permettent d'avoir respectivement un effet sur la stabilité et sur la conductivité thermique du matériau obtenu. Les tests de stabilité thermique effectués montrent que tous les matériaux élaborés par le procédé hybride solaire-électrique ont une large gamme de stabilité thermique jusqu'à 900 °C, ce qui permet de les utiliser comme matériaux de stockage de chaleur sensible. Ces résultats montrent par ailleurs que les matériaux naturels comme les roches peuvent être associés aux déchets comme les cendres de foyer ou la chaux pour élaborer des matériaux complémentaires. Ce qui représente une approche particulièrement intéressante dans le domaine de l'élaboration de ce type de matériau.

Les résultats obtenus dans ce chapitre contribuent à promouvoir le procédé solaire pour la fabrication de céramiques composites à faible coût qui peuvent concurrencer les céramiques industrielles dans le commerce. Ces résultats confirment la pertinence des céramiques recyclées pour les applications à haute température telles que les futures générations CSP. Les matériaux élaborés présentent chacun un potentiel en termes de TESM alternatif pour les CSP offrant un intérêt social et économique. Ces matériaux sont suffisamment disponibles et contribuent à satisfaire les besoins futurs en TESM pour les CSP en Afrique de l'Ouest. Cela ouvre la perspective de la fabrication d'une grande variété de TESM adaptée au contexte local et adaptée aux différentes contraintes des futures technologies CSP dans la région ouest africaine. La fabrication de ces céramiques n'est pas une alternative intéressante seulement par l'utilisation de ressources locales qu'elle induit. Elle contribue également au recyclage des déchets.

De façon générale, les phases obtenues dans les échantillons traités présentent un potentiel élevé en termes d'intérêt du point de vue de leur caractère réfractaire (mullite, spinelle, anorthite)

et de leur capacité de transfert de la chaleur (hématite et magnétite). Des expérimentations et caractérisations doivent néanmoins être réalisées et confirmées dans une étude complémentaire. Par ailleurs, une étude spécifique visant à optimiser les paramètres d'amélioration de la conductivité thermique et le caractère réfractaire serait une suite logique au travail présenté dans ce chapitre. Une formulation appropriée suivie d'une optimisation des paramètres de cristallisation tels que la température d'élaboration et la vitesse de refroidissement devraient permettre de contrôler la formation des dendrites d'oxyde de fer et par là même d'améliorer le réseau de dopage de la conductivité. Deux approches complémentaires peuvent permettre de répondre à ces préoccupations et pourront faire l'objet de travaux futurs.

- Une étude d'optimisation basée sur l'analyse microscopique et la modélisation de la répartition des phases permettant d'optimiser les propriétés du matériau.
- Une étude expérimentale ayant pour but d'élaborer des structures de dendrites proches des optimums théoriques, suivis des caractérisations nécessaires.

En plus de cela, les tests de compatibilité entre les matériaux élaborés et l'huile de jatropha sont également à prévoir.

Conclusion générale et perspectives

En Afrique de l'Ouest, les technologies CSP sont en cours de développement, mais souffrent encore d'un manque de matériaux de stockage d'énergie thermique adaptés. Ces matériaux doivent s'accorder aux exigences actuelles, et, par conséquent, être viables techniquement, écologiquement et économiquement. Par ailleurs, à l'échelle du développement des CSP, se pose le problème de disponibilité de la matière première pour lesquelles les matériaux de stockages ne sont pas en reste.

Notre travail de thèse a consisté en l'étude du potentiel de valorisation des matériaux locaux pour le stockage thermique dans les centrales solaires à concentration adaptées aux contraintes de la région d'Afrique de l'Ouest. Ces travaux ont été menés en quatre parties distinctes.

La première partie de ce travail a porté sur les généralités autour des matériaux de stockage par chaleur sensible. Nous avons passé en revue, entre autres, les principales ressources en matériaux de stockage, prenant en comptes les aspects environnementaux, techniques et économiques. La valorisation de ressources disponibles localement telles que les déchets industriels et les matériaux naturels peuvent permettre, de ce fait, de réduire le coût et l'impact environnemental du matériau. Par conséquent, l'utilisation des roches, des déchets ou des sous-produits de l'industrie devrait permettre de favoriser le développement des filières de traitement ayant une forte valeur ajoutée et constituer un débouché pour les populations locales.

Le deuxième chapitre a été consacré à la recherche de candidats d'intérêt pour l'utilisation comme matériau de stockage de l'énergie thermique (TESM) ou fluide de transfert de chaleur (HTF). Ainsi, dans le but de satisfaire aux nouvelles exigences, et donc à la nécessité de diversifier les sources de matière dans un contexte d'accroissement de la demande, des investigations sur les matières premières d'intérêt en Afrique de l'Ouest ont été menées. La latérite et l'argile du Burkina Faso, les cendres de foyer de SONICHAR au Niger et la chaux de BIG au Burkina Faso ont été présélectionnés comme candidats d'intérêt. Par ailleurs, l'huile végétale de *Jatropha curcas* (HVJC) a également été mise en avant comme un matériau pouvant à la fois être utilisé pour le stockage et comme fluide caloporteur. Tout d'abord, le potentiel de ces matériaux en termes de disponibilité, de composition chimique et minéralogique et de morphologie a été décrit et discuté à partir des données de la littérature. Leurs comportements thermiques et leurs propriétés thermophysiques ont été également spécifiés. La comparaison préliminaire de l'HVJC a montré qu'en se basant sur sa densité de stockage d'énergie, son prix et son point éclair, l'huile végétale proposée a un meilleur potentiel que les huiles couramment utilisées dans les CSP comme Therminol VP-1, Xceltherm 600 et Syltherm XLT. Toutefois, comme la plupart des huiles, il est indispensable d'évaluer sa stabilité dans les conditions de fonctionnement. Cela est d'autant plus important que l'utilisation des huiles végétales n'ait été envisagée que récemment. En ce qui concerne les matériaux solides, les caractérisations préliminaires ont permis de comprendre leur comportement thermique et ainsi d'envisager les méthodes de traitement appropriées. Dans ce sens, deux approches de traitement pour l'élaboration ont été proposées. Ces approches devraient permettre de transformer avantageusement les phases initiales des latérites dont les températures de transformation ont été observées à environ 320, 525, 980, 1200 et 1450 °C. La première consiste en un traitement thermique à des températures inférieures au point de fusion du matériau. La deuxième approche est basée sur la fusion des échantillons suivie du traitement de cristallisation.

Le troisième chapitre a permis d'étudier expérimentalement le comportement de l'huile de jatropha utilisée comme TESM ou HTF. Cette étude a été menée suivant une approche couplant le comportement à petite échelle et celui à grande échelle. Ainsi, à partir de l'analyse thermogravimétrique de quelques milligrammes d'échantillon, nous avons montré que le comportement thermique de l'huile de jatropha se décompose en trois phases. Compte tenu des observations faites sur le thermogramme, il a été montré que l'huile de Jatropha pourrait convenir aux conditions de fonctionnement de la centrale CSP4Africa, c'est-à-dire jusqu'à 210 °C. Plusieurs tests effectués sur l'HVJC, en particulier les tests statiques, dans un réacteur en acier inoxydable, ont montré que l'huile reste relativement stable après 500 h de chauffage continu à 210 °C. La viscosité et le point éclair mesurés sont restés pratiquement constants après les tests statiques. Ceci est également le cas de l'acidité totale. Cependant, lors des tests dynamiques, le point éclair baisse continuellement de 235 °C à 185 °C au bout de 10 cycles, mais reste toujours au-dessus du point éclair des huiles synthétiques brutes comme Therminol VP-1 et de Syltherm XLT. L'augmentation des propriétés physiques et chimiques lors des tests dynamiques et pseudo-statiques est principalement due au renouvellement de l'air dans le réacteur lors du prélèvement. Cette variation est le résultat de l'oxydation et de la polymérisation sous l'effet catalytique des métaux provenant du transfert de particules du réacteur vers l'huile. L'évolution de la composition chimique de l'HVJC, en particulier la présence d'éléments tels que le fer et le zinc, laisse penser que le réservoir en acier inoxydable 316L est plus adapté et plus compatible avec l'HVJC que l'acier galvanisé. Ainsi, certaines difficultés du stockage de la chaleur pour les CSP ont pu être levées par l'utilisation de l'huile de jatropha en remplacement des huiles synthétiques couramment utilisées dans les CSP.

La dernière partie de cette thèse porte sur la valorisation des ressources locales pour l'élaboration de matériaux de stockage thermique. La principale contribution de cette partie à cette thèse est donc l'élaboration de céramiques adaptées aux contraintes locales, à partir de la latérite, des cendres de foyer et de chaux, en tant que candidats d'intérêt pour le stockage thermique. Les matériaux issus de ces candidats se déclinent en deux catégories : (1) ceux provenant des traitements thermiques en dessous de leur température de fusion ; (2) ceux issus du traitement thermique après la fusion au four solaire. Pour ce dernier cas, le procédé pétrurgique et le procédé par nucléation-croissance ont été utilisés. Afin de réduire les quantités importantes d'énergie mises en jeu lors de la fusion, la valorisation de la ressource solaire concentrée a été utilisée à cette fin. Concernant les traitements thermiques en dessous du point de fusion, seules les latérites ont fait l'objet de cette approche au regard de leur état initial. Pour ces matériaux, la mullite et l'hématite ont été obtenus dans la structure de toutes les couches traitées à 1200 °C. Nous avons également montré que pour des traitements thermiques à plus de 800 °C, toute la goéthite et la kaolinite se transforment respectivement en hématite et metakaolinite. Par ailleurs, les blocs de latérites des trois dernières couches sont restés stables après le traitement thermique à 800 °C. Cela est le résultat de leur forte teneur en kaolinite qui joue le rôle de liant. Cependant, seule la latérite de la troisième couche est restée stable après le traitement à 1200 °C. Du procédé de dévitrification, nous avons obtenu la spinelle et la magnétite, élaborés à partir de la latérite. La morphologie de ces matériaux obtenus se présente sous forme de dendrites de magnétite dans une matrice de spinelle. En plus de la latérite, les cendres de foyers ont également fait l'objet d'un traitement thermique de fusion-cristallisation. Ce même procédé de traitement utilisé sur les cendres de foyer de SONICHAR nous a permis d'obtenir une céramique de mullite. Celle-ci se propose comme une alternative aux céramiques

industrielles de même type dont le coût peut aller jusqu'à 9000 €·t⁻¹. De ces processus d'élaboration de matériaux, la mullite et le spinelle offrent tous deux une contribution avantageuse comme phase réfractaire. Par ailleurs la magnétite et l'hématite présentent quant à eux l'avantage de pouvoir améliorer le transfert de chaleur dans le matériau.

Toutefois, les matériaux élaborés directement à partir de cendres de foyer ou des latérites nécessitent des procédés de traitement énergivores et complexes à cause de leur point de fusion qui est compris entre 1400 °C et 1475 °C. Nous avons donc mélangé des matériaux naturels avec des déchets industriels afin d'élaborer des céramiques composites comme matériau de stockage thermique. Ainsi, les céramiques proposées sont faites de plusieurs ressources complémentaires. L'ajout de chaux a permis de baisser la température de fusion de l'échantillon LADA4 de 1450 °C à 1150 °C. Les analyses DRX de ces matériaux ont montré la présence de l'anorthite et de la magnétite. Par ailleurs, les images en contraste chimique ont montré que l'anorthite est la phase principale et la magnétite l'inclusion dispersée en réseau dendritique. Ces transformations s'observent également sur les mélanges de latérite de la troisième couche avec la chaux. Par ailleurs, les matériaux obtenus à partir de mélanges de chaux (5, 10, 15, 20, 30 %) et de cendres de foyer ont montré la présence d'anorthite avec une meilleure cristallinité pour le mélange à 20% de chaux. De façon générale, les différentes phases obtenues sont en conformité avec le diagramme ternaire des céramiques, et les céramiques obtenues restent stables après les différents cycles à 900 °C. Cela confirme le caractère réfractaire des phases observées. Au vu de leur composition chimique complémentaire, la latérite de la première couche et les cendres de foyers ont été testées. Les matériaux issus de ces mélanges (LADA1 + (25, 50, 75 %) cendres de foyer) sont des céramiques composites composées d'anorthite comme pour les mélanges précédents, en plus de la magnétite. Les analyses MEB pour le mélange à 25 % de cendres de foyer ont indiqué la présence d'un réseau dendritique dans la matrice principale d'anorthite. Les analyses à l'EDS ont montré que les dendrites en question sont composées principalement d'oxydes de fer et donc de magnétite. Le matériau est très stable sous traitement thermique jusqu'à 900 °C, et peut être considéré comme un milieu de stockage thermique alternatif pour différentes technologies CSP.

