



HAL
open science

Validation expérimentale d'un système de stockage thermocline air/céramique à échelle pilote - développement d'un matériau céramique issu de sous-produits industriels

Nicolas Lopez Ferber

► To cite this version:

Nicolas Lopez Ferber. Validation expérimentale d'un système de stockage thermocline air/céramique à échelle pilote - développement d'un matériau céramique issu de sous-produits industriels. Génie des procédés. Université de Perpignan, 2018. Français. NNT : 2018PERP0041 . tel-02052245

HAL Id: tel-02052245

<https://theses.hal.science/tel-02052245v1>

Submitted on 28 Feb 2019

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
Energie Environnement ED 305
Et de l'unité de recherche
PROMES-CNRS UPR 8521

Spécialité : Energétique et génie des Procédés

Présentée par **Nicolas LOPEZ FERBER**

*Validation expérimentale d'un système de
stockage thermocline air/céramique à échelle
pilote - développement d'un matériau de stockage
céramique issu de sous-produits industriels*

Soutenue le 30 Novembre 2018 devant le jury composé de

C. Peyratout, Pr, Université de Limoges	Rapporteur
J.P. Bedecarrats, Pr, UPPA	Rapporteur
E. Palomo Del Barrio, Pr, Université de Bordeaux	Examinateur
N. Tessier-Doyen, MdC, Université de Limoges	Examinateur
V. Goetz, DR, CNRS PROMES	Directeur de thèse
A. Nzihou, Pr, CNRS RAPSODEE, EMAC	Directeur de thèse
Q. Falcoz, MdC, UPVD	Encadrant
D. Pham Minh, MdC, CNRS RAPSODEE, EMAC	Encadrant
J. Bezian, IR HDR, CNRS RAPSODEE, EMAC	Invité
G. Dejean, Ingénieur développement Eco-Tech Ceram	Invité

Remerciements

Les travaux de thèse ne se déroulent pas dans le vide, et impliquent de façon plus ou moins directe de nombreuses personnes, que je souhaite remercier ici pour leur participation.

En premier lieu, je remercie mes directeurs de thèse Vincent Goetz et Ange Nzihou pour leur support, leurs conseils et leur appui, ainsi que mes encadrants Quentin Falcoz et Doan Pham Minh. Comme les doctorants qui m'ont précédé (et ceux qui me succéderont je l'espère), je salue ici les qualités humaines et les compétences d'encadrement de Vincent Goetz. Ce travail aurait été significativement plus difficile sans son soutien et sa confiance, renouvelés au long du projet.

Le soutien technique et matériel de Nicolas Tessier-Doyen et de l'ENSIL-ENSCI a été déterminant sur le volet « céramiques » de ce projet. Je souhaite ici remercier de nouveau les personnels et élèves de l'ENSCI (groupes d'Emilande Renard 2016-2017 et de Guillaume Savaresse 2017-2018), sans lesquels il aurait été difficile de faire avancer le projet. Merci également à Patrick Mignon, de l'association des anciens élèves de l'ENSCI, pour son enthousiasme et pour m'avoir tant appris.

Les caractérisations réalisées sur les céramiques de mâchefer ont été principalement réalisées par le personnel technique du laboratoire RAPSODEE des Mines d'Albi-Carmaux, dont je salue l'efficacité et la qualité de leur travail. Je remercie également les doctorants de RAPSODEE pour les bons moments passés ensemble, lors des conférences WasteEng16 et WasteEng18.

Les personnels d'Eco-Tech Ceram ont apporté une contribution majeure à la conception, au montage et à l'opération du pilote V2, utilisé durant ces travaux. Un grand merci à Luc, Julien, Ibrahim, et tout particulièrement à Jean-François Hoffmann pour leur implication dans le projet. Le pilote n'aurait probablement pas vu le jour sans votre concours, et j'espère qu'il vous servira encore et apportera de nouveaux résultats. Merci également à Jean-Michel Sibra, pour ses conseils et son expertise concernant l'élaboration de céramiques. Plus globalement, je tiens à remercier l'entreprise pour la confiance, l'appui et la liberté dont j'ai pu jouir.

Le laboratoire PROMES a été ma base d'opération durant plus de 3 ans maintenant, et la bonne ambiance globale qui y règne est largement due aux gens qui s'y retrouvent. Merci à Natalia, Nouha, Hanany, Sebastien, Chloé, Enrique, Elie, Antoine, Béa, Jean-Marie, Noemi, Manu ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à faire de ce laboratoire un lieu de travail agréable (et qui refont du café quand ils finissent la cafetière).

Je quitte ce projet en toute sérénité, sachant que les nouveaux doctorants apporteront leur brique à l'édifice du stockage thermocline, et porteront le sujet plus loin que je n'ai pu le faire.

Merci à mes parents et à mon frère David qui, en plus de relire ce manuscrit, m'ont soutenu au cours de ce long projet.

Ces dernières lignes sont pour toi, Florine. Ces trois années ont parfois été difficiles, et je te suis reconnaissant d'avoir été à mes côtés du début à la fin.

Table des matières

Introduction générale	1
Partie A. Systèmes de stockage thermique à haute température pour la valorisation de la chaleur fatale industrielle	6
A.1. Introduction.....	6
A.1.1 Définition et description.....	8
A.1.2 Procédés générateurs de chaleur fatale	9
A.1.3 Estimation du gisement mondial à HT, pour 5 secteurs industriels.....	10
A.2. Limites des procédés de valorisation	14
A.3. Centrales solaires thermodynamiques à concentration	15
A.3.1 Principes de fonctionnement	15
A.3.2 Centrales à tour	16
A.3.3 Perspectives CSP: systèmes à air et hybridation	17
A.4. Systèmes de stockage de chaleur sensible.....	19
A.4.1 Intérêt du stockage de chaleur.....	20
A.4.2 Systèmes de stockage thermique régénératifs	21
A.5. Etat de l'art des systèmes de stockage thermocline air/solide.....	24
A.5.1 Comportement des systèmes de stockage thermique régénératifs	24
A.5.2 Retour d'expérience sur le stockage thermocline sur lit en vrac.....	28
A.5.3 Limites de l'état de l'art et voies de recherche	34
A.6. Matériaux de stockage thermique	34
A.7. Les céramiques frittées	42
A.7.1 Broyage.....	42
A.7.2 Mise en forme	43
A.7.3 Frittage	44
A.8. Un déchet industriel intéressant : le mâchefer d'incinérateur	49
A.8.1 Le procédé d'incinération : intrants, fonctionnement et bilan matière	49
A.8.2 Post-traitement du mâchefer et débouchés	52
A.8.3 Considérations économiques et industrielles	56
A.9. Céramiques frittées de mâchefer d'incinérateur	58
A.9.1 Caractéristiques physico-chimiques et thermiques des mâchefers.....	58
A.9.2 Méthodes de broyage et granulométrie	60
A.9.3 Mélanges et mise en forme.....	61
A.9.4 Protocoles de cuisson et propriétés des frittés.....	61
A.9.5 Discussion	64

A.10.	Eco-Tech Ceram	65
A.10.1	Historique et objectifs	65
A.10.2	Le projet Eco-Stock	66
A.10.3	Elaboration de matériaux de stockage thermique	68
A.11.	Conclusion	68
Partie B.	Développement d'une céramique frittée issue de mâchefer d'incinérateur destinée à des applications de stockage thermique	71
B.1.	Objectifs et stratégie	71
B.2.	Sélection d'échantillons et caractérisations préliminaires.....	72
B.2.1	Granulométrie	73
B.2.2	Composition chimique et comportement thermique	74
B.3.	L'argile SD	78
B.3.1	Description et provenance	79
B.3.2	Caractéristiques.....	80
B.4.	Protocole de broyage du mâchefer	82
B.4.1	De la nécessité du broyage du mâchefer	82
B.4.2	Protocoles de broyage.....	82
B.5.	Travaux préliminaires	85
B.5.1	Détermination de la température de cuisson idéale au TMA	85
B.5.2	Détermination du domaine de température de cuisson au four gradient	87
B.6.	Céramiques pressées.....	88
B.6.1	Description du protocole.....	89
B.6.2	Détermination des bornes du domaine expérimental et plan d'expérience	90
B.6.3	Plan factoriel complet	98
B.6.4	Discussion	104
B.7.	Céramiques extrudées.....	105
B.7.1	Description du protocole d'extrusion.....	105
B.7.2	Problématique spécifique de l'extrusion : formulation des pâtes plastiques.....	106
B.7.3	Essais d'extrusion sur extrudeuses manuelle et pré-industrielle.....	107
B.7.4	Extrusion pré-industrielle	110
B.7.5	Résultats	114
B.8.	Conclusions et perspectives	121
B.8.1	Conclusions.....	121
B.8.2	Perspectives.....	123
Partie C.	Etude expérimentale de susceptibilité d'un stockage thermocline air/céramique aux conditions opératoires.....	126

C.1.	Introduction et objectifs.....	126
C.2.	Méthode d'analyse du comportement des systèmes thermoclines.....	127
C.2.1	Considérations générales	127
C.2.2	Hypothèses utilisées.....	130
C.2.3	Analyse du comportement en charge	131
C.2.4	Analyse du comportement en décharge et cycles	134
C.2.5	Analyse du comportement en enchainement de cycles	135
C.3.	Premier pilote : effet des conditions de charge sur le comportement du système.....	136
C.3.1	Pilote V1, historique et objectifs	136
C.3.2	Conception du pilote V1 et stratégie expérimentale	136
C.3.3	Résultats du pilote V1.....	140
C.3.4	Enseignements et perspectives.....	144
C.4.	Second pilote : effet des conditions opératoires sur les performances du système	145
C.4.1	Objectifs du pilote V2	145
C.4.2	Conception du pilote	146
C.4.3	Stratégie expérimentale	149
C.4.4	Evaluation des débits d'air	149
C.4.5	Résultats et discussions	153
C.4.6	Unité pré-industrielle Eco-Stock.....	176
C.5.	Conclusions et perspectives	178
C.5.1	Conclusions.....	178
C.5.2	Perspectives.....	180
	Conclusion générale	181
	Références.....	193
	ANNEXE 1 : Evolution des propriétés thermiques des échantillons de céramique extrudés avec la température	204
	ANNEXE 2 : Evaluation des impacts environnementaux de production	206
	ANNEXE 3 : Variations du nombre de Biot	213
	ANNEXE 4 : Hauteurs relatives de thermocline.....	214

NOMENCLATURE

Lettres grecques

α	Diffusivité thermique	[mm ² /s]
β	Température adimensionnée	[-]
ε	Taux de porosité d'un lit en vrac	[-]
λ	Conductivité thermique	[W/(m.K)]
η	Rendement du lit	[-]
σ	Résistance mécanique en compression	[MPa]
ρ	Masse volumique	[kg/m ³]
τ	Taux de charge du lit de billes	[-]
ν	Vitesse interstitielle du fluide	[m/s]
γ'	Rendement de stockage	[-]
γ	Efficacité de cycle	[-]

Lettres latines

C_p	Chaleur spécifique massique	[J/(g.K)]
\dot{m}	Débit massique de fluide	[kg/h]
M	Masse de matériau de stockage	[kg]
t	Temps, durée	[h]
T	Température	[°C]

Indices

%ms	Pourcentage par rapport à la matière sèche	[-]
air	Relatif à l'air	[-]
alum	Relatif à l'alumine	[-]
amb	Ambiant	[-]
c	Température basse du lit de billes	[°C]
C	Température minimale	[°C]
ch	Relatif à la charge	[-]
cut-off	Critère d'arrêt	[°C] ou [h]
di	Relatif à la décharge	[-]
exc	Relatif à l'énergie échangée entre l'air et le système	[-]
final	Relatif à l'état final d'un demi-cycle (charge ou décharge)	[-]
h	Température haute du lit de billes	[°C]
H	Température maximale	[°C]
initial	Relatif à l'état initial d'un demi-cycle (charge ou décharge)	[-]
loss	Relatif aux pertes thermiques dans le système (stockage dans l'isolant et pertes à travers les isolants)	[-]
max	Maximal	[-]
Q	Chaleur (=Variation d'enthalpie, P=cte)	[J] ou [kWh]
trans	Relatif à l'énergie sortant du système durant une charge	[-]

Introduction générale

Le développement des sociétés, auparavant fondé sur un paradigme de ressources disponibles en quantité illimitée et sur une capacité illimitée de la bio-géosphère à retraiter les sous-produits et déchets des activités humaines, rencontre actuellement ses limites (Erkman 2004). Les sociétés doivent faire face à de nombreuses problématiques issues de leur propre développement. Parmi les plus cruciales se trouvent celles de la gestion de l'énergie et des ressources naturelles.

En effet, l'utilisation massive de combustibles fossiles (charbon, puis pétrole et gaz naturel) qui a permis une forte augmentation de la production de valeur depuis la fin du 18^e siècle - et plus particulièrement depuis les années 1950 - (BP 2017) génère un certain nombre de polluants, notamment de gaz à effet de serre (IPCC 2012b) dont l'accumulation rapide provoque des changements climatiques préoccupants (IPCC 2012a). Ce changement climatique accéléré lié aux activités humaines est particulièrement problématique pour l'agriculture et l'urbanisme, et a justifié la mise en place d'accords internationaux visant à diminuer les émissions de gaz à effet de serre afin de limiter l'intensité et la vitesse du changement climatique (United Nations 2015). Outre leurs effets sur la composition de l'atmosphère (changement climatique et pluies acides), les combustions d'hydrocarbures fossiles présentent également des impacts sanitaires, liés notamment à l'émission de particules fines, et aux rejets de sous-produits d'extraction et de raffinage.

De plus, ces hydrocarbures fossiles se régénérant significativement plus lentement que leur rythme de consommation, les réserves géologiques connues ne permettront pas de supporter durablement le développement des sociétés. On estime par exemple que les stocks géologiques de pétrole et de gaz seront taris avant la fin du siècle, contre environ deux siècles pour le charbon (scénario tendanciel) (Shafiee and Topal 2007). L'exploitation de gisements non-conventionnels (gaz de schistes, sables bitumineux...) peuvent permettre d'augmenter cette durée, mais au prix d'une volatilité accrue des coûts d'extraction, et de l'augmentation des tensions géopolitiques liées à ces ressources. Le consensus scientifique et politique actuel consiste à remplacer progressivement les hydrocarbures fossiles par d'autres vecteurs énergétiques renouvelables et à faible production nette de gaz à effet de serre, que ce soit pour la conversion en chaleur (chauffage, procédés industriels) ou en travail (moteurs à combustion interne et génératrices d'électricité).

A la suite des chocs pétroliers des années 1970-1980, de vastes politiques publiques et de développement industriel ont visé à limiter les consommations d'énergie issues d'hydrocarbures, via la « chasse au gaspillage » consistant à limiter ou supprimer les consommations jugées peu utiles (démarche de sobriété énergétique), puis à augmenter l'efficacité énergétique des procédés en général (Marrero and Ramos-Real 2013), en développant en parallèle les unités de production renouvelables et/ou peu carbonées. Le développement des énergies renouvelables, survenu plus tardivement, est aujourd'hui en phase d'accélération, avec une tendance exponentielle à l'augmentation des capacités installées (International Renewable Energy Agency (IRENA) 2018). Cette approche est désormais relativement consensuelle dans la société, la limite étant davantage liée à des arbitrages politico-économiques, sociétaux et industriels qu'à des divergences fondamentales d'opinion concernant la nécessité de réduction des impacts environnementaux.

Les développements technologiques d'efficacité énergétique ont permis une diminution significative de l'intensité énergétique¹ de la production de nombreux matériaux de base (acier, verre, béton, céramiques, plastiques...), et ont ensuite été standardisés et intégrés à la conception des unités de

¹ L'intensité énergétique s'entend comme la consommation d'énergie par tonne de produit fini.

production (Comission 2007; Hasanbeigi, Price, and Aden 2011; Marrero and Ramos-Real 2013). De vastes quantités de chaleur fatale (chaleur excédentaire perdue par les procédés, notamment sous forme de fumées chaudes) restent cependant inexploitées, et constituent à ce jour un levier pour l'efficacité énergétique, notamment dans le cas de gisements de chaleur fatale peu valorisables (production intermittente/erratique) ou lorsque la valorisation directe de la chaleur fatale n'est pas pertinente comme par exemple dans le cas d'un décalage temporel entre la production et la consommation de chaleur.

Dans ce contexte, les systèmes permettant de stocker puis de restituer de l'énergie ont vocation à se développer. Ils ont pour rôle principal de permettre le déphasage entre la production et la consommation d'énergie. Cette caractéristique permet de gérer l'intermittence, qu'elle soit liée à la production ou à la consommation. Les procédés industriels discontinus, les pics de demande sur le réseau électrique et la production fluctuante de certaines unités de production énergétique (solaire concentré, par exemple) sont des exemples courants (Biencinto et al. 2014; Chen et al. 2009; Guédez et al. 2013; Sarbu 2018). Ainsi, dans les procédés discontinus, les systèmes de stockage permettent de stocker l'énergie temporairement excédentaire en vue d'une valorisation ultérieure. En jouant le rôle de stockage tampon, ils sont par ailleurs capables de lisser la production et la consommation, ce qui permet de valoriser au mieux l'énergie disponible et d'optimiser le dimensionnement des équipements pour les amener à fonctionner dans leur régime optimal. Les systèmes de stockage constituent ainsi un levier important d'optimisation énergétique, et conduisent in fine à une augmentation de la valeur d'usage de l'énergie. Le stockage thermique est par ailleurs tout particulièrement avantageux lorsque l'énergie est produite et consommée sous forme de chaleur car aucune conversion n'est alors nécessaire.

Les trois grandes catégories de stockage thermique sont le stockage sous forme thermo-chimique (Tescari et al. 2015), sous forme de chaleur latente (Cárdenas and León 2014) et sous forme de chaleur sensible. Moins performants en termes de capacités de stockage volumique ou massique ce dernier est néanmoins technologiquement le plus simple à mettre en œuvre. Il est par ailleurs aujourd'hui bien maîtrisé et il a déjà été testé dans le cadre d'applications à grande échelle demandant d'importantes quantités d'énergie à stocker. Le stockage par chaleur sensible de type régénératif est ainsi une solution prometteuse à court et moyen termes, en particulier pour les hautes températures. Ce principe de stockage thermique a notamment été introduit au milieu du XIX^{ème} siècle avec le régénérateur breveté par Edward Alfred Cowper, puis déployé dans les industries (en particulier l'industrie verrière) au cours du XX^e siècle. Le stockage régénératif consiste à stocker la chaleur sous forme sensible, dans un matériau solide constituant un lit fixe contenu dans un réservoir. La chaleur est chargée et déchargée par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur circulant dans le réservoir, en contact direct avec le solide (Figure 1), le plus souvent des gaz d'échappement de procédés (gaz brûlés) et de l'air. Lors des phases transitoires (charge ou décharge), une zone chaude et une zone froide cohabitent dans le même réservoir. Elles sont séparées par une zone de gradient thermique appelée thermocline. Ce type de stockage thermique est donc également appelé stockage de type thermocline. Ces systèmes sont généralement utilisés par paires, les deux réservoirs fonctionnant en alternance de phase, raccordés à des procédés continus (cas typique du régénérateur verrier). Pour ces applications, leur rôle est celui d'un échangeur thermique, adapté aux contraintes extrêmes pour lesquelles les échangeurs et récupérateurs métalliques sont inadaptés (corrosion, pertes de charge, températures extrêmes...).

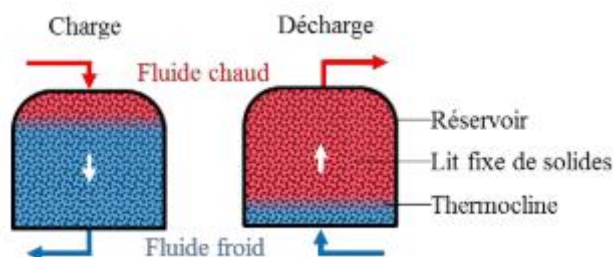


Figure 1 Schéma de principe: système de stockage régénératif (Esence 2017)

Le comportement thermique des systèmes régénératifs est régi par divers phénomènes physiques en interaction les uns avec les autres : échanges thermiques entre le fluide caloporteur et le solide de stockage, diffusion de la chaleur dans le lit fixe, influence thermique de la paroi du réservoir, pertes de chaleur vers l'extérieur, distribution du fluide caloporteur, pertes de charge du lit de solides, etc. Ces divers phénomènes affectent la puissance de charge/décharge et la qualité de la chaleur disponible en décharge. Or ces aspects revêtent une importance croissante dans la mesure où les systèmes de stockage ont vocation à s'intégrer dans une infrastructure énergétique de plus en plus contrainte et répondant à des critères de performance de plus en plus exigeants (Marti et al. 2018).

Alors que les procédés continus générant de la chaleur fatale à qualité constante ont été massivement équipés de dispositifs de gestion de cette chaleur fatale (procédé Pilkington pour le verre, fours à coke, précalcineurs cimentiers...), les procédés discontinus ou produisant de la chaleur fatale de qualité variable n'ont pas été équipés au même niveau, et constituent donc un gisement d'efficacité énergétique potentiel (Battisti 2016). Afin d'améliorer l'efficacité énergétique de ces procédés, le développement d'unités de stockage compactes et pouvant fonctionner dans une grande diversité de situations industrielles apparaît comme une nécessité. A ce titre, démontrer la capacité des tels systèmes à pouvoir gérer des conditions opératoires variables (en particulier concernant la qualité de la ressource thermique en charge) sans altération notable des performances énergétiques constitue un objectif d'intérêt.

Le fonctionnement des systèmes de stockage thermocline impose de travailler avec des matériaux de stockage compatibles avec les contraintes imposées par les procédés émetteurs et récepteurs de la chaleur stockée. Etant donné les températures potentiellement élevées (200-1000°C) des flux gazeux de chaleur fatale industrielle et leur nature variable, notamment au regard de leur caractère corrosif (fumées acides SO_x, HCl et NO_x²), les céramiques, présentant des stabilités chimique et thermique remarquables apparaissent comme des matériaux pertinents. Les céramiques réfractaires denses (alumine, zircone, réfractaires alumineux ou magnésiens...) présentent des propriétés particulièrement appropriées (densités relativement élevées, chaleurs spécifiques élevées). Elles constituent d'excellents matériaux de stockage thermique à haute température, et sont les matériaux préférentiellement utilisés dans les régénérateurs existants. Leur disponibilité industrielle limitée, associée à des coûts et impacts environnementaux de production élevés, ne semblent néanmoins pas compatibles avec un développement à grande échelle d'unités de stockage thermocline.

Afin de pallier ces limitations, il est possible de produire des céramiques à partir de sous-produits inorganiques industriels (stériles miniers, résidus amiantés, laitiers sidérurgiques, cendres de

² Ces composés sont formés respectivement par la combustion de composés soufrés (présents dans la biomasse et les hydrocarbures fossiles peu raffinés (lignite, orimulsion...)), la combustion conjointe d'hydrocarbures et de composés chlorés et l'oxydation de l'azote excédentaire dans un brûleur.

biomasse ou de charbon, poussières minérales, boues argileuses...), dont des quantités significatives estimables à plusieurs centaines de millions de tonnes (Heidrich, Feuerborn, and Weir 2013; Patel and Pal 2015; WorldSteel Association 2018) ne sont à l'heure actuelle pas valorisées. Ce type de sous-produits présente l'avantage d'être disponible à très bas prix, généralement à proximité des bassins industriels concentrant les industries émettrices de chaleur fatale. Le développement de matériaux de stockage thermique à partir de sous-produits industriels permet, en plus d'une diminution probable des coûts d'approvisionnement, d'éviter la génération d'impacts environnementaux liés à l'extraction et à la gestion de matières premières vierges. Il constitue également un outil d'optimisation économique des industries génératrices de ces sous-produits, pour lesquelles les frais de mise en décharge augmentent régulièrement (augmentation des taxes de mises en décharge visant à favoriser les actions de recyclage et d'optimisation des flux de matière). La faisabilité technique de la production de céramiques issues de sous-produits a été explorée par le laboratoire PROMES depuis 2009 (Dejean 2014; Kéré 2014; Meffre 2013), en utilisant la voie pétrurgique (refroidissement contrôlé d'un verre liquide pour former une céramique). Poursuivre les développements en diversifiant la palette de sous-produits industriels valorisables mais également les techniques de mise en forme et d'élaboration constituent les objectifs généraux des travaux présentés sur la thématique matériau dans le cadre de ce manuscrit.

La société Eco-Tech Ceram développe une solution de stockage thermique thermocline. Il s'agit d'un stockage régénératif compact, modulaire et transportable de faible capacité (quelques MWh à 600°C), destiné à la valorisation de la chaleur fatale en flux gazeux de procédés industriels, utilisable par paire pour des procédés continus (à la façon des régénérateurs verriers), mais également destiné à procurer une fonction de stockage sur plusieurs heures, en fonction des contraintes opératoires. La conception « plug and play » de cette solution, pensée pour fonctionner avec un réservoir positionné horizontalement et baptisée EcoStock, vise à lui permettre d'être installée sur des procédés existants n'ayant pas été équipés de systèmes de stockage thermique à la construction. Dans une volonté de maîtriser l'ensemble de la chaîne, Eco-Tech Ceram a également l'ambition de développer des matériaux céramiques issus de sous-produits, destinées à des applications de stockage thermique thermocline, en visant à limiter les impacts environnementaux, la complexité et les coûts de production, afin de permettre une industrialisation de la production de ces céramiques. C'est donc de manière naturelle et que l'entreprise Eco-Tech Ceram s'est associée aux laboratoires CNRS UPR 8521 PROMES et CNRS UMR 5302 RAPSODEE, dans le cadre d'une convention CIFRE définissant un programme de recherche abordant conjointement les aspects procédés et matériaux destinés à un stockage thermocline haute température.

Sur le premier point, les travaux visent à valider expérimentalement la pertinence industrielle du concept de stockage thermique thermocline air/céramique EcoStock - via des essais sur un pilote - notamment au regard de cycles asymétriques (puissances de charge et de décharge différentes) ou de l'utilisation d'une ressource thermique dégradée durant la phase de charge, situation fréquemment rencontrée dans les procédés discontinus, et qui a historiquement limité la portée des techniques d'optimisation énergétique de ces procédés. L'objectif est d'évaluer l'influence des conditions opératoires d'un tel stockage thermocline air/céramique sur ses performances thermiques.

Sur les aspects matériaux, ces travaux ont pour objectif de développer un protocole d'élaboration de céramiques à partir de mâchefer d'incinérateur, via le frittage de poudres, dans une démarche expérimentale. Dans une optique d'industrialisation, les procédés utilisés doivent être largement disponibles dans les industries céramiques, être raisonnablement simples et peu coûteux, et permettre ainsi de limiter les coûts de production et impacts environnementaux. Les performances

d'un matériau de stockage thermique ne dépendant pas exclusivement de ses caractéristiques intrinsèques mais également de sa mise en forme, deux techniques différentes de mises en forme seront utilisées.

Le corps de ce manuscrit est divisé en trois parties. La première partie propose une évaluation de l'importance du gisement de chaleur fatale à haute température dans différents secteurs de l'industrie lourde. L'état de l'art du fonctionnement des systèmes de stockage thermocline (plus particulièrement utilisant des gaz comme caloporteurs, à haute température) sera explicité dans un second temps. Finalement, nous présenterons le sous-produit industriel choisi dans le cadre de cette étude, le mâchefer d'incinérateur de déchets non-dangereux (MIDND). Les principes généraux du frittage de céramiques seront explicités, puis les avancées de la recherche concernant la production de céramiques à partir de cette matière seront rapportées et commentées.

La seconde partie du manuscrit présente les travaux réalisés concernant l'élaboration de céramiques de stockage thermique à partir de mâchefer d'incinérateur, basés sur une approche expérimentale visant à évaluer l'impact de modifications de formulations et de conditions de cuisson sur les propriétés des céramiques obtenues. Afin de faciliter une industrialisation tout en réduisant les coûts de production, les formulations et protocoles de cuisson les plus simples ont été priorisées. La pertinence industrielle du matériau étant un objectif critique, les essais d'élaboration ont été réalisés avec des équipements et des méthodes couramment rencontrés dans l'industrie des briques et tuiles, considérée comme la plus à même de produire en masse des céramiques à bas coûts.

La troisième partie du manuscrit se focalise sur la description des pilotes d'essais conçus, et l'analyse des résultats issus d'essais de stockage. Il s'agit d'évaluer expérimentalement la sensibilité des performances énergétiques d'un stockage thermocline air/céramique sur lit en vrac aux conditions d'exploitation, qui se déclinent par exemple en termes de stabilité de débits mais aussi de niveaux de températures d'entrée lors des phases de charge. L'objectif est également de valider la pertinence technique industrielle d'un concept de stockage thermocline de petite dimension positionné horizontalement dans le cadre de la valorisation de la chaleur fatale à haute température en flux gazeux.

Partie A. *Systèmes de stockage thermique à haute température pour la valorisation de la chaleur fatale industrielle*

A.1. Introduction

L'optimisation énergétique des procédés industriels est une voie importante de réduction de consommation de ressources énergétiques fossiles et de diminution des émissions de gaz à effet de serre. Aujourd'hui encore, une part significative du potentiel thermique des ressources primaires énergétiques utilisées par l'industrie n'est pas efficacement utilisée (ADEME 2015b; U.S. Department of Energy 2008). Cette quantité d'énergie, baptisée « chaleur fatale » (waste heat) est généralement perdue pour les procédés sous différentes formes (rayonnement, conduction au travers des parois de fours ou par échappement de gaz chauds), les « pertes aux fumées » en représentant la majeure partie (ADEME 2015c; U.S. Department of Energy 2008). Une voie classique d'optimisation énergétique industrielle consiste à récupérer cette chaleur fatale pour l'utiliser, que ce soit dans le procédé émetteur (préchauffage de charge ou d'air comburant, par exemple), ou dans un autre procédé (préchauffage d'un procédé tiers, génération électrique...). L'intérêt de cette valorisation est particulièrement marqué dans les secteurs industriels primaires et secondaires, typiquement associés à des niveaux de température élevés (extraction minière, purification de minerai, production d'acier, de ciment ou de céramiques, etc...). En effet, ces industries fonctionnent souvent à haute température (augmentant la valeur d'usage potentielle de la chaleur fatale), sont généralement énergétiquement intensives (importants gisements disponibles, généralement très localisés) et produisent souvent des matériaux à basse valeur ajoutée générant peu de marge, d'où une importance considérable de la consommation d'énergie dans les coûts de production. Ainsi, en plus de diminuer les impacts environnementaux liés à l'utilisation de ressources fossiles, la valorisation de la chaleur fatale est susceptible de diminuer les coûts de production, et représente donc un levier de compétitivité. Les gisements de chaleur fatale à haute température ne représentent qu'une part mineure du potentiel global de chaleur récupérable, la majorité des gisements étant disponibles à des températures inférieures à 200°C (ADEME 2015b), mais leur intérêt industriel reste néanmoins important.

La sur-représentation des pertes aux fumées par rapport aux autres gisements de chaleur fatale en fait un angle d'optimisation privilégié (ADEME 2015c), en partie du fait de la facilité relative avec laquelle il est possible de capter cette chaleur, comparé aux sources généralement plus diffuses que sont le rayonnement et les pertes par conduction dans les procédés. Malgré ces avantages, une part considérable de la chaleur fatale en flux gazeux disponible n'est actuellement pas valorisée (U.S. Department of Energy 2008). Différentes technologies de valorisation de chaleur fatale industrielle sont actuellement disponibles dans les sphères industrielles, le plus souvent basées sur des échangeurs (FIVES 2016) ou des régénérateurs (Sardeshpande et al. 2011), limitant leur application aux procédés continus et générant de la chaleur fatale à qualité constante (peu de variations de débits et de températures au cours du temps). Ceci conduit au fait que les procédés discontinus n'ont jusque-là pas bénéficié autant que les procédés continus de ces technologies de valorisation. Leur discontinuité implique également qu'une fonction de stockage de la chaleur peut être nécessaire, afin d'effectuer un déphasage entre la production et la consommation de la chaleur fatale.

Dans le même temps, le développement de la filière de production d'électricité par la voie technologique du solaire à concentration - pour laquelle l'intermittence de la ressource solaire

présente un verrou fort - a conduit au développement de systèmes de stockage thermique en chaleur sensible à haute température. Initialement basés sur la technologie dite « deux cuves sels fondus », la recherche s'oriente aujourd'hui vers la technologie de stockage thermocline. L'évolution des thématiques de recherche vers les centrales solaires à tour, utilisant l'air comme caloporteur et permettant une hybridation avantageuse avec d'autres technologies de production électrique (turbine à gaz ou cycle combiné), introduisent une convergence entre la R&D en stockage et valorisation de chaleur fatale industrielle et celle liée au solaire à concentration. Qu'il s'agisse de solaire concentré ou de chaleur fatale disponible dans l'industrie, les systèmes de stockage développés pour ces applications devront être flexibles en termes de conditions d'utilisations afin de pouvoir faire face à la grande diversité des flux de chaleur.

La pertinence technique du stockage thermique à haute température basé sur la chaleur sensible est directement liée au matériau de stockage utilisé. Or, à haute température (400-1000°C) et sous flux de gaz (air ou fumées industrielles, parfois corrosives), peu de familles de matériaux sont envisageables. De par leur grande stabilité à haute température, les céramiques sont des matériaux privilégiés. Leur production à partir de matières premières vierges peut néanmoins s'avérer énergivore et génératrice de sous-produits, générant des impacts environnementaux problématiques dans une démarche globale de réduction des impacts environnementaux. Leur disponibilité industrielle peut également être limitante pour le développement des systèmes de stockage thermique, en particulier en tenant compte des projections du déploiement industriel de la production d'électricité via les technologies solaires concentrées (de l'ordre de 20 Mt/an (Meffre 2013)).

Ainsi, l'élaboration de céramiques de stockage thermique à partir de sous-produits inorganiques industriels présente un intérêt industriel certain, du fait de leur faible valeur commerciale, leur disponibilité en volumes considérables, et la volonté de réduction de l'enfouissement en décharge prônée par les différentes réglementations en vigueur ou en cours d'élaboration. L'intérêt d'un sous-produit pour une production de céramiques destinées au stockage thermique dépendra ainsi non seulement de la compatibilité de ce sous-produit avec un procédé de production de céramiques, mais également du contexte industriel lié au dit sous-produit, par exemple l'existence de filières de valorisation déjà existantes.

Dans cette optique, les mâchefers d'incinération de déchets non-dangereux présentent un intérêt. Issus de l'incinération des ordures ménagères (déchet présentant des contraintes de transport fortes), ils sont produits de façon relativement homogène sur un territoire. Leur production au niveau européen/mondial est également vouée à augmenter, du fait de la diminution des tonnages acceptés en décharge et de l'augmentation des frais de mise en décharge, directement liée à la hiérarchisation des solutions de gestion de déchets, considérant « l'évitement », le « réemploi » et l'incinération comme préférables à l'enfouissement (RECORD 2013). A l'exception de l'utilisation comme grave routière (voie de valorisation majoritaire des MIDND en France (AMORCE 2012)), les MIDND n'ont à l'heure actuelle pas de débouchés. Ainsi, à première vue, la valorisation de ces sous-produits en céramiques de stockage thermique constituerait une nouvelle voie de valorisation intéressante.

Ce chapitre bibliographique s'attachera dans un premier temps à décrire le contexte général lié à la valorisation de la chaleur fatale dans les procédés industriels, avec notamment une évaluation des gisements disponibles dans quelques grands domaines industriels. Le solaire thermodynamique à concentration, bien qu'indirectement concerné par ces travaux de recherche et développement, sera brièvement décrit. Nous nous attacherons principalement aux perspectives liées au développement des centrales solaires à tour, fonctionnant à haute température en utilisant l'air comme

caloporteur, ainsi que les possibilités d'hybridation ouvertes par la conception de tels systèmes. Les systèmes régénératifs utilisés dans l'industrie ou envisagés pour des applications en solaire concentré seront décrits.

L'état de l'art des matériaux utilisés ou envisagés sera détaillé, afin de permettre la mise en place d'un cahier des charges, qui servira de base pour les aspects « matériaux » de ce manuscrit, impliquant notamment de faibles coûts de production et impacts environnementaux, ainsi qu'une forte disponibilité des ressources. Ainsi, la valorisation de sous-produits inorganiques sous forme de céramiques destinées au stockage de chaleur sera abordée. L'état de l'art de la valorisation des mâchefers d'incinérateurs de déchets non-dangereux en tant que matière première pour l'élaboration de céramiques sera présenté, après une description de cette matière ainsi que de son origine.

Pour finir, nous présenterons l'entreprise Eco-Tech Ceram, ses objectifs, ainsi que le rôle de ces travaux dans le développement de ses deux axes d'activité : le développement d'une solution compacte de stockage thermique destinée à la valorisation de la chaleur fatale industrielle, et le développement de matériaux céramiques bon marché susceptibles d'être utilisés dans de tels systèmes.

A.1.1 Définition et description

L'énergie fatale est un terme générique représentant l'énergie produite par un processus dont la finalité n'est pas la production de cette énergie. Il s'agit le plus souvent d'énergie thermique générée dans le procédé (échauffement par effet joule, par exemple) ou d'énergie thermique excédentaire (chaleur fatale de fours).

Cette énergie - le plus souvent issue de combustibles fossiles ou d'électricité - est donc perdue pour le procédé de production. Or, cette énergie non-valorisée présente des coûts importants : le coût du combustible qui a produit cette énergie inexploitée et le coût des systèmes de refroidissement visant à diminuer la température de ces rejets avant leur libération dans l'environnement.

L'ADEME estime que l'efficacité d'un four à combustible est de l'ordre de 20-40%, les pertes aux fumées représentant la majeure partie de la chaleur fatale, soit 25 à 60% de la consommation énergétique du four (Figure 2).

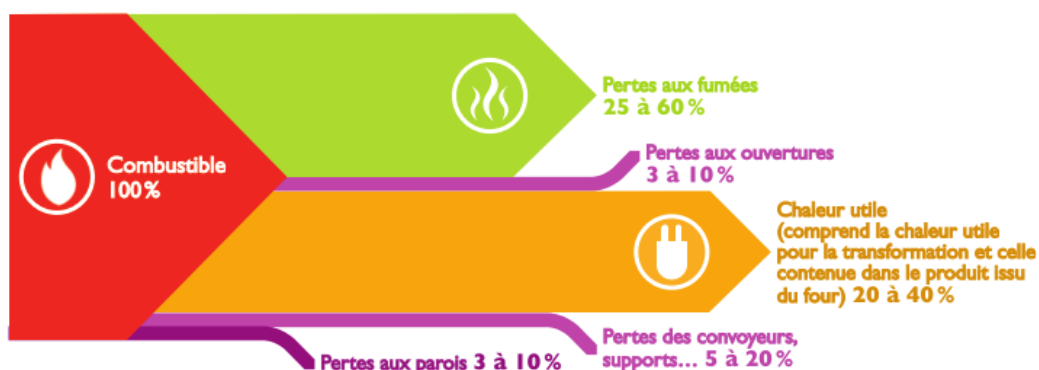


Figure 2 Bilan thermique d'un four à combustible en régime permanent (ADEME 2015b)

Les pertes thermiques aux fumées augmentent avec la température du four, notamment du fait de la densité décroissante des gaz avec la température. Ainsi, les procédés industriels énergétiquement

intensifs, concentrés principalement dans l'industrie dite lourde³ rejettent des quantités significatives de chaleur à haute température, dont une estimation mondiale a été réalisée à partir de données de la littérature pour quelques secteurs dans ce manuscrit.

La récupération et la valorisation de cette chaleur constituent d'importants leviers d'optimisation énergétique des procédés, et leur pertinence technique, économique et environnementale est généralement admise (Hasanuzzaman et al. 2012).

A.1.2 Procédés générateurs de chaleur fatale

Par la suite, le terme Haute Température (HT) désignera des températures de flux comprises entre 400 et 1200°C. Les procédés générateurs de chaleur à très haute température sont relativement peu nombreux, aussi le gisement disponible diminue avec l'augmentation de température, comme le montre la Figure 3. Les proportions des différents niveaux de température suivent globalement le même profil pour la plupart des pays. Cependant, les pays présentant d'importantes activités minières et métallurgiques peuvent présenter des profils moins abrupts. Comme illustré par la Figure 3, la majorité du gisement de chaleur fatale est contenue dans des rejets à moyenne ou basse température. Il peut s'agir typiquement de rejets de vapeur ou de condensats. Il apparaît néanmoins que le domaine des HT correspond à un gisement non négligeable qui impose de développer des options et solutions technologiques tenant compte des contraintes fortes liées aux procédés concernés. Au-delà de la valeur absolue de ce type de gisement en termes de potentiel énergétique, ces gisements sont concentrés dans des secteurs industriels pour lesquels l'énergie constitue souvent une part importante des coûts de production. Les hautes températures permettent également d'envisager davantage de voies de valorisation pour la chaleur fatale.

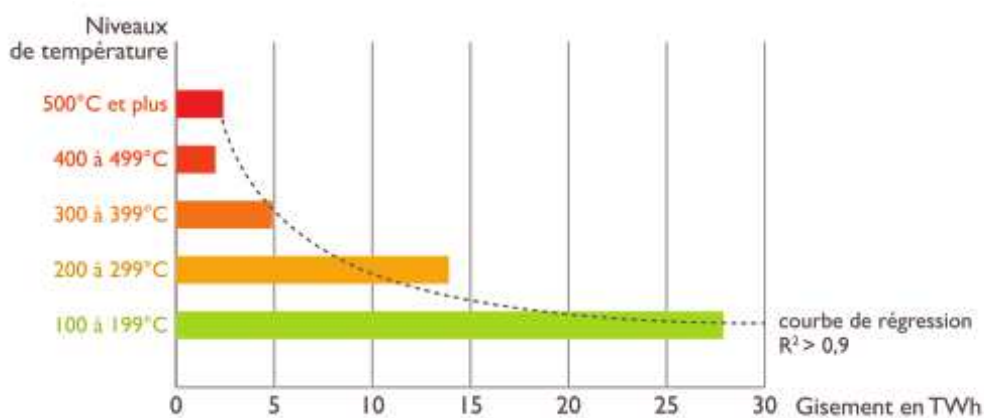


Figure 3 Répartition du gisement en fonction du niveau de température, pour l'industrie française (ADEME 2015b)

Quelques procédés susceptibles de générer d'importantes quantités de chaleur fatale à haute température sont présentés dans le Tableau 1. Ils sont surreprésentés dans les industries métallurgiques, minières et minérales.

³ Le terme générique d'industrie lourde regroupe les secteurs industriels nécessitant d'importants capitaux à l'implantation. Il s'agit typiquement d'industries de transformation primaire ou secondaire (industrie minière, cimenteries, verreries, sidérurgie, traitement des métaux, céramiques...), nécessitant d'importantes quantités de matière et d'énergie.

Secteur	Procédé	Gamme de températures (°C)
Métallurgie et traitement des métaux	Raffinage de nickel	1370-1650
	Raffinage d'aluminium	650-760
	Raffinage de zinc	760-1100
	Raffinage de cuivre	760-815
	Production d'acier	925-1050
	Four Cubilot à fer	820-980
Chimie Minérale	Four à ciment	620-730
	Four à chaux	800-1000
	Four verrier	600-1550
Industrie céramique	Four Cellule	1000-1500
	Four tunnel (briques-tuiles)	800-1200
Energie	Turbine à gaz	370-600
Divers	Fours séchoirs	230-600
Pétrochimie	Craquage catalytique	425-650

Tableau 1 Gammes de températures des rejets terminaux gazeux de différents procédés (Brückner et al. 2015; U.S. Department of Energy 2008)

Une évaluation du potentiel de chaleur fatale disponible a été réalisée pour quelques secteurs industriels fonctionnant à haute température. Il s'agit de l'industrie verrière (verres plat et creux), de l'industrie cimentière (cuisson du ciment), des industries sidérurgiques (hauts fourneaux et fours à oxygène), de l'industrie de l'aluminium (procédés Bayer et Hall-Heroult ou recyclage par fusion), et les fonderies de métaux ferreux ou non-ferreux.

A.1.3 Estimation du gisement mondial à HT, pour 5 secteurs industriels

L'étude du DOE de 2008 (U.S. Department of Energy 2008) estime la production de travail qu'il est possible d'extraire à partir des rejets gazeux de quelques secteurs industriels : l'industrie verrière (verre plat et creux), l'industrie cimentière (clinker notamment), l'industrie sidérurgique (aciers des filières de four à arc électrique et de four à oxygène basique), les industries de l'aluminium (primaire et secondaire) et les industries de la fonderie de métaux.

La quantité de travail a été estimée par le DOE via le calcul de la variation d'enthalpie des flux gazeux, depuis leur température initiale jusqu'à 150°C (qui est considérée comme la température la plus basse à laquelle il est possible de produire efficacement du travail via un cycle thermodynamique), cette valeur étant ensuite multipliée par le rendement de Carnot.

La quantité de chaleur fatale disponible dans les fumées est définie par :

$$Q = \Delta t \times \int_{T_c}^{T_h} \dot{m} C_p(T) dT \quad [J] \quad \text{Eq A-1}$$

Avec Δt la durée d'opération du procédé, \dot{m} le débit massique de fumées, C_p leur capacité calorifique, T_h la température initiale des fumées et T_c la température de référence, fixée à 150°C.

Les résultats de cette approche sont explicités pour l'industrie des USA sur la Figure 4. On remarque la prédominance des secteurs cimentiers et sidérurgiques parmi le potentiel total. Cela s'explique par les volumes de production de l'industrie cimentière, et par les hauts niveaux de température des procédés sidérurgiques.

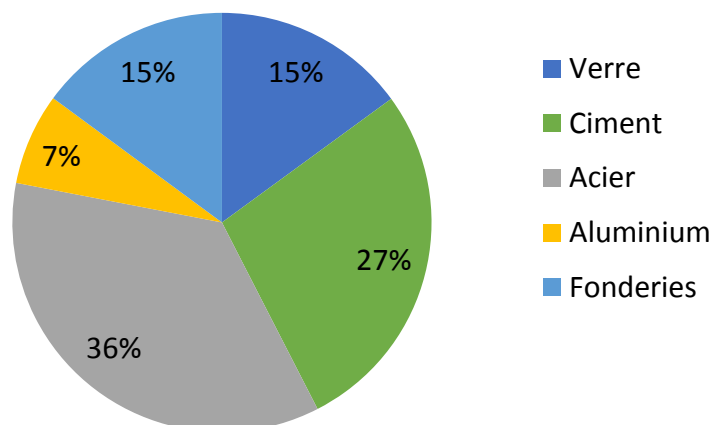


Figure 4 Répartition du potentiel de chaleur fatale aux fumées (référence 150°C), pour 5 secteurs de l'industrie lourde US (Total 47 TWh)

Les quantités de chaleur fatale estimées par le DOE permettent de calculer une quantité de chaleur fatale par tonne de produit fini (Figure 5), appelée ici « intensité fatale ».

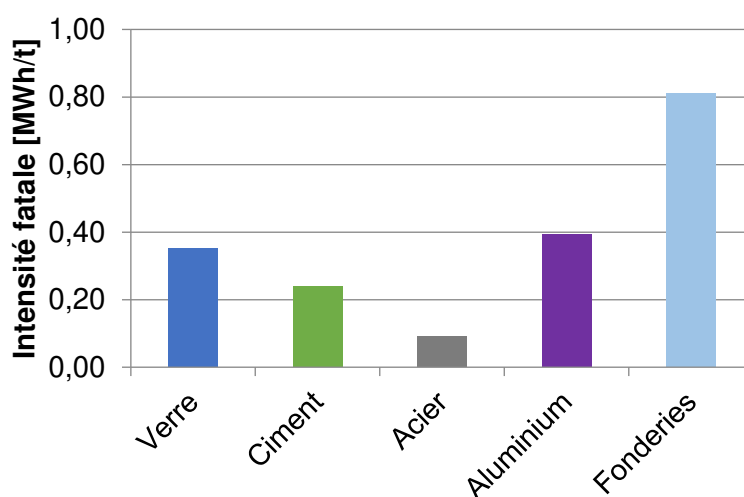


Figure 5 Intensité fatale en flux gazeux des productions industrielles des secteurs concernés

On remarque ici que les industries cimentière et sidérurgique, bien qu'étant les principaux émetteurs de chaleur fatale, présentent des intensités fatales plus faibles que les industries du verre, de l'aluminium et des fonderies, dont les procédés n'ont pas été optimisés énergétiquement aux niveaux des industries sidérurgiques et cimentières⁴.

Il a également été possible de définir une quantité de chaleur fatale par rapport à la consommation énergétique globale des procédés, permettant d'identifier les secteurs pour lesquels la valorisation de chaleur fatale est une question de plus grande importance (Figure 6).

⁴ Le processus de cuisson du ciment s'opère à 1250°C, mais les cimentiers ont développé des systèmes de recirculation de gaz chauds afin de sécher et précalciner la matière entrante, ce qui diminue fortement leurs rejets de chaleur fatale. Les aciéries, quant à elles, ont généralisé l'usage des cowpers pour les hauts-fourneaux ainsi que les systèmes de préchauffage de charge pour les fours à arc électrique.

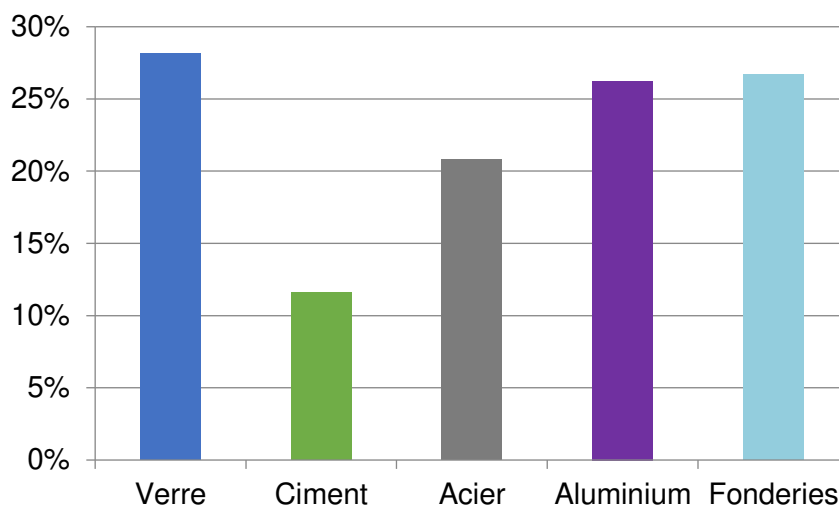


Figure 6 Chaleur fatale en flux gazeux rapportée à la consommation énergétique globale des procédés

On remarque ici les niveaux de performance énergétique de l'industrie cimentière mentionnés précédemment, et les pertes élevées dans les secteurs du verre, de l'aluminium et des fonderies, et ceci même alors que l'industrie du verre s'est dotée ces dernières décennies de systèmes d'optimisation énergétique performants (récupérateurs et régénérateurs de fours verriers), capables de récupérer et valoriser jusqu'à 90% de la chaleur fatale contenue dans les fumées (El-Behery et al. 2016). Les industries de l'aluminium et des fonderies utilisent encore des fours à réverbère et des cubilots peu efficaces énergétiquement, et le fonctionnement par batch et semi-batch de ces installations diminue la rentabilité de l'investissement dans des technologies de récupération de chaleur fatale, ce qui constitue une explication plausible à leurs performances énergétiques plus faibles.

En supposant que l'efficacité énergétique des industries lourdes des USA est représentative de ces secteurs à l'échelle mondiale, il a été possible de proposer une estimation mondiale du gisement de chaleur fatale, à partir des volumes de production mondiaux. La répartition du potentiel par secteur industriel est explicitée par la Figure 7.

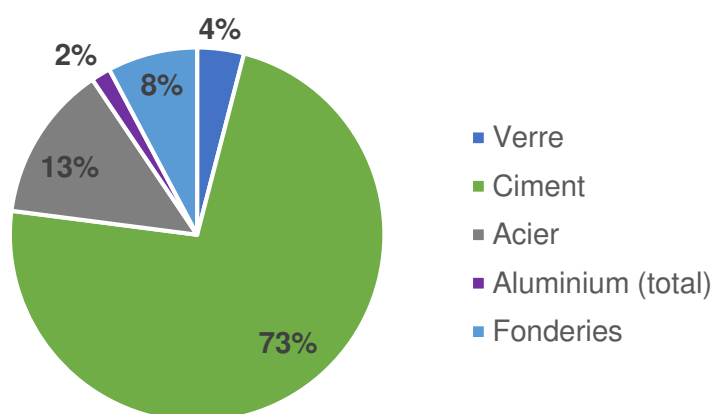


Figure 7 Répartition des pertes thermiques aux fumées (référence à 150°C), par secteur industriel (Monde) - Total 1076 TWh

La Figure 7 révèle un potentiel mondial annuel important, de l'ordre de 1100 TWh, dont l'industrie cimentière représente la grande majorité. Comme explicité précédemment, l'importance du secteur cimentier est expliquée par les forts volumes de production (de l'ordre de 3Gt/an au niveau mondial). Les niveaux de température de cette industrie ont cependant permis le développement de systèmes de valorisation thermique et électrique performants, diminuant l'intérêt de travaux de valorisation de chaleur fatale à haute température⁵. Le verre, l'aluminium et les fonderies, bien que représentant un potentiel moindre, souffrent d'efficacité énergétique moindre, et seront plus indiqués pour des travaux de valorisation de chaleur fatale. La Figure 8 situe géographiquement les différents gisements dans le monde.

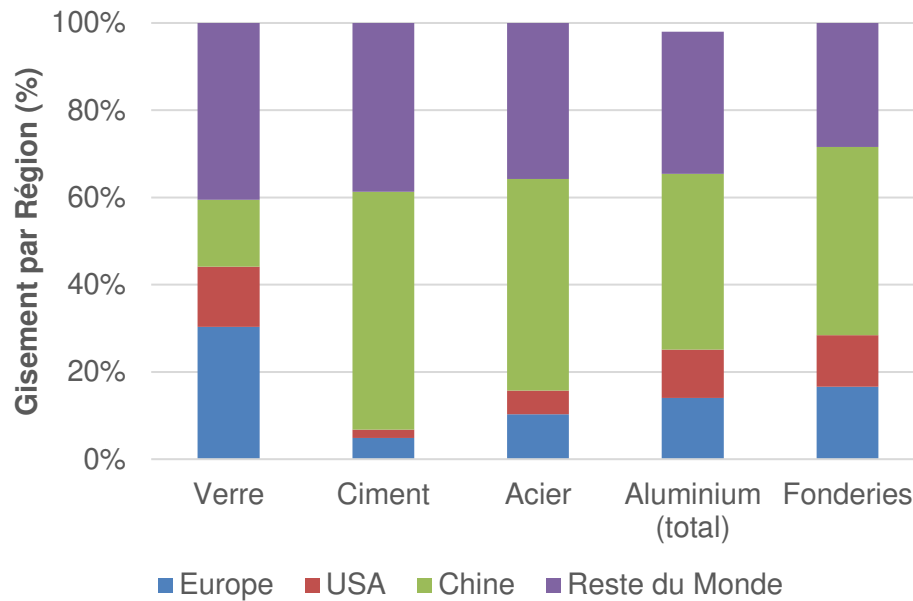


Figure 8 Répartition géographique des potentiels – Le total pour l'aluminium n'est pas égal à 100% du fait des estimations des productions secondaires

On notera l'importance de la Chine dans l'industrie lourde. Néanmoins, l'Europe représente des parts non-négligeables, en particulier pour l'industrie verrière. Il est intéressant d'apporter ici la précision que les tailles des installations sont très différentes en fonction des industries. En effet, les installations industrielles de l'acier, du ciment ou du verre plat correspondent généralement à des sites de fortes capacités, générant des potentiels locaux de chaleur fatale ayant rapidement justifié des travaux de valorisation (régénérateurs de fours verriers, précalcineurs cimentiers, génération électrique ou préchauffage de charge à partir des rejets de fours à coke ou de hauts fourneaux...). En revanche, les industries de l'aluminium (en particulier l'aluminium secondaire) et des fonderies présentent des profils d'entreprises bien moins homogènes. La petite taille de ces installations limite la viabilité économique de la plupart des solutions de valorisation de chaleur fatale. De plus, ces installations utilisent souvent des procédés batch ou semi-batch ce qui complique la valorisation, en particulier via une production électrique, les cycles thermodynamiques perdant rapidement en efficacité en dehors de leur fonctionnement nominal (leur usure est également accélérée par un fonctionnement en régime transitoire) (Battisti, Cozzini, and Macii 2016).

⁵ L'intensité énergétique de production du ciment a été diminuée par l'utilisation de systèmes de précalcination. Il s'agit de boucles de recirculation de gaz chauds depuis le four rotatif vers l'entrée du système, pour préchauffer la charge, ce qui permet également de la sécher. Ainsi, la température des rejets gazeux de l'industrie cimentière est relativement basse.

Il est important de rappeler ici que le potentiel estimé ne concernait que 5 secteurs industriels, qui ne sont pas les seuls producteurs de chaleur fatale dans des gammes de températures intéressantes (>400°C). On peut notamment citer :

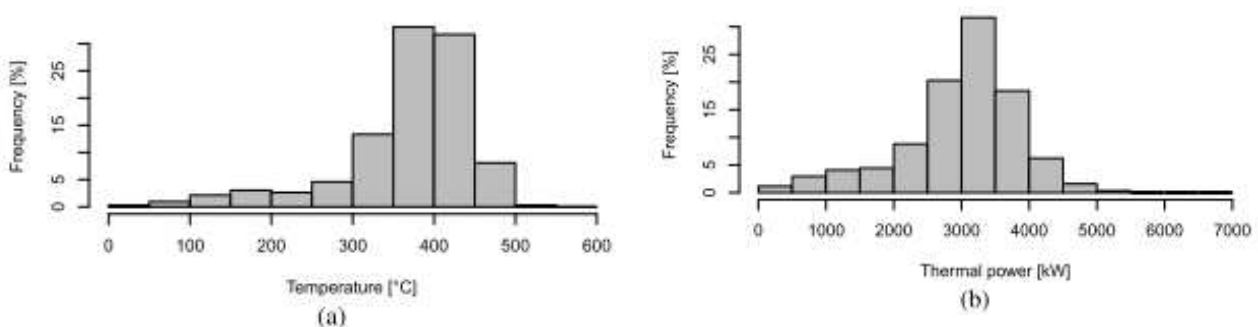
- Les industries minières, en particulier celles impliquant le grillage à haute température (par exemple le cuivre)
- Les industries de la chimie minérale, notamment celles des acides/bases et de la chaux (décarbonatation de la calcite vers 900°C)
- Les industries céramiques (tuiles, briques, dalles, porcelaines et réfractaires)
- Les industries mécaniques, notamment via les fours de recuit des pièces

Les industries mentionnées dans cette section, dans une optique de diminution des coûts de production et d'optimisation énergétique de leurs procédés, ont toutes besoin de systèmes de valorisation de chaleur fatale. La grande diversité des procédés, que ce soit en termes de fonctionnement (batch, semi-batch, continu), de stabilité des températures (flux gazeux à température variable dans le temps) ou de propriétés de ces flux (taux de particules, caractère corrosif, présence de goudrons...), impose de développer des solutions technologiques simples, robustes, particulièrement versatiles et supportant des conditions de fonctionnement très variées. Ceci pour éviter d'avoir à développer des solutions qui seront conçues et optimisées pour une industrie ou un mode de fonctionnement particulier.

A.2. Limites des procédés de valorisation

La chaleur fatale disponible de manière continue et dans des conditions stables est la plus facilement valorisable. Cette valorisation est opérée via l'utilisation d'échangeurs thermiques HT qui permettent l'alimentation en chaleur d'une boucle secondaire assurant une production de vapeur, une réinjection de chaleur dans le procédé ou une production d'électricité. Cette dernière option intervient via des cycles thermodynamiques (Rankine, Rankine Organique, Kalina...). Leurs performances se dégradent rapidement en dehors de leur régime nominal de fonctionnement, leur utilisation n'est généralement recommandée que pour des flux de chaleur dont les propriétés sont constantes dans le temps (stabilité des débits et des températures).

La combinaison échangeur de chaleur/production d'électricité bien adaptée au « régime permanent » est néanmoins difficile à intégrer dans les procédés discontinus (Battisti, Cozzini, and Macii 2016; U.S. Department of Energy 2008) rencontrés fréquemment dans l'industrie. La Figure 9 illustre dans le cas d'un cubilot de fonderie (déjà équipé d'un récupérateur) la fluctuation de la chaleur fatale disponible en fonction des modalités de production de la fonte. Sur cet exemple caractéristique, le procédé de valorisation doit être capable, pour être efficace, de gérer une ressource délivrée sur une large plage de température (300 à 500°C) et de puissance (1000 à 4000 kW).



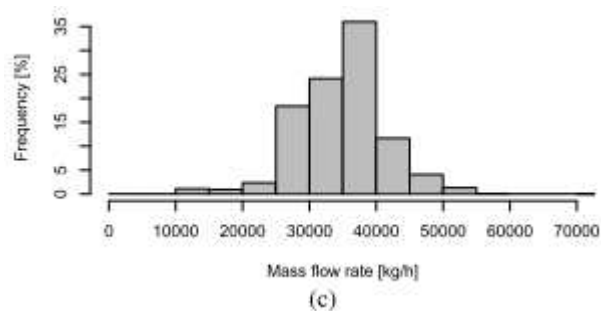


Figure 9 Distribution des températures, puissances thermiques et débits de fumées d'un four à fer de type cubilot (Battisti, Cozzini, and Macii 2016)

A haute température ou pour des flux gazeux « difficiles » (corrosifs et/ou chargés en particules), les échangeurs métalliques deviennent complexes, coûteux et vulnérables. Pour des débits élevés, les pertes de charge peuvent également devenir problématiques. Ces contraintes ont abouti au développement des régénérateurs, particulièrement utilisés dans l'industrie verrière. Ils ont fondamentalement un rôle d'échangeur de chaleur permettant d'assurer le transfert de chaleur avec un court décalage dans le temps entre par exemple des fumées à haute température fortement corrosives en sortie de procédé et une alimentation en air à température ambiante d'un brûleur à gaz. Cette opération est effectuée par stockage/déstockage sur des céramiques (sur des cycles de très courte durée, la demi-période étant typiquement de 20 minutes) du contenu enthalpique disponible dans les fumées selon le principe de la variation de la chaleur sensible du solide. La porosité potentiellement élevée de leur média de stockage (0,4-0,85) (Duprat and Lopez Lopez 2001), même si elle permet une limitation des pertes de charge, aboutit à une densité énergétique de stockage par unité de volume limitée. Ces systèmes seront décrits plus en détails dans les sections suivantes de ce manuscrit.

Au-delà des régénérateurs qui peuvent au final être considérés comme des échangeurs de chaleurs adaptés à des conditions sévères d'échanges thermiques liés au domaine des hautes températures et des fluides corrosifs, il existe dans le domaine de la valorisation de la chaleur fatale un potentiel de développement pour un véritable procédé de stockage de chaleur à haute température basé sur le couple air/céramique qui permettrait un découplage dans le temps et éventuellement dans l'espace des phases de récupération et restitution de la chaleur.

De nombreux procédés discontinus, en particulier de petites puissances, ne sont pas ou peu équipés de dispositifs de valorisation de chaleur fatale. Le fait qu'il n'aient pas été conçus équipés de ces systèmes induit un potentiel pour le déploiement technologies de stockage thermique.

A.3. Centrales solaires thermodynamiques à concentration

A.3.1 Principes de fonctionnement

Les centrales solaires thermodynamiques à concentration peuvent être représentées en 4 familles technologiques. Elles présentent néanmoins le même principe de fonctionnement (Figure 10).

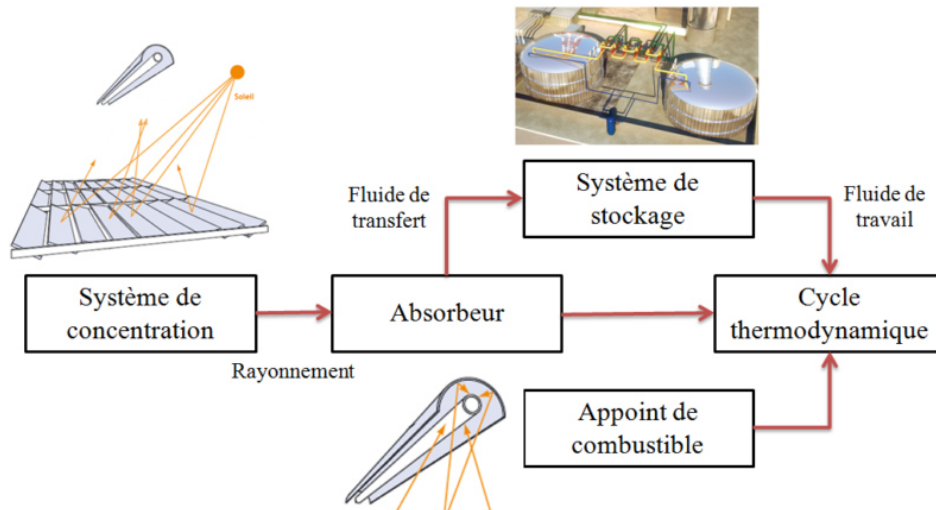


Figure 10 Principe de fonctionnement d'une centrale CSP (J.-F. Hoffmann 2015)

Toutes les centrales CSP sont constituées d'un champ solaire permettant la captation et la concentration du rayonnement solaire incident, d'un absorbeur ainsi que d'un système permettant la conversion de la chaleur en électricité (cycle thermodynamique). L'absorbeur converti le rayonnement solaire concentré en chaleur, qui est transférée au fluide de transfert (HTF). Le HTF alimente en source chaude le cycle thermodynamique. Afin de pallier l'intermittence de la ressource solaire, des systèmes de stockage ou des appoints de combustibles (hybridation) peuvent être utilisés.

Les technologies CSP se distinguent par la géométrie de leurs capteurs et absorbeurs et par leur température d'utilisation, ce qui conditionne leurs performances thermiques ainsi que leurs coûts. Les centrales linéaires Fresnels, à concentrateurs cylindro-paraboliques ou paraboliques (solar dish) ne sont pas détaillées dans le cadre de ce manuscrit. Seul le principe des centrales à tour qui offrent potentiellement les meilleurs rendements du fait de températures de fonctionnement très élevées est sommairement repris. Ceci afin d'introduire le concept du réservoir de stockage fonctionnant selon le mode thermocline, principe de fonctionnement retenu pour les essais à venir de valorisation de chaleur fatale industrielle haute température nécessitant une véritable fonction de stockage.

A.3.2 Centrales à tour

Les centrales à tour ont été développées pour des installations destinées à une production à grande échelle, développant de fortes puissances et travaillant à haute température. Ce type de centrale est composé d'un champ d'héliostats et d'un absorbeur placé au sommet d'une tour au centre du champ solaire (Figure 11). Les héliostats ont deux degrés de liberté (hauteur solaire et azimut) et redirigent les rayonnements solaires vers l'absorbeur, dans lequel circule le fluide de transfert.



Figure 11 Centrale GEMASOLAR : 17MWe, 80GWh/an, stockage 15h (deux cuves sels fondus)

Un des avantages majeurs d'un tel procédé est un facteur de concentration qui peut être compris entre 300 et 1000. La France ne possède à ce jour qu'une seule centrale solaire à tour, Thémis, basée à Targassonne dans les Pyrénées Orientales qui est actuellement utilisée comme plateforme d'essai.

La possibilité pour ces systèmes de travailler à plus haute température que les centrales cylindro-parabolique et linéaire Fresnel est particulièrement intéressante, le rendement de conversion d'un cycle thermodynamique augmentant avec l'écart de température entre la source chaude et la source froide. Un autre avantage repose sur l'utilisation de miroirs plans non-équipés de récepteurs, ce qui implique que la circulation du fluide de transfert n'est assurée que par une boucle liée à la tour et de longueur limitée, ce qui diminue la complexité du champ solaire ainsi que les pertes de charge.

A ce jour, les fluides de transfert utilisés par ces différentes centrales sont des huiles organiques développées pour cet usage (appelées communément « huiles solaires ») ou des sels de nitrates fondus. Ces huiles et sels fondus sont limités en température, et limitent de fait le rendement maximal de conversion thermodynamique. Ils ne permettent donc pas d'exploiter le plein potentiel offert par les centrales à tour. La recherche s'intéresse donc à d'autres fluides moins contraignants en termes de températures d'utilisation, et plus à même d'exploiter pleinement le potentiel de ces centrales.

A.3.3 Perspectives CSP: systèmes à air et hybridation

Les limites de températures liées à l'utilisation d'huiles et de sels de nitrates fondus comme caloporteurs ne permettent pas d'exploiter pleinement le potentiel des centrales à tour, capables de fonctionner à 1000°C. De plus, ces fluides présentent d'autres inconvénients techniques, économiques, environnementaux et industriels :

- Les huiles sont des combustibles, et les sels de nitrate fondus sont comburants. De fait, leur utilisation introduit des contraintes de sécurité
- Les sels fondus utilisés dans les centrales solaires sont obtenus à partir de nitrates naturels, extraits au Chili. Les volumes de production sont limités (~1Mt/an), et la majorité de la production est utilisée pour la synthèse d'engrais nitrés destinés à l'agriculture. Ainsi, le développement du CSP introduit un conflit d'usage pour cette ressource, et elle est considérée comme le point limitant pour le développement du solaire à concentration (Pihl et al. 2012)
- Les impacts environnementaux liés à l'utilisation de ces fluides peuvent être importants. Bien que les sels de nitrates puissent être obtenus par synthèse plutôt qu'extraits, la synthèse est énergivore (Batuecas et al. 2017)

- Les huiles, mais plus particulièrement les sels fondus voient leur viscosité augmenter à basse température. En dessous de 250°C, les sels fondus cristallisent. Les centrales doivent donc se doter de systèmes permettant de réchauffer les sels fondus la nuit, ou en cas de baisse de l'ensoleillement. Cela limite également la différence de température maximale applicable à ces sels, ce qui limite encore l'efficacité des systèmes de conversion. Cela entraîne également des surcoûts liés à l'installation et l'opération de tels systèmes.

Les acteurs de la recherche du CSP ont donc cherché à développer des systèmes reposant sur d'autres fluides de transfert, moins contraignants en termes de température, d'approvisionnement et d'impacts environnementaux : les gaz, à pression atmosphérique ou pressurisés. Les gaz inertes ou peu réactifs (N₂, He, CO₂) sont des caloporteurs potentiellement intéressants. Néanmoins, du fait de son abondance, l'air apparaît comme un candidat particulièrement intéressant. En outre, il autorise le fonctionnement en boucle ouverte, ce qui permet de réduire les longueurs de conduite requises, ce qui diminue les coûts d'investissement.

L'intérêt de l'air augmente encore lorsque l'on considère les technologies d'hybridation. L'hybridation repose sur le couplage du CSP avec l'utilisation d'un autre vecteur énergétique, disponible sur demande et permettant donc de compenser les variations de la ressource solaire. Typiquement, la recherche se focalise sur le gaz naturel (Grange et al. 2013, 2016).

Les turbines à gaz de type Brayton reposent sur la détente de gaz de combustion issus de l'explosion d'un mélange d'air comprimé et de gaz combustible. Elles présentent l'avantage majeur d'être capables d'une montée en puissance très rapide (contrairement aux systèmes basés sur l'évaporation d'un fluide comme les cycles de Rankine), ce qui les rend pertinentes en tant que systèmes de production d'appoint pour la stabilisation des réseaux électriques.

L'augmentation de la température de l'air comburant permet une augmentation de la puissance développée par la turbine (Karaali and Öztürk 2017; U.S. Department of Energy 2008; United States Environmental Protection Agency 1998), mais au prix d'un effort supérieur pour la compression de l'air, dont la densité diminue fortement aux hautes températures. De la même façon, l'augmentation de la température d'air comburant augmente significativement l'efficacité des fours à flamme, permettant une diminution considérable de leur consommation de combustible (Tableau 2). Cela permet également de considérer le préchauffage d'air comburant comme une application particulièrement pertinente pour les systèmes thermoclines à air destinés à l'industrie.

	Température de préchauffage de l'air comburant [°C]				
Température du four [°C]	204	316	427	538	649
1427	22%	30%	37%	43%	48%
1316	18%	26%	33%	38%	43%
1204	16%	23%	29%	34%	39%
1093	14%	20%	26%	31%	36%
982	13%	19%	24%	29%	33%
871	11%	17%	22%	26%	30%
760	10%	16%	20%	25%	28%

Tableau 2 Gains d'efficacité d'un four à gaz en fonction des températures du four et de l'air comburant (U.S. Department of Energy 2008; United States Environmental Protection Agency 1998)

L'augmentation des températures de l'air comburant peut néanmoins favoriser la production de NO_x, en particulier au-delà de 700°C. Cette augmentation, si elle dépasse les limites règlementaires d'émissions ou si le site n'est pas équipé de systèmes d'épuration (par réduction catalytique par

exemple), implique le besoin d'installer des systèmes coûteux de post-traitement des fumées. Ainsi, les régénérateurs de brûleurs à gaz classiques délivrent généralement de l'air à 600-650°C. En revanche, les régénérateurs de fours verriers sont conçus pour fonctionner à des températures extrêmes, délivrant de l'air comburant aux alentours de 1000-1200°C et permettant ainsi des économies considérables de gaz. Il est estimé qu'un régénérateur peut récupérer jusqu'à 90% de la chaleur contenue dans les fumées (European Commission 2009a; U.S. Department of Energy 2008).

L'utilisation du CSP pour préchauffer l'air comburant peut ainsi constituer un levier d'optimisation énergétique d'une turbine à gaz, qui permettrait de diminuer la consommation de gaz naturel (Figure 12). De plus, les rejets des turbines à gaz se trouvent généralement dans une gamme de températures (400-600°C) parfaitement adaptée à la production de vapeur surchauffée, permettant le couplage avec une turbine à vapeur Rankine par exemple (cycle combiné). Le rendement thermoélectrique du cycle combiné peut alors dépasser 55%, contre environ 25-35% pour une turbine à gaz seule.

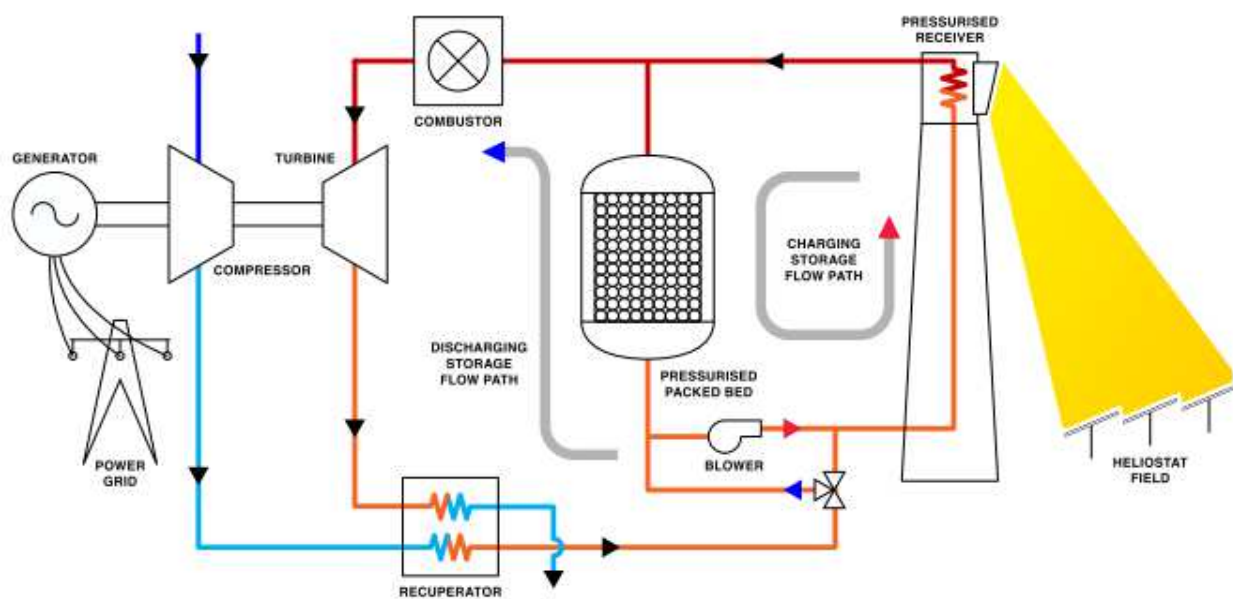


Figure 12 Schéma d'une centrale solaire à air pressurisé hybridée avec une turbine à gaz, dotée d'un stockage thermocline et d'un récupérateur (P. Klein, Roos, and Sheer 2015)

Les différents concepts de centrale solaire hybridée proposés dans la littérature fonctionnent généralement à plus haute température que les systèmes à sels fondus, et sont équipés de systèmes de stockage thermique thermocline sur lit de céramiques, sur le modèle des régénérateurs verriers (Figure 12). Le dimensionnement et le couplage entre le stockage, le champ solaire et la turbine sont actuellement étudiés sur les plans économique, technique (Grange et al. 2013, 2016; P. Klein, Roos, and Sheer 2015; Mahmood et al. 2018) et environnementaux.

Le stockage thermocline air/céramique est la voie privilégiée pour ces systèmes, représentant une révolution par rapport au système couramment utilisé dans le solaire concentré à ce jour, basé sur l'utilisation de sels de nitrates fondus stockés dans deux cuves, même si certains concepts d'hybridation reposent toujours sur de tels systèmes (Mehrpooya, Tosang, and Dadak 2018).

A.4. Systèmes de stockage de chaleur sensible

Le stockage de la chaleur par voie sensible constitue à ce jour la voie la plus mature pour le stockage industriel de la chaleur, et sera la voie développée dans ce manuscrit. D'autres systèmes existent

néanmoins, basé sur les changements de phase d'un matériau (stockage en chaleur latente, par exemple avec des carbonates de lithium) ou sur des couples de réactions réversibles (stockage thermochimique, par exemple avec le couple CaO-CaCO_3). Les stockages latents et thermochimiques ne seront pas décrits dans ce manuscrit.

A.4.1 Intérêt du stockage de chaleur

Le principal rôle d'un système de stockage de chaleur est de permettre un déphasage entre la génération de la chaleur et son utilisation. Ce déphasage est particulièrement intéressant dans le cas où la chaleur n'est pas générée à un moment opportun, ou lorsque la fourniture de cette chaleur est erratique et peu contrôlable. La chaleur stockée peut ensuite être utilisée à la demande, via la réinjection dans le procédé générateur (une technique classique d'optimisation énergétique) ou via la production d'utilités (électricité, air chaud, vapeur...), suivant différentes stratégies (production en ligne de base ou production en pointe).

La filière CSP permet de décrire facilement les apports du stockage thermique, car celui-ci conditionne ses performances, lesquelles sont très sévèrement limitées par la périodicité de l'apport solaire (alternance jour/nuit) et sa nature erratique (perturbations météorologiques). Les systèmes de stockage thermique dans le CSP peuvent avoir deux rôles :

- Le stockage de protection ou de tampon qui intervient lors de passages nuageux de courtes durées (intermittence imprévisible) nécessite un temps de réaction rapide. Il permet d'éviter un fonctionnement en régime transitoire du cycle thermodynamique, réduisant le rendement du système et susceptible de dégrader les équipements. De plus, en particulier dans le cas du solaire à tour, ce stockage de protection permet de protéger le récepteur des chocs thermiques liés aux passages nuageux, qui sont susceptibles de générer des ruptures catastrophiques. Bien que le HTF possède une inertie thermique, elle ne peut être considérée suffisante, en particulier dans le cas de l'air. Le stockage de protection ou de tampon nécessite généralement de petites capacités de stockage, de l'ordre de l'heure.
- Le stockage de production intervient lors d'une intermittence prévisible (alternance jour/nuit). Son rôle consiste à gérer au mieux la ressource thermique, et d'adapter la gestion de la centrale solaire à la demande réseau ou à l'évolution intra journalière des prix de vente de l'électricité. Le stockage de production est compris généralement entre 3 et 15 heures de fonctionnement pour les centrales CSP actuelles.