L'approche utilisée dans cette thèse a permis d'identifier des matériaux particulièrement pertinents comme matière première pour développer de nouvelles céramiques pour le stockage à haute température. Chacun des matériaux élaborés à partir de ces ressources présente son propre potentiel en termes d'alternative TESM pour CSP, offrant différents intérêts sociaux et économiques. Cela met en lumière la perspective de fabriquer une grande variété de TESM adaptée au contexte local et aux différentes contraintes des futures technologies CSP. La valorisation de ces ressources pour l'élaboration de TESM est non seulement une alternative utile pour les matières premières naturelles, mais contribue également au recyclage des déchets. Chacun d'eux est disponible dans la zone ouest africaine comme matériaux de TESM pour les CSP. Ces matériaux présentent également l'avantage d'offrir de nouveaux marchés pour les populations locales déjà impliquées dans la valorisation des latérites.

Pour affiner ces travaux, des voies d'améliorations peuvent être envisagées. En effet, une formulation appropriée suivie d'une optimisation des paramètres de cristallisation tels que la température d'élaboration ou la vitesse de refroidissement sont des aspects à développer afin de contrôler la formation des dendrites d'oxyde de fer et, par là même, d'améliorer le réseau de

dopage de la conductivité. Il sera donc intéressant de valider les effets induits par la présence des phases conductrices sur les propriétés thermiques des céramiques élaborées. Par ailleurs, l'approche d'élaboration par frittage de briques ou tuiles à partir de mélange (latérite + chaux ou cendres volantes + chaux) peut permettre de fabriquer des modules de stockage par recuit après compactage.

Concernant l'huile de *Jatropha*, il en existe plusieurs espèces. Il serait donc intéressant d'étudier la stabilité des espèces les plus courantes. Nous pensons en effet qu'il est possible d'étendre la plage d'utilisation de l'HVJC au regard de sa stabilité pendant les tests statiques dans le réacteur en acier inoxydable 316L, car la question de la vaporisation ou de la volatilisation de l'huile persiste. A cet effet, une étude basée sur l'analyse thermogravimétrique couplée à une analyse spectrométrique de la masse devrait permettre d'élucider la question. Elle devrait en effet permettre de savoir si nous pouvons utiliser cette huile à des températures supérieures à 210 °C. Par ailleurs, au vu de la baisse de l'indice d'iode durant les différents tests, il est nécessaire de comprendre dans quel sens les acides gras insaturés se déplacent. Il est probable que cette transformation des acides gras insaturés soit à l'origine de cette stabilité. Cette étude peut être rigoureusement menée en couplant la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des échantillons vieillis sous différentes températures. Ainsi, la thèse de M. Gomna ABOUBAKAR sur le thème « *Étude de l'utilisation de l'huile de *Jatropha curcas* comme fluide de transfert et de stockage thermique haute température : cas de la centrale solaire CSP4Africa.* », et initiée par le LESEE du 2iE, devrait permettre d'apporter des éléments de réponse à ces hypothèses, et pourquoi pas, aller plus loin dans l'amélioration de la stabilité thermique de cette huile à travers des mélanges avec des nanoparticules comme du quartz amorphe ou avec des antioxydants. Des tests de compatibilité entre l'huile de *Jatropha curcas* et les céramiques élaborées doivent également être entrepris.

Bibliographie

- [1] Winkler H, Simões AF, Rovere EL la, Alam M, Rahman A, Mwakasonda S. Access and Affordability of Electricity in Developing Countries. *World Dev* 2011;39:1037–50. doi:10.1016/j.worlddev.2010.02.021.
- [2] International Energy Agency (IEA). *World Energy Outlook (WEO) 2016 Electricity database : Electricity access in 2014 - Regional aggregates*. 2016.
- [3] ECOWAS. *White Paper for a Regional Policy on Energy Access*. 2005.
- [4] A. Blade. “DECLARATION DE DAKAR. Réunion des Ministres en charge de l’Environnement des Etats membres de la CEDEAO, du CILSS et de l’UEMOA pour la préparation de la COP21 de Paris..” Dakar: 2015.
- [5] International Energy Agency ETP. *Tracking Clean Energy Progress 2015*. OECD/IEA; 2015.
- [6] Breakdown of Electricity Generation by Energy Source | The Shift Project Data Portal. Shift Proj Data Portal n.d. <http://www.tsp-data-portal.org/Breakdown-of-Electricity-Generation-by-Energy-Source#tspQvChart> (accessed August 20, 2015).
- [7] Varun, Bhat IK, Prakash R. LCA of renewable energy for electricity generation systems— A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:1067–73. doi:10.1016/j.rser.2008.08.004.
- [8] International Energy Agency (IEA). *Technology Roadmap: Solar Thermal Electricity - 2014 edition*. 2014.
- [9] Panos E, Densing M, Volkart K. Access to electricity in the World Energy Council’s global energy scenarios: An outlook for developing regions until 2030. *Energy Strategy Rev* 2016;9:28–49. doi:10.1016/j.esr.2015.11.003.
- [10] Ramde E. *Concentrating solar power in West Africa: site selection and potential assessment*. thesis. Kwame Nkrumah University of Science and Technology Kumasi., 2013.
- [11] NREL. *Concentrating Solar Power Projects - Andasol-1 | Concentrating Solar Power*. 2008.
- [12] Clavet N, Meffre A, Olives R, Guillot E, Py X, Bessada C, et al. *Matériau de stockage thermique par chaleur sensible pour centrales électro-solaires testé sous flux solaire concentré*. 2013.
- [13] Kere A. *Stockage d’électricité par compression adiabatique d’air*. Perpignan; 2013.
- [14] Hoffmann J-F. *Stockage thermique pour centrale solaire thermodynamique à concentration mettant en oeuvre des matériaux naturels ou recyclés*. Thèse. Université de Perpignan Via Domitia, 2015.
- [15] Dejean G. *Valorisation de laitiers sidérurgiques comme matériaux de stockage thermique pour procédés énergétiques durables. Application au CSP et au CAES*. Perpignan; 2014.
- [16] Meffre A. *Matériaux de stockage thermique haute température issus de la valorisation de matières premières secondaires inorganiques*. Perpignan; 2013.
- [17] NREL. *Concentrating Solar Power Projects | Concentrating Solar Power 2015*. Available from : <http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/> (accessed June 29, 2016).
- [18] Vignarooban K, Xu X, Arvay A, Hsu K, Kannan AM. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review. *Appl Energy* 2015;146:383–96. doi:10.1016/j.apenergy.2015.01.125.
- [19] NREL. *Concentrating Solar Power Projects - NOOR I | Concentrating Solar Power*. Available from : www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=270; 2017.
- [20] Singh PL, Ganesan S, Yàdav GC. Technical note: Performance study of a linear Fresnel concentrating solar device. *Renew Energy* 1999;18:409–16. doi:10.1016/S0960-1481(98)00805-2.

- [21] Häberle A, Zahler C, Lerchenmüller H, Mertins M, Wittwer C, Trieb F, et al. The Solarmundo line focussing Fresnel collector. Optical and thermal performance and cost calculations. ResearchGate 2002.
- [22] Xie WT, Dai YJ, Wang RZ, Sumathy K. Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:2588–606. doi:10.1016/j.rser.2011.03.031.
- [23] Al-Jumaily KEJ, Al-Kaysi MKA. The study of the performance and efficiency of flat linear Fresnel lens collector with sun tracking system in Iraq. *6th Arab Int Sol Energy Conf Bringing Sol Energy Daylight 1998*;14:41–8. doi:10.1016/S0960-1481(98)00045-7.
- [24] Barlev D, Vidu R, Stroeve P. Innovation in concentrated solar power. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2011;95:2703–25. doi:10.1016/j.solmat.2011.05.020.
- [25] NREL. Concentrating Solar Power Projects - Ivanpah Solar Electric Generating System | Concentrating Solar Power. 2014.
- [26] Projet RS-PEGASE. ANR n.d. http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx_lwmsuivibilan_pi2%5BCODE%5D=ANR-06-BLAN-0287 (accessed March 17, 2017).
- [27] Zhang HL, Baeyens J, Degève J, Cacères G. Concentrated solar power plants: Review and design methodology. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;22:466–81. doi:10.1016/j.rser.2013.01.032.
- [28] Hernández-Moro J, Martínez-Duart JM. CSP electricity cost evolution and grid parities based on the IEA roadmaps. *Energy Policy* 2012;41:184–92. doi:10.1016/j.enpol.2011.10.032.
- [29] Xu X, Vignaroban K, Xu B, Hsu K, Kannan AM. Prospects and problems of concentrating solar power technologies for power generation in the desert regions. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;53:1106–31. doi:10.1016/j.rser.2015.09.015.
- [30] Flamant G. Centrales solaires thermodynamiques: vers les grandes puissances, Ouagadougou, Burkina Faso: 2012.
- [31] NREL. Concentrating Solar Power Projects - Shams 1 | Concentrating Solar Power. Available from : www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=69; 2017.
- [32] Py X, Azoumah Y, Olives R. Concentrated solar power: Current technologies, major innovative issues and applicability to West African countries. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;18:306–15. doi:10.1016/j.rser.2012.10.030.
- [33] N'Tsoukpoe KE, Azoumah KY, Ramde E, Fiagbe AKY, Neveu P, Py X, et al. Integrated design and construction of a micro-central tower power plant. *Energy Sustain Dev* 2016;31:1–13. doi:10.1016/j.esd.2015.11.004.
- [34] Onyeji I, Bazilian M, Nussbaumer P. Contextualizing electricity access in sub-Saharan Africa. *Energy Sustain Dev* 2012;16:520–7. doi:10.1016/j.esd.2012.08.007.
- [35] Py X, Azoumah Y, Olives R. Concentrated solar power: Current technologies, major innovative issues and applicability to West African countries. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;18:306–15. doi:10.1016/j.rser.2012.10.030.
- [36] Quoilin S, Broek MVD, Declaye S, Dewallef P, Lemort V. Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;22:168–86. doi:10.1016/j.rser.2013.01.028.
- [37] Tchanche BF, Lambrinos G, Frangoudakis A, Papadakis G. Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles – A review of various applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:3963–79. doi:10.1016/j.rser.2011.07.024.
- [38] Kousksou T, Bruel P, Jamil A, El Rhafiki T, Zeraouli Y. Energy storage: Applications and challenges. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2014;120, Part A:59–80. doi:10.1016/j.solmat.2013.08.015.
- [39] ESTELA. Solar thermal electricity: strategic research agenda 2020–2050. Report: 2012.
- [40] Herrmann U, Kelly B, Price H. Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants. *Energy* 2004;29:883–93. doi:10.1016/S0360-5442(03)00193-2.

- [41] Müller-Steinhagen H, Trieb F. Concentrating solar power A review of the technology. *Ingenia Inf QR Acad Eng* 2004;18:43–50.
- [42] Jacobson MZ. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. *Energy Environ Sci* 2009;2:148. doi:10.1039/b809990c.
- [43] Sharma A. A comprehensive study of solar power in India and World. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:1767–76. doi:10.1016/j.rser.2010.12.017.
- [44] Ortega JI, Burgaleta JI, Téllez FM. Central Receiver System Solar Power Plant Using Molten Salt as Heat Transfer Fluid. *J Sol Energy Eng* 2008;130:24501. doi:10.1115/1.2807210.
- [45] Gil A, Medrano M, Martorell I, Lázaro A, Dolado P, Zalba B, et al. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:31–55. doi:10.1016/j.rser.2009.07.035.
- [46] Pilkington Solar International GmbH. Survey of Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants. Period of Performance: September 13, 1999 - June 12, 2000. Cologne, Germany: NREL; 2000.
- [47] Kuravi S, Trahan J, Goswami DY, Rahman MM, Stefanakos EK. Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants. *Prog Energy Combust Sci* 2013. doi:10.1016/j.peccs.2013.02.001.
- [48] The Dow Chemical Company. Dowtherm A, heat transfer fluid: product technical data. Internet 2015. Available from: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0030/0901b803800303cd.pdf?filepath=/heattrans/pdfs/noreg/176-01337.pdf&fromPage=GetDoc (accessed August 8, 2015).
- [49] Kearney D, Herrmann U, Nava P, Kelly B, Mahoney R, Pacheco J, et al. Assessment of a molten salt heat transfer fluid in a parabolic trough solar field. *Trans-Am Soc Mech Eng J Sol ENERGY Eng* 2003;125:170–176.
- [50] Laing D, Steinmann W-D, Tamme R, Richter C. Solid media thermal storage for parabolic trough power plants. *Sol Energy* 2006;80:1283–9. doi:10.1016/j.solener.2006.06.003.
- [51] Cárdenas B, León N. High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;27:724–37. doi:10.1016/j.rser.2013.07.028.
- [52] Soares N, Costa JJ, Gaspar AR, Santos P. Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency. *Energy Build* 2013;59:82–103. doi:10.1016/j.enbuild.2012.12.042.
- [53] Khare S, Dell'Amico M, Knight C, McGarry S. Selection of materials for high temperature latent heat energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2012;107:20–7. doi:10.1016/j.solmat.2012.07.020.
- [54] N'Tsoukpoe KE, Liu H, Le Pierrès N, Luo L. A review on long-term sorption solar energy storage. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:2385–96. doi:10.1016/j.rser.2009.05.008.
- [55] N'Tsoukpoe E. Étude du stockage à long terme de l'énergie solaire thermique par procédé d'absorption LiBr–H₂O pour le chauffage de l'habitat. thesis. Université de Grenoble, 2012.
- [56] Medrano M, Gil A, Martorell I, Potau X, Cabeza LF. State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:56–72. doi:10.1016/j.rser.2009.07.036.
- [57] Zarza E, Valenzuela L, León J, Weyers H, Eickhoff M, Eck M, et al. The DISS Project: Direct Steam Generation in Parabolic Troughs: Operation and Maintenance Experience-Update on Project Status. *Sol Eng* 2001:419–426.
- [58] Flueckiger SM, Yang Z, Garimella SV. Review of Molten-Salt Thermocline Tank Modeling for Solar Thermal Energy Storage. *Heat Transf Eng* 2013;34:787–800. doi:10.1080/01457632.2012.746152.

- [59] Li P, Van Lew J, Karaki W, Chan C, Stephens J, Wang Q. Generalized charts of energy storage effectiveness for thermocline heat storage tank design and calibration. *Sol Energy* 2011;85:2130–43. doi:10.1016/j.solener.2011.05.022.
- [60] Angelini G, Lucchini A, Manzolini G. Comparison of Thermocline Molten Salt Storage Performances to Commercial Two-tank Configuration. *Energy Procedia* 2014;49:694–704. doi:10.1016/j.egypro.2014.03.075.
- [61] Price H, Lüpfert E, Kearney D, Zarza E, Cohen G, Gee R, et al. Advances in Parabolic Trough Solar Power Technology. *J Sol Energy Eng* 2002;124:109. doi:10.1115/1.1467922.
- [62] Spear K. Solar energy: Florida Power & Light's mirror-based solar-energy plant struggles to hit stride. *Orlando Sentin* 2012.
- [63] Flueckiger SM, Yang Z, Garimella SV. Review of Molten-Salt Thermocline Tank Modeling for Solar Thermal Energy Storage. *Heat Transf Eng* 2013;34:787–800. doi:10.1080/01457632.2012.746152.
- [64] Singh H, Saini RP, Saini JS. A review on packed bed solar energy storage systems. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:1059–69. doi:10.1016/j.rser.2009.10.022.
- [65] Yang Z, Garimella SV. Thermal analysis of solar thermal energy storage in a molten-salt thermocline. *Sol Energy* 2010;84:974–85. doi:10.1016/j.solener.2010.03.007.
- [66] Brosseau D, Kelton JW, Ray D, Edgar M, Chisman K, Emms B. Testing of Thermocline Filler Materials and Molten-Salt Heat Transfer Fluids for Thermal Energy Storage Systems in Parabolic Trough Power Plants. *J Sol Energy Eng* 2005;127:109–16. doi:10.1115/1.1824107.
- [67] Tian Y, Zhao CY. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Appl Energy* 2013;104:538–53. doi:10.1016/j.apenergy.2012.11.051.
- [68] López-González D, Valverde JL, Sánchez P, Sanchez-Silva L. Characterization of different heat transfer fluids and degradation study by using a pilot plant device operating at real conditions. *Energy* 2013;54:240–50. doi:10.1016/j.energy.2013.01.056.
- [69] Ortega I, Aseguinolaza JR, Gil A, Faik A, D'Aguanno B. New Thermal Energy Storage Materials From Industrial Wastes Compatibility of Steel Slags With the Most Common Heat Transfer Fluids. *Proc ASME 2014 8 Th Int Conf Energy Sustain 12 Th Fuel Cell Sci Eng Technol Conf June 30- July 2 Boston Mass 2014*;1.
- [70] Herrmann U, Kelly B, Price H. Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants. *Energy* 2004;29:883–93. doi:10.1016/S0360-5442(03)00193-2.
- [71] Gil A, Medrano M, Martorell I, Lázaro A, Dolado P, Zalba B, et al. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:31–55. doi:10.1016/j.rser.2009.07.035.
- [72] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Benzene. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.: 2007.
- [73] L M, D. B. Mechanism of Hydrogen Formation in Solar Parabolic Trough Receivers 2008.
- [74] Burkhardt JJ, Heath GA, Turchi CS. Life Cycle Assessment of a Parabolic Trough Concentrating Solar Power Plant and the Impacts of Key Design Alternatives. *Environ Sci Technol* 2011;45:2457–64. doi:10.1021/es1033266.
- [75] Bradshaw RW, Siegel NP. Molten nitrate salt development for thermal energy storage in parabolic trough solar power systems. *Proc ES2008 Energy Sustain* 2008:10–14.
- [76] Herrmann U, Kelly B, Price H. Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants. *Energy* 2004;29:883–93. doi:10.1016/S0360-5442(03)00193-2.
- [77] Cable R, Blake KOCD, NREL HP, Potrovitza N. Overview on use of a Molten Salt HTF in a Trough Solar Field 2013.

- [78] Kearney D, Herrmann U, Nava P, Kelly B, Mahoney R, Pacheco J, et al. Assessment of a molten salt heat transfer fluid in a parabolic trough solar field. *Trans-Am Soc Mech Eng J Sol ENERGY Eng* 2003;125:170–176.
- [79] Flueckiger SM, Garimella SV. Second-law analysis of molten-salt thermal energy storage in thermoclines. *Sol Energy* 2012;86:1621–31. doi:10.1016/j.solener.2012.02.028.
- [80] Pihl E, Kushnir D, Sandén B, Johnsson F. Material constraints for concentrating solar thermal power. *Integr Energy Syst Eng Eur Symp Comput-Aided Process Eng* 2011 2012;44:944–54. doi:10.1016/j.energy.2012.04.057.
- [81] Hennecke K, Schwarzbözl P, Koll G, Beuter M, Hoffschmidt B, Götsche J, et al. The Solar Power Tower Jülich — A Solar Thermal Power Plant for Test and Demonstration of Air Receiver Technology. In: Goswami DY, Zhao Y, editors. *Proc. ISES World Congr. 2007 Vol – Vol V*, Springer Berlin Heidelberg; 2008, p. 1749–53.
- [82] Spelling J, Gallo A, Romero M, González-Aguilar J. A High-efficiency Solar Thermal Power Plant using a Dense Particle Suspension as the Heat Transfer Fluid. *Energy Procedia* 2015;69:1160–70. doi:10.1016/j.egypro.2015.03.191.
- [83] Laing D, Zunft S. 4 - Using concrete and other solid storage media in thermal energy storage (TES) systems. In: Cabeza LF, editor. *Adv. Therm. Energy Storage Syst.*, Woodhead Publishing; 2015, p. 65–86.
- [84] Meffre A. Matériaux de stockage thermique haute température issus de la valorisation de matières premières secondaires inorganiques. Université de Perpignan Via Domitia, 2013.
- [85] Blin J, Brunschwig C, Chapuis A, Changotade O, Sidibe SS, Noumi ES, et al. Characteristics of vegetable oils for use as fuel in stationary diesel engines—Towards specifications for a standard in West Africa. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;22:580–97. doi:10.1016/j.rser.2013.02.018.
- [86] Ndong R, Montrejaud-Vignoles M, Saint Girons O, Gabrielle B, Pirot R, Domergue M, et al. Life cycle assessment of biofuels from *Jatropha curcas* in West Africa: a field study. *GCB Bioenergy* 2009;1:197–210. doi:10.1111/j.1757-1707.2009.01014.x.
- [87] Sidibe S. Contribution a l'étude des huiles végétales de coton et de *Jatropha curcas* comme biocarburant dans les moteurs diesels a injection directe. These. These de doctorat -- Sciences et Technologies de l'Eau, 2011.
- [88] de Oliveira JS, Leite PM, de Souza LB, Mello VM, Silva EC, Rubim JC, et al. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass Bioenergy* 2009;33:449–453.
- [89] Vaitilingom G. Qualité combustible des biocarburants : influences des caractéristiques particulières des huiles végétales terrestres et marines sur leur comportement en tant que remplaçant des produits pétroliers. Habilitation À Diriger Des Recherches: Université d'Orléans – CIRAD; 2013.
- [90] Santori G, Di Nicola G, Moglie M, Polonara F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. *Appl Energy* 2012;92:109–32.
- [91] Guide technique pour une utilisation énergétique des huiles végétales de la Cedeao - CIRAD n.d. <http://www.cirad.fr/actualites/toutes-les-actualites/articles/2012/ca-vient-de-sortir/guide-technique-pour-une-utilisation-energetique-des-huiles-vegetales-de-la-cedeao> (accessed April 8, 2016).
- [92] Bezelgues J-B, Dijkstra AJ. Chapter 2 - Formation of trans fatty acids during catalytic hydrogenation of edible oils A2 - Destailats, Frédéric. In: Sébédio J-L, Dionisi F, Chardigny J-M, editors. *Trans Fat. Acids Hum. Nutr. Second Ed.*, Woodhead Publishing; 2012, p. 43–63.
- [93] OCDE/FAO. « Perspectives Agricoles de l'OCDE et de la FAO », Statistiques agricoles de l'OCDE (base de données). 2016.
- [94] United States Department of Agriculture (USDA). World Agricultural Production | USDA Foreign Agricultural Service: Table 11 : Palm oil, world supply and distribution. 2017.

- [95] Pramanik K. Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renew Energy* 2003;28:239–248.
- [96] Jain S, Sharma MP. Prospects of biodiesel from *Jatropha* in India: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:763–771.
- [97] Esteban B, Riba J-R, Baquero G, Rius A, Puig R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass Bioenergy* 2012;42:164–71. doi:10.1016/j.biombioe.2012.03.007.
- [98] Fasina OO, Colley Z. Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35°C to 180°C. *Int J Food Prop* 2008;11:738–46. doi:10.1080/10942910701586273.
- [99] Fox NJ, Stachowiak GW. Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation. *Tribol Int* 2007;40:1035–46. doi:10.1016/j.triboint.2006.10.001.
- [100] Kim J, Kim DN, Lee SH, Yoo S-H, Lee S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. *Food Chem* 2010;118:398–402. doi:10.1016/j.foodchem.2009.05.011.
- [101] Santos JCO, Santos IMG, Conceição MM, Porto SL, Trindade MFS, Souza AG, et al. Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. *J Therm Anal Calorim* 2004;75:419–28. doi:10.1023/B:JTAN.0000027128.62480.db.
- [102] Santos JCO, Santos MGO, Dantas JP, Conceição MM, Athaide-Filho PF, Souza AG. Comparative study of specific heat capacities of some vegetable oils obtained by DSC and microwave oven. *J Therm Anal Calorim* 2005;79:283–7. doi:10.1007/s10973-005-0050-x.
- [103] Tangsathitkulchai C, Sittichaitaweekul Y, Tangsathitkulchai M. Temperature effect on the viscosities of palm oil and coconut oil blended with diesel oil. *J Am Oil Chem Soc* 2004;81:401–405.
- [104] Wan Nik WB, Ani FN, Masjuki HH. Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media. *Energy Convers Manag* 2005;46:2198–215. doi:10.1016/j.enconman.2004.10.008.
- [105] Hoffmann J-F, Henry J-F, Vaitilingom G, Olives R, Chirtoc M, Caron D, et al. Temperature dependence of thermal conductivity of vegetable oils for use in concentrated solar power plants, measured by 3omega hot wire method. *Int J Therm Sci* 2016;107:105–10. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2016.04.002.
- [106] Gertz C, Klostermann S, Kochhar SP. Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *Eur J Lipid Sci Technol* 2000;543–551. doi:0931-5985/2000/0809-0543.
- [107] Gutierrez R, Gonzalez O, Dobarganes MC. Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. *Fry Food Princ Chang New Approaches Lond UK VCH Publ Ltd* 1988:141–154.
- [108] Brühl L. Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying*. *Eur J Lipid Sci Technol* 2014;116:707–15. doi:10.1002/ejlt.201300273.
- [109] Chaala A, Ba T, Garcia-Perez M, Roy C. Colloidal Properties of Bio-oils Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark: Aging and Thermal Stability. *Energy Fuels* 2004;18:1535–42. doi:10.1021/ef030156v.
- [110] Carareto NDD, Kimura CYCS, Oliveira EC, Costa MC, Meirelles AJA. Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol. *Fuel* 2012;96:319–26. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.025.
- [111] Ashraful AM, Masjuki HH, Kalam MA, Rahman SMA, Habibullah M, Syazwan M. Study of the Effect of Storage Time on the Oxidation and Thermal Stability of Various Biodiesels and Their Blends. *Energy Fuels* 2014;28:1081–9. doi:10.1021/ef402411v.
- [112] Jain S, Sharma MP. Long term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel. *Energy* 2011;36:5409–15. doi:10.1016/j.energy.2011.06.055.
- [113] Schaich KM. Metals and lipid oxidation. Contemporary issues. *Lipids* 1992;27:209–18. doi:10.1007/BF02536181.