La gestion du stockage de production peut être décrite à partir du cas de la centrale solaire Andasol, une centrale solaire cylindro-parabolique installée dans le Sud de l'Espagne, et souvent prise comme référence. Elle développe une puissance de 50 MWe, avec un rendement de conversion de 37.5%. Afin d'améliorer ses performances, Andasol dispose d'un stockage « deux cuves sels fondus » d'une capacité de stockage de 880 MWh_{th}, reposant sur l'usage de 28 kt de sels de nitrates fondus « Solar Salt » (sel binaire 60% NaNO_3 – 40% KNO_3), permettant un stockage de 7,5 h. Les températures de fonctionnement du cycle sont relativement basses, à 292°C pour la cuve froide et 384°C pour la cuve chaude.

La Figure 13 illustre le fonctionnement de la centrale lors d'une journée d'été typique. La puissance obtenue du champ solaire permet d'alimenter en début de journée le cycle thermodynamique et le système de stockage. Lorsque le stockage thermique est saturé (aux alentours de 15 h), la puissance du champ solaire est utilisée uniquement par le cycle thermodynamique. À partir de 18h et avec la diminution de l'apport solaire, le système de stockage restitue la puissance préalablement emmagasinée afin de maintenir la turbine à son régime nominal, permettant ainsi une production électrique constante de 8h à 1h sans hybridation fossile. On remarque néanmoins qu'une quantité

d'énergie non négligeable n'est pas exploitée par la centrale, et considérée comme perdue (dumped) entre 15 et 19h, car les apports du champ solaire durant cette période sont supérieurs à la demande de la turbine, et le système de stockage, totalement chargé, ne peut pas accepter ce surplus.

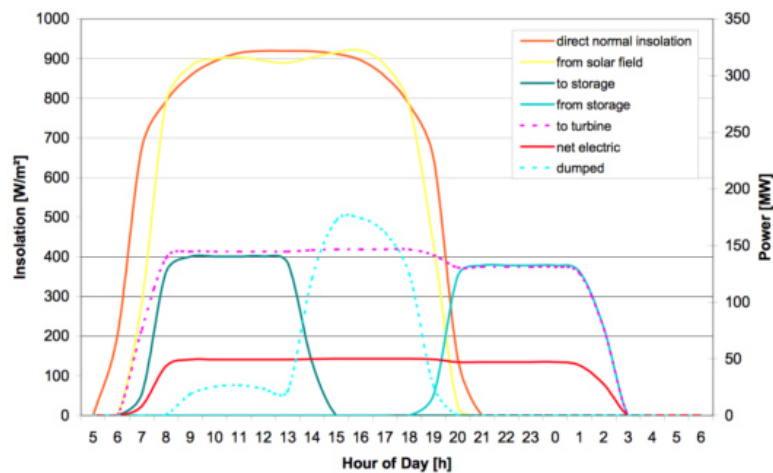


Figure 13 Utilisation du stockage pour la centrale solaire Andasol (J.-F. Hoffmann 2015)

Le fonctionnement de l'industrie lourde n'est pas aussi fortement dépendant des problématiques de stockage thermique. Néanmoins, la volonté d'optimisation énergétique des procédés, renforcée par la volatilité des coûts de l'énergie et par la nécessité de limiter la consommation de combustibles fossile, a favorisé le développement de techniques de valorisation de chaleur fatale. Dans un premier temps, l'industrie s'est focalisée sur les systèmes de valorisation électrique ou thermique basés sur des échangeurs métalliques. Ces systèmes, bien que pertinents dans les cas où la génération de chaleur fatale industrielle est continue, perdent rapidement de leur efficacité pour des flux intermittents ou erratiques. Ainsi, les industries fonctionnant en mode batch n'ont pas autant progressé sur la question que les industries présentant des procédés continus.

Outre les systèmes de stockage sensible en eau, sels fondus, vapeur et huile, les dispositifs s'approchant le plus de dispositifs de stockage thermique à haute température sont les régénérateurs, aujourd'hui massivement déployés dans l'industrie verrière, et en expansion sur le marché des brûleurs à gaz. Ces systèmes de stockage régénératifs sont décrits dans la section A.4.2.

A.4.2 Systèmes de stockage thermique régénératifs

Le régénérateur est un dispositif de stockage thermique dans lequel la chaleur est transférée d'un fluide à un autre via un stockage temporaire sous forme de chaleur sensible, via une stratification thermique (principe du thermocline) dans un réservoir. Ces systèmes sont généralement utilisés à deux fins :

- La synthèse catalytique dans l'industrie chimique, utilisant la grande surface de contact du lit comme support de catalyseur, et régénérant le catalyseur par apport thermique (Arandes, Azkoiti, and Bilbao 1985; Nijdam 1995)
- Le stockage tampon de chaleur, sous forme sensible, pour l'efficacité énergétique (Sardeshpande et al. 2011)

Nous nous focaliserons ici sur les usages thermiques du régénérateur. Contrairement à un échangeur, dans lequel deux fluides isolés par des parois circulent simultanément en échangeant leur chaleur, un régénérateur ne fonctionne jamais en régime permanent, car par définition son fonctionnement comprend deux périodes.

Il s'agit typiquement de deux silos contenant des céramiques réfractaires (briques empilées, structure nid d'abeilles, lit en vrac de particules...) par lesquels transitent par alternance les gaz issus du four. Lorsque l'un des deux silos est parcouru par le flux gazeux, de l'air est injecté à contre-courant dans l'autre (Figure 14). Cet air s'échauffe au contact des céramiques et est ensuite injecté au niveau des brûleurs à gaz (Figure 15). Ce préchauffage de l'air comburant améliore les performances des brûleurs et permet d'importantes économies de gaz. Chaque cycle charge/décharge dure 40 minutes (cas du régénérateur de four verrier), et son fonctionnement piston permet un fonctionnement continu. Il s'agit donc d'un stockage de courte durée (stockage tampon). Ce système est désormais intégré à toutes les usines de verre flotté hormis celles utilisant l'oxyfuel comme comburant⁶.

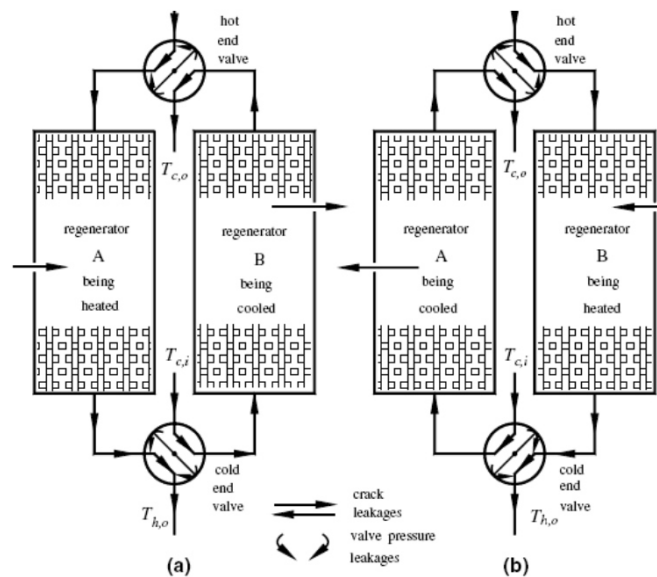


Figure 14 Fonctionnement d'une paire de régénérateurs verriers, durant les deux demi-périodes (Tristan Desrues 2011)

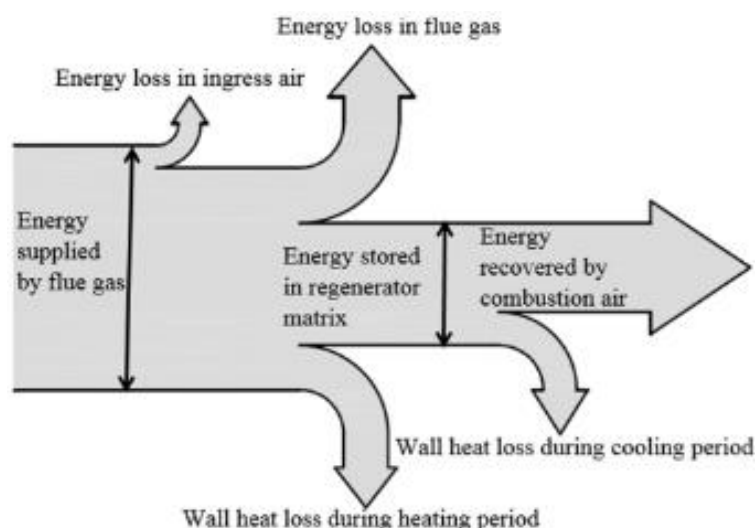


Figure 15 Représentation du fonctionnement d'un régénérateur (El-Behery et al. 2016)

⁶ L'oxyfuel est de l'air enrichi en oxygène. Son utilisation comme comburant à la place de l'air permet également d'importants gains de performance des fours, et inhibe la production de NOx. Son usage est cependant moins répandu que celui du régénérateur.

Les performances des régénérateurs peuvent être élevées, même si ces systèmes sont sujets aux pertes thermiques par conduction à travers leurs parois, et qu'ils dissipent de la chaleur excédentaire (jusqu'à 600°C) en sortie de système lors de leur charge (Figure 16). Cette chaleur excédentaire est d'ailleurs l'objet de l'évaluation du potentiel de chaleur fatale dans les industries verrière mentionnée précédemment (A.1.3), et correspond à la chaleur fatale du régénérateur.

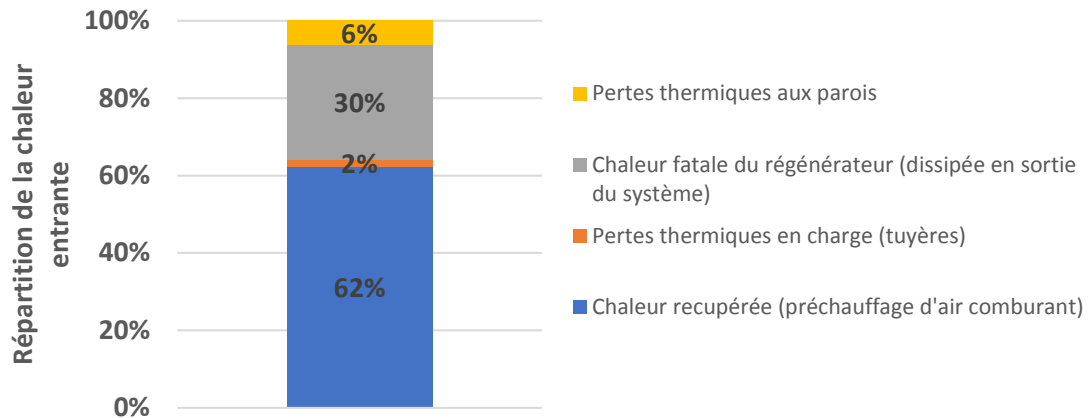


Figure 16 Bilan thermique d'un régénérateur verrier (El-Behery et al. 2016)

Conçus pour être cyclés à haute voire très haute température (600-1600°C) durant toute la durée de vie de l'usine (~25 ans) dans des atmosphères corrosives, les matériaux céramiques utilisés sont durables et performants mais néanmoins coûteux, les matières premières devant être d'excellente qualité, et le processus de production étant énergivore.

Généralement, le taux de porosité interne du lit d'un régénérateur est élevé, de l'ordre de 40-80% et les diamètres moyens de pores sont généralement élevés. Cela permet une réduction des pertes de charge ainsi qu'une forte diminution de la susceptibilité à l'encrassement dû aux fumées chargées en particules, mais cela limite également leur capacité de stockage par unité de volume, accentuant leur rôle d'échangeurs thermiques plutôt que de systèmes de stockage à proprement parler. Il est néanmoins important de préciser que la porosité d'un régénérateur n'est pas forcément homogène dans tout son volume, généralement dans l'objectif de trouver un compromis entre une surface d'échange maximale et des pertes de charges minimales. Beaucoup de régénérateurs sont donc composés de plusieurs sections, présentant des porosités différentes. Les lits solides des régénérateurs sont généralement structurés dans le cas de l'industrie verrière. En revanche, dans les régénérateurs intégrés à des brûleurs à gaz de plus petite taille, il s'agit plutôt de lits de billes en vrac.

A l'heure actuelle, la plupart des régénérateurs sont utilisés en four verrier (à très haute température, sous flux corrosifs) ou intégrés à des brûleurs gaz (faible capacité, compacité plus élevée, Figure 17).

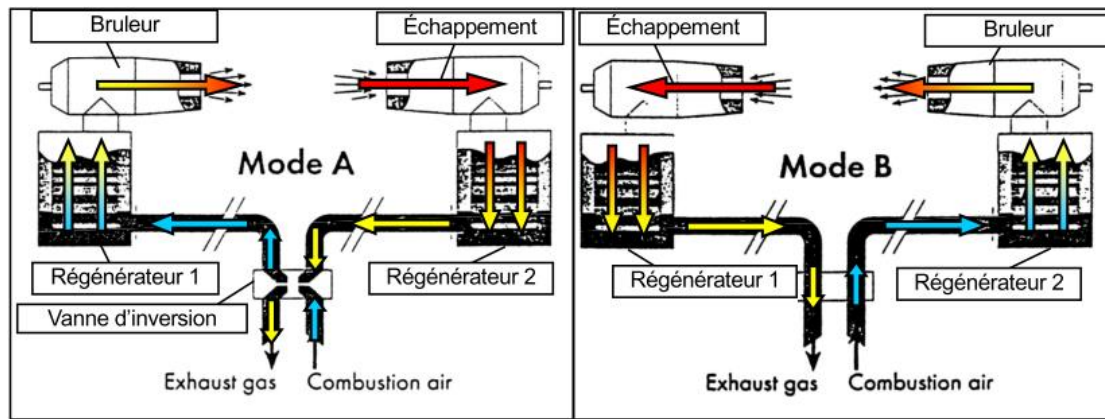


Figure 17 Régénérateur sur brûleurs à gaz (Tristan Desrues 2011)

Le fonctionnement par paire permet l'intégration à des procédés continus (alternance de phases). Il est néanmoins envisageable de les utiliser isolément, pour des applications de stockage sur des périodes plus longues.

A.5. Etat de l'art des systèmes de stockage thermocline air/solide

Les stockages thermoclines basés sur l'utilisation de fluides (huiles, sels fondus) et de solides sont largement étudiés dans la littérature scientifique liée au solaire à concentration. Les systèmes utilisant les gaz comme caloporteurs sont plus rares dans cette littérature. Ils sont en revanche plus nombreux dans celle concernant les régénérateurs verriers ou intégrés à des brûleurs.

La recherche concernant l'implantation de stockage thermique thermocline dans le domaine du CSP est issue d'une volonté de réduction des coûts, via l'utilisation d'une cuve thermocline à séparation thermique au lieu de deux cuves. L'évolution de la recherche sur ces domaines et la description des différents concepts est explicitée dans la thèse de J.F. Hoffmann (J.-F. Hoffmann 2015), décrivant les systèmes « 2 cuves sels fondus », « une cuve thermocline stockage fluide » et « une cuve thermocline stockage fluide/solide ».

A.5.1 Comportement des systèmes de stockage thermique régénératifs

A.5.1.a Principes de fonctionnement

La charge et la décharge d'un stockage régénératif consistent à faire circuler le fluide caloporteur à travers un lit fixe de solides de manière à déplacer les zones chaude et froide au sein du réservoir. Pour des raisons d'efficacité, une forte stratification thermique doit être conservée dans le réservoir. Cela signifie qu'il est préférable que le système possède des zones chaude et froide bien distinctes séparées par un fort gradient thermique et donc une thermocline fine (Haller et al. 2009). Une thermocline d'épaisseur infinitésimale permettra de maintenir la sortie du stockage à basse température plus longtemps durant une charge, et améliorera la stabilité des températures de sortie durant une décharge, augmentant les performances du système.

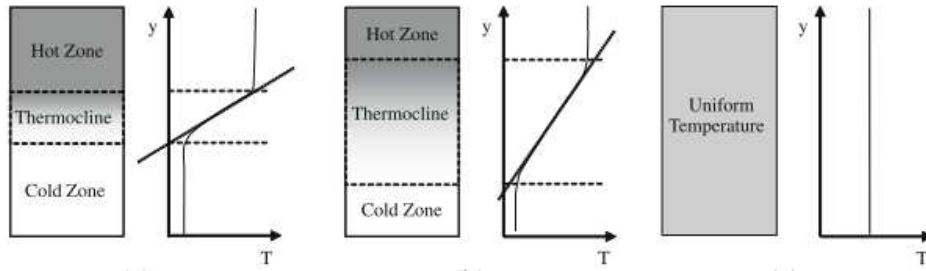


Figure 18 Stratification thermique dans un stockage thermocline ayant stocké la même quantité de chaleur. De gauche à droite : forte stratification, faible stratification, diffusion de la thermocline ayant conduit à la disparition du gradient (Haller et al. 2009)

Les transferts thermiques entre le fluide et le matériau de stockage n'étant pas idéaux, la température en sortie de système durant une charge augmentera progressivement, au fur et à mesure que la thermocline sera extraite du système. De même, la température de décharge connaîtra une évolution dans le temps (Figure 19).

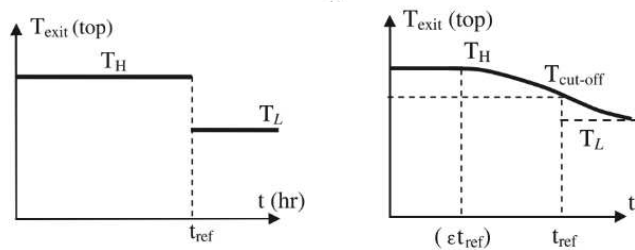


Figure 19 Températures de sortie en décharge en fonction du temps, dans un cas idéal (gauche) et dans un cas réel (droite) (Haller et al. 2009; J.-F. Hoffmann 2015)

Cette instabilité des températures de sortie, que ce soit en charge ou en décharge, imposent des critères d'arrêt de charge et décharge. Typiquement, le critère d'arrêt de la charge est une température de sortie de système, déterminée par les éléments en aval du stockage. Pour le cas du CSP utilisant des huiles ou des sels fondus en cycle fermés comme caloporteur, il s'agit de la température maximale de réadmission du fluide dans le champ solaire. Dépasser cette température conduirait à une surchauffe du champ solaire, pouvant entraîner des incidents (pression de vapeur dans les conduites, dissociation des sels de nitrate).

En décharge, la température d'arrêt ($T_{\text{cut-off}}$) sera imposée par la température minimale d'admission dans le système récepteur de la chaleur stockée. Par exemple, dans le cas du CSP dont la finalité est la production d'électricité via un cycle thermodynamique (Rankine, Rankine Organique, Kalina...), la température d'arrêt de décharge sera la température minimale admissible dans l'évaporateur. La faisabilité du pilotage du système avec des critères d'arrêt dynamiques réajustés en fonction des conditions opératoires d'une centrale solaire a été validée par T. Fasquelle, qui a établi qu'une stratégie de cette sorte permet d'augmenter les performances (T. Fasquelle et al. 2018; Thomas Fasquelle 2017), en utilisant un stockage huile/céramique.

Le dimensionnement d'un système de stockage est lié à la recherche d'un compromis entre des problématiques d'ordre mécanique et de génie civil, à la circulation du fluide (incluant les problématiques de perte de charge), aux puissances du procédé source et du procédé accepteur de chaleur ainsi qu'à leurs contraintes en termes de températures d'entrée et de sortie, aux pertes thermiques et à la stratification thermique. On remarque cependant que les systèmes développés dans la littérature scientifique du solaire à concentration présentent une section circulaire, et un

stockage orienté verticalement, alors que les régénérateurs installés sur des fours verriers ou des brûleurs à gaz présentent généralement des sections rectangulaires ou carrées, également verticales.

L'orientation verticale des systèmes thermoclines présente d'importants avantages. En effet, la présence de la zone chaude au sommet du lit de stockage permet de limiter les effets de la convection naturelle, qui conduirait à une déstratification de la thermocline délétère pour ses performances. En revanche, cette orientation verticale rend le système plus vulnérable aux effets de cliquet thermique, et augmente les contraintes mécaniques sur la base du système.

Peu de systèmes horizontaux ont été décrits dans la littérature. En effet, les systèmes horizontaux présentent plusieurs désavantages :

- La porosité au sommet du lit est généralement élevée (effets de bords), ce qui génère un chemin préférentiel pour le fluide. Ce désavantage peut être compensé dans le cas des systèmes à lit structuré, mais moins aisément dans le cas des systèmes à lit en vrac.
- Cette orientation est moins pertinente pour limiter la convection naturelle dans le stockage. Cette problématique peut être d'autant plus importante que le stockage doit conserver sa charge sur une longue période.

Ils présentent néanmoins quelques avantages :

- Les contraintes mécaniques du système seront réparties sur une plus grande surface que dans le cas d'un système vertical.
- Associé à un lit de stockage de section carrée, le système peut être compact.
- Les isolants des parties inférieures ne seront pas nécessairement les mêmes que pour les autres faces de la cuve, du fait de contraintes mécaniques supérieures. Cependant, les exigences concernant leur conductivité thermique peuvent être moindres que pour des systèmes verticaux, et la surface de la cuve de stockage exposée à l'air ambiant est moindre que pour des systèmes verticaux.

A.5.1.b Fluide de transfert

Le plus souvent, les caloporteurs liquides sont constitués d'huile thermique ou de sels fondus, tandis que l'air est utilisé comme caloporteur gazeux. Pour des fonctionnements à très haute température ou des procédés spécifiques, des fumées de combustion ou des gaz rares peuvent également être utilisés. Le Tableau 3 présente les propriétés physiques de certains fluides caloporteurs aux températures typiques de fonctionnement (50 °C pour l'eau, 250 °C pour les huiles, 400 °C pour les sels fondus et 700 °C pour l'air).

Fluides	T _{min} /T _{max} [°C]	ρ [kg/m ³]	C _p [J/(kg.K)]	λ [W/(m.K)]	ρC _p [kWh/(m ³ .K)]
Eau	0 / 100	1000	4180	0,64	1,15
Caloria HT43	0 / 315	695	2700	0,16	0,52
Therminol 66	0 / 345	845	2380	0,10	0,56
Jarysol	0 / 350	870	2350	0,11	0,57
Solar Salt	220 / 600	1835	1510	0,52	0,77
Hitec	142 / 535	1790	1560	0,33	0,78
Hitec XL	120 / 500	1990	1445	0,52	0,80
Air	- / -	0,5	1075	0,05	1,5x10 ⁻⁴

Tableau 3 Propriétés physiques de quelques fluides de transfert à leur niveau de température de fonctionnement typique (Esence 2017)

La capacité thermique volumique (ρC_p) permet d'évaluer la capacité thermique volumique des fluides. Un bon caloporteur présentera une capacité thermique volumique élevée, ainsi qu'une bonne conductivité thermique. Comparativement aux gaz, les caloporteurs liquides possèdent une conductivité thermique et une capacité thermique volumique supérieures. Cela permet aux systèmes liquide/solide de fonctionner à faible vitesse de fluide tout en conservant un coefficient d'échange convectif fluide/solide élevé, ce qui tend à améliorer la stratification par diminution des turbulences et effets de mélange. À l'inverse, en raison de la faible capacité thermique volumique des gaz, les systèmes gaz/solide sont généralement contraints de fonctionner à haute vitesse. Étant donné que le mélange du fluide est plus important à haut nombre de Reynolds (Yang and Garimella 2010), cela pénalise encore davantage la stratification dans les systèmes gaz/solide par rapport aux systèmes liquide/solide.

En outre, un fonctionnement à haute vitesse tend à accroître les pertes de charge (Erdim, Akgiray, and Demir 2015), augmentant les besoins énergétiques liés à la circulation du fluide, qui seront d'autant plus élevés que le lit sera compact et composé de petits éléments (Sagara and Nakahara 1991). Cependant l'air, qui est majoritairement utilisé comme caloporteur gazeux, présente l'avantage d'être gratuit, disponible et non-toxique, ce qui peut réduire significativement les coûts et les risques inhérents au système de stockage. De plus, l'air, contrairement à la plupart des liquides, permet de fonctionner à très haute température, ce qui peut considérablement accroître la densité de stockage du système et le rendement de conversion thermodynamique correspondant. La compatibilité chimique à long terme de l'air avec les solides composant le lit fixe est généralement moins problématique que pour les huiles ou les sels fondus, en particulier si le lit fixe est constitué de roches ou de céramiques, matériaux connus pour leur stabilité.

Il est possible d'utiliser des systèmes de stockage thermocline sans garniture solide, comme cela a été fait avec des sels fondus ou des huiles, notamment dans le CSP (concept « Single Media Thermocline »). L'introduction d'une garniture solide (concept « Dual Media Thermocline ») présente néanmoins des avantages conséquents :

- Le solide limite les effets de mélange des fluides, et la convection naturelle au repos, susceptible de dé-stratifier la thermocline
- Le solide peut être un matériau très peu coûteux, remplaçant un volume équivalent de fluide potentiellement coûteux (sels fondus ou huiles)
- Le solide peut présenter des densités et C_p supérieurs à ceux du fluide, augmentant la capacité de stockage du système.

Alors qu'elle permet d'améliorer les performances des systèmes de stockage à caloporteur liquide, la garniture solide est en revanche obligatoire pour les systèmes à gaz, du fait de leur faible capacité de stockage et de leur faible viscosité, qui conduirait à des mouvements convectifs rapides (et donc à des pertes thermiques et à une destratification rapide de la thermocline).

L'influence de la vitesse du fluide sur les performances des systèmes régénérateurs a été évaluée par différents auteurs, que ce soit sur des systèmes liquide/solide ou gaz/solide. Il en ressort que la stratification thermique est favorisée par de faibles vitesses de flux, via la diminution du nombre de Biot⁷ dans les particules et la diminution des effets de mélange et de turbulence favorisant la destratification. En revanche, les faibles vitesses de fluide augmentent le temps de séjour et les temps de charge et décharge du système, ce qui favorise les pertes thermiques au travers des parois. Ainsi,

⁷ Le nombre de Biot $Bi=(h.L_c)/\lambda$ compare les transferts par convection et conduction. S'il est significativement inférieur à 1, on considère le corps comme thermiquement mince (pas de gradient thermique interne dans le matériau).

réduire la vitesse du fluide ne peut avoir une influence positive sur la stratification que si les phénomènes favorisés par les durées restent limités.

Différents matériaux de stockage ont été mentionnés par les auteurs de la littérature, et peuvent être classifiés suivant leur nature (métaux, roches, bétons, céramiques), leur forme (sphéroïdes, cylindres, sable, graviers, briques, nids d'abeille ou croisillons), la nature de leur lit (structuré ou en vrac), la taille caractéristique des pièces et la porosité globale du lit.

A.5.2 Retour d'expérience sur le stockage thermocline sur lit en vrac

Par souci de concision, nous ne présenterons ici que les résultats obtenus sur des pilotes expérimentaux utilisant des gaz comme caloporteurs et un lit de solides en vrac (Tableau 4).

Shitzer et al (Shitzer and Levy 1983) ont concentré leurs efforts sur la comparaison entre les pertes de charge de leur système et les prévisions établies avec les équations de Shandra et d'Ergun, en appliquant différents débits à leur système de roches en vrac. Il en ressort que les valeurs expérimentales sont largement supérieures aux valeurs théoriques, peut-être du fait que les roches utilisées n'ont pas une sphéricité constante, et égale à 1, et que leurs roches présentaient un spectre granulométrique assez large, de 18 à 45mm, avec une d_{50} ⁸ à 35,2mm. Ainsi, même avec une porosité globale du lit de 43%, il est envisageable que les parties basses du système soient constitué d'un mélange de particules de différentes tailles, aboutissant à une porosité locale inférieure, ce qui augmente les pertes de charge.

Beasley et al (Beasley and Clark 1984) ont analysé le comportement aéraulique de leur système et la dynamique des transferts thermiques entre l'air et des billes de verre pour de faibles nombres de Reynolds, et étudié l'influence des parois sur la progression du front thermocline. Ils ont également étudié la réponse du lit en vrac à une perturbation thermique, en modifiant la température d'entrée d'air pendant une charge. Ils n'ont cependant pas statué sur l'effet de cette perturbation sur les performances globales du système. Il convient également de préciser que cette perturbation présentait une amplitude faible, sur un stockage fonctionnant à basse température (25-60°C).

Meier et al. ont exploité leur pilote à des températures supérieures, jusqu'à 500°C, en amont du dimensionnement d'un système plus important (Projet METARoz-SOTEL, 14m de diamètre pour 25m de haut, système air/roche avec lit en vrac). Ils se sont principalement intéressés aux pertes de charge dans un lit en vrac de roches, et ont cherché à estimer le rapport entre le diamètre du lit et le diamètre de particule permettant de négliger les variations locales de porosité en proche-paroi, et proposent un rapport minimal de 20 (Meier, Winkler, and Wuillemin 1991).

Zanganeh a travaillé sur un système air/roche à lit en vrac durant son doctorat, et publié différents articles concernant ce projet. Il s'agit de l'un des plus imposants pilotes de recherche concernant les thermoclines air/roche mentionné à ce jour dans la littérature, avec une capacité de 6,5 MWh à 650°C. Le design du stockage est unique dans la littérature. Il s'agit d'un cône tronqué enterré, le diamètre supérieur vers le haut (Figure 20). Cette géométrie permet de minimiser les contraintes mécaniques du système, et la pente du cône permet de diminuer la section de passage de l'air au fur et à mesure de sa diminution de température, permettant de contrôler la vitesse de l'air. Comme beaucoup d'auteurs, il a comparé les résultats expérimentaux avec un modèle, et trouvé une bonne adéquation. Les performances du système sont élevées, avec un taux de pertes thermiques aux parois d'environ 3% et une efficacité de cycle dépassant 80% (G. Zanganeh et al. 2012, 2015; Giw

⁸ La d_{xx} s'entend comme la taille de particule pour laquelle XX% de la masse est représentée par des particules de taille inférieure. Ce terme sera toujours utilisé de la sorte dans ce document.

Zanganeh 2014). Cet auteur a également travaillé avec Geissbühler et d'autres auteurs sur la stratification des thermoclines (Zavattoni et al. 2015b), la stabilisation des températures via l'utilisation de matériaux à changement de phase (Giw Zanganeh, Commerford, et al. 2014; Zavattoni et al. 2015a) et l'incorporation de stockages thermoclines air/roche pour l'amélioration des technologies de stockage via la compression d'air (récupération de la chaleur fatale des systèmes de compression d'air) (Geissbühler et al. 2018).

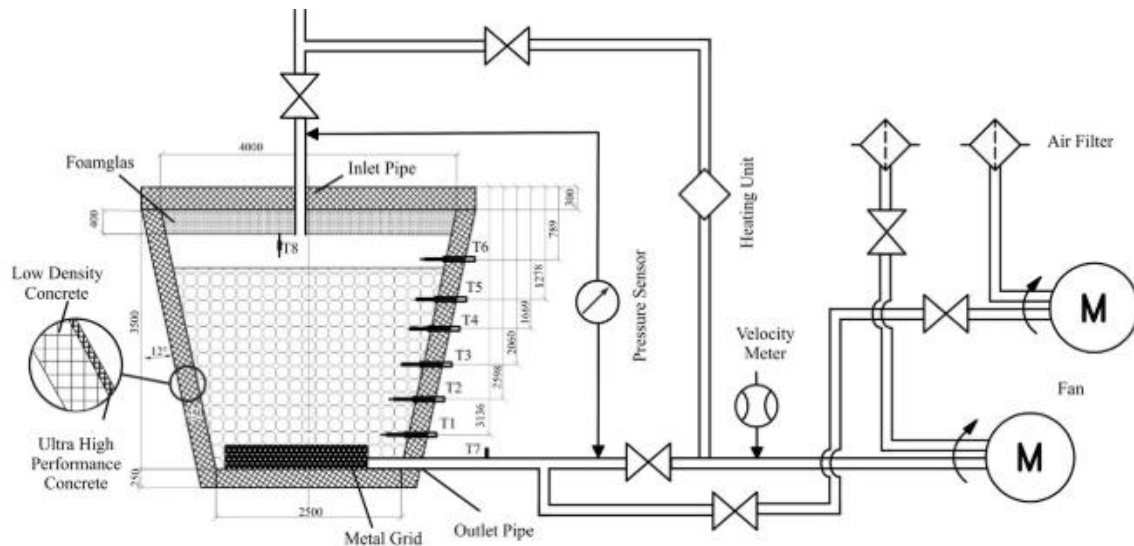


Figure 20 Schéma du pilote de Zanganeh et al. (G. Zanganeh et al. 2012)

Klein et al. ont travaillé sur des concepts de stockage thermocline air/céramique à lit en vrac pour l'hybridation du solaire concentré au gaz naturel, en utilisant de l'air sous pression comme caloporteur, et testé la réponse d'un lit en vrac sur un dispositif pilote utilisant les rejets gazeux d'un brûleur à gaz comme source de chaleur, en comparant les résultats avec un modèle à deux dimensions (P. Klein, Roos, and Sheer 2013, 2015; Peter Klein 2016). Il justifie le choix du matériau de stockage (billes d'alumine) par son excellente capacité thermique, associé à un coût raisonnable par rapport à d'autres céramiques (zircone). Comme beaucoup d'auteurs, il a également évalué l'impact du choix des matériaux en termes de taille de particule sur les pertes de charge et le facteur de capacité de l'installation (Figure 21), en fonction de l'« aspect ratio α » (rapport entre la longueur et le diamètre du réservoir de stockage). Il a également étudié l'importance du gradient thermique en fin de charge en fonction de la taille de particule via le modèle validé expérimentalement, et conclu que les plus petites particules, même si elles peuvent conduire à des augmentations significatives des pertes de charge, permettent d'obtenir des thermoclines plus fines, ce qui augmente les performances du stockage.

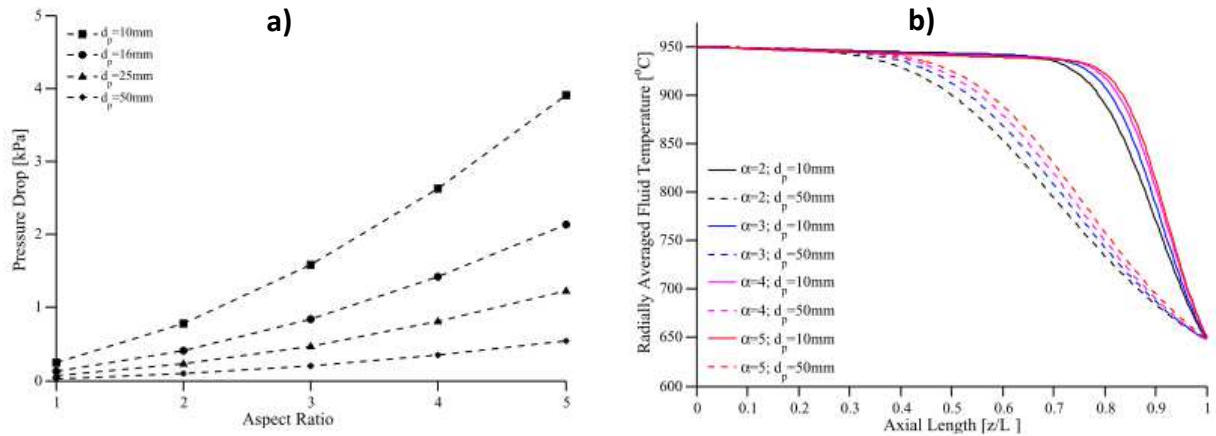


Figure 21 Influence de la taille de particule sur les pertes de charge (a) et influence de la taille de particule sur le profil thermique en fin de charge (b) (P. Klein, Roos, and Sheer 2015). Le ratio d'aspect correspond au rapport entre la longueur du lit et son diamètre.

Okello et al. ont étudié le comportement de la thermocline lorsque le système est chargé et au repos (période de stockage). Il s'intéressait principalement à la de-stratification et à l'homogénéisation des températures au cours du temps (Figure 22), et ont travaillé sur un petit pilote air comprimé/roche (Okello, Nydal, and Banda 2014). Il en ressort que la de-stratification est d'autant plus importante que le gradient thermique en fin de charge est fort, et suggère - dans le cas de systèmes destinés à du stockage sur de longues périodes - de ne pas chercher absolument à obtenir une thermocline très fine dans le stockage. Cette suggestion pourrait être mise en application en augmentant la taille des particules de la partie basse (froide) du lit.

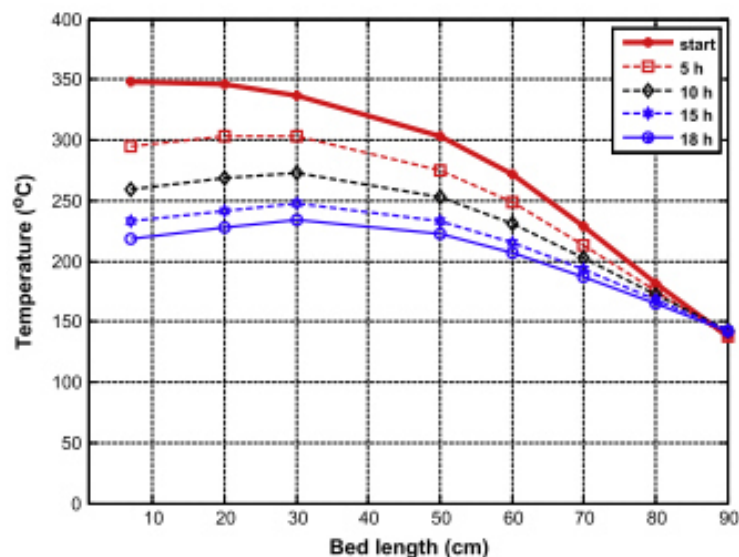


Figure 22 De-stratification au cours du temps, pour un système faiblement stratifié (Okello, Nydal, and Banda 2014)

Anderson et al. ont développé des modèles de stockage thermocline, qu'ils ont validé sur un pilote air/céramique, utilisant des billes d'alumine comme matériau de stockage (Anderson et al. 2014, 2015). Contrairement à certains auteurs qui font l'hypothèse de propriétés constantes du fluide et du matériau de stockage, ils ont intégré les variations de propriétés liées à la température pour arriver à une fiabilité acceptable de leur modèle en 2 dimensions. Ils notent que pour un diamètre de particule constant, augmenter le débit de 70% conduit à une perte de 4 points sur le rendement exergetique.

Pour un débit constant, une augmentation du diamètre de particules entraîne une perte de 9 points sur le rendement exergetique. Néanmoins, il convient de mentionner la faible taille du système, qui est susceptible de fortement favoriser les pertes aux parois pour des vitesses de fluide élevées, et les faibles températures impliquées, avec une entrée de fluide à 120°C. Dans l'article de 2015, ils mentionnent le risque d'apparition de gradients intra-particulaires à plus haute température, du fait de l'augmentation des coefficients d'échange thermique et de la diminution de la conductivité thermique de l'alumine à haute température.

Cascetta et al. ont travaillé sur un pilote air/céramique, utilisant des billes d'alumine comme matériau de stockage, afin de valider un modèle CFD établi pour évaluer l'influence des parois sur le profil de température dans un lit en vrac. Le modèle rend bien compte du phénomène observé, à savoir une diminution des températures dans le lit en proche paroi durant une charge. En décharge, en revanche, ils constatent qu'une partie de la chaleur échangée entre le fluide et la paroi durant la charge est restituée en décharge (Cascetta et al. 2016) (Figure 23). Il est intéressant de constater que, lors de ces expériences sur pilote, les effets de bords ne sont pas les mêmes sur les deux parois internes de son stockage.