- [114] Knothe G, Dunn RO. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *JAOCS* 2003;80.
- [115] Labuza TP, Labuza Jr LR. Kinetics of lipid oxidation in foods. *C R C Crit Rev Food Technol* 1971;2:355–405. doi:10.1080/10408397109527127.
- [116] Hoffmann J-F, Fasquelle T, Goetz V, Py X. Experimental and Numerical Investigation of a Thermocline Thermal Energy Storage Tank. *Appl Therm Eng* n.d. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.12.053.
- [117] Allen KG, von Backström TW, Kröger DG. Packed Rock Bed Thermal Storage in Power Plants: Design Considerations. *Energy Procedia* 2014;49:666–75. doi:10.1016/j.egypro.2014.03.072.
- [118] Allen KG. Rock bed thermal storage for concentrating solar power plants. Thesis. Stellenbosch : Stellenbosch University, 2014.
- [119] Grirate H, Zari N, Elamrani I, Couturier R, Elmchaouri A, Belcadi S, et al. Characterization of Several Moroccan Rocks Used as Filler Material for Thermal Energy Storage in CSP Power Plants. *Energy Procedia* 2014;49:810–9. doi:10.1016/j.egypro.2014.03.088.
- [120] Tiskatine R, Aharoune A, Bouirden L, Ihlal A. Identification of suitable storage materials for solar thermal power plant using selection methodology. *Appl Therm Eng* 2017;117:591–608. doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.01.107.
- [121] Py X, Nahhas T. Thermal energy storage using rocks, from Paleolithic to CSP technologies. 2016.
- [122] Foster RJ. *Geology*. New York; Toronto; New York: Macmillan ; Collier Macmillan ; Maxwell Macmillan International Pub. Group; 1991.
- [123] Clauser C, Huenges E. Thermal conductivity of rocks and minerals. *AGU Ref Shelf* 1995;3:105–126.
- [124] Vosteen H-D, Schellschmidt R. Influence of temperature on thermal conductivity, thermal capacity and thermal diffusivity for different types of rock. *Phys Chem Earth Parts ABC* 2003;28:499–509. doi:10.1016/S1474-7065(03)00069-X.
- [125] Clauser C. Thermal Storage and Transport Properties of Rocks, I: Heat Capacity and Latent Heat. *Carbon* 2011;6:230.
- [126] Büttner R, Zimanowski B, Blumm J, Hagemann L. Thermal conductivity of a volcanic rock material (olivine-melilitite) in the temperature range between 288 and 1470 K. *J Volcanol Geotherm Res* 1998;80:293–302. doi:10.1016/S0377-0273(97)00050-4.
- [127] Heuze FE. High-temperature mechanical, physical and Thermal properties of granitic rocks— A review. *Int J Rock Mech Min Sci Geomech Abstr* 1983;20:3–10. doi:10.1016/0148-9062(83)91609-1.
- [128] Zanganeh G, Pedretti A, Zavattoni S, Barbato M, Steinfeld A. Packed-bed thermal storage for concentrated solar power – Pilot-scale demonstration and industrial-scale design. *Sol Energy* 2012;86:3084–98. doi:10.1016/j.solener.2012.07.019.
- [129] Allen KG, von Backström TW, Kröger DG, Kisters AFM. Rock bed storage for solar thermal power plants: Rock characteristics, suitability, and availability. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2014;126:170–83. doi:10.1016/j.solmat.2014.03.030.
- [130] International Energy Agency (IEA). Publication : Key World Energy Statistics 2016. 2015.
- [131] Al Naimi K, Delclos T, Calvet N. Identification and characterization of industrial waste produced in the UAE, to be recycled as high-temperature TES materials for CSP, Beijing, China: 2014.
- [132] Al Naimi K, Declos T, Calvet N. Industrial waste produced in the UAE, valuable high-temperature materials for thermal energy storage applications, Abu Dhab: 2015.
- [133] Barreneche C, Fernández AI, Niubó M, Chimenos JM, Espiell F, Segarra M, et al. Development and characterization of new shape-stabilized phase change material

- (PCM)—Polymer including electrical arc furnace dust (EAFD), for acoustic and thermal comfort in buildings. *Energy Build* 2013;61:210–4. doi:10.1016/j.enbuild.2013.02.026.
- [134] Gutierrez A, Miró L, Gil A, Rodríguez-Aseguinolaza J, Barreneche C, Calvet N, et al. Advances in the valorization of waste and by-product materials as thermal energy storage (TES) materials. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;59:763–83. doi:10.1016/j.rser.2015.12.071.
- [135] Echegut P, Bessada C, Veron E, Ory S. Recycled material for sensible heat based thermal energy storage to be used in concentrated solar thermal power plants 2011.
- [136] Meffre A, Olives R, Py X. From inorganic industrial wastes to high temperature refractory ceramics. 5th Int Conf Eng Waste Biomass Valorization 2014.
- [137] Py X, Calvet N, Olives R, Meffre A, Echegut P, Bessada C, et al. Recycled Material for Sensible Heat Based Thermal Energy Storage to be Used in Concentrated Solar Thermal Power Plants. *J Sol Energy Eng* 2011;133:031008–031008. doi:10.1115/1.4004267.
- [138] Calvet N, Gomez JC, Faik A, Roddatis VV, Meffre A, Glatzmaier GC, et al. Compatibility of a post-industrial ceramic with nitrate molten salts for use as filler material in a thermocline storage system. *Appl Energy* 2013;109:387–93. doi:10.1016/j.apenergy.2012.12.078.
- [139] Ortega I, Rodríguez-Aseguinolaza J, Gil A, Faik A, D’Aguanno B. New thermal energy storage materials from industrial wastes: compatibility of steel slags with the most common heat transfer fluids, Boston, MA, USA: 2014.
- [140] Motte F, Falcoz Q, Veron E, Py X. Compatibility tests between Solar Salt and thermal storage ceramics from inorganic industrial wastes. *Appl Energy* 2015;155:14–22. doi:10.1016/j.apenergy.2015.05.074.
- [141] Lalau Y, Py X, Meffre A, Olives R. Comparative LCA Between Current and Alternative Waste-Based TES for CSP. *Waste Biomass Valorization* 2016;7:1509–19. doi:10.1007/s12649-016-9549-6.
- [142] Kere A, Goetz V, Py X, Olives R, Sadiki N, Mercier E. Dynamic Behavior of a Sensible-heat based Thermal Energy Storage. *Energy Procedia* 2014;49:830–9. doi:10.1016/j.egypro.2014.03.090.
- [143] Meffre A, Py X, Guillot S, Faik A, Bessada C. Thermomechanical characterization of recycled high temperature thermal energy storage material. In: Concentrating solar power and chemical energy systems. *SolarPaces Conf.*, Marrakeck: 2012.
- [144] Kere A, Dejean G, Olives R, Goetz V, PY X. Vitrified industrial wastes as thermal energy storage material for high temperature applications, Porto, Portugal: 2012.
- [145] Elliot M, Agrawal A, Stall B, Mangers P, Beigus A. Planning to profit from opportunity: preparing for future demand. 2014.
- [146] The European Slag Association. Position paper on the status of ferrous slag 2012.
- [147] Calvet N, Dejean G, Unamunzaga L, PY X. Waste from metallurgic industry: a sustainable high-temperature thermal energy storage material for concentrated solar power. *Proceed. ASME 2013 7th Int Conf Energy Sust* July 14-19.
- [148] Ortega I, Faik A, Gil A, Rodríguez-Aseguinolaza J, D’Aguanno B. Thermophysical properties of a steel-making by-product to be used as thermal energy storage material in a packed-bed system, Beijing, China: 2014.
- [149] Mills K. The estimation of slag properties, London: 2011.
- [150] Fernandez AI, Martínez M, Segarra M, Martorell I, Cabeza LF. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010;94:1723–9. doi:10.1016/j.solmat.2010.05.035.
- [151] Hirsch R. Deux regards sur les politiques agricoles: Les filières oléagineuses d’Afrique de l’Ouest: quelles perspectives face à l’intégration et à la mondialisation? *Ol Corps Gras Lipides* 2002;9:426–32. doi:10.1051/ocl.2002.0426.
- [152] Blin J, Dabat M-H, Faugere G, Hanff E, Weismann N. Opportunité de Développement des Biocarbutants au Burkina Faso 2008.

- [153] Jannot C. Les filières Oléagineuses en Afrique de L'Ouest et du centre : le grand retour du palmier à huile. 2014.
- [154] Tatsidjoudoug P, Dabat M-H, Blin J. Insights into biofuel development in Burkina Faso: Potential and strategies for sustainable energy policies. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:5319–30. doi:10.1016/j.rser.2012.05.028.
- [155] Chhetri AB, Tango MS, Budge SM, Watts KC, Islam MR. Non-Edible Plant Oils as New Sources for Biodiesel Production. *Int J Mol Sci* 2008;9:169–80.
- [156] Atabani AE, Silitonga AS, Ong HC, Mahlia TMI, Masjuki HH, Badruddin IA, et al. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;18:211–45. doi:10.1016/j.rser.2012.10.013.
- [157] Nder S, Singh R, Pfister S, Adheloya A, Zah R, Gmü, et al. Environmental Impacts of *Jatropha curcas* Biodiesel in India. *BioMed Res Int BioMed Res Int* 2012;2012, 2012:e623070. doi:10.1155/2012/623070, 10.1155/2012/623070.
- [158] Karaj S, Müller J. Optimizing mechanical oil extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with respect to press capacity, oil recovery and energy efficiency. *Ind Crops Prod* 2011;34:1010–6. doi:10.1016/j.indcrop.2011.03.009.
- [159] Belewu M, Adekola F, Adebayo G, Ameen O, Muhammed N, Olaniyan A, et al. Physico-chemical characteristics of oil and biodiesel from Nigerian and Indian *Jatropha curcas* seeds. *Int J Biol Chem Sci* 2010;4.
- [160] Lu H, Liu Y, Zhou H, Yang Y, Chen M, Liang B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Comput Chem Eng* 2009;33:1091–1096.
- [161] Akbar E, Yaakob Z, Kamarudin SK, Ismail M, Salimon J. Characteristic and composition of *Jatropha curcas* oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock feedstock. *Eur J Sci Res* 2009;29:396–403.
- [162] NREL. Concentrating Solar Power Projects - Holaniku at Keahole Point | Concentrating Solar Power 2009. Available from : https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=71 (accessed June 21, 2017).
- [163] NREL. Concentrating Solar Power Projects - Saguaro Power Plant | Concentrating Solar Power | 2017. Available from : https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=24 (accessed June 12, 2017).
- [164] Dumont O, Georges E, Declaye S, Lemort V, Quoilin S. Design and modeling of a micro solar plant [Dimensionnement et modélisation d'une microcentrale solaire, French], Gérardmer: Société Française de Thermique: 2015.
- [165] Eastman Chemical Company. Therminol VP1 heat transfer fluid: product technical data. Internet 2016. Available from: www.therminol.com/products/Therminol-VP1 (accessed June 2, 2016).
- [166] Radco Industries. Xceltherm 600 - Hot oil Heat Transfer Fluids. RADCO 2017. Available from : <http://www.radcoind.com/industrial-energy/xceltherm-600/> (accessed June 12, 2017).
- [167] The Dow Chemical Company. Syltherm XLT, heat transfer fluid: product technical data. Internet 2017. Available from: <http://www.dow.com/heattrans/products/synthetic/syltherm.htm> (accessed June 12, 2017).
- [168] Jain S, Sharma MP. Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of *Jatropha curcas* biodiesel. *Fuel* 2012;93:252–7. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.002.
- [169] Silitonga AS, Atabani AE, Mahlia TMI, Masjuki HH, Badruddin IA, Mekhilef S. A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:3733–56. doi:10.1016/j.rser.2011.07.011.
- [170] Sundarapandian S, Devaradjane G. Performance and emission analysis of biodiesel operated CI engine. *J Eng Comput Archit* 2007;1:1–22.

- [171] Sirisomboon P, Posom J. Thermal properties of *Jatropha curcas* L. kernels. *Biosyst Eng* 2012;113:402–9. doi:10.1016/j.biosystemseng.2012.09.013.
- [172] Fernandez AI, Martínez M, Segarra M, Martorell I, Cabeza LF. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010;94:1723–9. doi:10.1016/j.solmat.2010.05.035.
- [173] Franken YJ, Nielsen F. FACT Foundation *Jatropha Handbook 2010 | Plants*. The Netherlands: Eindhoven: In: de Jongh J, From cultivation to application.; 2010.
- [174] Gidigasu MD. Mode of formation and geotechnical characteristics of laterite materials of Ghana in relation to soil forming factors. *Eng Geol* 1972;6:79–150. doi:10.1016/0013-7952(72)90034-8.
- [175] Giorgis I, Bonetto S, Giustetto R, Lawane A, Pantet A, Rossetti P, et al. The lateritic profile of Balkouin, Burkina Faso: Geochemistry, mineralogy and genesis. *J Afr Earth Sci* 2014;90:31–48. doi:10.1016/j.jafrearsci.2013.11.006.
- [176] Schellmann W. On the geochemistry of laterites. *Chem Erde* 1986;45:39–52.
- [177] Schellmann W. An Introduction in Laterite. *Laterite Story* 1991. <http://www.laterite.de/>.
- [178] Millogo Y, Traoré K, Ouedraogo R, Kaboré K, Blanchart P, Thomassin JH. Geotechnical, mechanical, chemical and mineralogical characterization of a lateritic gravels of Sapouy (Burkina Faso) used in road construction. *Constr Build Mater* 2008;22:70–6. doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.07.014.
- [179] Lawane A, Vinai R, Pantet A, Thomassin J, Messan A. Hygrothermal Features of Laterite Dimension Stones for Sub-Saharan Residential Building Construction. *J Mater Civ Eng* 2014;5014002. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001067.
- [180] Nahon D. Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels. *Comptes Rendus Geosci* 2003;335:1109–19. doi:10.1016/j.crte.2003.10.008.
- [181] Zevgolis EN, Zografidis C, Perraki T, Devlin E. Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide. *J Therm Anal Calorim* 2009;100:133–9. doi:10.1007/s10973-009-0198-x.
- [182] Valix M, Cheung WH. Study of phase transformation of laterite ores at high temperature. *Miner Eng* 2002;15:607–12. doi:10.1016/S0892-6875(02)00068-7.
- [183] Yang J, Ostrovski O, Zhang G, Jahanshahi S. Changes in an Australian laterite ore during heat treatment. *Fac Eng Inf Sci - Pap* 2012.
- [184] A. Bunjaku, M. Kekkonen, L. Holappa. Phenomena in thermal treatment of lateritic nickel ores up to 1300°C, 2010, p. 12.
- [185] Fan H, Song B, Li Q. Thermal behavior of goethite during transformation to hematite. *Mater Chem Phys* 2006;98:148–53. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.09.005.
- [186] Goss CJ. The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation. *Mineral Mag* 1987;51:437–451.
- [187] Mohamed S, Raguilnaba O, Jacques T. Effect of Thermal Treatments on the Mineralogy and Microstructure of a Kaolinitic Material. *J Société Ouest-Afr Chim* 2012:15–23.
- [188] Michot A. Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d’argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu’à 1400°C. thesis. Université de Limoges, 2014.
- [189] Sonuparlak B, Sarikaya M, Aksay IA. Spinel Phase Formation During the 980° C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series. *J Am Ceram Soc* 1987;70:837–842.
- [190] Schneider H, Schreuer J, Hildmann B. Structure and properties of mullite—A review. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:329–44. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017.
- [191] Wyss U. La construction en “matériaux locaux” : Etat d’un secteur multiple. 2005.
- [192] Lee WE, Souza GP, McConville CJ, Tarvornpanich T, Iqbal Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:465–71. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.009.

- [193] Torres Sánchez RM null, Basaldella null, Marco null. The Effect of Thermal and Mechanical Treatments on Kaolinite: Characterization by XPS and IEP Measurements. *J Colloid Interface Sci* 1999;215:339–44. doi:10.1006/jcis.1999.6241.
- [194] Duval DJ, Risbud SH, Shackelford JF. Mullite. In: Shackelford JF, Doremus RH, editors. *Ceram. Glass Mater.*, Springer US; 2008, p. 27–39.
- [195] Kabre TS, Traore K, Blanchart P. Mineralogy of clay raw material from Burkina Faso and Niger used for ceramic wares. *Appl Clay Sci* 1998;12:463–77. doi:10.1016/S0169-1317(98)00005-2.
- [196] Dondi M. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties. *Appl Clay Sci* 1999;15:337–366.
- [197] Sei J, Abba Touré A, Olivier-Fourcade J, Quiquampoix H, Staunton S, Jumas JC, et al. Characterisation of kaolinitic clays from the Ivory Coast (West Africa). *Appl Clay Sci* 2004;27:235–9. doi:10.1016/j.clay.2004.06.004.
- [198] Karfa T. Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales. thesis. Université de Limoges, 2003.
- [199] Michot A, Smith DS, Degot S, Lecomte-Nana GL. Effect of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures. *J Eur Ceram Soc* 2011;31:1377–82. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.007.
- [200] Michot A, Smith DS, Degot S, Gault C. Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:2639–44. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.007.
- [201] Castelein O, Soulestin B, Bonnet JP, Blanchart P. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceram Int* 2001;27:517–22. doi:10.1016/S0272-8842(00)00110-3.
- [202] Laing D, Lehmann D, Fiß M, Bahl C. Test Results of Concrete Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants. *J Sol Energy Eng* 2009;131:41007. doi:10.1115/1.3197844.
- [203] Rossi P, Gavois L, Raoul G. Utilisation des sous-produits industriels – Les cendres volantes - Des possibilités d'emploi très diversifiées - Des possibilités d'emploi très diversifiées Utilisation des cendres dans la fabrication des bétons 2012.
- [204] Agence internationale de l'énergie atomique, M. Tsyplenkov. Production d'électricité et gestion des déchets : diverses options 1993.
- [205] World Coal Association. World coal statistics 2016. <<http://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>>, accessed on 27/09/2016 (accessed September 27, 2016).
- [206] Järup L. Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bull* 2003;68:167–82. doi:10.1093/bmb/ldg032.
- [207] Vinai R, Lawane A, Minane JR, Amadou A. Coal combustion residues valorisation: Research and development on compressed brick production. *Constr Build Mater* 2013;40:1088–96. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.096.
- [208] Faik A, Guillot S, Lambert J, Véron E, Ory S, Bessada C, et al. Thermal storage material from inertized wastes: Evolution of structural and radiative properties with temperature. *Sol Energy* 2012;86:139–46. doi:10.1016/j.solener.2011.09.014.
- [209] Maerz Ofenbau AG – Le Leader mondial des fours à chaux. Maerz - Chaux - Applications. Maerz n.d. <http://www.maerz.com/incFR.php?show=applications> (accessed August 23, 2015).
- [210] Sore SO, Kokolé K, Messan A. Development of industrial waste: slaked lime through the stabilization of compressed earth blocks . 2013.
- [211] Barbieri L, Lancellotti I, Manfredini T, Ignasi Queralt, Rincon J, Romero M. Design, obtainment and properties of glasses and glass–ceramics from coal fly ash. *Fuel* 1999;78:271–6. doi:10.1016/S0016-2361(98)00134-3.

- [212] Jannot Y, Meukam P. Simplified estimation method for the determination of the thermal effusivity and thermal conductivity using a low cost hot strip. *Meas Sci Technol* 2004;15:1932. doi:10.1088/0957-0233/15/9/034.
- [213] Ladevie B, Batsale JC. A new simple device to estimate thermophysical properties of super insulating materials - Thermal characterization of fluid layer shared 1998. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=196378> (accessed October 20, 2014).
- [214] Navarro ME, Martínez M, Gil A, Fernández AI, Cabeza LF, Olives R, et al. Selection and characterization of recycled materials for sensible thermal energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2012;107:131–135.
- [215] Fernandez AI, Martínez M, Segarra M, Martorell I, Cabeza LF. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010;94:1723–9. doi:10.1016/j.solmat.2010.05.035.
- [216] Kim JM, Kim HS. Processing and properties of a glass-ceramic from coal fly ash from a thermal power plant through an economic process. *J Eur Ceram Soc* 2004;24:2825–33. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.08.012.
- [217] Qin J, Cui C, Cui X, Hussain A, Yang C, Yang S. Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature. *Ceram Int* 2015;41:5648–55. doi:10.1016/j.ceramint.2014.12.149.
- [218] ASTM D6743-01. Standard Test Method for Thermal Stability of Organic Heat Transfer Fluids., ASTM International, West Conshohocken, PA: 2001.
- [219] Grirate H, Zari N, Elmchaouri A, Molina S, Couturier R. Life time analysis of thermal oil used as heat transfer fluid in CSP power plant. *AIP Conf Proc* 2016;1734:40005. doi:10.1063/1.4949096.
- [220] Nolte MW, Liberatore MW. Viscosity of Biomass Pyrolysis Oils from Various Feedstocks. *Energy Fuels* 2010;24:6601–8. doi:10.1021/ef101173r.
- [221] Souza AG de, Santos JCO, Conceição MM, Silva MCD, Prasad S. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Braz J Chem Eng* 2004;21:265–73. doi:10.1590/S0104-66322004000200017.
- [222] Yumpu.com. The Effect of heating on rheological behavior of vegetable edible oils. Yumpu.com n.d. <https://www.yumpu.com/en/document/view/21827733/the-effect-of-heating-on-rheological-behavior-of-vegetable-edible-oils> (accessed January 5, 2017).
- [223] Santos JCO, Santos IMG, Souza AG. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. *J Food Eng* 2005;67:401–5. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.05.007.
- [224] Lowenstein A, Vollertsen JJ. Effect of Free Fatty Acids upon the Flash and Fire. Points of Animal Fats and Oils. *J Ind Eng Chem* 1915;7:850–850. doi:10.1021/ie50082a011.
- [225] Berger N,. Liquides isolants en électrotechnique : présentation générale. *Tech Ing Matér À Propr Électr Opt* 2002;Base documentaire : TIB375DUO.
- [226] Warning issued on silicone oil flashpoint reduction. *Seal Technol* 2005;2005:1. doi:10.1016/S1350-4789(05)00546-5.
- [227] Mckay A, Franklin R. Fire and explosion hazards with thermal fluid systems, Symposium Series No. 156 Hazards XXII. IChemE: 2011.
- [228] UK Chemical Reaction Hazards Forum. Silicone oil flashpoint reduction 2017. Available from: <http://www.crhf.org.uk/incident89.html> (accessed February 16, 2017).
- [229] Wexler H. Polymerization of Drying Oils. *Chem Rev* 1964;64:591–611. doi:10.1021/cr60232a001.
- [230] Aworanti OA, Agarry SE, Ajani AO. A Laboratory Study of the Effect of Temperature on Densities and Viscosities of Binary and Ternary Blends of Soybean Oil, Soy Biodiesel and Petroleum Diesel Oil. *Adv Chem Eng Sci* 2012;2:444. doi:10.4236/aces.2012.24054.
- [231] Yaakob Z, Narayanan BN, Padikkaparambil S, Unni K. S, Akbar P. M. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;35:136–53. doi:10.1016/j.rser.2014.03.055.

- [232] Frega N, Mozzon M, Lercker G. Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *J Am Oil Chem Soc* 1999;76:325–9. doi:10.1007/s11746-999-0239-4.
- [233] Westerhof RJM, Kuipers NJM, Kersten SRA, Swaaij WPM van. Controlling the Water Content of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *J Am Chem Soc* 2007;26.
- [234] Ziółkowska M, Wardzińska D. Corrosiveness of Fuels During Storage Processes 2015. doi:10.5772/59803.
- [235] Dobson JV, Chapman BR. Corrosion of Stainless Steels in Fatty Acid Media at Elevated Temperatures and Pressures. *Br Corros J* 1984;19:127–31. doi:10.1179/000705984798273245.
- [236] Lubis AMHS, Ariwahjoedi B, Sudin MB. Investigation on oxidation and thermal stability of Jatropha oil. *J Teknol* 2015;77.
- [237] Epoxidized vegetable oil modification of epoxy esters, 1994.
- [238] Dana D, Blumenthal MM, Saguy IS. The protective role of water injection on oil quality in deep fat frying conditions. *Eur Food Res Technol* 2003;217:104–9. doi:10.1007/s00217-003-0744-x.
- [239] Achir N, Kara W, Chipeaux C, Trezzani I, Cuvelier ME. Effect of energy transfer conditions on the chemical degradation of frying oil. *Eur J Lipid Sci Technol* 2006;108:999–1006. doi:10.1002/ejlt.200600153.
- [240] Bernardo E, Dattoli A, Bonomo E, Esposito L, Rambaldi E, Tucci A. Application of an Industrial Waste Glass in “Glass-Ceramic Stoneware”: Application of an Industrial Waste Glass in “Glass-Ceramic Stoneware.” *Int J Appl Ceram Technol* 2011;8:1153–62. doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02550.x.
- [241] Roether JA, Daniel DJ, Amutha Rani D, Deegan DE, Cheeseman CR, Boccaccini AR. Properties of sintered glass-ceramics prepared from plasma vitrified air pollution control residues. *J Hazard Mater* 2010;173:563–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.123.
- [242] Rawlings RD, Wu JP, Boccaccini AR. Glass-ceramics: Their production from wastes—A Review. *J Mater Sci n.d.*;41:733–61. doi:10.1007/s10853-006-6554-3.
- [243] Gautier M, Poirier J, Bodéan F, Franceschini G, Véron E. Basic oxygen furnace (BOF) slag cooling: Laboratory characteristics and prediction calculations. *Int J Miner Process* 2013;123:94–101. doi:10.1016/j.minpro.2013.05.002.
- [244] Echegut P, Bessada C, Veron E, Ory S. Recycled material for sensible heat based thermal energy storage to be used in concentrated solar thermal power plants 2011.
- [245] Navarro ME, Martínez M, Gil A, Fernández AI, Cabeza LF, Olives R, et al. Selection and characterization of recycled materials for sensible thermal energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2012;107:131–135.
- [246] Schmidt P, Masse S, Laurent G, Ślodyczyk A, Le Bourhis E, Perrenoud C, et al. Crystallographic and structural transformations of sedimentary chalcedony in flint upon heat treatment. *J Archaeol Sci* 2012;39:135–44. doi:10.1016/j.jas.2011.09.012.
- [247] Marian Domanski JAW. Effect of heat treatment on siliceous rocks used in prehistoric lithic technology. *J Archaeol Sci* 1992;601–14. doi:10.1016/0305-4403(92)90031-W.
- [248] Mølgaard J. Thermal Conductivity of Magnetite and Hematite. *J Appl Phys* 1971;42:3644. doi:10.1063/1.1660785.
- [249] Kere A, Dejean G, Olives R, Goetz V, PY X. Vitrified industrial wastes as thermal energy storage material for high temperature applications, Porto, Portugal: 2012.
- [250] Meffre A, Py X, Olives R, Bessada C, Veron E, Echegut P. High-Temperature Sensible Heat-Based Thermal Energy Storage Materials Made of Vitrified MSWI Fly Ashes. *Waste Biomass Valorization* 2015;6:1003–14. doi:10.1007/s12649-015-9409-9.
- [251] Calvet N, Dejean G, Unamunzaga L, PY X. Waste from metallurgic industry: a sustainable high-temperature thermal energy storage material for concentrated solar power. *Proceed. ASME 2013 7th Int Conf Energy Sust July 14-19.*