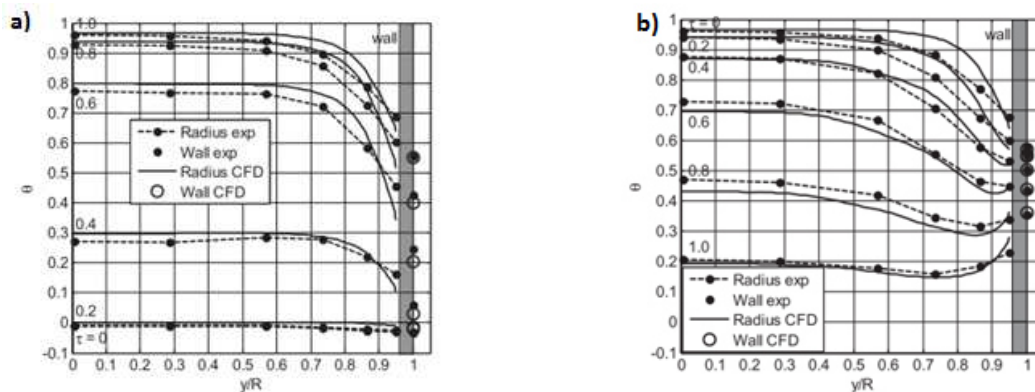


Figure 23 Profils thermiques en proche paroi en fonction de l'avancement de la charge (a) et de la décharge (b) (Cascetta et al. 2016)

Desrués a travaillé sur la modélisation d'un système original (Figure 24) basé sur l'utilisation de deux paires de régénérateurs, utilisables pour le stockage massif d'électricité via un différentiel de température et de pression des régénérateurs généré par une turbine Brayton, utilisable en mode moteur ou en mode pompe à chaleur (200-1200 K) (T. Desrués et al. 2010; Tristan Desrués 2011).

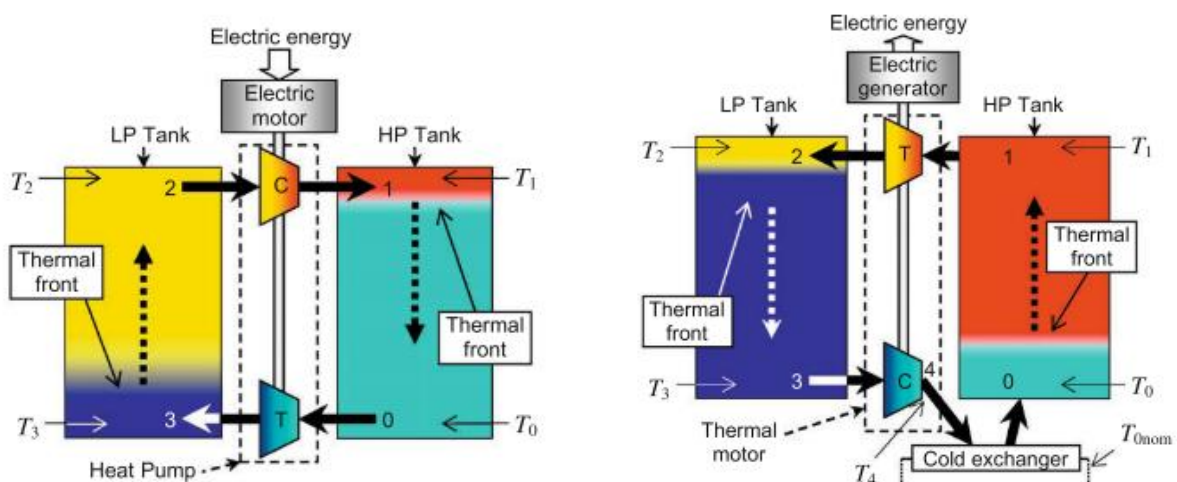


Figure 24 Système étudié par Desrués (1 paire de régénérateurs représentée), en charge (gauche) et en décharge (droite) (T. Desrués et al. 2010)

Ce système de stockage massif de l'électricité a été conçu après le développement d'un modèle de transferts thermiques de régénérateurs, comparé à des résultats obtenus sur la boucle CLAIRE du CEA, en utilisant différentes organisations du lit (structuré à plaques de céramiques ou lit en vrac de particules) et différents matériaux de stockage (basalte concassé, chamotte calcinée et galets).

Sources	Solides	Fluides	D [m] ou S [m ²]	L [m]	Dp [mm]	ϵ	D/Dp	T [°C]	u [cm/s]	Mesures de T°
(Shitzer and Levy 1983)	Roches	Air	1,0	2,45	18-45	0,34	22,2-55,6	30-75	20-46	Fluide/solide, Longitudinal
(Beasley and Clark 1984)	Sphères de verre	Air	0,375	0,62	12,6	0,364	30	25-70	40-300	Fluide/solide, longitudinal/transversal
(Meier, Winkler, and Wuillemin 1991)	Sphères de porcelaine	Air	0,15	1,20	20	0,40	7,5	25-550	90	Fluide, Longitudinal
(G. Zanganeh et al. 2012)	Roches sédimentaires	Air	2,5-4	2,9	20-30	0,342	83-200	20-500	3,0	Fluide, Longitudinal
(P. Klein, Roos, and Sheer 2013)	Billes de céramiques	Air/Fumées	0,40	0,62	19	0,39	21	25-900	90-140	Fluide/solide, longitudinal/transversal
(Okello, Nydal, and Banda 2014)	Roches	Air	0,40 0,40	0,40 0,90	14,6	0,38	27	20-350	12-22	Fluide, longitudinal
(Anderson et al. 2014)	Sphères d'alumine	Air	0,0572	3,05	6	0,40	9,5	25-120	485-975	Fluide, Longitudinal
(Giw Zanganeh, Ambrosetti, et al. 2014)	Roches	Air	5-6	4,0	NC	NC	NC	250-550	NC	Fluide, Longitudinal/transversal
(Cascetta et al. 2015)	Billes d'alumine	Air	0,58	1,8	7 - 9	0,39	64,5-83,0	38-239	90-225	Fluide, Longitudinal/transversal
(Tristan Desrués 2011)	Roches Lit structuré (céramiques)	Air/Fumées	1,09 x 1,09	3,0	0,63	0,37	NC	25-800	63	Fluide/solide, longitudinal/transversal

Tableau 4 Caractéristiques de stockages régénératifs expérimentaux à caloporteur air et lit de particules en vrac (Esence 2017)

A.5.3 Limites de l'état de l'art et voies de recherche

La quasi-totalité des systèmes de stockage régénératif gaz/solide sont conçus avec une section cylindrique/carrée, et une orientation verticale.

A notre connaissance, il n'y a pas mention dans la littérature de systèmes horizontaux à section carrée. La quasi-totalité des résultats expérimentaux ont été obtenus avec des cycles symétriques (mêmes débits de charge et de décharge), et avec une ressource thermique à propriétés constantes durant la phase de charge (débits et températures). Les quelques essais asymétriques ont été réalisés avec des écarts de débits faibles.

Or, les thématiques de gestion de la qualité de la ressource thermique entrante et de flexibilité d'usage apparaissent comme centrales pour les problématiques de valorisation de chaleur fatale industrielle, en particulier sur les procédés batch. Le développement de procédés compacts permettant de gérer ces aspects tout en étant suffisamment petits et simples pour être rétrofittés sur des systèmes existants constitue une voie de R&D recommandée par différents acteurs (Oak Ridge National Laboratory 2014; U.S. Department of Energy 2008).

Les objectifs de ces travaux de thèse concernant le stockage régénératif consistent à assister le développement de l'entreprise Eco-Tech Ceram via la conception, la construction et l'exploitation de pilotes à échelle réduite mais représentative de la solution de stockage thermique EcoStock, conçue avec une veine carrée et une orientation horizontale. Cette solution étant destinée prioritairement à l'industrie lourde fonctionnant en batch, il apparaît fondamental d'étudier la réponse du pilote à différentes conditions expérimentales. Ces travaux seront détaillés dans la partie C de ce manuscrit.

A.6. Matériaux de stockage thermique

Les matériaux de stockage doivent présenter des caractéristiques physiques, chimiques, mécaniques et thermiques compatibles avec leur utilisation dans ces applications.

- Une capacité thermique volumique élevée permet d'augmenter la capacité de stockage. Les matériaux présentant des densités et/ou des chaleurs spécifiques élevées sont à favoriser
- Une conductivité thermique élevée permet, pour une taille de solide donnée et sous un flux gazeux ou liquide donné, de diminuer le nombre de Biot. Un nombre de Biot élevé implique que les transferts thermiques par convection à la surface de la particule sont significativement plus intenses que ceux liés à la conduction dans la particule. Ceci aboutit au développement d'un gradient thermique intra-particulaire, limitant la qualité des transferts avec le fluide.
- Un coefficient thermique d'expansion faible permet de limiter le phénomène de « cliquet thermique », et plus généralement les contraintes mécaniques dans le lit. Ceci sera d'autant plus important que le système fonctionnera à température élevée.
- La mise en forme du matériau doit permettre d'obtenir une porosité homogène du lit, afin d'éviter des chemins préférentiels de passage du fluide.
- Le matériau doit permettre le cyclage thermique répété sans modification de ses propriétés (stabilité thermique).
- Le matériau doit être chimiquement compatible avec le fluide de transfert, aux températures d'utilisation.
- Le matériau doit aussi être mécaniquement stable pour la réalisation des lits de matériau de tailles adéquates.

L'utilisation d'air comme caloporteur interdit l'utilisation de métaux et de matériaux organiques, sensibles à la combustion et à la corrosion. Ainsi, la plupart des matériaux utilisés sont minéraux, notamment des roches ou des céramiques. Les propriétés de quelques-uns d'entre eux sont répertoriées dans le Tableau 5.

Solides	ρ [kg/m ³]	Cp [J/(kg.K)]	λ [W/(m.K)]	ρC_p [kWh/(m ³ .K)]
Quartzite	2600	850	5,5	0,61
Basalte	2900	900	2,0	0,73
Béton	2200	850	1,5	0,52
Briques MgO	3200	800	1,6	0,71
Alumine	3670	900	11	1,0

Tableau 5 Propriétés physiques de quelques solides de remplissage (Esence 2017)

Les lits fixes utilisés pour le stockage thermique régénératif peuvent être structurés ou non. Les lits structurés se caractérisent par un agencement organisé de solides réguliers. Ils sont donc généralement plus coûteux à mettre en place que les lits non-structurés (communément appelés « lits en vrac »). Ils présentent néanmoins l'avantage de pouvoir choisir une porosité, via la forme des pièces et leur orientation. L'utilisation de briques empilées peut permettre par exemple l'obtention d'une porosité de l'ordre de 20% (Kuravi et al. 2013). De façon générale, différentes formes de matériau et d'empilement sont envisageables, en fonction du cahier des charges de l'application (Figure 25).

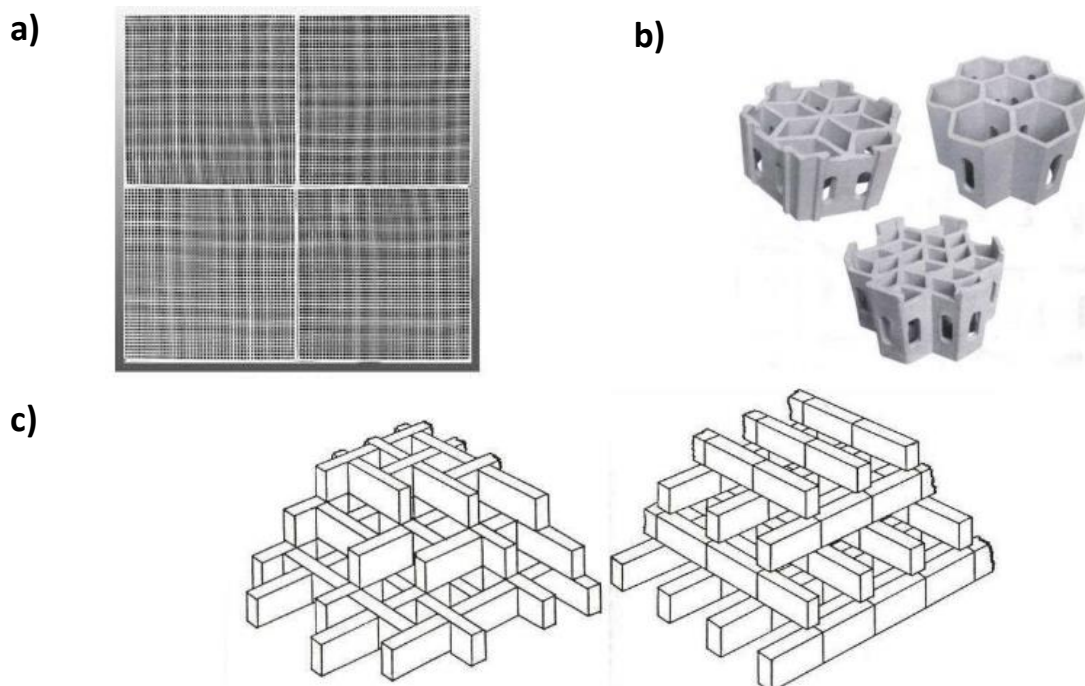


Figure 25 Géométries de lits structurés pour les régénérateurs a) Canaux droits b) Structure « nid d'abeille » c) Arrangements de briques « en échiquier » (Tristan Desrues 2011)

Le lit de solides est principalement caractérisé par sa porosité, qui correspond à la fraction volumique du lit qui n'est pas occupée par le solide (et qui est donc généralement occupée par le fluide). Les lits non structurés composés de sphéroïdes de taille uniforme disposées en vrac possèdent une porosité généralement comprise entre 0,3 et 0,4 (Aim and Goff 1968; Rong, Dong, and Yu 2014), même si une porosité inférieure peut être atteinte en utilisant des solides de deux tailles différentes (par exemple des graviers et du sable) (J. F. Hoffmann et al. 2016; Sohn and Moreland 1968).

Une faible porosité permet d'augmenter la part occupée par le solide au détriment de celle occupée par le fluide. Dans les systèmes liquide/solide, où le fluide est généralement plus cher que le solide, cela permet de réduire les coûts. Dans les systèmes gaz/solide, où le solide possède une capacité calorifique volumique bien supérieure à celle du fluide, cela permet d'accroître la densité de stockage du système. Cependant, la réduction de la porosité induit une augmentation de la vitesse du fluide et une augmentation des pertes de charge, une problématique souvent considérée comme critique.

Les solides de petite taille (centimétrique) permettent cependant d'améliorer la stratification thermique en augmentant la surface globale d'échange fluide/solide et en réduisant le nombre de Biot des solides (Van Lew et al. 2011; Yang and Garimella 2010). En effet, pour favoriser la stratification, le nombre de Biot, qui caractérise la résistance de conduction au sein des solides par rapport à la résistance de convection, doit être le plus petit possible de manière que l'échange de chaleur soit avant tout régi par la convection. Cette influence de la taille des solides sur la stratification thermique a été constatée à plusieurs occasions (Anderson et al. 2014; J. F. Hoffmann et al. 2016, 2017; Yang and Garimella 2010), que le fluide de transfert soit un liquide ou un gaz.

De plus, l'utilisation de solides de petite taille a tendance à diminuer les effets de jets à l'entrée du système (Figure 26), améliorant la distribution du fluide sur toute la section de passage (Hollands, Sullivan, and Shewen 1984). Une porosité faible constitue un autre levier pour l'homogénéisation du flux (Figure 27), laquelle permet une meilleure stratification thermique (Afrin et al. 2013).

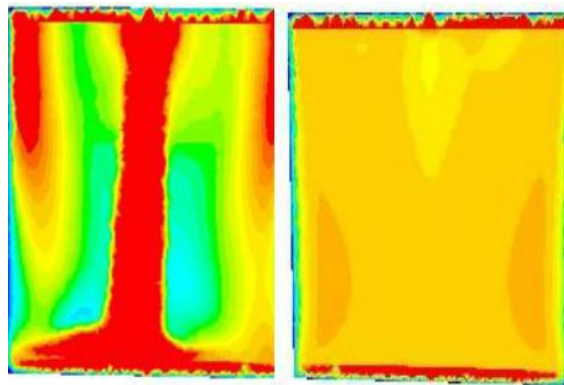


Figure 26 Champ des vitesses du fluide dans le cas de l'utilisation d'un diffuseur de porosité 90% (gauche) et de porosité 50% (droite) associé à un régénérateur « nid d'abeille » (Afrin et al. 2013). On remarque l'effet de jet dans le cas du diffuseur le plus poreux.

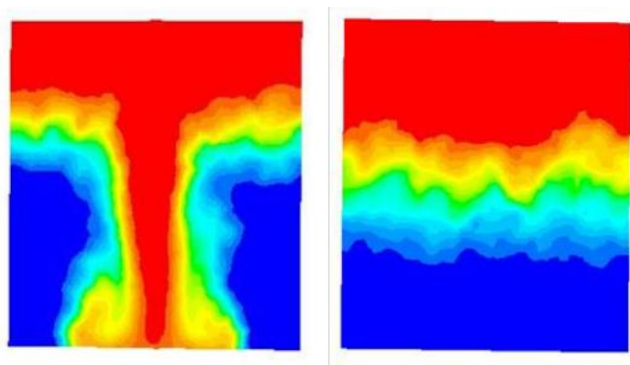


Figure 27 Diffusion thermique dans le cas de l'utilisation d'un diffuseur de porosité 90% (gauche) et de porosité 50% (droite) associé à un régénérateur « nid d'abeille » (Afrin et al. 2013).

La distance aux parois est susceptible de modifier localement la porosité d'un lit en vrac, créant des chemins préférentiels aux abords des parois. L'impact de ces modifications de porosité peut néanmoins être négligeable si la dimension caractéristique des particules est faible devant celle du réservoir de stockage thermique. Ainsi, Meier et al proposent de conserver des rapports $D_{\text{réservoir}}/D_{\text{particule}}$ supérieurs à 40 dans le cas de cuves cylindriques (Meier, Winkler, and Wuillemain 1991). Pour les systèmes de stockage à section rectangulaire, la littérature préconise un rapport de 50 entre le plus petit côté et la taille caractéristique du solide (Hollands, Sullivan, and Shewen 1984).

Comme explicité précédemment, l'utilisation de matériaux solides de stockage thermique est indispensable dans le cas de l'utilisation d'un gaz comme matériau de transfert, du fait de leur capacité thermique extrêmement faible, et de leur viscosité faible (effets de mélange et de stratification rapide). Leur rôle est moins critique dans le cas des systèmes reposant sur l'utilisation de liquides, mais leur intérêt reste intact (augmentation de la capacité de stockage, réduction des coûts et inhibition des effets de mélange).

Les prévisions de développement des centrales CSP (Figure 28) impliquent des besoins conséquents en matériaux de stockage, évalués à environ 20Mt/an sur 50 ans (Meffre 2013). Cette demande est importante, et n'inclue pas les demandes en matériau de stockage pour l'industrie lourde ou pour des petites installations de production d'utilités par voie solaire destinées à un usage industriel (SIPH).

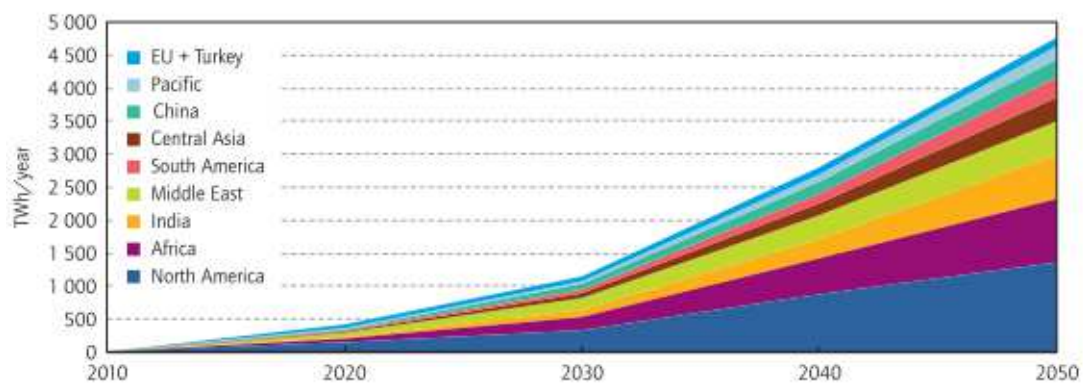


Figure 28 Prévision du développement des unités de production CSP à l'horizon 2050 (International Energy Agency 2010)

Ces objectifs de développement de la filière excluent immédiatement l'usage de systèmes à sels de nitrates fondus comme fluide caloporteurs, matériaux dont l'extraction est limitée aux environs de la Mt/an et la température d'utilisation limitée (200-550°C), et renforce ainsi l'intérêt des systèmes à air.

Afin d'améliorer les performances de la conversion thermodynamique, la recherche des hautes températures semble pertinente (solaire à tour). Ainsi, les systèmes de stockage apparaissant comme les plus pertinents sont des systèmes régénérateurs, utilisant des gaz comme caloporteurs, fonctionnant à haute température, et présentant un potentiel d'utilisation en stockage, à l'échelle de la journée.

Ces problématiques rejoignent donc celles de la récupération, du stockage et de la valorisation de chaleur fatale industrielle, en particulier concernant des procédés batch, ou des flux de chaleur aux propriétés instables dans le temps.

Les volumes conséquents de matériaux requis, la volonté de limiter les coûts du stockage et la nécessité de minimiser les impacts environnementaux de la production desdits matériaux impliquent l'établissement d'un cahier des charges pour ces matériaux.

Le cahier des charges des matériaux de stockage thermique est défini en réponse à plusieurs contraintes :

- La volonté de réduction des coûts du stockage impose l'utilisation de matériaux peu coûteux
- Les volumes requis imposent des critères de disponibilité et de potentiel de production de masse (matériaux courants ne nécessitant pas d'équipements rares et complexes pour leur traitement)
- Les conditions d'utilisation des systèmes de stockage impliquent le cyclage thermique des matériaux sous air ou fumées (potentiellement corrosives⁹), à haute température (1000°C). La compatibilité des matériaux de stockage avec de tels flux doit être assurée, et ce pour des durées de vie importantes, de l'ordre de 20 ans
- Afin de maximiser les capacités et compacités des systèmes de stockage, la capacité de stockage thermique des matériaux doit être élevée. L'AIE propose un minimum de 2,6 MJ/(m³.K)
- La mise en œuvre de ces matériaux doit être aisée, au niveau de la production (procédés de mise en forme simple, disponibles et peu coûteux) ou de l'utilisation (lits structurés ou lits en vrac)

Ce cahier des charges exclue immédiatement les polymères, et toute autre substance organique. Les métaux, de par leurs prix, mais également leur vulnérabilité chimique (oxydation), ne peuvent pas être envisagés comme matériaux de stockage. Les alliages métalliques capables de supporter ces conditions de température et d'environnement chimique (Invar, Inconel...) sont en effet coûteux, et peu disponibles. De plus, bien que présentant des masses volumiques élevées, les chaleurs spécifiques des métaux sont généralement nettement inférieures à celles des matériaux minéraux.

Les roches naturelles et les bétons spéciaux ont été mentionnés précédemment dans ce manuscrit, et ont été testées de nombreuses fois dans la littérature. Les céramiques (MgO, Mullite, Cordiérite, Porcelaine, Alumine, Zircone...) sont également des matériaux compatibles. Ces deux familles de matériaux seront décrites plus en détail dans les sections suivantes.

A.6.1.a Roches naturelles et bétons spéciaux

Les roches naturelles denses concassées ont été envisagées comme matériau de stockage depuis les premières mentions du stockage thermique dans la littérature. Les sables de silice, les basaltes et les quartzites sont en effet des matériaux abondants, ne nécessitant que peu de transformations afin de pouvoir être utilisés comme matériau de stockage en vrac (généralement un concassage, puis un tamis). Leur densité¹⁰ et leur chaleur spécifique élevées en font de bons candidats pour ces applications (Tableau 6). De plus, leur stabilité thermique est généralement correcte dans de larges gammes de température (jusqu'à 700-800°C pour les basaltes, et 575°C pour le quartzite par exemple). Certains de ces matériaux, notamment le quartzite, présentent des valeurs de conductivité élevées, de l'ordre de 6 W/(m.K), susceptibles d'améliorer les transferts thermiques en utilisation (diminution du nombre de Biot). Les roches concassées ne présentent cependant pas des formes et

⁹ Les fumées d'échappement d'équipements de combustion ou de procédés industriels sont susceptibles de contenir des substances corrosives. Outre l'eau, qui peut poser des problèmes de condensation, on peut notamment citer les gaz souffrés ou nitrés (SO_x, NO_x) et les vapeurs acides (HCl, HF).

¹⁰ Par la suite, ce terme désignera systématiquement la masse volumique relative d'un corps, exprimée par rapport à l'eau.

tailles homogènes. Les porosités d'un lit en vrac de roches concassées peuvent varier localement. Au-delà de 800°C, leur stabilité physique et chimique n'est généralement pas garantie.

Roche	Masse volumique [kg/m ³]	Chaleur spécifique [J/(kg.K)]	Capacité [MJ/(m ³ .k)]	Conductivité thermique [W/(m/k)]	Température maximale [°C]
Basalte	2870	880-900	2,52-2,58	2	800
Quartzite	2640	731	1,93	6,35	575
Silex	2600	740	1,92	3,5	400

Tableau 6 Propriétés de quelques roches, à 20°C (Nahhas 2017)

Tamar Nahhas (Nahhas 2017) a étudié le potentiel de ces roches pour le stockage thermique à haute température avec de l'air comme fluide de transfert. Elle en conclut que les silex et les basaltes sont utilisables, et que leur tenue au cyclage permet de les envisager comme matériaux de stockage dans des systèmes utilisant l'air comme caloporteur, sous réserve de ne pas dépasser les seuils de température critiques (instabilité au-delà de 400°C et point quartz à 575°C pour les silex, et transformations des phases du fer dans les basaltes).

Les bétons classiques (ciment portland) ou renforcés ont été envisagés comme matériau de stockage thermique, dans différentes configurations (échangeur immergé, plaques, pellets...) (Brown, Strasser, and Selvam 2012; Strasser and Selvam 2014). Ils présentent néanmoins des comportements thermiques médiocres, et ont tendance à se fissurer au cyclage thermique. Les bétons spéciaux à forte teneur en alumine ou mélangés à des éléments de renforcement comme le SiC présentent des performances nettement supérieures, mais leur potentiel d'industrialisation paraît limité, du fait de leur coûts élevés (Khare et al. 2013). Les bétons haute performance sont donc préférentiellement utilisés en matériaux de parois plutôt qu'en matériaux de stockage thermique, comme ce fut le cas pour le pilote utilisé par Zanganeh (G. Zanganeh et al. 2015).

A.6.1.b Céramiques réfractaires

Les céramiques, définies comme « des matériaux synthétiques cristallins, non-organiques et non-métalliques » ont également été étudiées. Les céramiques réfractaires en particulier, caractérisées par leur stabilités chimique et mécanique à haute température (>1200°C), sont des matériaux indiqués pour une utilisation à haute température sous flux de gaz.

La littérature des régénérateurs de fours verriers ou intégrés à des brûleurs à gaz rapporte l'utilisation de briques magnésiennes (MgO ou Magnésie-Chromite), de briques silico-alumineuses et de matériaux céramiques réfractaires (Mullite, Cordiérite, Alumine, Porcelaine, Zirconium...).

Ces matériaux présentent des densités de l'ordre de 2,6 à 4, des chaleurs spécifiques élevées, et d'excellentes tenues mécanique, thermique et chimique (Tableau 7). Ils sont généralement issus du frittage à haute température de poudres minérales, une partie marginale (réfractaires électrofondus zirconiens par exemple) étant produite par fusion. Les procédés de pressage, injection, extrusion ou moulage en barbotine de l'industrie céramique permettent l'obtention de formes définies, et une bonne reproductibilité, permettant la construction de lits structurés complexes, ou de particules régulières adaptées à l'utilisation dans des lits en vrac. En revanche, leur disponibilité industrielle est limitée par la disponibilité de matières premières minérales d'excellente qualité, et par les prix de vente liés notamment aux températures de synthèse élevées. Leur production annuelle en Europe est de l'ordre de 5 Mt, majoritairement destinée à l'industrie sidérurgique (poches de coulées, par exemple) (Poirier 2014), sur une production européenne de céramiques de l'ordre de 100 Mt, dont la majorité est destinée au secteur du bâtiment (Cerame Unie 2012).

Céramique	Masse volumique [kg/m ³]	Chaleur spécifique [J/(kg.K)]	Capacité [MJ/(m ³ .K)]	Conductivité thermique [W/(m.K)]	Température maximale [°C]
Al ₂ O ₃	~4000	900-1000	3,6-4,0	20-30	1900
ZrO ₂	6000	500-600	3,0-3,6	2-5	2300
SiC	3080-3150	700-800	2,2-2,5	80-150	1600
Mullite	2575	850-1050	2,2-2,7	1,8	1600
MgO-Cr ₂ O ₃	4400	850-1000	3,7-4,4	2,2	1700

Tableau 7 Propriétés de quelques céramiques, à 20°C (Centre d'Animation Regional en Matériaux Avancés 1999; Luo et al. 2014; Poirier 2014)

Ces céramiques réfractaires présentent également des impacts environnementaux à la production élevés, dus notamment à la consommation de ressources et la production de déchets au stade de l'extraction (boues rouges du procédé Bayer de production d'alumine, par exemple). Ils ne répondent donc pas aux critères de disponibilité, de prix et d'impacts environnementaux du cahier des charges.

Sur cette base, certains acteurs de la recherche, notamment au laboratoire PROMES, ont exploré la production de céramiques de stockage thermique à partir de sous-produits inorganiques industriels, disponibles en quantités significatives et à très faible coût d'approvisionnement.

A.6.1.c Céramiques issues de sous-produits

Le laboratoire PROMES a exploré le potentiel de ces sous-produits à partir de 2009. Le procédé utilisé par les différents acteurs a été la voie pétrurgique. Ce procédé d'élaboration consiste à contrôler le refroidissement d'un verre à l'état liquide afin de contrôler sa cristallisation. Il se prête particulièrement bien à la mise en forme de pièces moulées, et ne requiert pas une quantité rédhibitoire d'énergie si le sous-produit peut être disponible à l'état liquide (laitiers sidérurgiques, par exemple).

Le travail de thèse d'Antoine Meffre (Meffre 2013), est focalisé sur l'élaboration de modules échangeurs/stockeurs en céramiques issues de l'inertisation de déchets amiantés (COFALIT). Obtenus par refroidissement contrôlé après moulage à l'état fondu (Figure 29), ces matériaux présentent de bonnes propriétés pour le stockage thermique, avec une bonne densité, une chaleur spécifique élevée, et une conductivité thermique supérieure à celle de la mullite. Les plaques et plaques ondulées ont été testées en lit fixe dans un dispositif pilote de stockage régénératif à air, et ont démontré une bonne tenue au cyclage, et de bonnes propriétés thermomécaniques (Kere et al. 2014; Meffre 2013). La compatibilité de cette céramique avec les sels fondus a également été démontrée (Motte et al. 2015). La matière première étant disponible à faible coût et à l'état liquide, ce matériau présente de bonnes performances environnementales (Lalau et al. 2016). Du fait des faibles volumes de production et de la complexité industrielle liée à la présence de matière liquide, ces matériaux ont cependant peu de potentiel d'industrialisation à l'heure actuelle.



Figure 29 Coulée et échantillons de Cofalit brut et de céramiques (Meffre 2013)

Le potentiel des sous-produits minéraux pour l'élaboration de matériaux céramiques destinés au stockage thermique a également été évalué pour les laitiers sidérurgiques ou de fonderie, notamment durant les doctorats de G. Dejean (Dejean 2014) et J.F. Hoffmann (J.-F. Hoffmann 2015). Comme pour le Cofalit, les formes réalisées étaient la plaque et la plaque ondulée, même si le moulage d'anneaux de Raschig a été tenté par J.F. Hoffmann. Malgré des caractéristiques inférieures à celles du COFALIT, les volumes de production supérieurs des laitiers en font des matériaux pertinents pour le stockage thermique.

A. Kéré a étudié le potentiel des cendres volantes issues de centrales thermiques à charbon pour la production de céramiques de stockage thermique (Kéré 2014). Ces cendres se trouvent généralement sous la forme d'une poudre fine, et leur composition chimique permet le développement de Mullite, une phase réfractaire bien connue. La poudre n'étant cependant pas directement disponible à l'état liquide, l'apport énergétique doit être assuré par le procédé. De ce fait, A. Kéré a évalué l'intérêt de l'ajout d'oxydes de calcium aux cendres, afin de diminuer la température de fusion requise, ainsi que la viscosité du verre fondu. Les travaux sur ce sous-produit ont ensuite cherché à augmenter ses performances thermiques via l'augmentation de sa conductivité thermique, par ajout d'additifs présentant des conductivités thermiques supérieures à celles de la Mullite, comme les oxydes de fer. Les ajouts ont permis des gains en conductivité thermique limités, mais uniquement lorsqu'utilisés en grande quantités, la conductivité thermique d'un matériau étant généralement imposée par sa phase la plus isolante.

Les propriétés de ces différentes céramiques issues de sous-produits sont répertoriées dans le Tableau 8.

Céramique	Masse volumique [kg/m³]	Chaleur spécifique [J/(kg.K)]	Conductivité thermique [W/(m.K)] (T_{amb}-1000°C)	Température maximale [°C]
COFALIT	3120	800-1034	2-1,5	1200
Laitier HF	2980	996	2,5-1,5	1000
Cendres de charbon	2600	735-1300	2,1-1,3	1000

Tableau 8 Propriétés de quelques céramiques issues de sous-produits, développées au laboratoire PROMES (Dejean 2014; Hoffman 2015; Kéré 2014; Meffre 2013)

Malgré des avantages intéressants en termes de coûts d'approvisionnement de la matière première et d'impacts environnementaux à la production lorsque comparés à des céramiques conventionnelles (Lalau et al. 2016), ces matériaux présentent néanmoins l'inconvénient majeur d'être produits par voie pétrurgique, impliquant des équipements spécifiques et nécessitant des hautes températures, peu présents dans l'industrie céramique, ce qui limite sévèrement leur potentiel de développement industriel à bas coûts. Durant ses travaux de thèse au laboratoire PROMES, G. Dejean (Dejean 2014) a participé au développement d'un procédé de fusion par voie solaire afin de répondre à cette problématique, mais le contrôle des températures s'est révélé insatisfaisant.

Ainsi, pour ce projet de recherche, nous avons choisi d'explorer une approche différente consistant à utiliser des méthodes et des équipements se rapprochant de ceux utilisés dans l'industrie céramique, en particulier celle des céramiques de construction (briques, dalles, tuiles...). Ces procédés présentent des capacités de production élevées et dont leurs coûts de production sont nettement inférieurs à ceux des céramiques réfractaires (Mullite, Alumine, Zircone...). L'objectif est d'aboutir à des protocoles d'élaboration de céramiques de stockage thermique simples, et présentant un potentiel intéressant pour la production de masse.

Nous nous sommes donc focalisés sur la voie technologique du frittage de poudres et les mises en forme de céramiques par pressage et extrusion. Dans le cadre de ce projet de recherche, nous avons choisi d'étudier le potentiel du mâchefer d'incinération de déchets non-dangereux, un sous-produit largement disponible à échelle industrielle. Les sections suivantes présenteront le procédé de frittage, le mâchefer d'incinérateur et un retour d'expérience concernant les céramiques frittées issues de mâchefer d'incinérateur.

A.7. Les céramiques frittées

Les céramiques frittées représentent la vaste majorité des céramiques produites. Les procédés de production impliquent généralement (European commission 2007) :

- Le broyage des matières premières et leur mélange
- La mise en forme des pièces (la pièce est souvent appelée « crue » ou « corps vert » par les professionnels du secteur)
- La cuisson, durant laquelle interviennent la croissance des grains et/ou le frittage, et aboutissant à l'obtention d'une céramique cohésive

Ces différentes étapes seront rapidement détaillées dans les sections suivantes.

A.7.1 Broyage

Le frittage étant notamment piloté par la diffusivité chimique et des réactions à la surface des grains, la réduction de la granulométrie des matières premières initiale est quasi-systématiquement requise. Le broyage permet également une homogénéisation des matières premières, ce qui est indispensable pour l'obtention d'une céramique régulière présentant de bonnes propriétés. Par exemple, la présence de grains de taille importante peut inhiber le frittage, ou concentrer des défauts à son voisinage, générant un point faible.

En fonction de la granulométrie de poudres souhaitée, différentes techniques de broyage sont envisageables :

- Le broyage « sec » consiste à concasser les matières premières sans ajout d'eau, généralement à l'aide d'un concasseur à mâchoires. Bien que les granulométries obtenues puissent être très fines, ce broyage est surtout utilisé pour former des poudres grossières (>20 μm). Dans l'industrie céramique, il peut notamment être utilisé pour réduire la granulométrie des chamottes, matériaux calcinés (souvent issus des rejets de production) incorporés à une pâte plastique en tant qu'agents de renforcement. Le broyage sec présente l'avantage d'être peu coûteux sur le plan énergétique, et les capacités de production des concasseurs à mâchoires peuvent être très élevées. De plus ces broyeurs, outre l'industrie céramique, sont largement présents dans la sphère industrielle (industries minières, BTP et génie civil).
- Le broyage « humide » consiste à broyer la matière en milieu liquide, généralement après dispersion de la matière à broyer dans de l'eau. Cette méthode utilise généralement des broyeurs planétaires, se présentant sous la forme de cylindres inclinés mis en rotation, et chargés d'eau, de la poudre à réduire ainsi que d'un média de broyage (boulets d'acier, billes d'alumine ou de zircone, céramiques de la famille des carbures...). Ces techniques de broyage permettent l'obtention de poudres particulièrement fines et homogènes, au prix d'un temps de broyage nettement supérieur, et d'une humidité très importante de la poudre finale. Elles sont néanmoins pertinentes pour la production de pièces coulées (barbotines), ou pour la

production de céramiques de haute qualité, pour lesquelles l'homogénéité de la pâte est critique.

A.7.2 Mise en forme

Les procédés de production standard des céramiques ont pour objet de mélanger des poudres, puis les mettre en forme en utilisant différentes techniques et liants, avant de cuire les pièces.

En fonction des propriétés du mélange de poudre (notamment de son taux d'humidité) et des formes souhaitées pour les pièces céramiques, différentes voies peuvent être utilisées. Généralement, les mélanges de poudres sont classés suivant leur comportement plastique, souvent lié à leur humidité (en particulier pour les argiles).

- Les mélanges secs (<10% d'eau) sont adaptés au processus de granulation/pressage, qui consiste à constituer des agglomérats de poudre, avant de presser ces agglomérats. Cette technique limite les formes accessibles, mais présente l'avantage d'être bon marché, et travailler sur des poudres sèches limite d'autant l'énergie requise pour le séchage des corps verts¹¹ et leur cuisson. Cette voie est notamment utilisée pour la production de tuiles.
- Les mélanges plastiques (typiquement 20-30% d'eau) présentent une plasticité supérieure, permettant la mise en forme par des procédés d'extrusion, ou d'injection. En fonction des propriétés de la pâte, de nombreuses formes sont envisageables. Permettant la production continue de corps verts prêts pour la cuisson, l'extrusion constitue la technique de mise en forme privilégiée de l'industrie céramique, et est notamment utilisée pour la production de briques et dalles.
- Les pâtes dites liquides ne présentent pas une cohésion suffisante pour former des corps verts par pressage ou extrusion. La mise en forme est donc généralement réalisée par coulage. Cette voie permet l'obtention de formes variées et complexes, mais présente des surcoûts énergétiques au séchage. De plus, le principe de production par moulage complique la production en continu. La plupart des céramiques dites sanitaires sont mises en forme par coulage.

A noter que certaines pièces sont réalisées via l'utilisation de plusieurs techniques de mise en forme successives. Le pressage d'une pâte préformée par extrusion est ainsi relativement courant dans l'industrie des tuiles. Un organigramme des procédés de production des céramiques silicatées est visible sur la Figure 30.

¹¹ Le terme « corps vert » désigne les échantillons formés, avant cuisson. On peut également les nommer « crus ».