- [252] Xu C, Li X, Wang Z, He Y, Bai F. Effects of solid particle properties on the thermal performance of a packed-bed molten-salt thermocline thermal storage system. *Appl Therm Eng* 2013;57:69–80. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.03.052.
- [253] Kurama S, Ozel E. The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics. *Ceram Int* 2009;35:827–30. doi:10.1016/j.ceramint.2008.02.024.
- [254] Sutcu M, Akkurt S. Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2010;30:1785–93. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.038.
- [255] Eugene C. Robertson. *Thermal properties of rocks*. Reston, Virginia: 1998.
- [256] Traore K. *Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales*. Université de Limoges, 2003.
- [257] Do MKH. *Intégration d'un stockage thermo-chimique haute température pour centrales solaires à concentration*. Thèse de master. Université de Perpignan Via Domitia, 2013.
- [258] Hasnain SM. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. *Energy Convers Manag* 1998;39:1127–38. doi:10.1016/S0196-8904(98)00025-9.
- [259] Zalba B, Marín JM, Cabeza LF, Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Appl Therm Eng* 2003;23:251–83. doi:10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
- [260] Tamme R, Laing D, Steinmann W-D, Bauer T. Thermal Energy Storage. *Encycl Sustain Sci Technol* 2012:1–27.
- [261] Felderhoff M, Bogdanović B. High Temperature Metal Hydrides as Heat Storage Materials for Solar and Related Applications. *Int J Mol Sci* 2009;10:325–44. doi:10.3390/ijms10010325.
- [262] Felderhoff M, Urbanczyk R, Peil S. Thermochemical Heat Storage for High Temperature Applications – A Review. *Green* 2013;3. doi:10.1515/green-2013-0011.
- [263] Pardo P, Deydier A, Anxionnaz-Minvielle Z, Rougé S, Cabassud M, Cognet P. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;32:591–610. doi:10.1016/j.rser.2013.12.014.
- [264] Wentworth WE, Chen E. Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy. *Sol Energy* 1976;18:205–214.

Nomenclature

AIE : Agence internationale des énergies

ATG : Analyse thermogravimétrique

BSE : Electrons rétrodiffusés (Bondary secondary Electron)

CSP : Centrale Solaire à concentration (Concentrating Solar Power)

DRX : Diffraction des rayons X

DSC Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)

GES : Gaz à Effet de Serre

HTF : Fluide de transfert thermique (Heat Transfer Fluid)

HVJC : Huile Végétale de Jatropha curcas

MEB : Microscope électronique à balayage

EDS/EDX : Analyse en chimie de matériaux solides (Energy-Dispersive Spectroscopy /X ray)

ORC : Cycle organique de Rankine (Organic Rankine Cycle)

PCM : Matériau à changement de phase (Phase Change Material)

SE : Secondary Electron/Electrons secondaires

TES : Système de stockage thermique (Thermal Energy System)

TG : Analyse thermogravimétrique

TESM : Matériau de stockage de l'énergie thermique (Thermal Energy Storage Material)

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Tableau comparatif des différentes technologies CSP [29].....	5
Tableau I-2 : Évolution de la fraction solaire en fonction de la capacité du système de stockage.....	10
Tableau I-3 : Matériaux de stockage à chaleur sensible [45–47].....	11
Tableau I-4: Composition moyenne en acide gras de quelques huiles végétales [85,88,89]	22
Tableau I-5 : Propriétés thermiques et physiques des huiles végétales à 210 °C [14].....	25
Tableau I-6 : Réactions et interactions des huiles et des matières grasses pendant le chauffage [106]	26
Tableau II-1 : Critères de sélection des matériaux de stockage de la chaleur.....	42
Tableau II-2: Comparaison des caractéristiques thermophysiques et chimiques de l' HVJC avec Therminol VP-1, Xceltherm 600 et Syltherm XLT	44
Tableau II-3 : Différentes latérites formées en fonction du type de roche mère [177].....	48
Tableau II-4 Déchets du charbon lors de la combustion pour la production d'électricité [204].....	56
Tableau II-5 : Propriétés physiques et chimiques de l'HVJC	65
Tableau II-6 : Composition chimique de l'HVJC.	66
Tableau II-7 : Analyse chimique (EDS) des échantillons bruts de latérite des différentes couches	68
Tableau II-8 : Réaction et températures associées aux transformations des latérites de Dano	71
Tableau II-9 : Propriétés thermophysiques de la latérite de Dano	71
Tableau II-10 : Analyse chimique (EDS) de l'échantillon de BIG	73
Tableau III-1 : Propriétés physiques, chimiques et teneur en métaux de l'HVJC avant et après les tests statiques dans un réacteur en acier inoxydable de type 316L.....	100
Tableau IV-1: Analyse EDS des échantillons de latérite après traitement thermique à 1200 °C.....	115
Tableau IV-2 : comparaison des propriétés thermo-physiques escomptées à celles des céramiques techniques et issues d'autres déchets.....	142

Liste des figures

Figure 0-1 : Taux d'accès et population sans accès à l'électricité en Afrique (WEO, 2015) [2]	2
Figure 0-2 : Évolution projetée de la production d'électricité par la technologie CSP d'ici 2050 [8]	3
Figure 0-3: a) Régions du monde adaptées pour l'implantation des CSP (adaptée de [9]) ; b) zones adaptées pour l'implantation des CSP dans l'espace CEDEAO (Afrique de l'Ouest), adaptée de [10].....	4
Figure I-1 : Processus de transformation de la chaleur du soleil en électricité par voie thermodynamique, adapté de (ADEME, 2012)	3
Figure I-2 : Différentes technologies CSP et les ratios d'installations associés en 2015 (adapté de [18])	4
Figure I-3 : Utilisation du stockage thermique dans les CSP pour couvrir les besoins journaliers [8].....	10
Figure I-4 : Schéma simplifié du système de stockage actif direct à deux réservoirs dans une centrale à tour	15
Figure I-5 : Schéma simplifié du système de stockage actif direct thermocline dans une centrale à tour	16
Figure I-6 : Principe de fonctionnement du stockage thermocline sur lit de matériaux filaires (roches, céramiques...)	16
Figure I-7 : a) Structure d'un triglycéride. R_1 , R_2 , R_3 : chaînes aliphatiques saturées ou insaturées ; b) Structure des acides gras présents dans l'huile.....	21
Figure I-8 : Relation entre le procédé et la qualité des huiles végétales, adaptée de [91]	23
Figure I-9 : Comparaison du cours des trois huiles végétales les plus utilisées et du pétrole brut de 2003 à 2013	24
Figure I-10 : Classification des roches avec quelques exemples par type.....	28
Figure I-11 : Valeurs moyennes et plages de variation de : (a) chaleur spécifique à pression constante(C_p)et (b) la capacité calorifique ($\rho \times C_p$) fonction la de température pour les roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires [124].....	29
Figure I-12 : Valeurs moyennes (symboles) et les plages de variation (barres verticales) de la conductivité thermique en fonction de la température pour[124] : (a) les roches magmatiques et métamorphiques et (b) les roches sédimentaires [124].....	30
Figure I-13 : Processus d'élaboration de céramique réfractaires à partir de l'amiante	33
Figure I-14 : Vue d'ensemble du module de stockage thermique utilisant des céramiques élaborées à partir d'amiante.	33
Figure I-15 : Caractérisation DSC des matériaux issus des FA [143].....	35
Figure I-16 : Vue des différents types de laitiers	36
Figure II-1 : (a) : Zones géographiques africaines propices pour la croissance du <i>Jatropha curcas</i> [86] (b) : Processus de croissance du <i>Jatropha curcas</i>	44
Figure II-2 : Carte mondiale de la ceinture latéritique, adaptée de [180]	49
Figure II-3 : Comportement thermique de la latérite : (a) DSC (Analyse colorimétrique différentielle) ; (b) TG (thermogravimétrie)	49
Figure II-4 : (a) Cartes de situation des carrières de latérite au Burkina Faso ; (b) Mine d'extraction des briques de latérite à Dano au Burkina Faso.....	51
Figure II-5 : Organigramme des réactions et transformations de la kaolinite, adapté de [194].....	53
Figure II-6 : Carrière de prélèvement de l'argile pour la construction à Ouagadougou	54
Figure II-7 : Schéma du circuit des cendres et des points de récupération, adapté de [203].	56
Figure II-8 : Localisation de la zone de décharge des mâchefers de la Société SONICHAR au Niger	58
Figure II-9 : Schéma du dispositif de mesure (gauche) Courbe expérimentale (droite).....	64
Figure II-10 : (a) Banc expérimental ; (b) Échantillon de latérite de la quatrième couche en test	65
Figure II-11 : Échantillons bruts des différentes strates de latérite de la carrière de Dano	67
Figure II-12 : Images MEB des échantillons bruts de latérite de Dano	67
Figure II-13 : DRX des échantillons bruts de latérite de Dano	68
Figure II-14 : Analyse thermogravimétrique des échantillons bruts de latérites de Dano	69
Figure II-15 : Analyse différentielle calorimétrique des échantillons bruts de latérites de Dano	70
Figure II-16 : Diffractogramme des échantillons bruts de cendres de foyer de SONICHAR	72

Figure II-17 : Courbes TG/DSC des cendres de foyer de SONICHAR.....	73
Figure II-18 : Diffractogramme des échantillons bruts de chaux de BIG	74
Figure II-19 : Courbes TG/DSC de la chaux de BIG.....	75
Figure II-20: Représentation des matières premières sélectionnées sur le diagramme ternaire des céramiques : a) représentation des latérites de Dano ; b) Représentation des cendres de foyer de SONICHAR et de la chaux éteinte de BIG.....	76
Figure III-1 : Différentes des méthodes de test utilisées et les conditions associées.....	80
Figure III-2: (a) Représentation schématique du dispositif expérimental pour les essais dynamiques et pseudo-statique; (b) Réacteur de test.....	82
Figure III-3: Évolution de la température de l'huile pendant les tests en régimes dynamiques.....	83
Figure III-4: Évolution de la température de l'huile pendant les tests en régimes pseudo-statiques.....	84
Figure III-5: Thermogramme TG/DTA de l' HVJC jusqu'à 500 °C.....	89
Figure III-6: Thermogramme de l'HVJC analysé pendant 25 h à 210 °C.....	90
Figure III-7: Évolution de la teneur des propriétés chimiques de l'HVJC pendant les tests dynamiques dans le réacteur en acier galvanisé et en acier inoxydable 316L: (a) Viscosité cinématique (b) point éclair (c) masse volumique.....	92
Figure III-8: Évolution de la teneur des propriétés chimiques de l'HVJC durant les tests dynamiques dans les réacteurs en acier galvanisé et en acier inoxydable de type 316L; (a) Acidité totale (b) Teneur en eau (c) Indice de peroxyde (d) Indice d'iode.....	94
Figure III-9 : Évolution de la teneur en métaux de l'HVJC durant les tests dynamiques dans un réacteur en acier galvanisé et en acier inoxydable de type 316L: (a) Fer; (b) Plomb et zinc.....	95
Figure III-10: Évolution des propriétés physiques de l'HVJC pendant les tests pseudo-statiques dans le réacteur en acier inoxydable 316L: (a) Viscosité cinématique (b) point flash (c) densité.....	97
Figure III-11: Évolution de la teneur des propriétés chimiques de l'HVJC durant les tests pseudo statiques dans un réacteur en acier inoxydable de type 316L; (a) Acidité totale (b) Teneur en eau (c) Indice de peroxyde (d) Indice d'iode.....	98
Figure III-12: Évolution de la teneur en métaux de l'HVJC durant les tests pseudo statiques (a) Teneur en fer; (b) Teneur en plomb et en zinc	99
Figure IV-1 : Procédé de nucléation-croissance, sans superposition. (a) Dépendance en température des taux de nucléation et de croissance. (b) Traitement thermique de nucléation-croissance associé [242]	106
Figure IV-2 : Procédé pétrurgique. (a) Dépendance en température des taux de nucléation et de croissance, forte superposition. (b) Traitement thermique avec palier de cristallisation [242]	108
Figure IV-3 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure d'un laitier.....	109
Figure IV-4 : Procédure de traitement thermique des latérites brutes au four électrique	111
Figure IV-5 : Blocs de latérites avant traitement (haut) et après traitement thermique à 800°C au four électriques (bas)	112
Figure IV-6: Blocs de latérites après traitement thermique à 1200°C au four électriques	112
Figure IV-7 : Diffractogramme des échantillons de latérite traités à 400, 600, 800 et 1000 et 1200 °C : a) LADA1 ; b) LADA2, c) LADA3, d) LADA4.....	113
Figure IV-8: Image BSE et SE des échantillons de latérite après traitement au four électrique	115
Figure IV-9: Principe de fonctionnement du four solaire à axe vertical d'Odeillo	117
Figure IV-10: Fusion des échantillons (gauche) et creuset avec les vitrifiats (droite).....	117
Figure IV-11 : Procédure de traitement thermique des latérites après la vitrification au four électrique	118
Figure IV-12 : Diffractogramme des échantillons de latérite traités par fusion et cristallisation à 1100 °C : (a) LADA1 ; (b) LADA2 ;(c) LADA3 ; (d) LADA4	119
Figure IV-13 : images en contraste chimique des latérites des différentes couches brutes, vitrifiées et recuites à 1100 °C :(a) LADA1; (b) LADA2 ;(c) LADA3 ; (d) LADA4.....	120
Figure IV-14 : Courbes TG/DSC des latérites des différentes couches traitées par fusion et cristallisation à 1100 °C : a) LADA1_FS_R, b) LADA2_FS_R, c) LADA3_FS_R, d) LADA4_FS_R,	121
Figure IV-15 : Procédure de traitement thermique des cendres de foyer après la vitrification au four électrique ...	123

Figure IV-16 : Diffractogramme des échantillons des cendres de foyer (BA) traitées par fusion et cristallisation à 1200 °C.....	124
Figure IV-17 : Courbes TG/DSC des échantillons de cendres de foyer (BA) traitées par fusion et cristallisation à 1200 °C.....	125
Figure IV-18 : Potentiel d'élaboration de céramique à partir des mélanges de latérites (LADA3 et LADA4) avec la chaux de BIG.....	127
Figure IV-19: Courbes DSC des mélanges de latérite (LADA4) et différentes proportions (10, 15 et 20 %) de chaux (SL).....	128
Figure IV-20: Diffractogramme des matériaux élaborés à partir de mélange de latérite de la quatrième couche (LADA4) avec différentes proportions de chaux (10, 15 et 20%).....	129
Figure IV-21 : Diffractogramme des matériaux élaborés à partir de mélange de latérite de la troisième couche (LADA3) avec différentes proportions de chaux (10, 15 et 20%).....	130
Figure IV-22 : Image en contraste chimique du matériau élaboré à partir du mélange latérite de la quatrième couche et différentes quantités de chaux éteinte de BIG : a) (LADA4 +10%SL), b) (LADA4 + 15%SL), c) (LADA4 + 20%SL).....	131
Figure IV-23 : Image en contraste chimique du matériau élaboré à partir du mélange latérite de la troisième couche et différentes quantités de chaux éteinte de BIG : a) (LADA3 +10%SL), b) (LADA3 + 15%SL), c) (LADA3 + 20%SL)....	131
Figure IV-24: Courbes TG/DSC du matériau élaboré à partir de mélange de latérite de la couche inférieure avec 20% de chaux éteintes (LADA4+20%SL).	132
Figure IV-25 : Courbes TG/DSC du matériau élaboré à partir de mélange de latérite de la troisième couche avec 20% de chaux éteinte (LADA3+20%SL).....	133
Figure IV-26 : Potentiel d'élaboration de céramique à partir des mélanges des cendres de foyer avec la chaux de BIG	134
Figure IV-27: Diffractogramme des matériaux élaborés à partir de mélange de cendres de foyer avec différente proportion de chaux (5, 10, 15, 20 et 30%)	135
Figure IV-28 : Image en contraste chimique du matériau élaboré à partir de mélange de cendres de foyer avec la chaux : a) BA ; b) BA+10%SL; c) BA+15%SL; d) BA+20%SL	135
Figure IV-29: Courbes TG/DSC des céramiques élaborées à partir de mélange de cendres de foyer avec 20% de chaux (BA+20 %SL).....	136
Figure IV-30 : Potentiel d'élaboration de céramique à partir des mélanges des cendres de foyer(BA) avec la latérite de la première couche (LADA1).....	137
Figure IV-31 : Diffractogramme des céramiques élaborées à partir de mélange de Latérite de première couche (LADA1) et différents pourcentages (25, 50 et 75%) de cendres de foyer.....	138
Figure IV-32 : Image en contraste chimique de la céramique élaborée à partir de mélange de la latérite de la première couche et les cendres de foyer : a) LADA1+25%BA, b) LADA1+50%BA, c) LADA1+75%BA	139
Figure IV-33 : Courbe TG/DSC de la céramique élaborée à partir de mélange Latérite de la première couche et 25% de cendres de foyer (LADA1+25%BA).....	140
Figure IV-34 : Four artisanal utilisé pour la cuisson du pain à Dano au Burkina Faso.....	144
Figure IV-35 : Procédure d'élaboration par la méthode petrurgique à partir du mélange composé de latérite de quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL).....	145
Figure IV-36 : a) Mélange de latérite de la quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL) élaboré par la méthode petrurgique au four électrique; b) Zoom sur la structure du matériau obtenu	146
Figure IV-37 : Caractérisation structurale et morphologique du matériau élaboré par la méthode petrurgique au four électrique à partir de mélange de latérite de quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL : a) Diffractogramme ; b) Image en contraste chimique	146
Figure IV-38 : Comportement thermique du matériau élaboré par la méthode petrurgique au four électrique à partir de mélange de latérite de quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL).....	147
Figure IV-39 : Equipements pour la préparation et la fusion des échantillons.....	148
Figure IV-40 : Procédure d'élaboration des modules de stockage par la méthode petrurgique à partir du mélange composé de la latérite de quatrième couche et de 20% de chaux de BIG (LADA4+20%SL).....	149
Figure IV-41 : Procédé d'élaboration de module de stockage par la méthode petrurgique	150

Figure IV-42 : Modules obtenus après le processus 150

Annexes

Annexe I Centrales solaires avec systèmes de stockage [17,257]

	Solar one (1982-1988)	Solar Electric Generating Station I (1984)	Solar two (1996)	PS10 (2007)	Nevada, Solar one (2007)	
Champ Solaire	Lieu	Dagget, États Unis	Daggett, États Unis	Sevilla, Espagne	Boulder, États Unis	
	Champ des capteurs (m ²)		82 960	891 000	75 000	357 200
	DNI (kWh·m ⁻² ·an ⁻¹)		2 725		2 012	2 606
	Type	CT	CP	CT	CT	CP
Récepteur	Fluide caloporteur	Huile		L'eau	Dowtherm A	
	Température de sortie du récepteur (°C)		307	545	300	393
Stockage	Type de stockage	Thermocline directe	Huile	Sels fondus	Vapeur saturée	Vapeur saturée
	Composition	Huile, 4120 t de granite concassé, 2060 t de sable		60% NaNO₃, 40%KNO₃		
	Dimensionnement	4 230 m³,	3 400 m³ ; 2 réservoirs directs			
	Temps de stockage (h)	2	3		0,83	0,5
	Température haute (°C)	304				393
	Température basse (°C)	244				318
	Rendement				50%	
Cycle	Type du cycle	Rankine	Rankine		Rankine	Rankine
	Puissance électrique (MW)	10	13,8	10	10	72
	Rendement		31,5			
	Pression (bar)		40		45	

CT : Centrales à Tour ; CP : concentrateurs paraboliques

		Andasol I (2008)	Jülich Solar Tower (2008)	PS20 (2009)	Holaniku at keahole point (2009)	Andasol II (2009)
Champ Solaire	Lieu	Aldiere, Espagne	Jülich, Allemagne	Sevilla, Espagne	Keahole point, Etats unis	Aldeire y La Calahorra
	Champ des capteurs (m ²)	510 120	17 650	150 000		510 120
	DNI (kWh·m ⁻² ·an ⁻¹)	2 136		2 012		2 136
	Type	CP	CT	CT	CP	CP
Récepteur	Fluide caloporteur	Dowtherm A		eau	Xceltherm-600	Dowtherm A
	Température de sortie du récepteur (°C)	393	680	300	176	393
Stockage	Type de stockage	Sels fondus	Céramique	Vapeur saturée	Vapeur saturée	Sels fondus
	Composition	60% NaNO₃, 40%KNO₃				60% NaNO₃, 40%KNO₃
	Dimensionnement	2 réservoirs indirects 28 000t, 1010 MWh, Hauteur 14m, Diamètre 36m				2 réservoirs indirects, 28 500t, 1010 MWh, Hauteur 14m, Diamètre 36m
	Temps de stockage (h)	7,5	1,5	1	2	7,5
	Température haute (°C)	393				392
	Température basse (°C)	293				293
	Rendement					
Cycle	Type du cycle	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine
	Puissance électrique (MW)	49,9	1,5	20	2	49,9
	Rendement	16				16%
	Pression (bar)	100		45		100

CT : Centrales à Tour ; CP : concentrateurs paraboliques

		Archimède (2010)	La Florida (2010)	La Dehesa (2011)	Andasol III (2011)	Gemasolar thermosolar plant (2011)	Lake Cargelligo (2011)
Champ Solaire	Lieu	Priolo Gargallo, Italie	Badajoz, Espagne	La Garrovilla, Espagne	Aldeire	Fuentes de Andalucia, Espagne	Lake Cargelligo, Australie
	Champ des capteurs (m ²)	31 860	552 750	552 750	510 120	304 750	6 080
	DNI (kWh·m ⁻² ·an ⁻¹)	1 936			2 200	2 172	
	Type	CP	CP	CP	CP	CT	CT
Récepteur	Puissance thermique						
	Fluide caloporteur		Diphényl Biphényl Oxyde	Diphényl Biphényl Oxyde	Thermal Oil	Sels fondus	
	Température de sortie du récepteur (°C)	550	393	393	393	565	500
Stockage	Type de stockage	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Graphite
	Composition	60% NaNO₃, 40%KNO₃				60% NaNO₃, 40% KNO₃	
	Dimensionnement	2 réservoirs, 1580 t, hauteur 6,5 m, diamètre 13,5 m	2 réservoirs, 29 000 t	2 réservoirs, 29 000 t	2 réservoirs indirects	2 réservoirs directs	
	Temps de stockage (h)		7,5	7	7,5	15h	(24h)
	Température haute (°C)	550	393	393		565	500
	Température basse (°C)	290	298	298		290	200
Cycle	Rendement						
	Type du cycle	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine
	Puissance électrique (MW)	4,72	50	49,9	50	19,9	3
	Pression (bar)		100	100	100		50

CT : Centrales à Tour ; CP : concentrateurs paraboliques

		Arcosol 50 (2011)	La Africana (2012)	Beijing Badaling Solar Tower (2012)	Supcon Solar Projet (2013)	Crescent Dunes Solar Energy (2013)	Solana Generating Station (2013)
Champ Solaire	Lieu	San José del Valle, Espagne	Posadas, Espagne	Beijing, Chine	Qinghai, Chine	Navada, États Unis	Phoenix, États Unis
	Nombre de capteurs		672	100	217 440	17 170	3 232
	Champ des capteurs (m ²)	510 120	550 000	10 000	434 880	1 071 361	2 200 000
	DNI (kWh·m ⁻² ·an ⁻¹)		1 950	1 290			
Récepteur	Type	CP	CP	???	CP	CT	CP
	Fluide caloporteur		60% NaNO ₃ 40%KNO ₃				Therminol VP-1
Stockage	Température de sortie du récepteur	393	393	400		565	379
	Type de stockage	Sels fondus	Sels fondus	Vapeur saturée	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus
	Composition						
	Dimensionnement	2 réservoirs, 28 500 t	2 réservoirs		2 réservoirs	2 réservoirs direct	2 réservoirs
	Temps de stockage (h)		7,5	1	2.5	10	6
	Température haute (°C)	393	393	400		565	
	Température basse (°C)	293	293	104		290	
	Rendement					99%	
Cycle	Type du cycle	Rankine	Rankine	Rankine	?	Rankine	Rankine
	Puissance électrique (MW)	49,9	50	1,5	50	110	280
	Rendement	38%					
	Pression (bar)	100				115	100