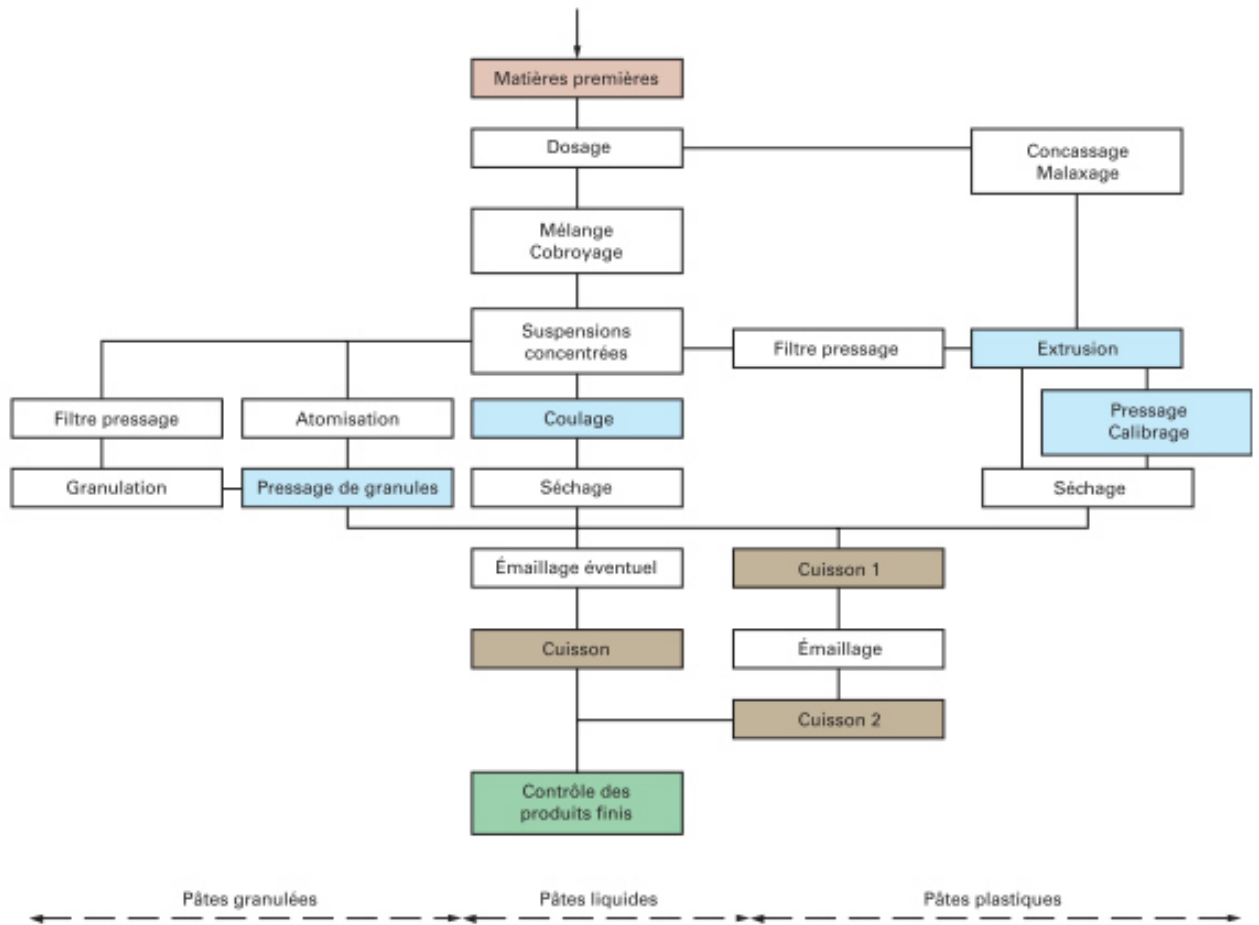


Figure 30 Organigramme du processus de fabrication de céramiques silicatées (Techniques de l'ingénieur 2014)

A.7.3 Frittage

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un amas de poudres compactées à un matériau cohésif sous l'action de la chaleur. Au cours de cette transformation, la forme de la pièce est conservée, son volume en général diminue (phénomène de retrait). La consolidation du compact s'effectue par la formation de liaisons entre les grains; s'il y a fusion au cours du frittage, celle-ci ne peut être que très localisée afin de conserver une cohérence à l'ensemble de la pièce. Pour les matériaux réfractaires, ou ceux qui se décomposent avant de fondre, le frittage est un moyen incontournable pour produire des pièces à des températures inférieures aux températures de fusion ou de décomposition. En contrepartie, dès que l'on chauffe une poudre à des températures élevées, le frittage qui se produit a tendance à souder les grains, diminuer la surface réactive avec l'extérieur et souvent s'opposer à la réactivité de la poudre (il s'agit par exemple d'un facteur de baisse d'activité d'un catalyseur).

On distingue généralement le frittage en plusieurs catégories, selon les conditions opératoires et le comportement des compacts.

Le frittage « naturel » désigne une transformation opérée dans des fours à atmosphère contrôlée ou non, le matériau à fritter étant déposé dans le four. C'est de loin le type d'opération le plus courant. Pour des poudres difficiles à fritter, ou lorsqu'une densité maximale de la céramique est recherchée, il est possible d'effectuer un frittage sous charge, le corps vert étant comprimé mécaniquement durant la cuisson, afin de rapprocher les grains. Dans la plupart des cas, la composition chimique des

compacts ne change pas ou de façon marginale (combustion d'organiques résiduels, décarbonatation) durant la cuisson. On parle alors de frittage non-réactif. Dans d'autres, le frittage est considéré « réactif ».

Le frittage peut également être classifié « solide » ou « liquide » en fonction du comportement de la matière aux températures de cuisson :

- le frittage en phase solide, au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et la déformation plastique des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé. On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification.
- la vitrification qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité étant alors suffisante pour combler la porosité. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques dites traditionnelles telles que les porcelaines. L'obtention d'une phase liquide en plus de la phase solide nécessite la réaction entre plusieurs constituants ou la fusion de l'un d'eux à l'exclusion des autres ; c'est donc un frittage polyphasé à plusieurs constituants.
- le frittage en phase liquide (ou en flux visqueux) pour lequel la quantité de liquide qui apparaît est juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener ainsi au contact les uns des autres. Ce type de frittage est lui aussi polyphasé; il fait appel à la réaction entre plusieurs constituants chimiques (dissolution/précipitation). Les propriétés des céramiques obtenues par ces deux derniers procédés de frittage sont conditionnées par la nature de la phase liquide qui forme les joints de grains au refroidissement. La densification, si elle se produit, nécessite d'autres mécanismes qui seront détaillés par la suite.

Les causes thermodynamiques du frittage sont issues de la tendance des matériaux à se ré-arranger afin de limiter leur énergie interne pour parvenir à un état plus stable dans les conditions environnantes. Plus spécifiquement, il s'agit pour le matériau de diminuer l'énergie de surface des poudres le constituant, laquelle est directement liée au rapport entre la surface des grains et leur volume. Sous l'effet de la chaleur, l'énergie de surface des particules augmente, et les particules se réorganisent afin de limiter cet effet. Elles ont principalement deux leviers possibles : la coalescence (ou murissement) et le frittage (Figure 31):

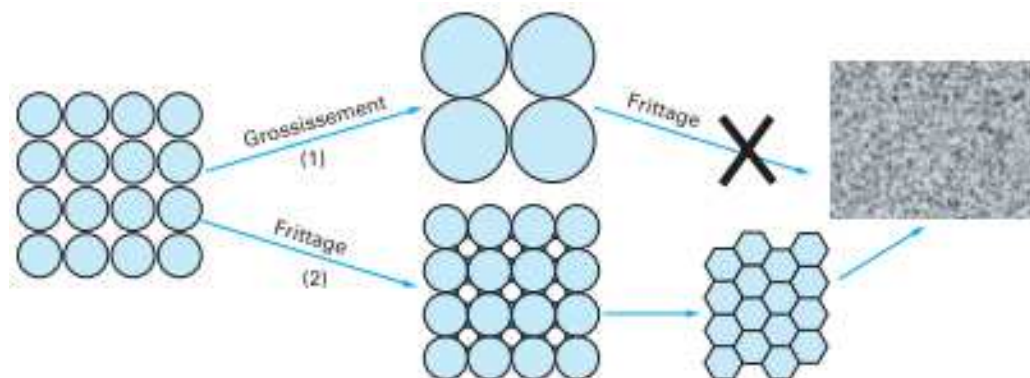


Figure 31 Grossissement des grains par murissement (1) et frittage permettant la densification (2) (Techniques de l'ingénieur 2005a)

- Une augmentation du volume des grains diminue leur rapport surface/volume, diminuant ainsi leur énergie interne. Ce phénomène est appelé « Murissement d'Ostwald ». Les grains

de poudres s'agglomèrent. Les grains ne sont néanmoins pas soudés les uns aux autres, ce qui ne permet pas de former un matériau cohésif, et la densification est faible à inexistante.

- Le frittage à proprement parler constitue une autre réponse possible des grains, qui se soudent les uns aux autres, formant ainsi un matériau cohésif. Les joints de grains peuvent ensuite être comblés via la modification de la forme des grains, ou via la diffusion d'espèces chimiques dans les pores formés, phénomène fortement facilité par la présence d'une phase liquide. Le comblement des joints de grains élimine la porosité, ce qui cause un retrait macroscopique du matériau, aboutissant à une densification. L'apport de chaleur permet également le développement de nouvelles phases minérales plus stables à haute température que les phases minérales originales présentes dans les poudres, et la croissance de ces cristaux est poursuivie, notamment par murissement.

Dans le cas d'un frittage en phase liquide/flux visqueux, la phase liquide favorise la diffusion d'espèces entre les grains, aboutissant à la formation d'interfaces liquides. Cette phase liquide est susceptible de dissoudre partiellement les grains avec lesquels elle entre en contact. Lorsque la composition chimique de la phase liquide permet le développement d'une phase minérale adaptée aux contraintes (température durant la cuisson), elle a tendance à précipiter aux interfaces des grains.

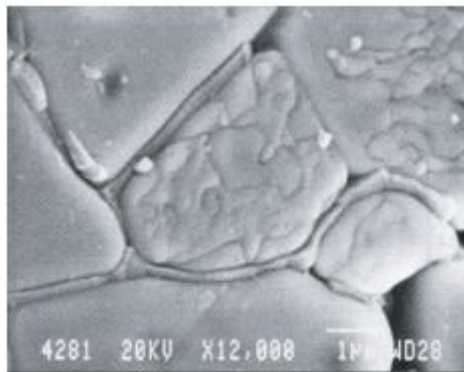


Figure 32 Dissolution/précipitation aux joints de grains, pour une céramique $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ (Techniques de l'ingénieur 2005b)

Le frittage de poudres est ainsi dépendant de très nombreux facteurs influençant le comportement thermique des poudres. On peut ainsi citer :

- La granulométrie des grains. Les grains fins présentant un rapport surface/volume élevé, leur tendance au frittage est plus élevée, et la migration des espèces plus rapide
- La viscosité d'une éventuelle phase liquide, elle-même dépendante de la température et de sa composition chimique
- Les phénomènes de dissolution/cristallisation, et la propension d'une éventuelle phase liquide à réaliser ces phénomènes
- L'inhibition du frittage par l'apparition et le grossissement de phases minérales
- La mouillabilité et la dureté des grains, qui conditionnent les phénomènes de dissolution ou de déformation plastique

Dans le cas du frittage de poudres complexes, présentant un grand nombre d'espèces chimiques différentes, le phénomène devient particulièrement complexe. Le matériau subit un grand nombre de transformations simultanées aboutissant à la formation et au développement de phases minérales présentant des propriétés différentes (notamment le coefficient thermique d'expansion)

susceptible de désolidariser les grains. Une représentation graphique des différents phénomènes impliqués dans le frittage est visible sur la Figure 33.

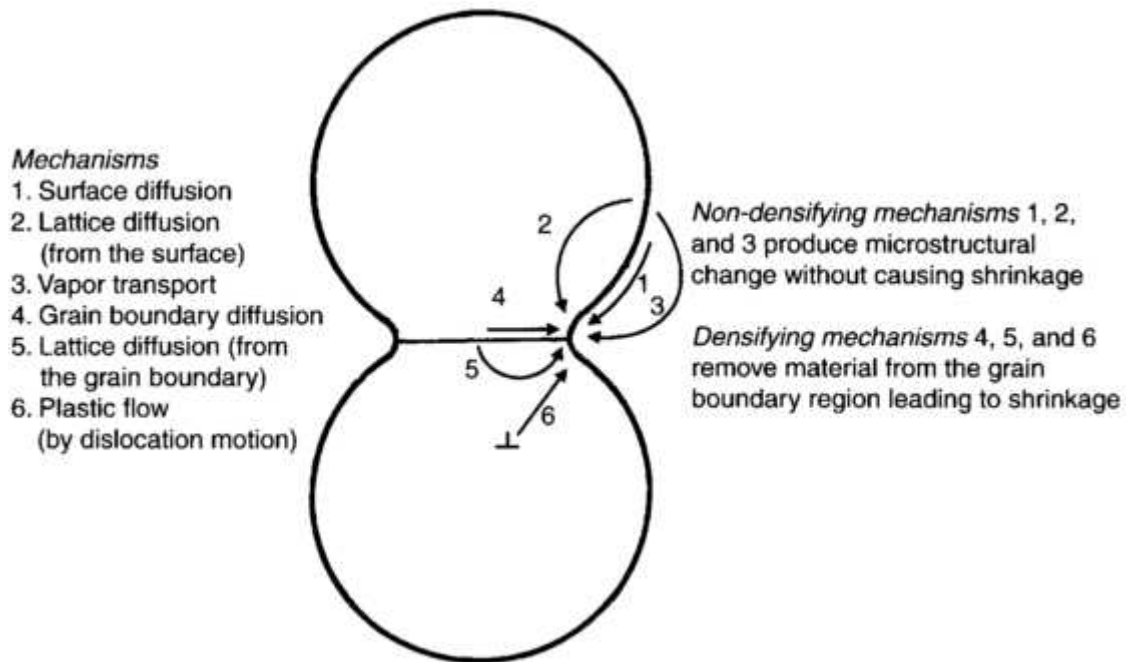


Figure 33 Mécanismes du frittage (De Jonghe and Rahaman 2003)

La Figure 33 permet d'identifier les différents phénomènes en jeu lors du frittage de poudres. La plupart de ces mécanismes sont favorisés par la présence d'une phase liquide, dont la plus faible viscosité facilite la diffusion d'espèces chimiques et l'élimination de la porosité aux interfaces. L'apport de chaleur favorise le développement et le grossissement des cristaux, ce qui élimine la porosité résiduelle : la Figure 34 illustre ce phénomène de densification. Les températures ainsi que les temps de cuisson conditionnent le grossissement des cristaux, et donc les propriétés des frittés. La plupart de ces phénomènes se produisant à la surface des grains, une augmentation de la surface spécifique de ces derniers peut considérablement favoriser le phénomène de frittage, ce qui justifie le broyage de la matière première.

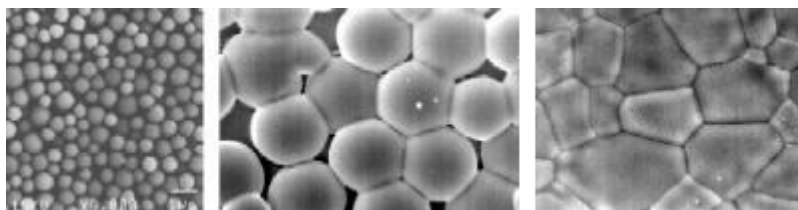


Figure 34 Frittage d'une poudre (source Cerameurop.com)

Il s'agit de la méthode la plus couramment utilisée pour produire des céramiques (typiquement les matériaux de construction comme les briques ou tuiles) ou des vitrocéramiques. Nettement moins énergivore que les voies impliquant de la fusion, cette voie peut perdre de son intérêt s'il n'est pas possible d'obtenir facilement les matières premières sous forme de poudres compatibles avec le procédé, le broyage étant une opération potentiellement complexe.

La principale limite de cette méthode, outre la complexité potentielle du broyage, tient dans les vitesses relatives de frittage et de cristallisation (dans le cas d'utilisation de poudres partiellement vitreuses ou de la formation de phases vitreuses) par rapport à la croissance cristalline : le frittage est

inhibé par une cristallisation trop rapide (création de porosité, et perte de tenue mécanique). L'optimisation des températures de frittage, de la composition et de la granulométrie des poudres et des rampes de chauffage et refroidissement peut modifier les microstructures et les phases cristallines à des niveaux difficilement accessibles par les autres méthodes.

En revanche, bien qu'il soit possible de modéliser le comportement au frittage de poudres relativement simples (modèles basés sur la diffusion aux grains de joints) ou de prédire la nature des phases formées en fonction de la composition de la poudre et des températures de cuisson (diagramme CAS par exemple¹², voir Figure 35), la modélisation se complexifie très rapidement avec l'augmentation du nombre d'espèces, la dispersion granulométrique et la présence d'éléments fondants. La présence de métaux complique également le phénomène, les métaux ayant tendance à changer de niveau d'oxydation, à se dilater ou à se réorganiser avec des comportements très différents de la matrice minérale les environnant. Ainsi, alors que les méthodes d'élaboration de céramiques techniques à faible diversité de composants et de granulométrie peuvent reposer sur la comparaison modèle/expérience, la plupart des protocoles d'élaboration de céramiques frittées reposent sur des approches exclusivement expérimentales visant à étudier l'influence des compositions et des conditions d'élaboration sur les propriétés des céramiques obtenues.

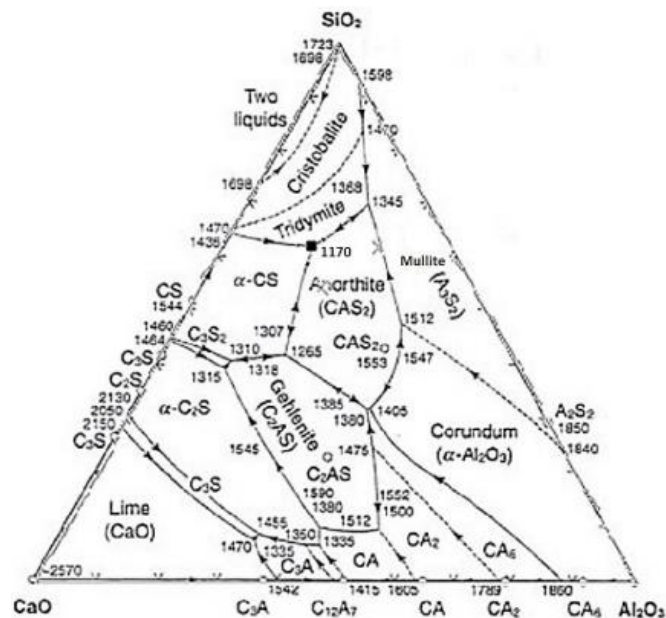


Figure 35 Diagramme ternaire CaO, Al₂O₃, SiO₂ (CAS), avec les phases formées et les températures de formation (Singh 2017)

Cette voie étant la plus utilisée dans les industries céramiques, le potentiel d'industrialisation d'une céramique frittée sera à priori supérieur à celui de céramiques obtenues par d'autres voies. De plus, si les conditions d'élaboration de céramiques sont proches de celles de l'élaboration de briques ou tuiles, la production de masse à bas coût sera envisageable, avec des modifications minimales sur une ligne de production de céramiques de bâtiment.

La qualité des pièces obtenues par pressage ou extrusion sera dépendante non seulement des propriétés plastiques de la pâte, mais également de la miscibilité des poudres utilisées, qui conditionne l'homogénéité des mélanges.

¹² Il est néanmoins important de préciser que ces diagrammes sont établis à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas garanti lors d'une opération de frittage.

A.8. Un déchet industriel intéressant : le mâchefer d'incinérateur

Le cahier des charges pour le développement de céramiques de stockage de chaleur mentionne la disponibilité industrielle comme élément clé. La possibilité de pouvoir produire des céramiques à partir de ressources largement disponibles et bien réparties au niveau national, régional ou mondial constitue donc un point clé.

Parmi les nombreux déchets industriels disponibles en grande quantité, le mâchefer d'incinérateur d'ordures ménagères présente de nombreux points favorables à la production de céramiques de stockage de chaleur :

- Il s'agit d'un « déchet orphelin », présentant à l'heure actuelle peu de voies de valorisation, et dont les producteurs manifestent un intérêt concernant la R&D visant à son utilisation
- La production de ce déchet est localisée aux alentours des grandes métropoles, le transport d'ordures ménagères étant peu viable économiquement. Ainsi, contrairement à d'autres sous-produits industriels dont la production est très localisée (laitiers sidérurgiques, par exemple), la répartition des mâchefers est relativement homogène à l'échelle des territoires
- Constitué principalement de silicates, sa composition chimique est compatible avec une utilisation comme matière première pour la production de céramiques
- Sa température de frittage est généralement significativement inférieure à celles des laitiers, cendres de charbon et cendres de biomasse, et se trouve dans une gamme de températures accessible par l'industrie des céramiques de bâtiment
- Sa production, de l'ordre de 3Mt/an en France et 12Mt/an en Europe, est d'un ordre de grandeur compatible avec une stratégie industrielle de production de masse
- Sa production à l'échelle mondiale est vouée à augmenter, car l'incinération représente une alternative à la mise en décharge, laquelle est soumise à des restrictions de plus en plus contraignantes à l'échelle mondiale, et dont les coûts augmentent régulièrement.

Il s'agit néanmoins d'une matière complexe, dont les propriétés (composition, granulométrie...) sont nettement moins constantes dans le temps et l'espace que d'autres sous-produits envisagés comme matière première pour la production de céramiques (laitiers, cendres de charbon...). La diversité des espèces chimiques présentes limite également significativement la possibilité de modéliser son comportement au frittage.

Ces travaux de thèse visent à évaluer le potentiel de ces déchets pour la production à bas coûts de céramiques de stockage thermique, dans une logique industrielle de production de masse. Il s'agit d'évaluer la faisabilité de la production de céramiques à partir de cette ressource, et d'optimiser les propriétés de ces céramiques via des modifications de formulation ou de conditions d'élaboration.

Cette partie a pour objectif de présenter plus en détail le mâchefer d'incinération. Le procédé d'incinération sera explicité, ainsi que les caractéristiques chimiques et physiques des mâchefers bruts, à partir de données de la littérature. Une analyse critique des travaux de recherche menés sur la production de céramiques à partir de ce sous-produit sera également réalisée, et permettra d'affiner la méthode expérimentale utilisée pour ces travaux.

A.8.1 Le procédé d'incinération : intrants, fonctionnement et bilan matière

Cette partie a pour objectif de présenter le procédé d'incinération, son fonctionnement, ainsi que les principaux sous-produits générés. La Figure 36 ci-dessous représente les différents procédés d'une Usine d'Incinération d'Ordures Ménagères, aussi appelée Unité de Valorisation Énergétique.

L'incinérateur avec valorisation énergétique

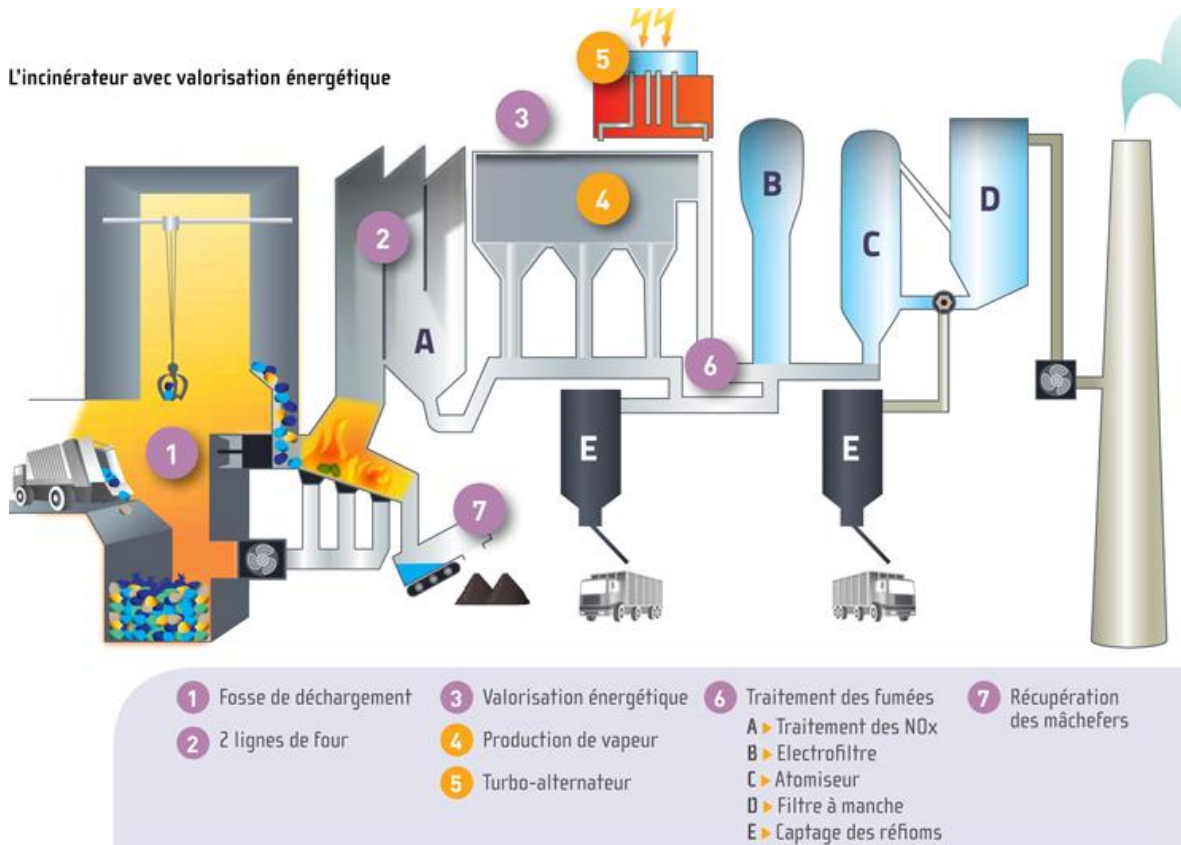


Figure 36 Schéma de principe : UVE (source siredom.com)

Les Ordures Ménagères (OM) et Déchets Industriels Banals¹³ admis dans l'Unité de Valorisation Energétique sont stockés dans une fosse, le plus souvent en dépression afin d'éviter toute contamination bactériologique du voisinage, ou odeurs désagréables (l'air aspiré de la fosse sert souvent de comburant dans la chambre de combustion). Les combustibles sont prélevés à l'aide d'un grappin et introduits dans une trémie d'alimentation qui les guide jusqu'à la chambre de combustion. Les déchets sont poussés sur la trémie par un piston, permettant également de « fermer » la chambre afin d'éviter que les gaz de combustion n'arrivent dans la fosse de réception.

La combustion des OM est réalisée dans une chambre de combustion (four). La combustion doit s'effectuer à une température supérieure à 850°C, avec un temps de séjour minimal des gaz de combustion de 2 secondes (European IPPC Bureau 2006), afin de détruire la matière organique tout en évitant la production de dioxines et de furanes¹⁴. Une attention particulière est portée à l'admission d'air comburant dans la chambre, car une suralimentation en air favorise la production d'oxydes d'azote, alors qu'une sous-alimentation aboutit à une combustion incomplète, générant du CO et des imbrulés.

Il existe différents types de fours d'incinération. Le plus courant est le four à grille : les déchets progressent sur des grilles inclinées (Figure 37) agitées d'un mouvement de va et vient, l'air comburant étant introduit par le dessous à travers les grilles. Cette injection d'air permet de

¹³ Il s'agit surtout de déchets alimentaires et de bureaux, par opposition aux Déchets Industriels Spéciaux, qui sont gérés par d'autres filières d'incinération (typiquement des solvants).

¹⁴ Les dioxines et furanes sont des composés aromatiques polycycliques, appartenant à la famille des chlorobenzoines et se formant dans les « zones froides » des incinérateurs. Ces composés sont considérés comme toxiques à faibles concentrations pour l'Homme. Ils sont détruits (et/ou leur formation inhibée) lorsque la température de la chambre de combustion est constante, homogène et supérieure à 800°C.

mélanger les déchets (et ainsi d'améliorer leur combustion), mais également de refroidir les éléments inférieurs (grilles d'acier réfractaire) et ainsi de ralentir leur usure.

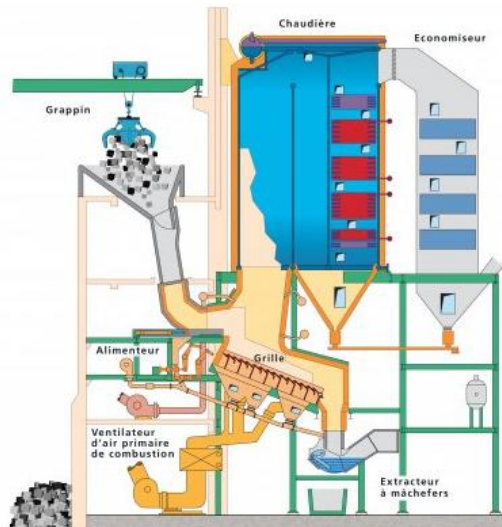


Figure 37 Four à grille en gradins (Ecovalor.net) et schéma d'installation d'une UVE (tiru.fr)

Les mâchefers issus de la combustion glissant sur la grille ou passant au travers sont également refroidis par l'air comburant, ce qui limite leur fusion. En sortie de four, les mâchefers sont généralement déversés dans une fosse remplie d'eau, entraînant leur extinction et leur refroidissement brutal. Ce refroidissement provoque la vitrification des fractions ayant subi une fusion partielle dans la chambre, et l'hydroxylation des composés calciques, pour former l'hydroxyde $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Les particules entraînées par le flux de fumées peuvent se déposer dans la chaudière, ou plus loin dans le système. La plupart des incinérateurs sont donc équipés de systèmes de dépoussiérage. Les gaz acides formés lors de la combustion ainsi que certains métaux lourds volatils sont neutralisés (typiquement via l'utilisation de bases comme la chaux ou la soude) et récupérés pour former les Résidus d'Épuration de Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM). Classifiés comme déchets dangereux, ils sont gérés par des filières spécialisées. Leur production est cependant relativement faible par rapport aux intrants de l'incinération, à environ 1-2% en masse, contre environ 20-25% pour les mâchefers (Figure 38).

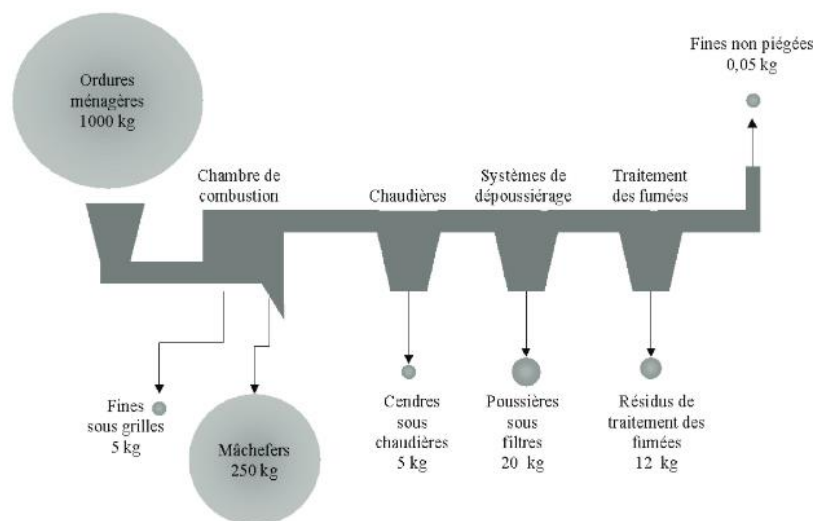


Figure 38 Balance matière des solides - Procédé d'incinération (Bröns-Laot 2002)

La production de mâchefers est de l'ordre de 3Mt/a (ADEME 2015a; AMORCE 2012), issues de l'incinération de 14Mt de DMA, ce qui fait de la France le second producteur européen de mâchefers derrière l'Allemagne. La production totale de mâchefers en Europe est estimée à environ 12Mt/an en 2006 (International Solid Waste Association 2006).

Afin de limiter la mise en décharge, la France a structuré un cadre réglementaire pour l'utilisation du mâchefer comme matériau de sous-couche routière, en tant que produit normalisé répondant à un cahier des charges. Ainsi, environ 80% des tonnages de mâchefers produits sont valorisés par cette voie. Il s'agit cependant d'un cas isolé en Europe, la plupart des mâchefers étant destinés à l'enfouissement en décharge (AMORCE 2012; International Solid Waste Association 2006).

A.8.2 Post-traitement du mâchefer et débouchés

Après extinction à l'eau, les mâchefers se présentent sous la forme d'agrégats scoriacés plus ou moins grossiers dans une matrice sableuse grise à noire riche en eau (Figure 39), formant une boue à pH élevé (dû à la présence de chaux formée par décarbonatation de calcaire pendant la combustion et l'extinction à l'eau).



Figure 39 Fractions 0-6, 6-12,5 et 12,5-20mm de mâchefer (Becquart et al. 2009)

Leur composition chimique varie en fonction de la nature des ordures entrantes et des conditions opératoires de l'incinérateur. Il s'agit d'un matériau fortement hétérogène : comme visible sur la Figure 39, des morceaux de verre, céramique et métaux de granulométries variables sont présents. Il est cependant possible d'en donner une composition élémentaire simplifiée (Tableau 9).

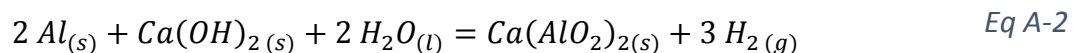
Élément	Pourcentage massique [%ms]
Silicium	16,8 – 27,4
Calcium	5,12 – 10,3
Fer	2,11 – 11,5
Magnesium	0,09 – 1,18
Potassium	0,72 – 1,16
Aluminium	3,44 – 6,45
Sodium	2,02 – 4,80

Tableau 9 Composition élémentaire simplifiée de mâchefers bruts (International Solid Waste Association 2006)

Les constituants majoritaires du mâchefer sont le silicium, le calcium, le fer, l'aluminium et le sodium, principalement présents sous leurs formes oxydées. On remarque que certains éléments sont donnés dans une fourchette très large (Calcium, Fer, Aluminium et Sodium). Leur concentration dans le mâchefer dépendant très fortement de la composition des ordures ménagères entrantes, des procédés de combustion et des procédés de post-traitement, elle varie considérablement d'un incinérateur ou d'un pays à un autre.

Les mâchefers bruts ne sont pas directement utilisables en technique routière après leur production. Outre leur forte teneur en eau, ils présentent plusieurs caractéristiques néfastes pour leur utilisation en dans ces filières.

Leur teneur élevée en métaux ferreux (fer et oxydes, aciers) et non-ferreux (principalement aluminium) est particulièrement gênante pour une valorisation en technique routière, et plus globalement en matériaux structurels. En effet, la présence de ces éléments dans une matrice basique riche en chaux est à l'origine d'un phénomène réactionnel connu des cimentiers, nommé alcali-réaction¹⁵. Les métaux (aluminium en particulier) ont également tendance à former des composés calciques. Cette réaction s'accompagne d'une dilatation détériorant les propriétés du matériau (perméabilité, tenue mécanique), de phénomènes de corrosion, ainsi que d'une production d'hydrogène gazeux.



Les mâchefers contiennent également de la chaux, une espèce chimiquement réactive formée par CaO au contact de l'eau. Bien que cette réactivité soit à l'origine du phénomène de cimentation (aggrégation), elle est également responsable des phénomènes d'alcali-réactions cités précédemment. L'hydroxyde est soluble dans l'eau, favorisant la lixiviation de polluants (dont les métaux lourds). La chaux réagit également avec le dioxyde de carbone, formant le calcaire CaCO₃. Cette réaction s'accompagne de modifications volumiques et de dégagement thermique, qui dégradent fortement les propriétés mécaniques du matériau.

Les matériaux de sous-couche routière et de construction ne doivent pas diffuser des polluants dans les sols sur lesquels ils sont utilisés, en particulier les métaux lourds¹⁶. La réactivité et la perméabilité à l'eau des mâchefers bruts ne permettent pas de garantir la stabilisation des métaux lourds dans la matrice du matériau.

Les mâchefers bruts présentent également une granulométrie très hétérogène, allant de la poudre (<<1mm) à des agglomérats de plusieurs dizaines de centimètres de diamètre (appelés « monstres » par les professionnels du secteur). La grave routière, quant à elle, est un produit standardisé, dont la granulométrie est contrôlée et définie par une norme (0-20mm ou 0-31,5mm, généralement élargie à 0-40 pour des raisons pratiques) (CFTR 2006).

Les opérations de préparation des mâchefers auront donc pour objectifs d'extraire les métaux ferreux et non ferreux, de stabiliser le mâchefer et de le calibrer. Un exemple de synoptique de traitement est explicité par la Figure 40.

¹⁵ Les alcali-réactions sont divisées en plusieurs types, la plus problématique étant la réaction alcali-silice, causant l'expansion du matériau.

¹⁶ En France, les valeurs acceptables de lixiviation de métaux lourds, COV, BTEX et Furane sont définies par la réglementation de 2011.

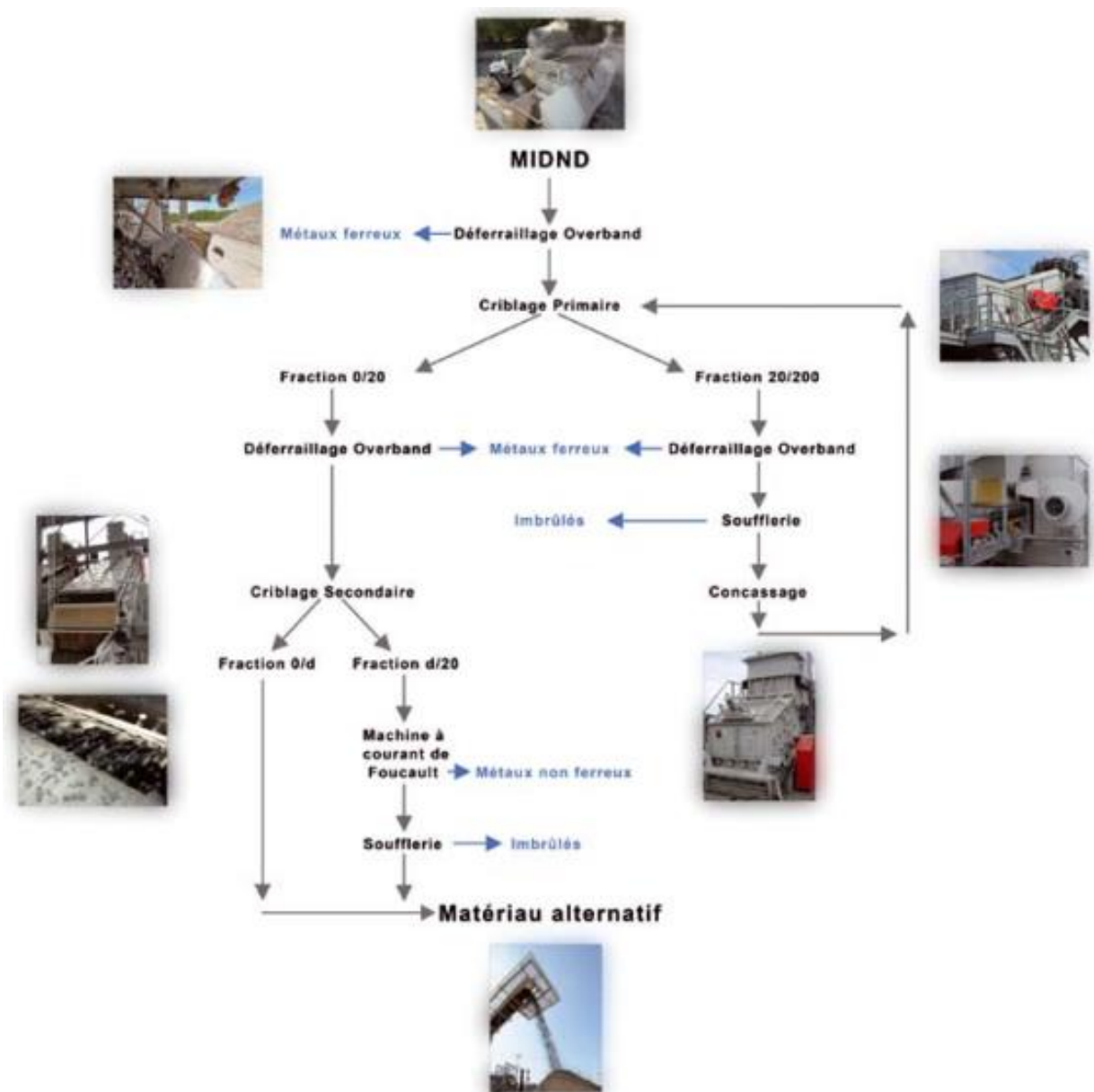


Figure 40 Synoptique de production de grave de mâchefers (Sétra 2012)

Ces opérations sont réalisées directement sur le site de l’incinérateur, ou via une Installation de Maturation et d’Elaboration (IME), dédiée à la préparation de mâchefers. La réglementation de 2011 impose ces opérations de préparation avant toute utilisation (Sétra 2012).