CT : Centrales à Tour ; CP : concentrateurs paraboliques

		Arenales (2013)	Caceres (2013)	Casablanca (2013)	Kaxu solar One (2014)	Khi Solar One (2014)	Bokpoort (2015)	Rice solar energy projet (2016)
Champ Solaire	Lieu	Moron de la Frontera, Espagne	Valdepbispo, Espagne	Talarrubias, Espagne	Poffader, Afrique du Sud	Upington, Afrique du Sud	Globershoop, Afrique du Sud	Rice, États Unis
	Champ des capteurs (m ²)	510 120	510 120	510 120	800 000	580 000	588 600	1 071 361
	DNI (kWh.m ⁻² .an ⁻¹)							2 598
Récepteur	Type	CP	CP	CP	CP	TS	CP	TS
	Fluide caloporteur	Thermal Oil	Diphényl Biphényl Oxyde	Diphényl Biphényl Oxyde	Therminol VP- 1	Vapeur saturée	Dowtherm A	Sels fondus
	Température de sortie du récepteur (°C)	393	393	393				565
Stockage	Type de stockage	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Vapeur saturée	Sels fondus	Sels fondus
	Composition							
	Dimensionnement	2 réservoirs	2 réservoirs	2 réservoirs	2 réservoirs		2 réservoirs, 1300 Wht	2 réservoirs
	Temps de stockage (h)	7	7	7,5	3	2	9,3	
	Température haute (°C)	393	393	393				565
	Température basse(°C)	293	293	298				288
	Rendement							99%
Cycle	Type du cycle	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine
	Puissance électrique (MW)	50	50	50	100	50	50	150
	Rendement		38%	38%				
	Pression (bar)							115

TS : Tour solaire ; CP : concentrateurs paraboliques

Annexe II Matériaux de stockage à chaleur latente (>300°C)

	Température de fusion (°C)	Chaleur latente (kJ.kg ⁻¹)	Conductivité thermique (solide) (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Masse volumique (liquide) (kg.m ⁻³)	Chaleur spécifique (liquide) (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Densité énergétique kWh.t ⁻¹ .m ⁻³	Coût du matériau (€.kg ⁻¹)	Coût du matériau (€.kWh ⁻¹)	Sources
NaNO ₃	307	174	0,5	2260		125	0,2	3,3	[47] [46] [24]
NaOH+NaCl+Na ₂ CO ₃ (77,2-16,2-6,6)%mol	318	290							[47]
KNO ₃ -KCl	320	74	0,5	2100					[24]
LiCl+BaCl ₂ +KCl (54,2-6,4-39,4)%mol	320	170							[47]
KNO ₃	333-336	266	0,5	2110		156	0,2	3,7	[47] [46] [24]
Zn+Mg (52-48)%m	340	180							[47]
LiCl+KCl (58-42)%mol	348	170							[47]
Na ₂ O ₂	360	314							[258]
KOH	380	149,7	0,5	2044		85	0,9	21,7	[45] [259]
MgCl ₂ +KCl+NaCl	380	400		1800					[45][24]
Zn	419	112	100	6760	0,48				[260]
LiOH+LiF (50-50)%m	427	512							[258]
MgCl+NaCl (38,5-61,5)%m	435	328		2160					[259]
Na ₂ CO ₃ +Li ₂ CO ₃ (56-44)%m	487	368	2,11						[47]
NaCl+CaCl ₂ (33-67)%m	500	281	1,02						[47]
NaCO ₃ +BaCO ₃ +MgO	500-850	415,4	5	2600			1,8	15,4	[45] [46] [24]
K ₂ CO ₃ +Li ₂ CO ₃ (65-35)%m	505	345		1960	1,8-2,3				[260]
KC ₁ O ₄	527	1253							[258]
LiBr	550	203							[47]
AlSi ₁₂	576	560	160	2700					[45] [24]
AlSi ₂₀	585	460							[45] [24]
LiF+NaF+CaF ₂ (35,1-8,4-26,5)%m	615			2820					[259]

Al	660	398	211-250	2380	1,18			[260] [47]
LiH	699	2678						[258]
MgCl₂	714	452		2140				[45] [47] [24] [259]
LiF+CaF₂ (80,5–19,5)%m	767	790	1,7	2100	1,84			[24] [45]
NaCl	800-802	466-492	5	2160		0,1	1,1	[45] [46] [24] [259]
Na₂CO₃	854	275,7	2	2533		1,1	2,3	[45] [46] [24] [259]

Annexe III Matériaux de stockage thermochimique Solide/Gaz (>300°C)

Réaction	Enthalpie de réaction (kJ.mol ⁻¹)	Entropie de réaction (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Température d'équilibre (p=1 bar) (°C)	Densité énergétique (kWh.m ⁻³)	Source
Hydruure métallique metalxH ₂ +ΔHr↔metalyH ₂ +(x-y)H ₂	-	-	200-350	-	[45] [47] [24] [261]
Hydroxyde de magnésium Mg(OH) ₂ (s)+ΔHr↔MgO(s)+H ₂ O(g)	80,0	152,5	250-400	900	[45] [260] [47] [24]
Hydruure de magnésium MgH ₂ (s) + ΔHr ↔ Mg (s) + H ₂ (s)	75-79		300-450	1178	[260] [47] [262] [263]
Chlorure d'ammonium NH ₄ Cl(s)+ΔHr↔NH ₃ (g)+HCl(g)	176,1	284,5	346,0	1400	[264]
Carbonate de magnésium MgCO ₃ (s)+ΔHr↔MgO(s)+CO ₂ (g)	117,2	174,9	396,7	1142	[264]
Bromure d'ammonium NH ₄ Br(s)+ΔHr↔NH ₃ (g)+HBr(g)	188,3	276,1	408,8	1297	[264]
Hydroxyde de calcium Ca(OH) ₂ (s)+ΔHr↔CaO(s)+H ₂ O(g)	104,4	134,16	505,0	783	[45] [260] [47] [24]
Dioxyde de manganèse MnO ₂ (s)+ΔHr↔½Mn ₂ O ₃ (s)+¼O ₂ (g)	42,0		530,0	675	[47]
Dioxyde de potassium KO ₂ (s)+ΔHr↔½K ₂ O(s)+¾O ₂ (g)	101,0		668,0	844	[260]
Carbonate de calcium CaCO ₃ (s)+ΔHr↔CaO(s)+CO ₂ (g)	170-180	160,5	820,0	1359	[45] [260] [47] [24]
Oxyde de sodium Na ₂ O(s)+ΔHr↔2Na(g)+½O ₂ (g)	633,3	337,0	1606,2	6442	[264]
Sulfate de calcium CaSO ₄ (s)+ΔHr↔CaO(s)+SO ₃ (g)	402,4	187,6	1871,8	1904	[264]
Carbonate de sodium Na ₂ CO ₃ (s)+ΔHr↔Na ₂ O(s)+CO ₂ (g)	321,4	147,7	1903,4	2139	[264]
Sulfate de lithium Li ₂ SO ₄ (s)+ΔHr↔Li ₂ O(s)+SO ₃ (g)	443,4	179,5	2197,2	2487	[264]
Carbonate de potassium K ₂ CO ₃ (s)+ΔHr↔K ₂ O(s)+CO ₂ (g)	393,5	152,3	2310,6	3290	[264]
Oxyde de lithium Li ₂ O(s)+ΔHr↔2Li(g)+½O ₂ (g)	906,0	341,9	2376,6	16 929	[264]
Sulfate de sodium Na ₂ SO ₄ (s)+ΔHr↔Na ₂ O(s)+SO ₃ (g)	573,4	179,5	2920,7	2 982	[264]
Oxyde de magnésium MgO(s)+ΔHr↔Mg(g)+½O ₂ (g)	751,9	224,1	3082,2	18 552	[264]
Oxyde de calcium CaO(s)+ΔHr↔Ca(g)+½O ₂ (g)	827,7	217,5	3532,0	13 735	[264]
Sulfate de potassium K ₂ SO ₄ (s)+ΔHr↔K ₂ O(s)+SO ₃ (g)	675,3	174,6	3593,9	2 863	[264]

* Densité énergétique du solide réactif lorsqu'il est dans sa forme ⟨S₁⟩, part chimique uniquement.

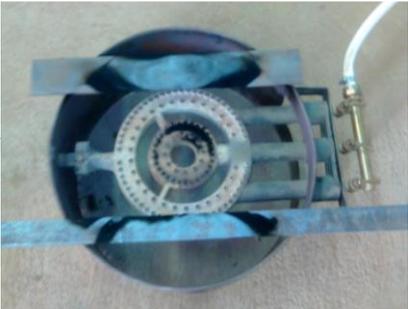
Annexe IV Dispositif de tests de stabilité de l'huile de Jatropha



Réacteur



Bruleur à gaz



Annexe V Méthode de calcul propriétés thermiques et du coût des matériaux élaborés

Les propriétés thermiques (conductivité thermique, capacité calorifique, dilatation thermique) des roches sont donc intimement liées à sa composition minéralogique, ses propriétés chimiques et physiques. Les principaux paramètres influençant les propriétés thermiques ont été mis en évidence par Clauser en 1988 [123]. On peut citer : Les minéraux dominants ; la température ; la pression ; la solidité et l'anisotropie et l'homogénéité. La loi des mélanges aussi connue sous le nom de loi de Neumann et Kopp : « La chaleur spécifique molaire des combinaisons chimiques solides est égale à la somme des chaleurs spécifiques molaires des éléments composants. » a été utilisée pour estimer les propriétés. Celle-ci est décrite par l'équation :

$$C_m = \sum_{i=1}^n n_i C_i$$

Où C_m est la capacité calorifique calculée à l'aide de la loi des mélanges ; n_i et C_i respectivement le pourcentage massique et la capacité calorifique de la phase i . Elle évalue indirectement la capacité calorifique en $J \cdot m^{-3} \cdot ^\circ C^{-1}$. A partir de la composition chimique (en pourcentage massique), les coefficients sont combinés pour obtenir ceux du mélange d'après l'équation de la loi des mélanges. Cette loi a également été utilisée pour le calcul des autres propriétés telles que la conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique.

Afin d'effectuer nos calculs, les hypothèses suivantes ont été posées : (1) la température est supposée fixée ; (2) le matériau supposé homogène en raison de la distribution aléatoire des minéraux et de l'orientation des grains ; (3) la pression constante ; (4) la solidité est considérée à 0,8. Ainsi, la formule précédente est utilisée avec un coefficient de 0,8 afin de prendre en compte les autres imperfections du matériau. Le tableau ci-dessous présente les valeurs des propriétés thermophysiques des phases utilisées pour le calcul.

Tableau des propriétés thermophysiques des phases [123,248,255]

Propriétés	Unité	Mullite		Anorthite		Magnetite	
Coefficient de dilatation	$10^{-6} \cdot K^{-1}$	5	6	15		35	
Conductivité thermique	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	3	6	1,1	2,6	5	7
Capacité calorifique	$J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$	710	1250	800	1200	620	1150

Stockage thermique à base d'Eco matériaux locaux pour centrale solaire à concentration : cas du pilote CSP4africa

Résumé

Convaincu de l'intérêt et du potentiel des matériaux naturels et des déchets industriels, cette thèse a contribué à la mise au point de matériaux de stockage de la chaleur (TESM) pour les CSP en Afrique de l'Ouest. Plus spécifiquement, ce travail de recherche a porté sur la valorisation de la latérite du Burkina Faso, des cendres de foyer des centrales à charbon de la société SONICHAR au Niger, des résidus en carbonate de calcium (chaux) de l'industrie de production de l'acétylène au Burkina Faso et l'huile végétale de *Jatropha curcas* de la société Belwet au Burkina Faso. Les résultats de cette étude ont permis de montrer que l'huile de *Jatropha curcas* peut être considérée comme une alternative viable aux fluides de transfert et aux TESH conventionnels pour les CSP fonctionnant à 210 °C. Les matériaux élaborés à partir des cendres de foyer et de la latérite présentent un caractère réfractaire en raison de la présence de mullite et de spinelle. L'ajout de chaux permet de réduire le point de fusion tout en préservant le caractère réfractaire et conducteur des phases obtenues. En raison de leurs stabilités, et l'absence de conflit d'utilisation, les matériaux obtenus peuvent être utilisés comme TESH dans CSP à des températures allant jusqu'à 900 °C.

Thermal energy storage based on local eco-materials for concentrating solar power plants: case of CSP4africa pilot

Abstract

Convinced of the interest and potential of natural materials and industrial waste, this thesis has contributed to the development of heat storage materials (TESM) for CSPs in West Africa. More specifically, this research focused on the valorization of laterite from Burkina Faso, the bottom ashes from the coal-fired power plants of SONICHAR in Niger, residues of calcium carbonate (lime) from the acetylene in Burkina Faso and the vegetable oil of *Jatropha curcas* from the company Belwet in Burkina Faso. The results of this study showed that *Jatropha curcas* oil can be considered as a viable alternative to conventional HTF and TESH for CSP operating at 210 °C. The materials elaborated from bottom ashes and laterites present a refractory character due to the presence of mullite and spinel. The addition of lime makes it possible to reduce the melting temperature while preserving the refractory and conductive character of the obtained phases. Due to their stabilities, and the absence of conflict of use, the obtained materials can be used as TESH in CSP at temperatures up to 900 °C.