A.8.2.a Extraction des métaux ferreux

Ce traitement consiste à extraire les fractions de métaux ferreux (ferrailles, aciers) des mâchefers, après une première opération de « scalpage » visant à retirer les « monstres ». Typiquement, l’extraction est réalisée par séparation magnétique : les mâchefers sont acheminés par des convoyeurs à proximité d’aimants, sur lesquels les particules de métaux ferreux sont attirées par magnétisme. Les aimants sont ensuite raclés, et les métaux ferreux stockés pour une valorisation dans les filières sidérurgiques (revendus aux alentours de 70€/t).

D’après l’étude AMORCE (AMORCE 2012), 61% des Usines d’Incinération d’Ordures Ménagères réalisent cette opération sur place, 29% délèguent cette opération aux IME. Il est intéressant de

remarquer que certaines installations réalisent l'opération deux fois : une première fois sur site, puis en IME. Les métaux ferreux représentent environ 9% du tonnage de MIDND bruts.

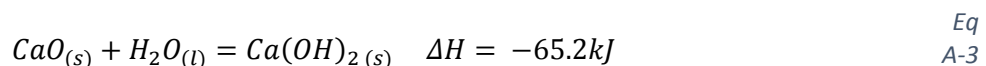
A.8.2.b Extraction des métaux non-ferreux

Ce traitement est plutôt effectué en IME (48% contre 36% sur site). Comme pour l'extraction des métaux ferreux, le procédé d'extraction est magnétique (courant de Foucault). Cette technique repose sur la génération d'un puissant champ magnétique. Tous les matériaux ne réagissent pas de la même manière à ces champs. Ainsi le fer, le nickel, le cuivre et leurs alliages sont attirés par le champ, alors que l'aluminium et le magnésium sont repoussés.

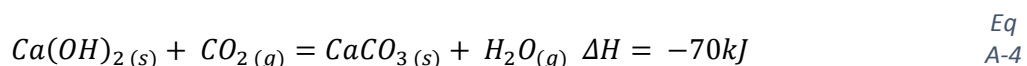
Les métaux non-ferreux sont ainsi séparés du flux de mâchefer, et stockés pour une valorisation dans les filières de recyclage. Les métaux attirés par le champ sont stockés avec les métaux ferreux. Les fragments de métaux non ferreux (majoritairement de l'aluminium) sont revendus aux alentours de 600€/t, et représentent environ 0,6% du tonnage de mâchefers bruts. Ce procédé étant sans effet sur les oxydes, l'aluminium présent dans la grave de mâchefer l'est majoritairement sous ses formes oxydées (typiquement Al_2O_3).

A.8.2.c Maturation

Cette opération vise à diminuer la réactivité des mâchefers par la carbonatation de la chaux, la décomposition de la matière organique résiduelle et l'oxydation des métaux présents. Les mâchefers sont entreposés (généralement à l'air libre) et subissent différentes réactions chimiques, principalement liées à la chaux. Dès l'extinction des mâchefers, la chaux est formée par réaction de l'oxyde de calcium¹⁷ avec l'eau (cette réaction, si incomplète à l'extinction, se poursuit par la suite) :



La chaux réagit avec le CO_2 pendant la période de maturation pour former du calcaire, insoluble à l'eau et plus stable chimiquement que la chaux :



Durant cette transformation, l'eau produite est évacuée par évaporation due à l'exothermie de la réaction, ce qui limite la teneur en eau des mâchefers maturés. La maturation s'accompagne d'une diminution de la tendance des mâchefers à diffuser des polluants par lixiviation. En effet, les polluants peuvent être lessivés par l'eau (et quitter ainsi le mâchefer), immobilisés dans le calcaire formé ou se trouver dans des conditions chimiques défavorables à la lixiviation (cet effet est minoritaire, car la maturation se traduit par une diminution du pH, et la plupart des métaux sont davantage solubles en milieu acide). Les eaux de lixiviation issues du massif de mâchefer sont collectées par des drains pour éviter une pollution des milieux environnants. En effet, ces eaux concentrent les sels et métaux lourds ayant percolé à travers le massif de mâchefers. Le temps de maturation varie suivant les installations. La moyenne française est d'environ 3,5 mois (AMORCE 2012).

Après maturation, la phase d'élaboration finale consiste généralement à concasser les plus gros agrégats afin de correspondre à une grave commercialisable (Figure 41), par mélange de fractions

¹⁷CaO est formé dans la chambre de combustion par décarbonatation thermique des calcaires, ou combustion de produits contenant du calcium.

dités fines (0-8 ou 0-20 mm) et grosses (0-40 mm). Cette étape de calibrage peut être effectuée en même temps que les étapes d'extraction de métaux ferreux et non-ferreux.

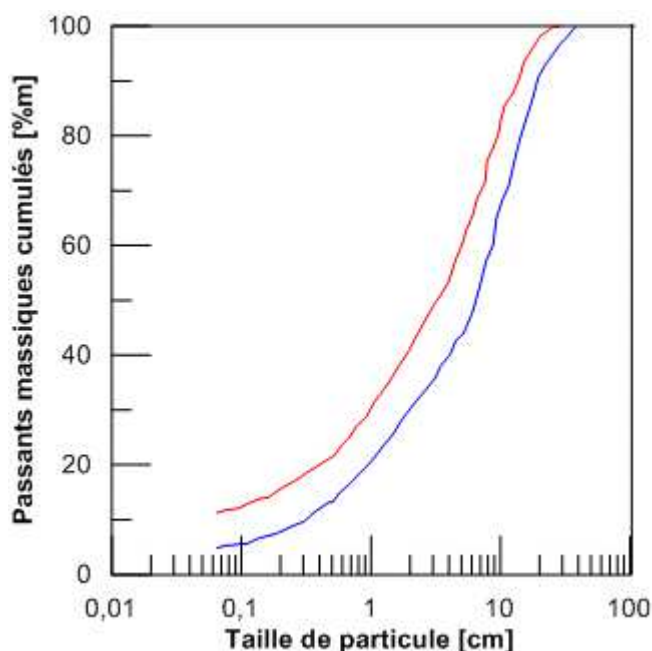


Figure 41 Fuseau granulométrique typique d'une grave de mâchefers 0-20mm (Sétra 2012)

La Figure 41 révèle un étalement important de la granulométrie d'un tel matériau, qui peut être considéré comme grave ou sable suivant les cas. La d_{50} est d'approximativement 5mm.

La grave de mâchefer peut ensuite être commercialisée en tant que matériau de sous-couche routière, soit telle qu'elle, soit mélangée avec des liants (bitumes, ciments, laitiers de hauts fourneaux et cendres volantes de charbon) afin d'obtenir une grave dite traitée. Ces procédés constituent donc également une voie de valorisation d'autres sous-produits inorganiques industriels, notamment les laitiers (Dejean 2014).

Différentes études ont été menées sur la compréhension de la cinétique de maturation des mâchefers d'incinérateurs, généralement dans l'objectif d'accélérer ou d'améliorer le processus de maturation via l'augmentation de température, d'humidité et de concentration atmosphérique en CO_2 (Arickx, Van Gerven, and Vandecasteele 2006; Van Gerven et al. 2005). D'autres auteurs se sont focalisés sur le développement de techniques d'extraction énergétique, par exemple en utilisant la réaction de l'aluminium contenu dans les mâchefers avec l'eau pour la production d'hydrogène (Larsson 2014) ou métalliques poussées (typiquement pour l'or et l'argent). Les essais menés par Muchova et Bakker (Muchova, Bakker, and Rem 2008) révèlent par exemple la faisabilité technico-économique d'une telle extraction via des procédés magnétiques pour l'or et l'argent (apportés dans les mâchefers par les déchets électroniques notamment¹⁸).

A.8.3 Considérations économiques et industrielles

Concernant les aspects économiques, les études menées par AMORCE (AMORCE 2012) en France révèlent que les prix de vente de la grave de mâchefer sont très faibles, voire négatifs (-30, 5€/t). Il s'agit pour les incinérateurs de se débarrasser de ce sous-produit autrement que par la mise en décharge, dont les frais sont de l'ordre de 90€/t et ont tendance à augmenter.

¹⁸ Le développement des collectes séparées de DEEE concurrencera cette voie d'extraction à partir de mâchefers.

La valorisation des MIDND étant très dépendante du secteur de la construction routière, la baisse du nombre de chantiers est préoccupante pour la filière, qui cherche de nouvelles applications possibles de la grave MIDND dans les marchés des infrastructures (fondations industrielles notamment) ou de l'élaboration des ciments, bétons et granulats, sujet particulièrement développé dans la bibliographie (Cheeseman, Makinde, and Bethanis 2005; Kuo, Liu, and Su 2013; Müller and Rübner 2006; Pan et al. 2008; Qiao et al. 2008; Song et al. 2014), et ce depuis plusieurs décennies (Pera et al. 1997). La valorisation par voie cimentière n'est cependant pas développée en Europe ou en France, comme le montre la Figure 42.

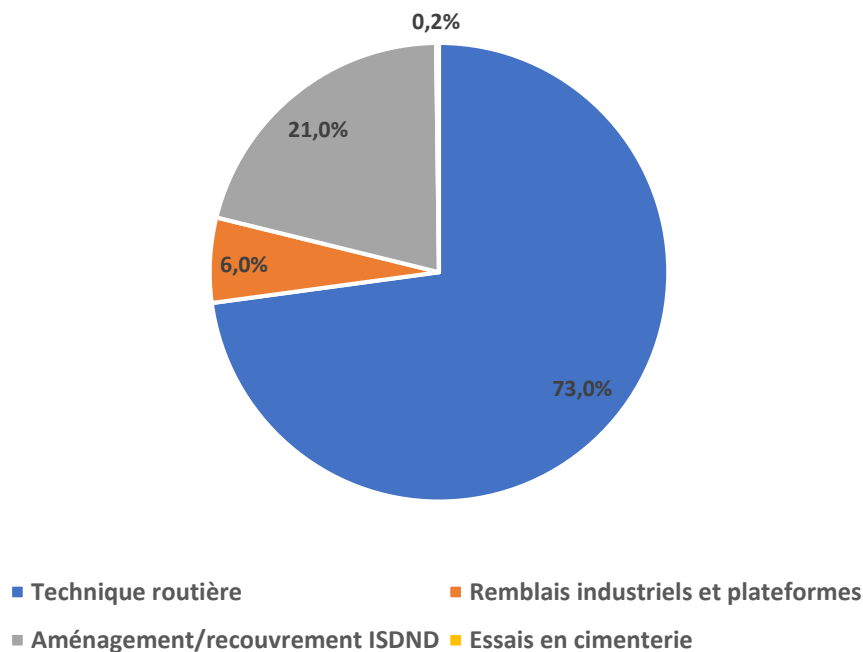


Figure 42 Valorisation des mâchefers en France en 2011 (AMORCE 2012)

Cet état de fait peut s'expliquer par la réticence des cimentiers à intégrer des déchets aussi hétérogènes et potentiellement réactifs dans leur formulation, en particulier quand d'autres déchets moins difficiles peuvent être utilisés (laitiers cristallisés de hauts fourneaux, cendres volantes de charbon...). L'enquête AMORCE menée sur 49 UIOM a ainsi révélé que 40 d'entre elles rencontraient ces obstacles à la valorisation des MIDND.

Ces obstacles conduisent à la mise en décharge d'une fraction significative de MIDND valorisables ayant subi des opérations d'élaboration. Ces fractions peuvent donc être considérées comme « orphelines » en mal de débouchés, et par conséquent disponibles sans conflit d'usage pour d'éventuelles nouvelles voies de valorisation.

Outre les recherches visant à comprendre et modéliser le comportement des mâchefers pour une utilisation en grave routière (Becquart et al. 2009) ou en complémentarité cimentière ou le développement de procédés d'extraction poussée, des travaux ont été réalisés pour valoriser les mâchefers dans plusieurs applications.

Valle-Zermeño et al. (del Valle-Zermeño et al. 2015) ont notamment étudié la capacité des mâchefers frais à absorber le CO₂ (par carbonatation de la chaux) ou les gaz soufrés (par réaction avec les

métaux présents dans le mâchefer). La synthèse d'absorbants de type zéolithe¹⁹ basée sur des mâchefers a été également explorée par Chiang et al. (Chiang et al. 2012), et a donné des résultats encourageants : les auteurs sont parvenus à augmenter significativement la surface spécifique du matériau de base par un traitement hydrothermal, parvenant à des performances de sorption supérieures à celles de la zéolite naturelle pour des applications en dépollution (métaux lourds).

Une autre voie prometteuse consiste à incorporer des mâchefers d'incinérateur dans des céramiques et vitrocéramiques, destinées par exemple aux marchés du bâtiment et des céramiques techniques. Cette voie particulière sera explorée plus en détail, afin d'évaluer le potentiel des mâchefers d'incinération dans la fabrication de céramiques destinées au stockage thermique pour l'industrie lourde (stockage/valorisation de chaleur fatale) et le solaire thermodynamique concentré (stockage pour palier l'intermittence).

A.9. Céramiques frittées de mâchefer d'incinérateur

La plupart des travaux répertoriés dans la littérature concernant les céramiques de mâchefer d'incinérateurs impliquent la fusion du mâchefer, et son utilisation comme matière première d'élaboration de céramiques dans le cadre d'une voie à deux étapes (sinter-cristallisation). Le mâchefer est éventuellement mélangé à d'autres éléments avant d'être fondu et trempé. Le verre ainsi obtenu est alors broyé, mis en forme et traité à haute température. Cette méthode implique la simultanéité du processus de frittage et du processus de cristallisation, l'un pouvant inhiber l'autre.

Bien qu'elle permette l'obtention de propriétés intéressantes et la diminution des problématiques d'hétérogénéité du mâchefer par la fusion, cette méthode énergivore ne sera pas traitée ici. Nous nous concentrerons sur les réalisations impliquant le frittage de poudres de mâchefer, avec ou sans additif.

A.9.1 Caractéristiques physico-chimiques et thermiques des mâchefers

La composition chimique des mâchefers dépend de la composition des ordures entrantes, laquelle est sujette à des variations dans le temps et l'espace. Le type d'incinérateur, ainsi que les post-traitements réalisés sur le mâchefer impliquent des différences importantes au niveau de la composition chimique (Tableau 10). Il apparaît cependant que la silice, l'alumine et l'oxyde de calcium sont les constituants principaux, avec une présence plus ou moins importante de fer, généralement sous ses formes oxydées. Les concentrations en composés sodiques et en oxydes de potassium sont très variables d'un mâchefer à un autre. Même si leur concentration reste faible, de l'ordre de 1-5%, ces espèces sont des fondants et peuvent avoir une influence forte sur le comportement au frittage des poudres de mâchefer de même que sur les phases présentes, que ce soit avant ou après la cuisson. Par exemple, Bayuseno a confirmé la présence de nombreuses phases dans du mâchefer brut et mûri en proportions diverses, et révèle notamment la présence d'une importante phase vitreuse concentrant les métaux et évaluée à plus de 25% de la masse de mâchefer (Bayuseno and Schmahl 2010). Cette fraction vitreuse est due au refroidissement brutal du mâchefer, et implique que durant la cuisson, un phénomène de cristallisation du verre peut survenir.

Une explication raisonnable à cette variabilité peut reposer sur la diversité des technologies de combustion employées et sur les modes de gestion des déchets dans les régions concernées, particulièrement en ce qui concerne le recyclage de l'aluminium, qui peut se retrouver dans l'incinérateur où il sera partiellement oxydé à haute température (dépendant des conditions

¹⁹ Les absorbeurs de type zeolithe sont utilisées en traitement de gaz et d'eau, notamment pour leur capacité à physi-sorber des métaux lourds.

opérateurs dans l'incinérateur) (Biganzoli et al. 2012), les modes de traitement des mâchefers en IME ont également une influence sur les caractéristiques des mâchefers étudiés. La quantité d'oxydes de calcium, sodium et potassium présente dépendra de la nature des déchets initiaux, ainsi que du procédé de combustion. En effet, afin de protéger les échangeurs de la chaudière de la corrosion via les attaques acides de certains sous-produits de combustion (NO_x, SO_x, HCl), certains incinérateurs injectent des bases dans la chambre, typiquement de la chaux, de la soude ou de la potasse, afin de neutraliser une partie des gaz acides.

Référence	Vu et al, 2012 (Vu et al. 2012)	Bethanis et al, 2002 (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002)	Barbieri et al, 2008 (L Barbieri et al. 2008)	Schabbach et al, 2011 (Schabbach et al. 2011)	Aloisi et al, 2006 (Aloisi et al. 2006)	Appendino et al, 2004 (Appendino et al. 2004)	Bourtsalas et al, 2014 (A. Bourtsalas et al. 2014)	Barbieri et al, 2000 (Luisa Barbieri, Corradi, and Lancellotti 2000)
Analyse	ICP AES	ICP AES	Fluo X	ICP	Fluo X	AAS	DRX	ICP
Composé (% massique)								
SiO ₂	31,1	40,1 - 42,1	46,7	30,3-35,1	40,9	42,5-40,9	30,4	45,1
CaO	10,0	18,4 - 20,0	26,3	23,1-26,1	12,2	16,4-12,2	26,8	18,8
Al ₂ O ₃	2,57	9,92-14,2	6,86	13,0-13,6	13,6	17,6-13,6	11,5	9,73
Na ₂ O	2,10	2,60-2,75	4,62	1,94-2,44	10,9	12,9-10,9	3,32	4,64
MgO	0,28	1,79-1,90	2,22	2,83-3,73	3,1	2,3-3,1	2,64	2,20
Fe ₂ O ₃	4,36	6,20-6,60	4,69	10,0-11,5	5,7	5,7-5,7	13,1	3,84
TiO ₂	0,83	1,00-1,14	0,77	1,07-1,71	1,2	2,5-1,2	1,39	0,93
P ₂ O ₅	2,07	1,34-1,44	-	1,96-1,90	-	-	2,18	-
SO ₃	0,60	-	2,18	-	-	-	3,05	-
K ₂ O	0,86	0,86-0,92	0,89	0,94-1,45	1,8	1,8-1,8	1,33	1,29
CrO _x	0,90	-	-	-	-	-	-	-
MnO	-	0,08	-	0,18-0,17	-	0,1-0,1	0,31	-
LOI ²⁰ (%ms)	5,21	-	11	-	-	-	-	-

Tableau 10 Composition chimique de différents mâchefers

La granulométrie des mâchefers est en revanche similaire d'un pays à un autre. Les pays autorisant une valorisation en sous-couche routière prépareront leur mâchefer pour une utilisation en grave 0-20 et 0-40 mm, et les pays destinant leurs mâchefers à l'enfouissement auront également tendance à concasser le mâchefer pour faciliter son enfouissement et sa manutention.

Malgré leur variabilité importante de composition, ces matières ont un comportement thermique similaire. Bethanis et al (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002) rapportent un comportement en température (révélé par TG/DTA, voir Figure 43) similaire à d'autres travaux (Karamanova et al. 2008), à savoir un dégagement de gaz de 300°C à 550°C environ, résultant de la combustion des imbrulés présents dans les mâchefers, ainsi qu'une perte de masse importante autour de 700°C, caractéristique de la décomposition de la calcite (CaCO₃) en oxyde de calcium (CaO). Il est également

²⁰Loss On Ignition : perte de masse à la cuisson, généralement pour 1000°C. Cette perte est due à l'évaporation d'eau liée, la des-hydroxylation des composés, la combustion des imbrulés...

possible de repérer des évènements endothermiques aux alentours de 550°C, associés à la deshydroxylation de certaines espèces chimiques, notamment la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ présente dans les mâchefers non-maturés. Les pertes de masse détectées à basse température (jusqu'à 200°C voire au-delà) peuvent être attribués à l'évaporation d'eau résiduelle, d'eau liée ou d'eau d'hydratation de certaines phases.

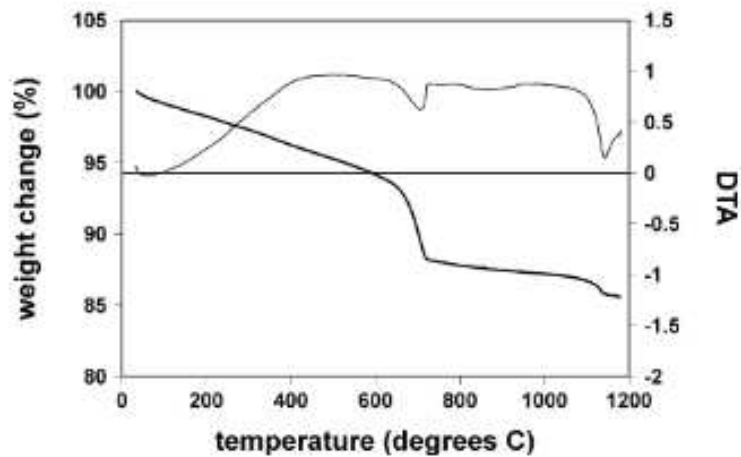


Figure 43 Courbes ATD/TG de mâchefers broyés (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002)

Plusieurs auteurs (Aloisi, Karamanov, and Pelino 2004; L Barbieri et al. 2008) révèlent la forte tendance à la cristallisation des fractions vitreuses des mâchefers²¹ ou des verres de mâchefer, ainsi que leur fusion partielle à plus basse température que d'autres matériaux utilisés dans les industries céramiques (notamment les feldspaths). Les mâchefers peuvent alors être utilisés comme agents fondants, car leur recristallisation durant le procédé de frittage permet une amélioration des propriétés mécaniques et/ou une diminution de la porosité ouverte, comme révélé par les travaux de Barbieri (L. Barbieri et al. 2002) concernant la fabrication de porcelaines.

A.9.2 Méthodes de broyage et granulométrie

Comme explicité précédemment, la réduction de la taille des particules favorise considérablement le frittage. La plupart des auteurs cherchant à investiguer le comportement au frittage du mâchefer, ils ont tendance à utiliser comme matière première les fractions fines des mâchefers (<8mm), et à utiliser des procédés poussés de broyage humide ou de broyage à anneaux, aboutissant à une taille de particule faible (Tableau 11).

Référence	Granulométrie initiale	Méthode de broyage	Granulométrie finale
(Cheeseman et al. 2003)	<8mm	Broyeur Planétaire humide (alumine)	$d_{50} \sim 8 \mu\text{m}$
(Cheeseman, Makinde, and Bethanis 2005)	<8mm	Broyeur à anneaux (WC)	$d_{50} \sim 12 \mu\text{m}$
(Schabbach et al. 2012)	0-2mm et 0-8mm	NC	<75 μm
(Vichaphund and Thavorniti 2010)	0-1mm	Broyeur planétaire	<150 μm
(A. Bourtsalaz et al. 2014)	<4mm	Broyeur planétaire humide (alumine)	$d_{50} \sim 3-15 \mu\text{m}$

Tableau 11 Méthodes de broyage et granulométries des poudres utilisées par quelques auteurs

²¹ La tendance à la cristallisation de phases vitreuses est évaluée par le critère de Hruby $K_H = (T_p - T_g)/(T_i - T_p)$ avec T_p , T_g , T_i les températures respectives du pic de cristallisation, de transition vitreuse et de fusion.

Les techniques utilisées, basées sur un broyage planétaire en milieu liquide (jusqu'à 24h pour certains, dont Bourtsalas (A. Bourtsalas et al. 2014)) ou sur des broyeurs à anneaux, bien que pertinentes pour l'analyse du comportement des mâchefer au frittage, semblent peu réalistes pour une production de céramiques bon marché. En effet, la plupart des auteurs broient jusqu'à obtenir une poudre humide micrométrique (parfois avec un dispersant organique tel le PEG) qu'il faut ensuite faire sécher. Les coûts et temps de production peuvent alors devenir rapidement irréalistes pour l'industrie des céramiques de bâtiment, habituée à travailler dans une gamme granulométrique de 20-1000 microns. De plus, les poudres microniques ou sub-microniques présentent des risques particuliers concernant la manutention, les poudres siliceuses fines étant considérées comme cancérogènes.

A.9.3 Mélanges et mise en forme

La plupart des auteurs ont mélangé le mâchefer avec des additifs. Ils précisent rarement ce qui les a conduits à réaliser ces mélanges, mais on peut supposer qu'il s'agit d'une volonté de valorisation conjointe de différents sous-produits, ou d'une volonté de contrôle de la composition via ces mélanges.

Parmi les différents composés ajoutés au mâchefer, on peut notamment citer :

- Les argiles, notamment le kaolin, dont le comportement est très bien décrit par les céramistes. Cette argile est typiquement utilisée pour la production de réfractaires et de porcelaines (Schabbach et al. 2012)
- Les verres, notamment les refus de l'industrie verrière (calcin) (A. Bourtsalas et al. 2014) ou les verres spéciaux (verres de télévision) (Schabbach et al. 2012)
- L'alumine, sous forme de poudre fine
- Les feldspaths, typiquement utilisés comme fondants dans l'industrie de la porcelaine

Les essais de mélange sont cependant davantage présents dans la littérature en frittage-cristallisation, probablement du fait d'un mélange plus homogène via la fusion. L'utilisation de mâchefer seul est davantage représentée dans la littérature concernant le frittage que dans celles concernant les autres voies d'élaboration de céramiques.

Concernant la mise en forme, tous les auteurs ont produit de petites pastilles par pressage uniaxial avec plusieurs forces appliquées afin d'établir le lien entre le comportement au frittage et les propriétés finales et la force appliquée lors du pressage. Les forces appliquées varient entre 10 et 70 MPa.

Cette méthode de mise en forme présente l'avantage de ne pas être très exigeante concernant la qualité plastique des mélanges de poudres. Elle n'est en revanche pas représentative des procédés majoritaires de production des industries céramiques, basés sur l'extrusion. Cette forme permet en revanche de réaliser des pièces de petites dimensions permettant une cuisson homogène même pour les faibles temps de cuisson (1h) rapportés dans la littérature.

A.9.4 Protocoles de cuisson et propriétés des frittés

Les protocoles de cuisson utilisés par les différents auteurs sont très similaires. Il s'agit typiquement d'enfourner les pastilles dans des fours électriques, et de chauffer l'échantillon jusqu'à une température donnée, qui sera maintenue pour des durées variables (pallier isotherme). Bien qu'il soit fait mention de protocoles originaux (rampe de chauffe variable, multiples paliers...), notamment dans la voie frittage/cristallisation à partir de verres, la plupart des auteurs du frittage de poudres conservent un protocole simple.

Quelques auteurs, dont Bourtsalas (A. Bourtsalas et al. 2014; Anthanasios Bourtsalas 2015), se sont intéressés à l'influence d'une calcination du mâchefer avant le frittage. La calcination peut en effet présenter plusieurs avantages :

- L'évacuation de l'eau libre et de l'eau liée
- La combustion d'éventuels organiques résiduels, qui auraient autrement brûlé durant la cuisson, ce qui est susceptible de générer une porosité
- La décarbonatation de la calcite et la deshydroxylation de la chaux. Ces phénomènes seraient survenus durant la cuisson.

Elle présente néanmoins l'inconvénient d'ajouter une étape énergivore au procédé, et ne sera justifiée que si l'amélioration des propriétés des frittés est significative. Ceci s'est vérifié dans le cas des travaux de Bourtsalas (potentiellement du fait de la grande finesse de ses poudres).

Concernant les températures de cuisson, les auteurs révèlent une température de frittage comprise entre 1000 et 1100°C pour du mâchefer seul broyé finement (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002). En revanche, ces températures augmentent lorsque les mâchefers sont mélangés à des matériaux présentant des températures de frittage plus élevées, comme les kaolins (Vichaphund and Thavorniti 2010).

La plupart des auteurs ont caractérisé leurs frittés concernant la densité, la porosité (parfois caractérisée par le potentiel d'absorption d'eau²²), la résistance mécanique, les phases minérales présentes et le comportement à la lixiviation.

Ces analyses ont tout leur sens dans une perspective d'inertisation des mâchefers visant à diminuer l'empreinte environnementale de leur gestion, ou une valorisation en matériaux de construction. En revanche, les auteurs ne se sont pas penchés sur des utilisations thermiques, que ce soit en tant qu'isolants ou en tant que matériaux de stockage thermique.

Quelques conclusions peuvent être tirées de la littérature disponible concernant l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés finales.

Les travaux réalisés révèlent que, pour une température et un temps de cuisson donnée, un broyage plus fin augmente la densité et les propriétés mécaniques des frittés de mâchefer, probablement en favorisant la densification via la diffusion aux joints de grains. Cet effet est particulièrement visible dans les travaux de Bethanis (Figure 44) (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002), qui identifie une température idéale de 1080°C pour les mâchefers qu'elle a utilisés. La poudre de granulométrie supérieure ne commence à se densifier qu'au-delà de 1100°C. Pour les granulométries les plus fines, la densité des frittés diminue au-delà de 1080°C. Selon elle, les diminutions de la densité à ces températures pourraient être attribuées à la dissociation des sulfates. Il est également possible que des fusions partielles surviennent. La valeur maximale de densité possible des frittés ne semble pas dépendre de la granulométrie, en revanche une granulométrie fine permet une cinétique plus rapide du frittage, qui se traduit par des densités supérieures pour une même température de cuisson.

²² Cette mesure ne tient compte que de la porosité ouverte ou connectée. Elle est couramment utilisée pour la caractérisation des briques et tuiles, en particulier pour évaluer leur vulnérabilité au gel.

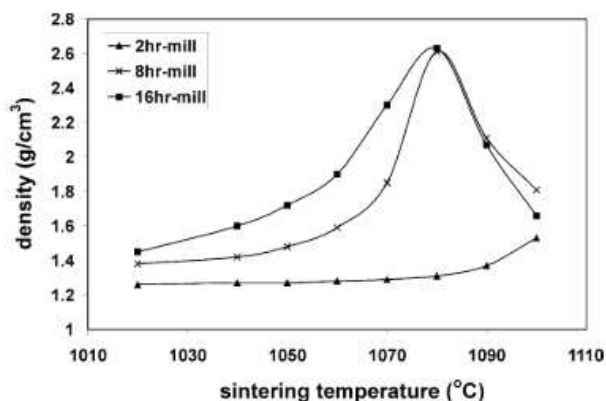


Figure 44 Influence de la température de cuisson et du broyage sur la densité des frittés (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002)

Les températures idéales déterminées par Bourtsalas sont situées autour de 1040°C, pour un mélange mâchefer/verre. Les frittés issus d'un mélange avec une argile réfractaire atteignent leur densité maximale à plus haute température (autour de 1200°C pour les mélanges Kaolin/Mâchefer de Schabbach (Schabbach et al. 2012)).

Pour une granulométrie de mâchefer donnée, une augmentation de la force appliquée lors du pressage uniaxial n'augmente les densités des corps verts frittés que jusqu'à une force limite, qui correspond à la pression maximale permettant de compacter les poudres en chassant l'air (Figure 45). Au-delà, la densité des frittés n'augmente plus. Le retrait est en revanche moindre. La calcination préalable du mâchefer est susceptible d'augmenter la densité des corps verts, probablement via la dissociation des carbonates, qui présentent des densités relativement faibles.

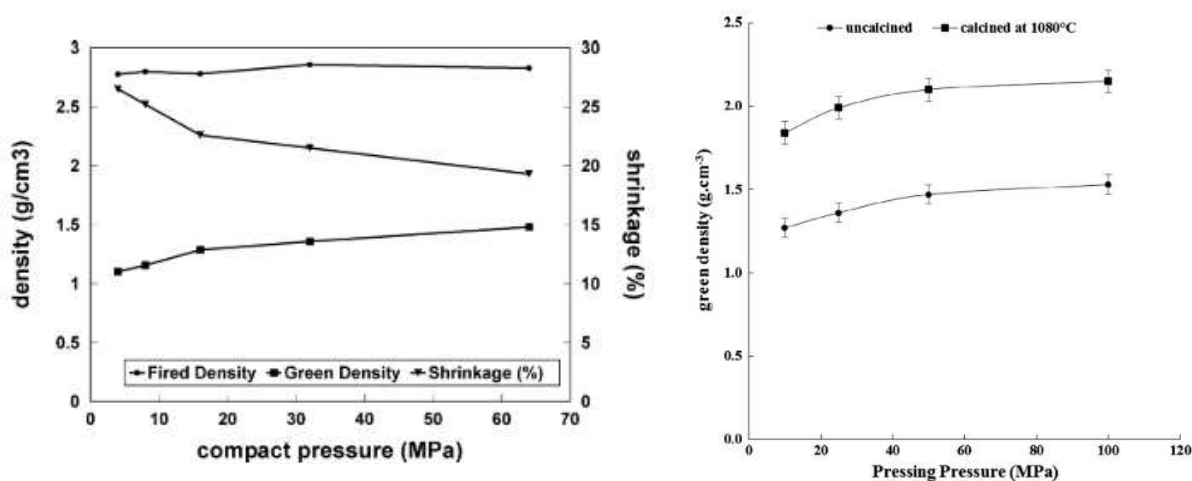


Figure 45 Influence de la compaction sur la densité de frittés obtenus à 1080°C (gauche) (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002) et influence de la calcination et de la pression de compaction sur la densité des corps verts (droite) (A. Bourtsalas et al. 2014)

Généralement, les frittés obtenus sont constitués d'une matrice polyphasique partiellement vitreuse. Les phases les plus souvent mentionnées sont les diopsides, les clinostatites, les quartz, l'albite et la wollastonite.

Les densités atteintes par les auteurs varient en fonction des conditions de cuisson, de la granulométrie des poudres ainsi que de la nature des éventuels additifs. Pour des mâchefer seuls, Bethanis relève une densité maximale à 2,6. Les frittés de Bourtsalas parviennent à avoisiner 2,8, ce qui peut s'expliquer par l'influence de l'ajout de verre au mâchefer, favorisant la création d'une

phase visqueuse, où par des différences de composition de leurs mâchefers, ainsi que par la granulométrie des poudres utilisées.

A.9.5 Discussion

L'objectif de ces travaux est d'aboutir à un procédé d'élaboration simple, robuste et facilement industrialisable à moindre coût, avec des outils disponibles dans l'industrie des céramiques de bâtiment. L'utilisation de dispositifs de broyage poussés ne semble donc pas recommandée, en particulier les broyeurs en voie humide, et cela même alors que les résultats expérimentaux des différents auteurs insistent sur la pertinence d'un broyage poussé en ce qui concerne l'augmentation de la densité des frittés.

L'incorporation d'additifs doit être limitée au strict minimum, car elle complexifie le procédé. De plus, ces additifs peuvent poser des problèmes de miscibilité/homogénéisation des poudres, ou inhiber le frittage.

La mise en forme en petites pastilles pressées ne correspond pas aux objectifs de développement d'une céramique de stockage thermique destinée à l'utilisation dans un lit structuré ou un lit en vrac. Pour le lit structuré, on considèrera donc plutôt des plaquettes pressées. Pour le lit en vrac, les cylindres ou les sphéroïdes représentent un meilleur choix. L'extrusion apparaît comme un procédé de mise en forme privilégié pour ces formes.

La volonté de pouvoir mettre en forme des pièces de dimensions centimétriques ou supérieures implique que le mélange de poudres doit présenter une plasticité suffisante pour rester cohésif après mise en forme. Le mâchefer se présentant généralement sous la forme d'une grave sableuse non-cohésive, l'usage d'un liant est fortement recommandé, en particulier pour des essais d'extrusion. La volonté de réduire les coûts de production et les impacts environnementaux au minimum implique que l'usage d'un liant minéral participant au frittage semble préférable à l'utilisation d'un liant organique, et ce d'autant plus si le liant minéral peut également être un sous-produit.

La volonté de disponibilité industrielle implique d'utiliser au maximum le mâchefer disponible, que ce soit dans la formulation des mélanges avec le liant, ou dans la préparation de la poudre de mâchefer. Ainsi, il paraît préférable d'utiliser de la grave de mâchefer comme matière première initiale, plutôt que de se limiter aux fractions fines qui ne représentent qu'une partie de la masse de mâchefer disponible (~40 %).

La calcination du mâchefer ne doit être envisagée que si elle permet des gains significatifs sur la densité des corps verts ou des frittés. En effet, Bourtsalas, durant ses essais, a calciné ses poudres jusqu'à 1080°C, soit une température supérieure à celle de ses essais de cuisson. De plus, si le protocole de broyage choisi ne permet pas d'atteindre une granulométrie suffisamment fine, les gains liés à la calcination ou à la pression de compaction risquent d'être insuffisants.

Tous les auteurs de la littérature concernant les procédés de transformation céramique de sous-produits industriels inorganiques ont utilisé une méthode d'investigation résolument expérimentale, visant à déterminer l'influence des conditions d'élaborations et des protocoles de cuisson sur les propriétés des frittés (approche « boîte noire »). En effet, la complexité chimique et granulométrique des mâchefers ne semble pas compatible avec l'utilisation de modèles de diffusion d'espèces chimiques ou des diagrammes ternaires CAS.

Les résultats issus de la littérature des céramiques de mâchefer révèlent qu'une augmentation de la densité est liée à la diminution de la taille et du volume total de pores, ce qui augmente la résistance mécanique. Il est important également de préciser qu'à composition chimique et nature des phases

minérales identiques, une diminution de la porosité correspond à une augmentation de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique volumique, la matrice étant plus conductrice et présentant une chaleur spécifique supérieures à celles des pores (gaz). Ainsi, la densité apparait comme la propriété critique de ces matériaux, et peut servir de base pour sélectionner les échantillons les plus intéressants (Figure 46).

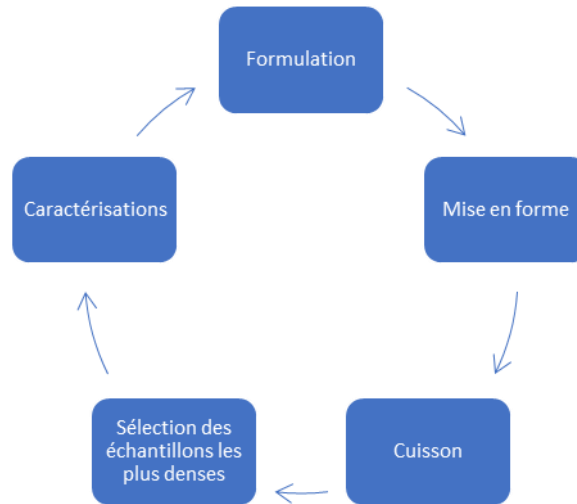


Figure 46 Logique expérimentale proposée

A.10. Eco-Tech Ceram

A.10.1 Historique et objectifs

Fondée par de jeunes docteurs du laboratoire PROMES en 2014, l'entreprise Eco-Tech Ceram a vocation à développer des solutions et techniques abordée dans leurs travaux de thèse dans le domaine du stockage thermocline et dans l'élaboration de céramiques recyclées destinés à des utilisations en stockage thermique, l'un des domaines de recherche majeurs du laboratoire PROMES. Ainsi, les liens entre le CNRS PROMES et l'entreprise sont anciens et forts, et perdurent à ce jour via des thèses CIFRE, des stages et des projets de recherche communs.

L'entreprise est organisée selon deux axes complémentaires :

- Développer un système de stockage de chaleur thermocline gaz/céramique compact, modulaire, transportable, plug-and-play et bon marché, destiné aux marchés de la valorisation de chaleur fatale industrielle à haute température en flux gazeux, et à celui du stockage thermique pour la gestion des énergies renouvelables. L'objectif de l'entreprise est de vendre une solution de stockage standardisée de capacité 1-3 MWh thermiques (en fonction de la température d'utilisation du stockage thermocline).
- Développer des céramiques destinées au stockage thermique, à partir de sous-produits inorganiques industriels, et des approches et protocoles expérimentaux à cette fin. Les objectifs de l'entreprise sont de proposer le procédé d'élaboration à la vente pour des industriels producteurs de sous-produits ou producteurs de céramiques et, à terme, d'envisager une production en propre destinée à l'utilisation dans les systèmes thermoclines proposés par l'entreprise.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans une collaboration entre le CNRS PROMES, le CNRS RAPSODEE, le LABEX Solstice et l'entreprise Eco-Tech Ceram, dans le cadre du développement de cette dernière.

Ils ont vocation à assister l'entreprise sur ses deux domaines d'activité, dans une approche expérimentale.

Concernant la thématique « stockage thermocline » de l'entreprise, il s'agit d'investiguer expérimentalement le potentiel des systèmes de stockage thermocline air/céramique ainsi que leur comportement thermique, dans des situations « industrielles », avec des ressources thermiques potentiellement dégradées. On s'attachera typiquement à l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les performances du stockage, via des essais sur pilote. Au-delà des aspects scientifiques, il s'agit également d'acquérir du savoir-faire technique concernant la conception, la construction, l'utilisation et l'analyse de performances de systèmes de stockage thermocline air/céramique.

Concernant la thématique « matériaux de stockage », il s'agit d'investiguer la faisabilité et la pertinence de la production de céramiques frittées à partir de mâchefer d'incinérateur, destinées à une utilisation en stockage thermique. L'objectif est de développer une méthodologie expérimentale et un matériau aux propriétés satisfaisantes, à faible coût et présentant un bilan environnemental avantageux ainsi qu'un potentiel industriel intéressant. Comme pour le volet « stockage thermocline », il s'agit également de développer un savoir-faire concernant le développement de céramiques issues de sous-produit, et les approches expérimentales associées.

A.10.2 Le projet Eco-Stock

L'Eco-Stock est un système de stockage régénératif compact utilisant les gaz comme caloporteurs (air, fumées industrielles) et des céramiques comme matériau de stockage thermique sensible, organisées en lit structuré ou en vrac. Il a fait l'objet d'un dépôt de brevet international (sous le code W02017046275). Le lit est installé dans un container, afin de favoriser une conception modulaire, et de permettre le transport des unités de stockage chargées (Figure 47).

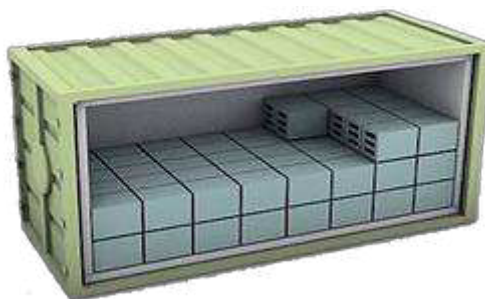


Figure 47 Concept Eco-Stock, avec un lit structuré (céramiques en canaux droits)

Ce système gaz-céramique est préférentiellement destiné à l'industrie lourde pour la valorisation de chaleur fatale en flux gazeux, de 200°C à 1000°C, dans des gammes de puissance de 200-1000 kW, avec une capacité de stockage de l'ordre de 3 MWh. L'Eco-Stock est un système modulaire installé dans un container maritime standard (20 pieds), homologué pour la circulation sur route. Ainsi, afin de maximiser sa compacité, il présente une section carrée orientée horizontalement. Cette conception permet deux avantages particuliers :

- Il est possible d'empiler les containers pour augmenter la capacité de stockage en fonction des besoins.
- Il est possible de charger le système sur un procédé, puis de transporter le système chargé (plateforme de camion ou de train) jusqu'à un procédé accepteur de chaleur. Cette fonction apparaît pertinente dans le cas où le gisement de chaleur à valoriser ne justifie pas la construction d'un pipeline (production erratique, ou flux de chaleur insuffisant).

Le système est conçu de façon à être facilement intégrable sur un site industriel (plug-and-play), et doit pouvoir être installé sur des procédés existants sans modifications significatives de ces procédés.

Il peut être installé sur des procédés continus et fonctionner en mode régénérateur (captation de l'enthalpie de gaz d'échappement de procédés, puis réinjection de la chaleur dans le procédé générateur de chaleur fatale) lorsqu'utilisé par paires (Figure 48), ou utilisé en mode « batch », avec une fonction stockage. La chaleur stockée peut typiquement être utilisée pour le préchauffage d'air comburant, le séchage ou le préchauffage de charge, ou la génération d'électricité (Figure 49).

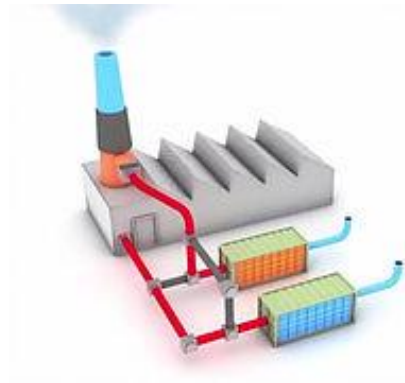


Figure 48 Utilisation de deux modules EcoStock en mode régénérateur avec réinjection dans le procédé générateur de chaleur fatale

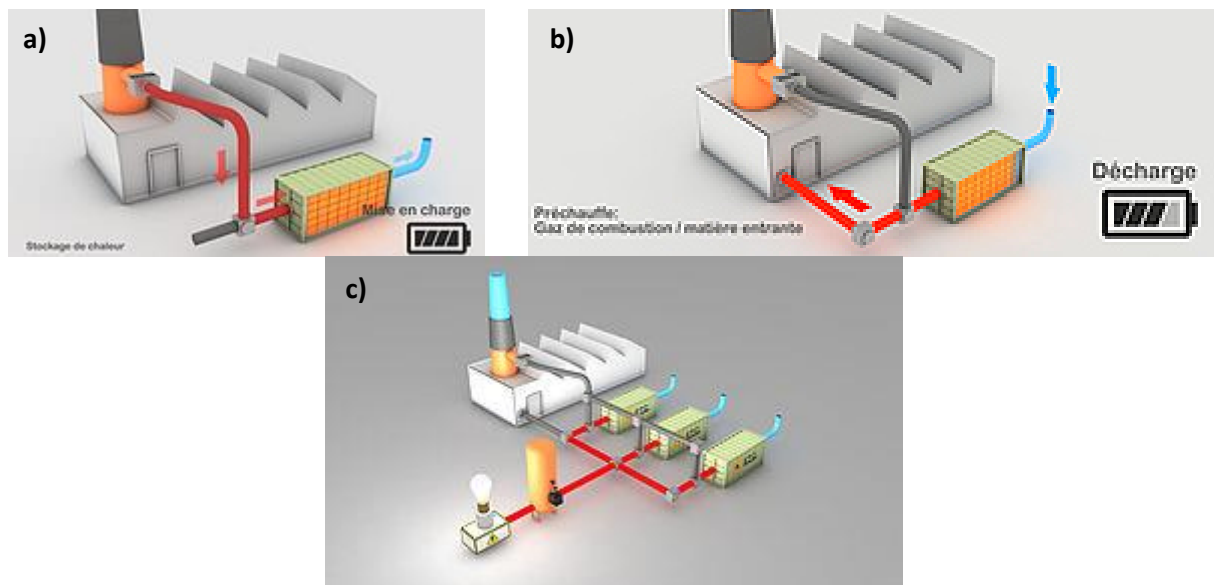


Figure 49 Utilisation d'un module Eco-Stock en batch avec réinjection dans le procédé générateur de chaleur fatale, en charge (a) et en décharge (b). Utilisation de trois modules pour la génération électrique (c)

Afin de faciliter son implantation industrielle, les raccordements au procédé sont situés sur la même face du container (Figure 50). La circulation des fluides caloporteurs est assurée par des pompes raccordées à la « conduite froide » du système, et situées hors du container. Le container est équipé de sondes de débit et de température raccordées à un automate, permettant le contrôle du système.



Figure 50 Vue 3D d'une unité Eco-Stock

Le fait que les flux de chaleur fatale dans l'industrie ne présentent pas forcément des propriétés constantes (température, débit), en particulier pour les procédés batch, impose des variations de conditions opératoires au système de stockage de chaleur.

Les variations temporelles de débit et de température peuvent être corrigées par l'utilisation de vannes de mélange. Néanmoins, corriger la température par le mélange avec de l'air frais générera une variation de débit. De la même façon, corriger le débit par mélange avec de l'air frais générera une variation de température.

La correction du débit et de la température nécessite donc l'ajout de systèmes de mélange d'air, lesquels augmentent la complexité du système et son coût d'investissement. Afin de limiter les besoins en système de mélange, l'entreprise doit investiguer l'influence de l'utilisation de sources de chaleur dégradées sur les performances du système.

A.10.3 Elaboration de matériaux de stockage thermique

L'entreprise développe un second axe d'activité, concernant l'élaboration de matériaux céramiques à partir de sous-produits inorganiques industriels.

Cette activité, débutée en tant que prestation de service pour les propriétaires de sous-produits ou pour les entreprises de production de céramique, a pour objectif final la production en propre ou en sous-traitance de céramiques de stockage thermique, destinées à l'Eco-Stock ou à d'autres acteurs du stockage thermique.

Outre les céramiques pétrolières dont le COFALIT, l'entreprise explore le potentiel de production de céramiques frittées issues de sous-produits, en particulier les cendres de charbon et les cendres de biomasse. Les procédés d'élaboration de ces céramiques ont fait l'objet d'une demande de dépôt de brevet sous le code W02016051053A1. Les travaux dans ce domaine ont jusqu'ici été réalisés en partenariat avec des acteurs de l'industrie céramique ou de la recherche scientifique.

A.11. Conclusion

Les travaux qui seront présentés correspondent aux deux axes d'activité distincts et complémentaires que sont : (i) le développement d'un système de stockage thermocline adapté à la chaleur fatale haute température (>500°C) en intégrant des contraintes liées à un objectif de développement industriel à court ou moyen terme ; (ii) le développement de matériaux céramiques issus de sous-produits inorganiques industriels destinés au stockage thermique. Ces deux objectifs correspondent aux attendus du système de stockage développé par l'entreprise EcoTech-Ceram.

Concernant les aspects stockage, il s'agit de valider expérimentalement la faisabilité technique du stockage thermocline à section carrée et orientation horizontale avec un lit en vrac, sur un pilote représentatif d'un Eco-Stock, en particulier concernant deux aspects considérés critiques pour la récupération, le stockage et la valorisation de la chaleur stockée dans un système thermocline :

- La flexibilité, définie comme la capacité pour un tel système de déstocker à différents niveaux de puissance (débit massique d'air en décharge), sans pertes de performances. Cette propriété permet d'élargir les possibilités de valorisation de la chaleur stockée, ce qui semble particulièrement pertinent au niveau industriel (préchauffage de charge, préchauffage d'air comburant, séchage, génération électrique...).
- La robustesse, définie comme la capacité d'un système thermocline à récupérer, stocker et valoriser de la chaleur issue d'une source erratique (débits et températures non-constants en charge), sans diminution des performances. Cette propriété apparaît comme particulièrement pertinente dans le cas de procédés industriels discontinus, pour lesquels les technologies actuelles d'efficacité énergétique perdent en intérêt (recyclage de métaux par fusion en poche, et fours cellule par exemple).

Le système Eco-Stock pouvant être utilisé en « configuration régénérateur », c'est-à-dire chargé et déchargé successivement sans délai, des essais d'enchaînement de cycles charge/décharge seront également menés, et l'influence des critères d'arrêt des charges et décharges sera discutée.

L'Eco-Stock peut être équipé de différents types de lits (structuré ou vrac) et de matériaux de stockage (alumine, céramiques recyclées, bauxite calcinée, porcelaine...). L'étude expérimentale se focalisera sur le cas le plus simple et le moins coûteux - en accord avec la volonté de l'entreprise de concevoir un système bon marché – qui est le lit en vrac de billes, en utilisant uniquement l'alumine comme matériau de stockage thermique.

Ces travaux expérimentaux ont également pour objectif secondaire de renforcer le savoir-faire de l'entreprise concernant la conception, le montage, l'instrumentation et l'opération de tels systèmes, et d'utiliser ce savoir-faire pour la conception des unités pré-industrielles de l'Eco-Stock.

Concernant les aspects matériaux, il s'agit d'évaluer la possibilité d'élaboration de céramiques à partir de mâchefer d'incinérateur. Les céramiques obtenues doivent satisfaire au cahier des charges des matériaux de stockage thermique, être raisonnablement facile à produire en masse à bas coûts, et présenter des impacts environnementaux limités. L'approche du développement de ces matériaux sera résolument expérimentale, et permettra d'évaluer l'influence de la formulation et des conditions de cuisson sur les propriétés des frittés obtenus, la densité permettant la sélection des échantillons les plus intéressants.

Outre la densité, les propriétés intéressantes peuvent être classifiées dans deux domaines distincts :

- Les propriétés intrinsèques : comprenant la chaleur spécifique dans l'intervalle de température pertinent pour le stockage thermique à haute température (0-1000°C), la conductivité thermique dans cette même gamme de température, dont la valeur conditionnera le nombre de Biot, rattaché à la qualité de l'échange entre le caloporteur et les céramiques, le coefficient thermique d'expansion, dont la prise en compte est importante pour les lits fixes compacts, la stabilité chimique au cyclage sous air, ainsi que la résistance mécanique en compression, pertinente dans le cas de lits fixes autoportés (et peut également servir d'indicateur de la qualité du frittage).
- Les propriétés extrinsèques, comprenant essentiellement la forme des pièces réalisées, la forme et les dimensions des pièces influant fortement la longueur caractéristique, laquelle

influe sur le nombre de Biot. Ainsi, un matériau de stockage thermique, afin d'être industriellement pertinent, doit pouvoir être mis en forme en fonction des contraintes opératoires du stockage (principalement en fonction du débit d'air).

Afin de permettre d'envisager la production de masse et de répliquer la méthode à d'autres sous-produits, tous les matériels et méthodes utilisés doivent être disponibles dans l'industrie céramique, et plus spécifiquement celle des matériaux de construction (dalles, tuiles, briques).

Partie B. Développement d'une céramique frittée issue de mâchefer d'incinérateur destinée à des applications de stockage thermique

B.1. Objectifs et stratégie

Comme explicité dans la partie bibliographique, les mâchefers d'incinérateurs constituent une ressource disponible, globalement bien répartie au niveau territorial, compatible avec un procédé de production de céramiques, et pouvant bénéficier du développement de voies de valorisation, les voies existantes reposant sur la production de grave routière (ou sur la mise en décharge). Ces différents éléments en font une matière première intéressante pour le développement de céramiques de stockage thermique.

L'objectif est de développer un matériau céramique par frittage, à partir d'un nombre limité de matières premières, avec à moyen terme une visée d'industrialisation associée à une démarche de valorisation de déchets et d'écologie industrielle.

La plupart des céramiques produites dans l'industrie sont destinées au marché du bâtiment (dalles, briques, tuiles et carreaux...), qui impose des coûts de production faibles et des volumes de production élevés (Tableau 12). Ainsi, il sera d'autant plus facile et bon marché de produire en masse une céramique de stockage thermique si ses conditions d'élaborations sont proches de celles utilisées dans les industries des céramiques de bâtiments, dont les capacités de production ont été optimisées afin de réduire les coûts, souvent via l'amélioration de leur performance énergétique (les consommations énergétiques représentent jusqu'à 20-30% des coûts de production de ces céramiques (U.S. Environmental Protection Agency 2003)).

Secteur	Production 2000 (EU-15) [Mt]	Part de la production	Valeur moyenne [€/t]
Carreaux	25	27,97%	404
Briques et tuiles	55	61,53%	124
Produits réfractaires ²³	4,5	5,03%	733
Céramiques techniques	0,15	0,17%	13333

Tableau 12 Production et valeurs moyennes de différentes céramiques (données de 2000-2003, EU-15) (European commission 2007)

La stratégie globale de réduction des coûts implique de gérer la consommation énergétique lors du processus d'élaboration, l'utilisation de matériels disponibles et à priori adaptés à une production de masse, mais aussi de minimiser les coûts associés à l'utilisation éventuelle d'additifs : leur nombre et la quantité utilisée doivent être réduits au strict minimum, et devront préférentiellement être déjà couramment utilisés dans l'industrie des briques et tuiles.

En plus de présenter des caractéristiques intrinsèques compatibles avec une utilisation en tant que matériau de stockage thermique telles qu'une densité et une capacité calorifique élevées, couplées à une conductivité thermique maximale et une résistance mécanique satisfaisante, le matériau doit également pouvoir être produit dans une forme compatible avec le stockage thermocline sur lit en vrac, telles que la bille ou le pellet cylindrique. Cette mise en forme, en plus de contrôler le taux de

²³ Cette catégorie regroupe un grand nombre de familles de céramiques différentes, et n'est pas limitée aux réfractaires de très haute qualité utilisés par exemple par les industries du verre et de l'acier.

porosité du lit en vrac, aura une influence forte sur le comportement du matériau (Dorai et al. 2012). En effet, la mise en forme influence le rapport entre le volume et la surface du matériau, lequel contrôle le nombre de Biot, considéré comme un critère important pour les matériaux de stockage.

L'objectif général est de statuer sur la faisabilité de l'utilisation de mâchefer d'incinérateur d'ordures ménagères dans le cadre d'une production de matériaux céramiques destinés au stockage thermocline, utilisant des gaz (dont l'air) à haute température comme caloporteur, et d'étudier l'influence des conditions d'élaboration desdites céramiques sur leurs propriétés. Cet objectif sera atteint via le développement d'un protocole d'élaboration de céramiques basées sur l'utilisation de mâchefer, incluant les différentes étapes de production d'une céramique frittée classique (Commission 2007):

- Un procédé de broyage simple, fiable, reproductible et bon marché
- Le développement de formulations basées sur le mâchefer, permettant d'obtenir une céramique
- La recherche de conditions opératoires de cuisson permettant l'optimisation des propriétés de céramiques pour une application de stockage thermique thermocline
- Un procédé de mise en forme répondant aux contraintes du stockage thermique, basé sur l'utilisation de matériels courants, largement disponibles dans les industries céramiques

La démarche adoptée consiste à réaliser des essais de formulation et de cuisson de poudres (frittage), sous forme de plaquettes par pressage uniaxial (méthode couramment utilisée dans la littérature scientifique) puis des cylindres par extrusion (méthode de mise en forme utilisée massivement dans l'industrie céramique), et d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés. La caractérisation complète de tous les échantillons réalisés dans le cadre de ces travaux n'étant pas possible, les échantillons présentant les densités les plus élevées seront sélectionnés pour des analyses complémentaires. En effet, toutes choses égales par ailleurs, une augmentation de la densité du matériau correspondra généralement à une diminution de la porosité interne du matériau, se traduisant généralement par une augmentation de la conductivité thermique, autre propriété d'intérêt dans le cadre des matériaux de stockage thermique (diminution du nombre de Biot).

Cette démarche, résolument expérimentale, utilise une approche focalisée sur la relation entre les conditions d'élaboration et les propriétés des céramiques, sans traiter les aspects thermochimiques intrinsèques au processus de frittage. En effet, même s'il est théoriquement possible de déterminer les conditions optimales d'élaboration d'une céramique en fonction de sa composition lorsqu'elle présente un nombre d'espèces chimiques limité (diagramme $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), il devient irréaliste d'utiliser cette approche en présence de matières premières complexes, hétérogènes, comprenant de nombreux éléments chimiques pouvant réagir entre eux, comme c'est le cas pour les mâchefers d'incinérateurs.

B.2. Sélection d'échantillons et caractérisations préliminaires

Le mâchefer d'incinérateur peut présenter une variation de sa composition chimique et de sa morphologie dans le temps et dans l'espace, considérant qu'elles varient en fonction du type d'incinérateur, de son mode opératoire, de la technologie employée et de la composition des déchets entrants. Des disparités fortes impliquent qu'une formule développée à partir d'un mâchefer n'est pas directement transposable à un autre mâchefer. Ainsi, chaque développement d'une céramique de mâchefer sera spécifique au mâchefer en question.

Cela peut être considéré comme un problème majeur pour l'industrialisation éventuelle de ces céramiques, mais cela présente également l'avantage de développer des formulations adaptées au contexte local de la production, augmentant leur pertinence environnementale et industrielle.

Il a été décidé de sélectionner 4 échantillons de mâchefer différents, prélevés dans le Sud de la France, afin de comparer leurs granulométries, leur composition chimique ainsi que leur comportement thermique afin d'évaluer cette variabilité spatiotemporelle et de choisir un mâchefer en particulier.

- CA 0-40 est une grave de mâchefer élaborée en accord avec les standards de la grave routière, préparée sur le site de l'incinérateur en région Occitanie
- LS 0-40 est une grave routière, préparée dans une Installation de Maturation et d'Elaboration (IME) de mâchefer, en région Rhône-Alpes
- LS 0-7 est la fraction fine (0-7mm) de la grave LS 0-40, obtenue par criblage
- LN 0-40 est une grave routière, préparée dans la même IME que la grave LS 0-40, mais à partir d'un mâchefer provenant d'un autre incinérateur

Tous ces mâchefers se présentent sous la forme d'une grave humide, comprenant des éclats de verre, de céramiques et de métaux (Figure 51), ainsi que des imbrulés (typiquement des fragments de papiers et plastiques).



Figure 51 Mâchefer brut LN 0-40, humide. On remarque notamment le fort étalement granulométrique, ainsi que la présence d'éclats de porcelaine sanitaire

Ces différents échantillons de mâchefers ont été caractérisés en termes de distribution granulométrique et de composition, afin d'évaluer la dispersion de ces caractéristiques dans les mâchefers.

B.2.1 Granulométrie

La caractérisation granulométrique des échantillons a été réalisée par tamisage successifs (à sec) pour les fractions supérieures à 1mm (Figure 52), et au granulomètre laser pour les fractions fines, à partir de matière séchée à l'étuve à 110°C pendant deux jours.

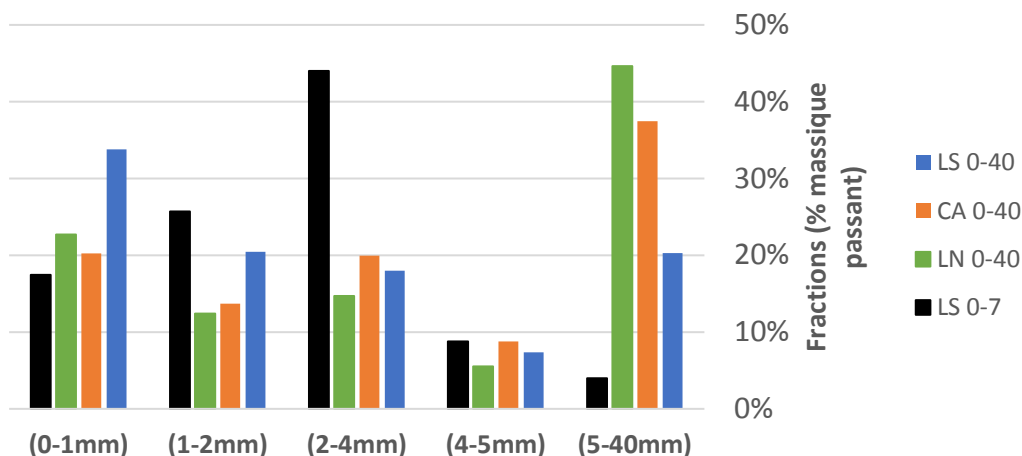


Figure 52 Fractions granulométriques des différents lots

On remarque que CA 0-40 et LN 0-40 sont plutôt grossiers, avec respectivement 37% et 45% en masse à une granulométrie supérieure à 5mm, ce qui est généralement recherché pour des applications en grave routière. A l'inverse, le mâchefer LS 0-40 apparait comme plus fin, avec plus de 30% en masse dans la fraction 0-1mm. Comme attendu, le lot LS 0-7 contient peu de particules de taille supérieure à 4mm.

Concernant les fractions fines (<1mm), LS 0-7 et LS 0-40 sont plus fins que les autres échantillons. CA 0-40 et LN 0-40 présentent des distributions des particules fines similaires (Figure 53). Les mâchefers LS 0-40 présentent donc l'avantage d'être globalement plus fins, ce qui va dans le sens d'un broyage simple. La granulométrie ne constitue donc pas un critère de sélection particulier.

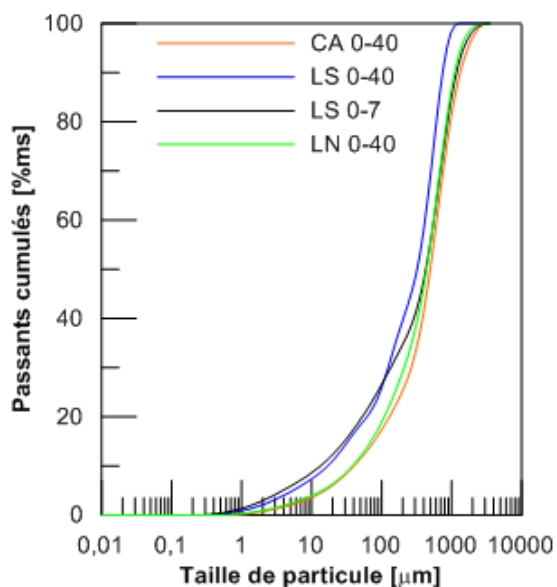


Figure 53 Distribution granulométrique (passants cumulés) pour les fractions fines des mâchefers sélectionnés

B.2.2 Composition chimique et comportement thermique

La composition chimique des mâchefers a été déterminée par Fluorescence X, à l'aide d'un dispositif Epsilon 3-XL distribué par PanAnalytical. L'appareil soumet l'échantillon à un bombardement de rayons X, et analyse la réponse (émission secondaire de rayons X, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration), spécifique à chaque élément. Cette méthode ne permet pas de quantifier les

atomes légers (jusqu'au sodium). Le logiciel intégré à la machine permet d'évaluer une concentration d'oxydes. Du fait des effets de matrice, cette méthode est utilisée dans cette étude pour des analyses semi-quantitatives. Elle est cependant rapide et non-destructive, et donc considérée pertinente pour des analyses préliminaires.

Les mâchefers ont été réduits en une poudre homogène de granulométrie $<100\mu\text{m}$ à l'aide d'un mortier et d'un pilon, puis séchés et pastillés (Figure 54), la mesure étant considérée comme plus fiable lorsque réalisée sur des pastilles homogènes de poudres fines.

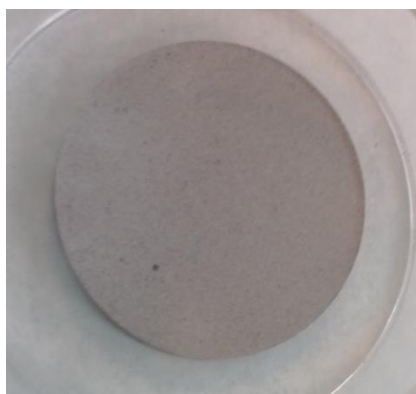


Figure 54 Pastille de poudre de mâchefer (diamètre 40 mm, épaisseur 2mm)

Le comportement thermique a été évalué via la méthode TG-DSC sous air à 3l/h (modèle LabSys Evo, Setaram). L'échantillon est placé sur une microbalance équipée d'un réseau de thermocouples (ou d'un fluxmètre). Il est ensuite chauffé sous air avec une rampe de chauffe prédéfinie. La microbalance permet de détecter des variations de masse au cours d'une chauffe, alors que le fluxmètre permet de détecter des changements thermiques associés.

Ces méthodes de Fluorescence X et TG-DSC permettent d'affiner l'estimation de la composition de la matière (Tableau 13), en prenant en compte les carbonates, l'eau résiduelle et les hydroxydes, qui ne sont pas détectés en Fluorescence X mais génèrent des événements endothermiques et exothermiques dans des gammes de température connues. Il s'agit ensuite, à l'aide de la variation de masse, d'estimer les quantités de matière concernées.

Substance (Oxydes, %ms)	LS 0-7	LS 0-40	LN 0-40	CA 0-40
Na ₂ O	1,41%	2,64%	2,56%	2,60%
MgO	1,21%	1,09%	1,09%	1,13%
Al ₂ O ₃	9,89%	6,45%	6,51%	5,31%
SiO ₂	19,48%	26,51%	28,92%	31,21%
P ₂ O ₅	1,31%	0,96%	1,11%	1,31%
SO ₃	1,53%	0,87%	0,82%	1,71%
Cl	1,04%	0,40%	0,84%	0,81%
K ₂ O	0,81%	0,59%	0,83%	0,88%
CaO	27,17%	16,37%	19,78%	21,02%
TiO ₂	0,90%	0,58%	0,70%	0,64%
Cr ₂ O ₃	0,08%	0,08%	0,07%	0,05%
MnO	0,15%	0,94%	0,11%	0,09%
Fe ₂ O ₃	5,93%	8,07%	8,65%	3,63%
NiO	0,01%	0,01%	0,01%	0,00%

CuO	0,28%	0,14%	0,22%	0,28%
ZnO	0,86%	0,94%	0,54%	0,41%
<i>Eau résiduelle (liée)</i>	3,23%	1,67%	1,67%	1,90%
<i>Imbrulés et hydroxydes</i>	7,38%	3,69%	3,93%	4,07%
<i>CO₂ Carbonates</i>	4,21%	2,49%	4,20%	4,47%
<i>LOI²⁴</i>	16,38%	8,86%	11,15%	11,29%

Tableau 13 Composition des échantillons de mâchefers : Fluorescence X + TG-DSC

Les proportions de certains oxydes varient considérablement d'un mâchefer à l'autre, notamment les oxydes de silicium, les oxydes de soufre, la chaux et les oxydes/sulfures/sulfates de fer. En revanche, pour la plupart des autres oxydes, les variations peuvent être plus faibles à négligeables. Cette méthode, bien qu'imparfaite, semble indiquer que les mâchefers, bien que différents, peuvent être globalement considérés comme similaires, la majorité des composés présents étant les oxydes de silicium, la chaux, l'alumine et les oxydes de Fer. La teneur en composés soufrés peut être problématique, en particulier la pyrite FeS₂, qui peut se décomposer lors de la cuisson en générant H₂S et SO₂ (phénomène de gonflement, et réactions éventuelles entre SO₂ et les alcalins, apparition de défauts de surface) (Hughes and Bargh 1982; Muñoz Velasco et al. 2014)

Tous les échantillons testés ont révélé le même comportement thermique en DSC, avec un pic endothermique de l'ambient à 200°C généralement associé à l'évaporation d'eau résiduelle, deux pics exothermiques typiquement associés à la combustion des organiques résiduels, un pic endothermique fortement marqué lié à une perte de masse à 700°C, typiquement associé à la décarbonatation de CaCO₃. Le comportement thermique au-delà de 1000°C est complexe, et semble inclure des fusions et recristallisations des phases formées (Figure 55).

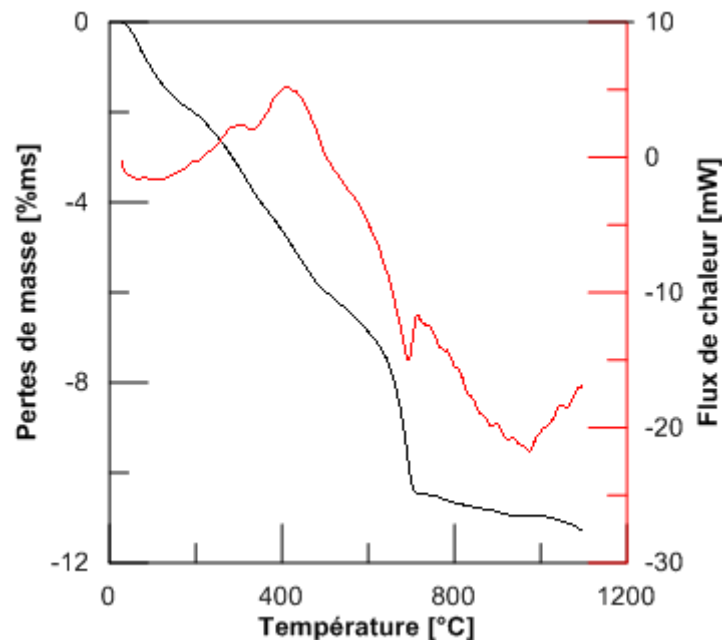


Figure 55 Analyse TG-DSC du mâchefer CA 0-40

Le Tableau 13 révèle une concentration des carbonates, imbrulés et hydroxydes dans les fractions fines du mâchefer (comparaison entre LS 0-7 et LS 0-40). Les composés à base de Si, Al, Ca

²⁴ Le terme « Loss On Ignition » désigne la perte de masse de l'échantillon lors d'une chauffe, ici jusqu'à 1100°C.

représentent la majeure partie des éléments quantifiés, cependant ces compositions révèlent la complexité de ce sous-produit. En effet, de nombreux oxydes sont présents (parfois à l'état de traces) et peuvent faciliter ou inhiber le processus de frittage, et peuvent représenter la phase majoritaire d'une céramique de déchets, même présents en faible quantité (les diopsides de type MgSiO sont souvent cités comme phase majoritaire dans la littérature des céramiques de mâchefer, pour des teneurs en Mg de l'ordre de 1-2%ms) (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002; A. Bourtsalas et al. 2014).

La Figure 55 illustre une courbe TG-DSC du mâchefer CA 0-40. Il présente des pics caractéristiques des mâchefers, discutés précédemment dans la bibliographie. Entre l'ambient et $\sim 200^{\circ}\text{C}$, on remarque un pic endothermique, associé à une perte de masse. Il s'agit ici d'évaporation de l'eau résiduelle. Typiquement, cette eau peut être contenue dans les pores du matériau, ou associée à la matière. On parle alors d'eau liée, qui requiert des températures supérieures pour quitter le matériau.

Le double pic exothermique pour les températures de $250-400^{\circ}\text{C}$ est présent pour tous les échantillons, et associé à une faible perte de masse. Généralement, on attribue ces pics à la combustion d'organiques résiduels dans le mâchefer (papiers, plastiques ou fibres organiques). Un pic endothermique très marqué, associé à une perte de masse également marquée aux alentours de 700°C est typiquement associé à la décarbonatation de CaCO_3 .

Il n'était pas possible de mener de front un projet de développement de céramiques à partir de 4 mâchefers différents. Ainsi, une sélection a dû être opérée.

- Les fractions fines de mâchefer (0-7mm) peuvent être plus facilement utilisées pour le frittage, diminuant les besoins en broyage. Néanmoins, l'utilisation exclusive des fractions fines limite grandement le potentiel disponible en termes de quantité de matière, les fines représentant généralement la moitié de la masse de mâchefer.
- L'objectif de développer une céramique bon marché favorise le choix d'approvisionnement de mâchefer auprès d'un acteur local. Or, seul le mâchefer CA 0-40 est issu d'un incinérateur situé en Région Occitanie.
- Alors que les mâchefers LS et LN ont été préparés sur une plateforme de maturation de mâchefers, le CA 0-40 est préparé directement sur le site de l'incinérateur.
- La direction de l'incinérateur produisant le CA 0-40 s'est dite intéressée par le développement de solutions de valorisation de mâchefers, afin de diversifier les débouchés possibles pour cette matière. Cet incinérateur est a priori plus intéressé par des collaborations ultérieures avec Eco-Tech Ceram ou les laboratoires CNRS impliqués dans le projet que les installations de maturation de mâchefer.

Ainsi, 450kg de mâchefer mûré CA 0-40 - préparé aux standards de la grave routière - ont été prélevés en Juin 2016, en utilisant la méthode des quartiers. **Tous les résultats obtenus par la suite l'ont été sur ce mâchefer.** Du fait de la variabilité liée aux protocoles expérimentaux tels que le notre, la plupart des résultats ont été obtenus sur des multiplicats (duplicats/triplicats au minimum).

Une fois le mâchefer CA 0-40 choisi, sa composition chimique a été affinée, via un dispositif ICP-AES. L'argile comme le mâchefer ont été broyés finement, et tamisés à $40\ \mu\text{m}$, avant d'être dissous dans un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique, dans un four équipé d'un système de chauffe à micro-ondes (Anton Paar). Les poudres ont été portées à 240°C et 60 bars en 10 minutes, avant d'être maintenues à ces conditions durant 40 minutes. Après dissolution totale, les échantillons ont été analysés via un dispositif Elmer Optima 8300. La composition chimique (en %massique d'oxydes) est

rapportée dans le Tableau 14. Il apparaît que la proportion de silice avait été largement sous-estimée durant les caractérisations par FluoX. Un échantillon a également été réduit en poudre pour réaliser une identification de phases cristallines à l'aide d'un dispositif DRX Phillips de PANalytical, modèle X'pert Pro MPD. Le tube à rayons X utilisé est le cuivre dont la longueur d'onde de la radiation K_{α} se situe à 1,543 Å. L'appareil est utilisé à une tension de 45kV et un courant de 40mA. Les pics de diffraction sont enregistrés sur une gamme de 10 à 80° en 2 θ et avec une vitesse d'acquisition de 0,042 °/s (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les phases identifiées sont le quartz, la calcite, la wollastonite et la pyrite. Il est donc probable que le soufre détecté précédemment soit présent sous la forme de sulfure de fer FeS₂.

Composition [%ms]	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO _x	Somme (%)
MIDND CA 0-40	6,2	58,7	5,3	6,0	1,8	2,1	7,7	1,0	88,8

Tableau 14 Composition chimique du mâchefer CA 0-40 (ICP-AES)

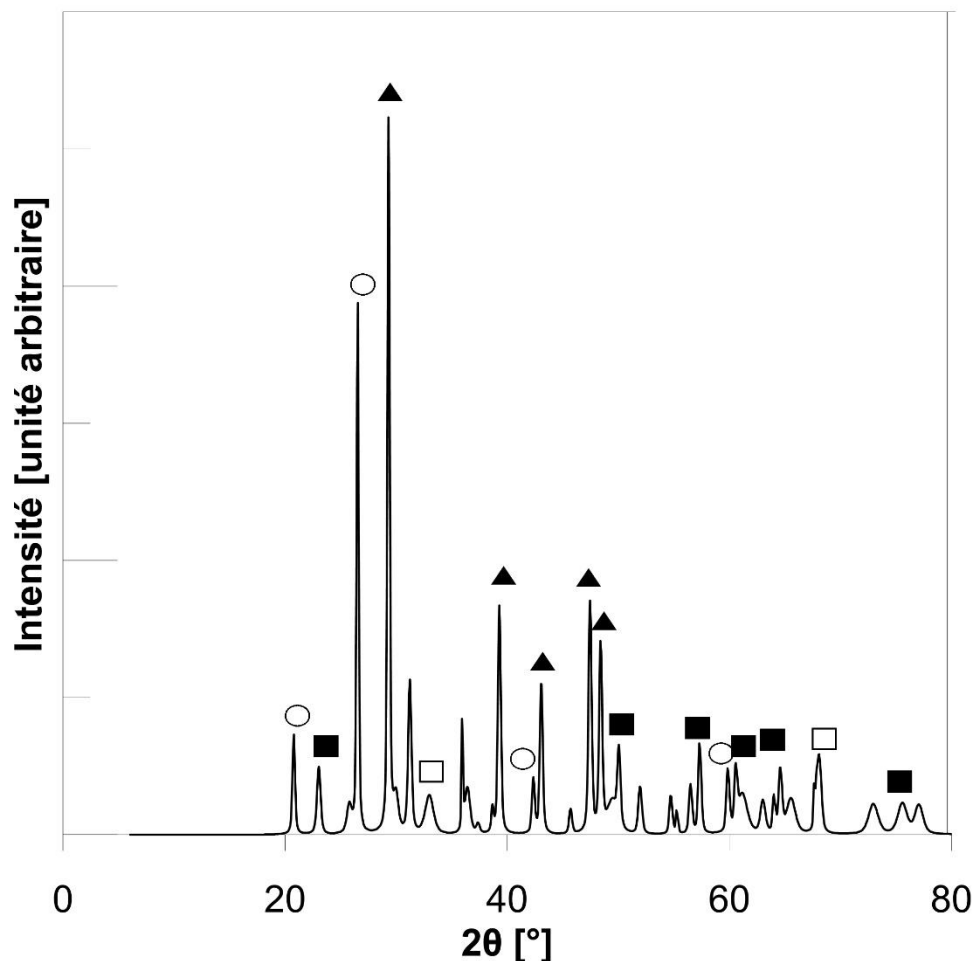


Figure 56 Diffractogramme du mâchefer CA 0-40, ○ Quartz, ▲ Calcite, ■ Wollastonite, □ Pyrite

B.3. L'argile SD

Comme mentionné dans la partie A, la pertinence des matériaux de stockage thermique ne dépend pas seulement de leurs propriétés intrinsèques (densité, chaleur spécifique, conductivité, comportement thermomécanique...), mais également de la mise en forme de ces matériaux dans un

système de stockage. La possibilité de mise en forme d'un corps vert est donc cruciale. Or, les premières manipulations du mâchefer ont permis de constater que, même lorsqu'humidifié, il ne semble pas présenter de cohésion suffisante pour permettre une mise en forme correcte, ce qui limite les formes accessibles. Mélangé avec de l'eau, le mâchefer a tendance à former un corps sableux peu cohésif lorsque trop sec, et passe rapidement à un état boueux lorsque l'eau est en excès. Typiquement, une matière peu cohésive et insuffisamment plastique n'autorisera que des formes simples, obtenues par pressage uniaxial (plaquette...).

Ces limitations ont conduit à considérer, dès le début du projet, l'addition d'une matière première apportant de la plasticité au mâchefer. Deux options étaient envisagées :

- Les plastifiants de synthèse

Coûteux et obtenus via des synthèses organiques, ces additifs permettent d'obtenir une certaine cohésion d'un mélange de poudres. Ils sont en revanche détruits à la cuisson, et ne modifient pas la nature du matériau céramique obtenu après cuisson. Lorsqu'utilisés en grandes quantités, la combustion de ces additifs durant la cuisson du matériau est susceptible de former une porosité qui, dans le cadre de ces travaux, est délétère. Ces plastifiants font généralement partie des sucres complexes, ou des poly-vyniles (tel le Poly-vinyl alcohol, ou PVA, un des plastifiants de référence).

- Les argiles

Utilisées depuis l'antiquité, les argiles et minéraux argileux représentent encore aujourd'hui la principale matière première utilisée pour la production de céramiques. Elles sont généralement constituées de feuillets inorganiques capables de glisser les uns par rapport aux autres, en particulier lorsque humidifiées. Ainsi, ajouter de l'argile à une poudre peu cohésive permet d'obtenir un mélange présentant un certain niveau de plasticité, compatible avec la réalisation de formes plus complexes. L'argile n'étant pas détruite à la cuisson, elle participera à la formation de phases minérales.

Nous avons choisi d'utiliser un minerai argileux - de préférence un sous-produit et disponible en région Occitanie - dans l'objectif de limiter les coûts de production et les impacts environnementaux par rapport à des additifs synthétiques : l'argile SD (nom commercial, qui sera utilisé par la suite).

B.3.1 Description et provenance

De couleur jaunâtre, l'argile SD (nommée d'après son lieu d'extraction, Saint-Denis-Catus dans le Lot) est fournie par la société Argiles d'Aquitaine (ADaQ), la carrière étant exploitée par la société CM Quartz. C'est une argile fortement illitique, issue du lavage de galets de quartz (boue de lavage), qui n'est actuellement pas valorisée et reste stockée après pressage dans une cuve sur le site de lavage (production de plus de 100 tonnes par jour), dans l'attente de débouchés industriels, d'évacuation en site d'enfouissement, ou d'une utilisation en comblement de carrière²⁵. Après un stockage en cuve ouverte, pendant lequel la boue peut décanter et s'enrichir par évaporation naturelle, elle est traitée au filtre-pressé afin de former des galettes, lesquelles sont ensuite séchées. L'argile sèche se présente sous la forme d'une poudre jaune/beige, assez fine et homogène (Figure 57).

Un agent de floculation de type anionique est éventuellement incorporé à la boue argileuse juste avant qu'elle ne passe au filtre-pressé, ce qui améliore l'efficacité de la filtration (en augmentant la viscosité de la boue) et évite ainsi que l'argile ne s'épande dans les cours d'eau à proximité.

²⁵ Le comblement de carrière est la voie de gestion privilégiée des stériles d'extraction minière en général, sous réserve de propriétés mécaniques et de comportement à la lixiviation acceptables.



Figure 57 Argile SD sèche

B.3.2 Caractéristiques

Cette argile est riche en silice et en alumine (Tableau 15), et pauvre en calcium. En revanche, elle contient une proportion non négligeable de potassium, qui, à l'instar du sodium, est connu pour son comportement de « fondant ». Il est parfois ajouté (sous forme d'oxyde ou de carbonate) à des formulations industrielles de céramiques, afin de faciliter le frittage et de diminuer la température de cuisson requise. Le mâchefer est donc relativement riche en sodium, et l'argile SD en potassium. Ainsi, un mélange des deux poudres sera riche en fondants, et la température de fusion peut être proche de la température optimale de frittage. Le frittage d'un matériau comprenant des phases liquides est appelé frittage en flux visqueux. Il peut permettre une meilleure densification du fait de la viscosité plus faible de la phase liquide, mais peut également générer des cavités, ou engager une fusion totale de la matière.

Composition [%ms]	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	LOI [%ms]	Somme (%)
Argile SD	25,1	51,7	0,3	3,9	3,2	0	0,8	0,1	4,7	85,1

Tableau 15 Composition de l'argile SD, analyse ICP-AES

La température idéale de densification de cette argile est de l'ordre de 1250°C, avec un retrait de 7% à cette température et l'apparition de phases vitreuses (données producteur).

La nature illitique de cette argile peut être confirmée par l'analyse DRX (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), permettant l'identification d'un nombre limité de phases. Outre l'illite, on détecte le quartz, la kaolinite ainsi qu'un feldspath potassique.

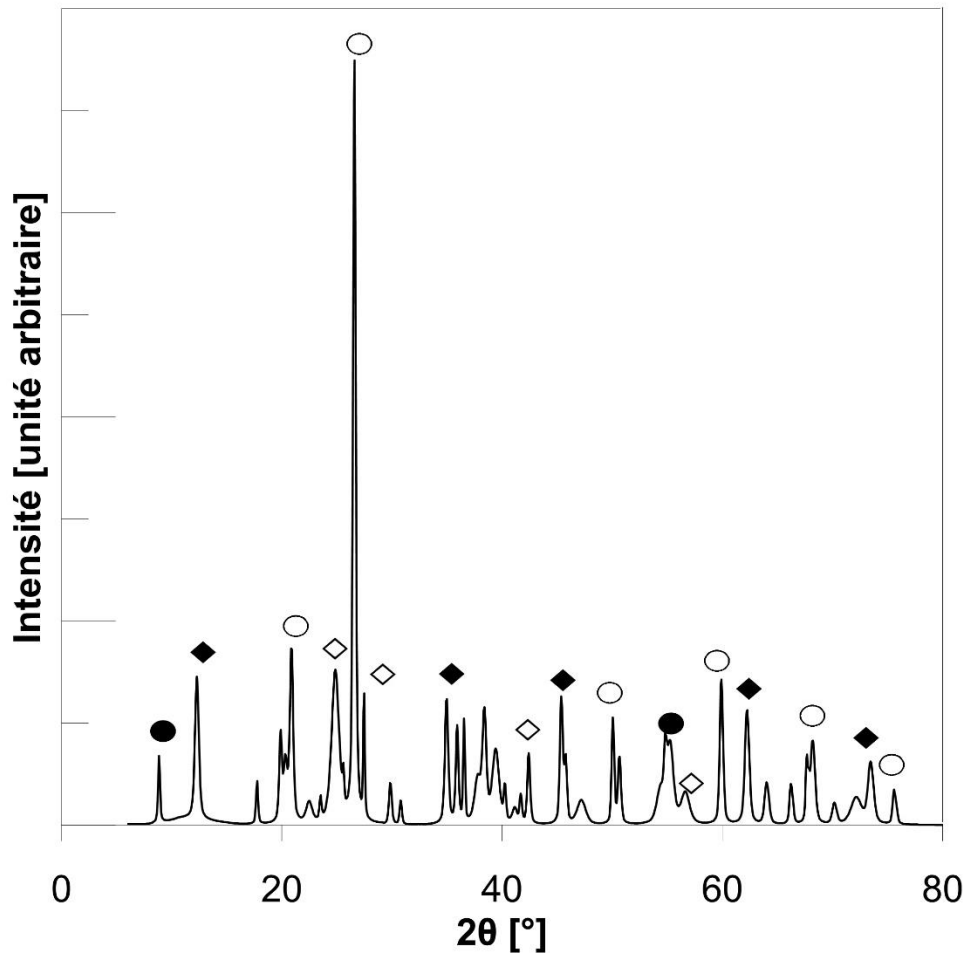


Figure 58 Diffractogramme de l'argile SD: ● Illite, ○ Quartz, ◆ Kaolinite, ◇ K-Feldspath

Concernant la granulométrie de l'argile, la taille de particules suit une répartition monomodale, centrée sur une valeur de 21 μm (Figure 59). La présence d'une proportion significative de fines implique une d_{50} à 16 μm .

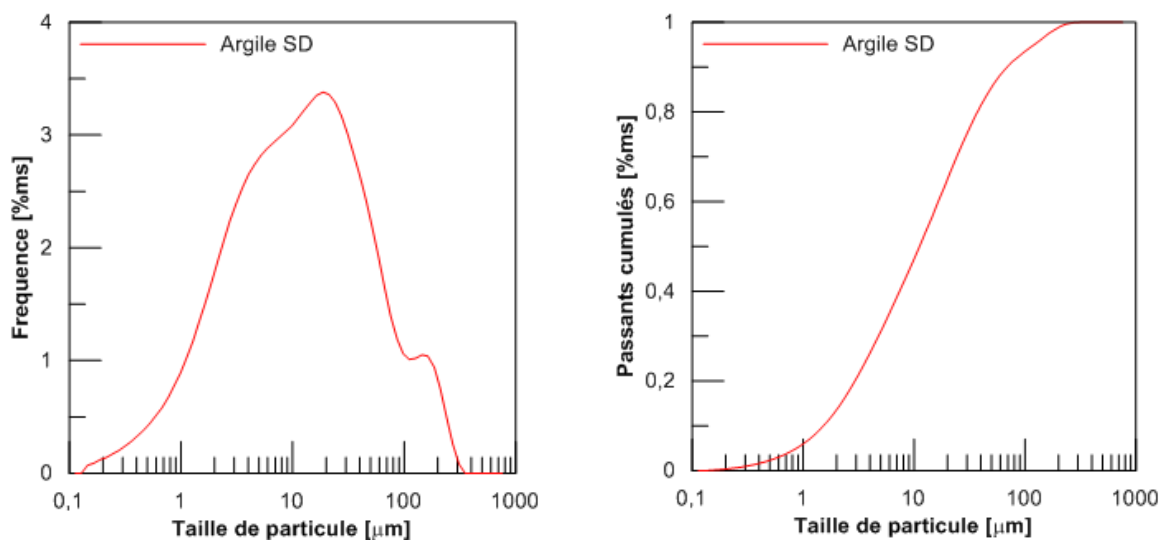


Figure 59 Distribution granulométrique de l'argile (à gauche) et passants cumulés (à droite)

Il s'agit d'une granulométrie assez classique pour une poudre argileuse, compatible avec le travail de la matière première pour l'élaboration de céramiques.

B.4. Protocole de broyage du mâchefer

B.4.1 De la nécessité du broyage du mâchefer

La granulométrie maximale admissible pour le frittage de céramiques dépend de nombreux éléments, mais il est raisonnable de simplifier le raisonnement de la façon suivante : le diamètre maximal des particules utilisées doit être significativement inférieur ($>1\log$) à la dimension des pièces à fritter, faute de quoi des défauts, hétérogénéités et anisotropies apparaîtront dans le produit fritté final. De même, le processus de frittage étant lié à la surface spécifique des grains de matière, une granulométrie fine favorisera le phénomène de frittage.

L'industrie des céramiques de bâtiment (briques, tuiles), de par la taille des pièces produites, peut tolérer et même bénéficier de la présence de particules de taille importante (millimétriques à centimétriques). Il est même courant dans cette industrie de mélanger des broyats de briques et tuiles hors spécifications (éléments endommagés dans le four, par exemple) à leurs pâtes, les éclats déjà frittés agissant comme renforcements de la pâte, et augmentant ses propriétés mécaniques à cru et après frittage.

Dans notre cas, en revanche, l'objectif étant d'aboutir à des produits frittés de dimensions centimétriques, l'utilisation de mâchefer brut (contenant des agglomérats de 40mm) n'est pas envisageable. De plus, le mâchefer présentant de très fortes hétérogénéités, le broyage sera également justifié par la volonté d'homogénéiser la matière. Le niveau de réduction de la poudre de mâchefer peut néanmoins faire l'objet d'un débat. En effet, on associe traditionnellement les poudres fines avec une plus grande réactivité (surface développée), ce qui facilite les phénomènes de diffusion durant la cuisson, permettant d'aboutir à une meilleure compacité et homogénéité des pièces cuites. En revanche, le broyage est généralement perçu comme une activité énergivore et complexe, et la difficulté de manipuler les poudres obtenues augmente lorsque leurs dimensions diminuent, le cas extrême étant les poudres submicroniques/nanométriques, dont la production requiert des moyens particuliers, et dont la manutention est régie par une série de normes contraignantes, du fait de leurs propriétés (volatilité, risques sanitaires à l'inhalation...).

Ainsi, l'objectif de développer une céramique à bas coûts et procédé de production simple entre en conflit avec la nécessité de réduire la taille des poudres utilisées.

Nous avons choisi d'étudier l'influence de la taille de particules sur le comportement des céramiques obtenues après cuisson (permettant éventuellement de détecter une granulométrie optimale). Pour cela, 5 lots de poudres de mâchefer ont été réalisés via différentes techniques de broyage, de la plus simple (concassage en ligne au broyeur à mâchoires, représentatif des capacités de broyage de l'industrie de la céramique du bâtiment pour les chamottes) à la plus complexe (concassage au broyeur à mâchoires, puis utilisation d'un broyeur à anneaux permettant d'obtenir des poudres plus fines, au prix d'une capacité de production plus faible et d'un coût opérationnel accru).

B.4.2 Protocoles de broyage

Le mâchefer CA 0-40, préalablement séché, se présente sous la forme d'une grave fortement hétérogène, contenant des agrégats de nature, dimensions et propriétés variées (Figure 60), notamment en ce qui concerne la dureté. Cette hétérogénéité rend difficile l'utilisation de broyeurs à boulets d'alumine ou d'acier, typiquement utilisés dans les industries cimentières ou pour la réduction des argiles. Après des essais infructueux de broyage de la grave brute dans des broyeurs

planétaires à boulets d'alumine, un autre protocole de broyage a été conçu, et fonctionne exclusivement en mode sec²⁶.

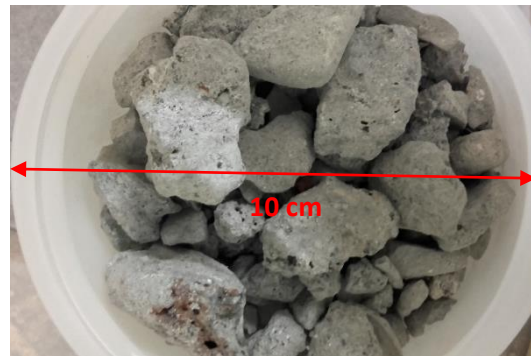


Figure 60 Mâchefer CA 0-40 brut, fractions grossières

Le protocole de broyage choisi est basé sur l'utilisation d'un concasseur à mâchoires de tungstène (Figure 61), ainsi que d'un broyeur à anneaux de carbure de tungstène (Figure 62).



Figure 61 Concasseur à mâchoires, corps du concasseur (gauche) et mâchoire amovible en tungstène (droite)

Ce type de concasseur est massivement utilisé dans l'industrie minière, les matériaux de la mâchoire pouvant varier (généralement de l'acier, ou des métaux/alliages présentant des résistances mécaniques supérieures, dont le tungstène). Il est basé sur l'utilisation de deux mâchoires, l'une étant fixe et l'autre soumise à des mouvements de va-et-vient entre un écartement maximal et un écartement minimal réglable (de 5 cm (Figure 61) à environ 1mm dans notre cas). Le modèle utilisé dans le cadre de ces travaux est installé au département de géosciences de l'université de Montpellier, qui l'utilise pour concasser les roches dures et denses (granite, basalte). Le concasseur a été utilisé comme dispositif de pré-broyage. En plus de réduire la taille des particules, il a pour rôle d'homogénéiser la distribution des tailles de particules, ce qui permet d'utiliser par la suite d'autres dispositifs de broyage, notamment le broyeur à anneaux.

Le broyeur à anneaux permet la production de faibles quantités de matière, en batch. Le matériau à broyer (concassé au préalable), est introduit entre les anneaux de carbure de tungstène, matériau particulièrement dur et dense. L'ensemble est ensuite attaché à une table vibrante (Figure 62). Les vibrations projettent les anneaux les uns contre les autres, broyant la matière coincée entre ces anneaux.

²⁶ Les méthodes de broyage en voie humide limitent la volatilisation de poussières, et permettent un broyage de meilleure qualité. Le broyat obtenu doit néanmoins être séché avant usage, contrevenant à l'objectif d'élaboration d'une céramique à très bas coût.



Figure 62 Détail du broyeur à anneaux (à gauche), et dispositif de broyage (à droite)

Différents protocoles ont été mis en place, afin d'obtenir des poudres de différentes granulométries. Le mâchefer CA 0-40 mm sec est d'abord concassé au broyeur à mâchoires, avec un ou plusieurs passages. Le broyat obtenu est ensuite broyé au broyeur à anneaux ou non, avant d'être tamisé. Le passant est conservé, et constitue la poudre finale. Les granulométries les plus fines requièrent des durées de broyage significativement plus longues et le tamis à ces granulométries, outre les problèmes de colmatage, implique des proportions importantes de refus (Tableau 16). Le broyage de poudres sèches génère également une grande quantité de poussières lesquelles, outre le colmatage du tamis, sont susceptibles de poser de nombreux problèmes opérationnels.

Granulométrie	Durée Concassage [s]	Durée Broyage [s]	%passant (/masse broyée)	Remarques
<50 μm	10	~200	42.4 %	Colmatage tamis = limite, poussières
<100 μm	10	120	52.2 %	+ facile que 50, meilleur compromis ?
<200 μm	10	60	49.2 %	Aisé
<300 μm	10	45	66.4 %	Aisé
<500 μm	45	0	63.5 %	Très efficace

Tableau 16 Résumé des protocoles de broyage

Les différentes distributions de tailles de particules des poudres obtenues sont représentées sur la Figure 63. Les poudres <50 μm , <100 μm , <300 μm révèlent des profils granulométriques très similaires, avec des pics de fréquence proches de leur d_{50} (Tableau 17). La poudre la plus grossière, obtenue par concassages successifs (trois passages, avec diminution de l'écartement des mâchoires entre chaque passage) présente un pic important, situé aux alentours de 200 μm . Du fait d'une proportion considérable de fines, sa d_{50} est de 166 μm . Il est intéressant de constater que l'étalement granulométrique de ces différentes poudres de mâchefer est considérable, une proportion non négligeable de la masse de poudre étant constituée de particules <20 μm .

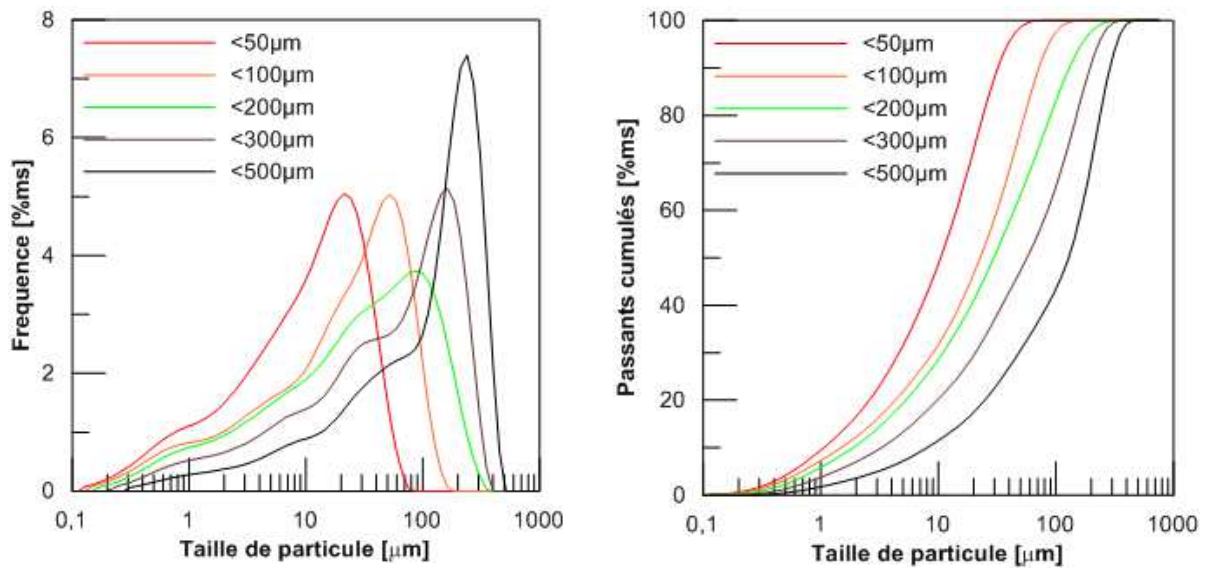


Figure 63 Distribution granulométrique des différentes poudres, en fréquence (gauche) et en cumulé (droite)

Granulométrie	<50μm	<100μm	<200μm	<300μm	<500μm
d₁₀ [μm]	1,37	1,93	2,44	4,23	10,4
d₅₀ [μm]	13,5	29,2	38,1	73,0	166
d₉₀ [μm]	41,4	92,4	168	252	372

Tableau 17 Grandeurs granulométriques pour les différents lots de poudres

Avec une d_{50} proche de celle de l'argile SD, le lot <50μm est une poudre fine. La poudre la plus grossière présente une d_{50} de 166 μm, soit environ 10 fois supérieure à celle de l'argile.

Il est important de noter ici qu'une différence significative de dimensions de particules entre deux poudres augmente leur miscibilité, les poudres fines pouvant s'intercaler dans les sites lacunaires du réseau de particules de plus grosses dimensions, conduisant à l'adoption d'une règle empirique dans le domaine des céramiques, préconisant des rapports de dimensions d'environ 1log et des étalements granulométriques importants.

B.5. Travaux préliminaires

Il a été mentionné précédemment que les températures idéales de cuisson des mâchefers se situent aux alentours de 1050-1100°C (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002; A. Bourtsalas et al. 2014). Les températures de cuisson requises peuvent en revanche augmenter en fonction de la présence ou non d'additifs, comme les kaolins (Rambaldi et al. 2010).

Dans notre cas, l'étude de l'influence des conditions d'élaboration implique la prise en compte de nombreux paramètres tels que la granulométrie du mâchefer, la quantité d'argile dans le mélange, la rampe de chauffe dans le four et la température maximale de cuisson... Ainsi, afin de restreindre le domaine expérimental, nous avons tenté d'évaluer rapidement une gamme de températures de travail.

B.5.1 Détermination de la température de cuisson idéale au TMA

La méthode de détermination des températures de cuisson par TMA (Thermo-Mechanical Analysis) est basée sur le retrait d'un amas de poudre comprimée en fonction de la température. Quelques cm³ de poudre de mâchefer <50 μm ont été tassés dans le porte échantillon, et le palpeur a été placé sur le massif ainsi obtenu. Le frittage d'une poudre tassée s'accompagne généralement d'un retrait, lequel peut être détecté par le palpeur. Le modèle utilisé dans le cadre de cette thèse est un

dispositif Setsys fourni par Setaram, utilisé sous air (3 L/h) avec une charge de 20g appliquée sur le palpeur.

La première poudre testée a été la plus fine (<50 μ m) (Figure 64). On remarque un retrait léger et continu de l'ambient à 700°C, avant un retrait plus marqué à 712°C. Ce retrait est considéré comme dû à la dissociation des carbonates et à la perte de matière qui s'ensuit (tassement du matériau), et n'est pas considéré comme révélateur d'un frittage. L'expérience a été stoppée à 1080°C, du fait de la fusion brutale de l'échantillon, qui a endommagé l'équipement.

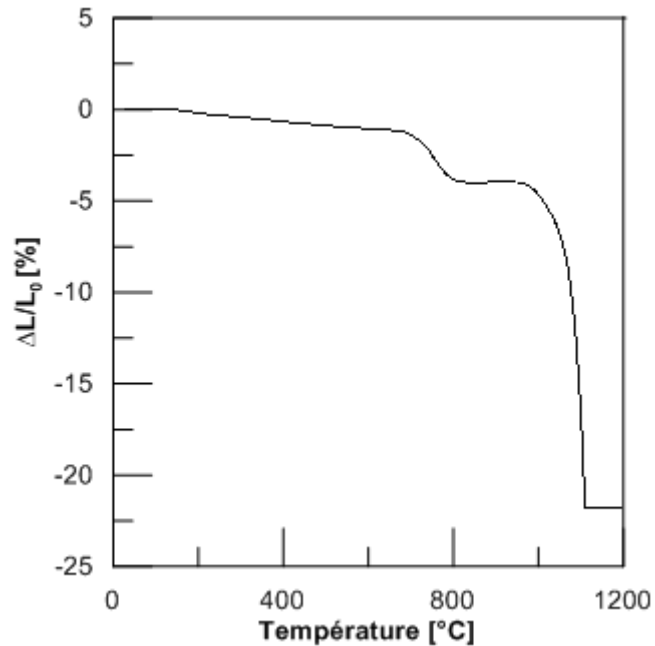


Figure 64 Graphe TMA de la poudre <50 μ m

Les autres poudres ont révélé un comportement similaire sur la plage 30-1000°C, mais leur fusibilité à plus haute température a permis d'éviter d'autres fusions dans l'appareil (Figure 65). Malgré l'observation d'un retrait aux alentours de 1000°C, les échantillons se présentent toujours sous forme de poudres non-cohésives, et n'ont pas formé d'échantillon cohésif.

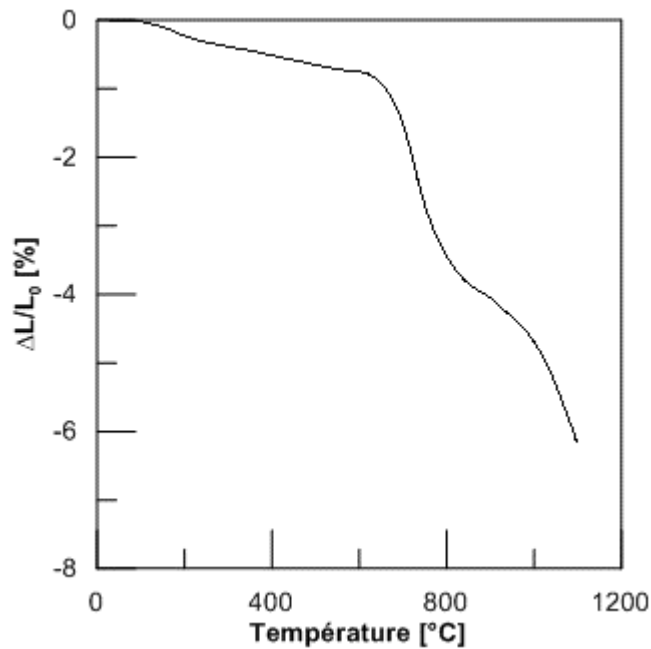


Figure 65 Graphe TMA de la poudre <500μm. On remarque comme précédemment un retrait entre 700 et 800°C associé à la décarbonatation, puis un second retrait au-delà de 1000°C, ce qui peut indiquer un début de frittage.

Des essais en TMA à plus haute température ou pour des durées supérieures présentant des risques pour l'appareil, il a été décidé de réaliser des essais au four gradient.

B.5.2 Détermination du domaine de température de cuisson au four gradient

Le four gradient est un four similaire aux fours tunnels utilisés dans les industries céramiques (notamment celles des briques et tuiles), et comprend différentes zones de chauffe. Dans notre cas, le four utilisé permet de définir 9 zones, à 9 températures différentes. Trois granulométries différentes de poudres de mâchefers ont été testées (<100 μm, <300 μm et <500 μm).

Pour chaque échantillon, quelques grammes de poudre ont été compactés à la presse hydraulique pour former de petits cylindres, lesquels ont ensuite été enfournés. Les échantillons sont observés après passage au four, afin de déterminer une plage de température de cuisson à investiguer ultérieurement, sur la base de leur aspect et de leurs propriétés mécaniques directement observables (Figure 66).

Une température de cuisson insuffisante ne permet pas le frittage des grains, aboutissant à des échantillons peu denses et peu cohésifs (friables). Une température de cuisson trop élevée aboutit à des fusions (partielles ou totales), ne permettant pas le maintien de la forme cylindrique initiale. Ainsi, la plage de température de cuisson se situe entre celles des échantillons friables d'une part, et celle des échantillons fondus/déformés d'autre part (Figure 66).



Figure 66 Pastilles de mâchefer de différentes granulométries, cuites au four gradient entre 920 et 1250°C

La Figure 66 montre une dégradation des échantillons au-delà de 1130-1150°C, avec une fusion totale au-delà de 1170°C. La gamme de température à investiguer correspond à **1090-1150°C**, en fonction de la granulométrie des poudres, ce qui est plus élevé que les valeurs de température de frittage relevées dans la bibliographie (1050-1080°C)²⁷ (A. Bourtsalas et al. 2014; Cheeseman et al. 2003; Taurino et al. 2017).

Les échantillons cuits à 1130°C révèlent la présence de pores noirs visibles en surface, reliés entre eux à l'intérieur des cylindres pour former des cavités. Ce phénomène étant souvent révélateur de l'apparition de phases liquides durant la cuisson, il est raisonnable de supposer que le frittage s'effectue avec au moins une phase liquide (frittage en flux visqueux). Ces défauts peuvent également être liés à la présence de composés soufrés.

A partir des informations recueillies, plusieurs conclusions peuvent être énoncées ici :

- Le frittage de la poudre de mâchefer seule survient dans la plage de température 1100-1150°C, en fonction de la granulométrie.
- Au-delà de 1170°C, le matériau est totalement fondu. Une granulométrie supérieure de la poudre de mâchefer induit une fusion à plus haute température
- Les températures idéales de frittage sont susceptibles d'être proches ou supérieures aux températures de fusion de certaines phases du mâchefer. Aussi, la sensibilité du frittage à la température sera particulièrement importante.

Dans un premier temps, il a été choisi de développer des formulations de céramiques issues de mâchefer broyé et d'argiles pour la production de plaquettes, mises en forme par pressage uniaxial. Ces essais ont également permis d'explorer l'influence des proportions d'argiles sur le comportement à la cuisson et les propriétés des céramiques obtenues.

B.6. Céramiques pressées

La mise en forme de céramiques par pressage uniaxial est la technique classique de la recherche concernant l'étude du comportement au frittage des céramiques, incluant les céramiques de mâchefer. La totalité des auteurs de la littérature ayant travaillé sur le frittage de poudres de mâchefer ont utilisé cette technique. Outre sa simplicité, elle permet l'élaboration de cylindres de diamètres divers, parfois directement utilisables par les appareils de caractérisation (dilatométrie, résistance mécanique...).

Afin de limiter l'impact des hétérogénéités dans les poudres, lequel est d'autant plus important que la pièce est petite, une mise en forme en plaquettes 120x50x10mm a été choisie. Cette mise en

²⁷ Les essais rapportés dans la littérature concernent des poudres plus fines, ce qui facilite le frittage.

forme correspondrait typiquement à une utilisation en lit structuré, à l'instar des régénérateurs de fours verriers.

B.6.1 Description du protocole

Un protocole d'élaboration a été mis en place dans le cadre de ces essais, afin d'étudier le comportement au frittage de mélanges de poudres d'argile SD et de mâchefer broyé.

Les poudres sont utilisées sèches, après un passage d'une douzaine d'heures dans une étuve à 110°C. Elles sont ensuite mélangées pour différentes proportions d'argile, via l'utilisation d'un mélangeur Turbula. Typiquement, le mélange est agité durant une vingtaine de minutes, jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. La forte différence de couleur entre les deux constituants facilite le contrôle visuel du mélange. Des billes d'alumine sont ajoutées au mélange afin de réduire d'éventuels agglomérats hétérogènes de poudres (Figure 67).



Figure 67 Echantillons de poudres d'argile SD et de mâchefer broyé, avant le mélange

Le mélange de poudres est alors placé dans un granulater à plateau tournant. Cette plateforme animée d'un mouvement de rotation est progressivement aspergée d'eau, ce qui provoque l'agrégation de ces poudres pour former des « granules » d'environ 0,5-2 mm de diamètre.



Figure 68 Granulateur à plateau tournant en activité (à gauche) et mélange granulé (à droite)

La quantité d'eau requise pour obtenir des granules satisfaisants est susceptible de varier de façon significative en fonction des proportions d'argile utilisées dans le mélange. L'influence de cette variation n'a pas été étudiée, le critère d'arrêt de la granulation étant l'obtention de petits granules d'environ 1mm. Un excès d'eau ajoutée dans cette étape pourra avoir des conséquences délétères durant le pressage (pâte collante accrochant au moule ou au piston, liquide « suintant » au pressage).

Les granules sont ensuite introduits dans des moules de 120x50x10 mm, avant de subir un pressage uniaxial à l'aide d'une presse hydraulique appliquant 18 t, soit 29 MPa. La plaquette ainsi pressée est ensuite démoulée (Figure 69). Une mauvaise préparation des poudres en amont (granulométries respectives des poudres, niveau d'humidité, granulation...) aboutira à la formation de corps verts

insuffisamment cohésifs (très friables au toucher) ou à un phénomène de feuillement du corps vert. La qualité du pressage peut être rapidement évaluée pour les corps verts : un échantillon suffisamment cohésif pour pouvoir être manipulé sans s'effriter, présentant des arrêtes nettes et ne présentant pas de feuillements ou de fissures peut être considéré comme intéressant.



Figure 69 Presse hydraulique utilisée (à gauche) et corps vert pressé (à droite)

Les corps verts sont placés à l'étuve, avant d'être mesurés et pesés. Après quoi, ils sont introduits dans les fours pour les opérations de cuisson. Dans le cadre de ces travaux, ils sont enfournés sur des plaques de cuisson en cordiérite, déposés sur un lit de poudre d'alumine. Cette alumine est utilisée comme lubrifiant entre les échantillons et les plaques de support, pour protéger ces dernières en cas de fusion, ainsi que pour limiter les frictions entre les échantillons et les plaques durant la cuisson en cas de retrait au frittage, phénomène pouvant conduire au fluage ou à la rupture de l'échantillon.

La densité des échantillons frittés est mesurée par poussée d'Archimède. Les échantillons sont ensuite classés selon leur densité. Les échantillons les plus denses - considérés comme les plus pertinents pour des applications de stockage thermique - seront soumis à des analyses complémentaires concernant leur résistance mécanique, leur chaleur spécifique, leur conductivité thermique.

Par la suite, les échantillons en plaquettes seront désignés suivant un code, dont la lecture est explicitée ci-après :

XXXX-YY avec XXXX la température de cuisson [°C], YY le taux d'argile, exprimé par rapport à la masse sèche du mélange [%ms]

Le temps de cuisson est identique pour tous les échantillons dans le cadre de ces essais, de 90 minutes à la température maximale.

B.6.2 Détermination des bornes du domaine expérimental et plan d'expérience

Comme explicité dans la section B.5, la température de frittage du mâchefer se situe dans la fenêtre 1090-1150°C, les échantillons cuits à plus basse température n'étant pas cohésifs, et les échantillons cuits au-delà de 1130°C révélant des traces de fusion, voire une fusion totale.

L'exploration des influences des conditions d'élaboration sur les propriétés (incluant notamment les proportions d'argile ajoutées) nécessiterait un très grand nombre d'échantillons, dans le cas d'une approche classique (stratégie « One Factor at A Time » OFAT). Cette approche, qui consiste à modifier un paramètre en gardant tous les autres constants et à comparer les propriétés des échantillons obtenus étant considérée comme trop exigeante en termes de matériel et de consommation de matières premières, il a été décidé de réaliser un plan d'expérience.

B.6.2.a Plan d'expérience

L'objectif de ces essais est d'investiguer l'effet de 4 facteurs sur les principales caractéristiques d'intérêt pour le stockage thermique, via un plan d'expérience. Dans l'idéal, ces essais permettraient

de fixer une température de cuisson, une formulation simplifiée, une rampe de chauffe et une granulométrie pour les poudres de mâchefer.

L'élaboration du plan d'expérience (4 facteurs 3 modalités) a utilisé les matrices symétriques et les fichiers de calcul fournis par Mr Louvet (approches dites de Taguchi (Dehnad 1989; Naghibi, Faghihi Sani, and Madaah Hosseini 2014; Shahedi Asl et al. 2015)) dans le cadre d'une formation aux plans d'expérience. Le Tableau 18 présente les facteurs retenus pour ces essais.

Facteurs	A	B	C	D
<i>Désignation</i>	T _{cuisson} [°C]	Rampe de chauffe [°C/min]	Granulométrie des poudres	Teneur en argile[%ms]
<i>Commentaires</i>	Paramètre opératoire critique	Peut influencer le comportement au frittage (volatilisations/dégazages)	Influe sur la densité et la cohésion des corps verts, ainsi que sur la cinétique de frittage	L'importance de l'ajout d'argile augmentera avec la complexité des formes données aux corps verts

Tableau 18 Table des facteurs utilisés pour le plan d'expérience

La température de cuisson est considérée comme un facteur critique dans notre cas. La rampe de chauffe est susceptible d'influencer le comportement au frittage, en particulier concernant les volatilisations et les dégazages, lesquels impactent ensuite les propriétés des échantillons cuits. Le matériel utilisé lors de ces travaux ne permet cependant pas de contrôler la rampe de refroidissement (refroidissement passif dans les fours, durant environ 10h). La granulométrie du mâchefer est un facteur important, sur plusieurs plans : bien qu'une faible dimension de particule favorise le frittage, le rapport granulométrique entre le mâchefer et l'argile contrôle la compacité des mélanges de poudres, ce qui sera favorisée par l'utilisation d'une granulométrie grossière des poudres de mâchefer. La proportion d'argiles dans les formulations aura une importance majeure, influençant toutes les caractéristiques des céramiques, ainsi que leur comportement à la cuisson.

Les temps de cuisson à la température maximale ont été fixés à 2h pour tous les échantillons présentés ci-après.

3 valeurs (modalités) ont été choisies pour chaque facteur, afin de déterminer les impacts des variations de ces valeurs sur les propriétés des échantillons frittés.

Modalités	T_{cuisson} [°C]	Rampe de chauffe [°C/min]	Granulométrie des mâchefers [µm]	Teneur en argile [%ms]
M1	1090	1	<100	0
M2	1120	2,5	<300	20
M3	1150	5	<500	30

Tableau 19 Table des modalités

Les températures choisies sont celles bornant le domaine des températures d'intérêt déterminé précédemment lors des essais au four gradient (1090, 1120, 1150°C). Les valeurs choisies pour les rampes de chauffe correspondent à celles susceptibles d'être rencontrées dans les industries céramiques, les procédés de frittage rapide étant relativement peu répandus, et davantage utilisés pour la production de céramiques à forte porosité que pour la production de pièces denses. Les lots de poudre <100, <300 et la poudre la plus grossière <500µm ont été utilisés. La poudre de mâchefer <50µm a été écartée, du fait notamment de la difficulté à la produire en volume suffisant à l'aide du

matériel disponible. Les proportions d'argiles envisagées sont comprises entre 0 et 30% en masse sèche. Cela correspond à la volonté d'utiliser le plus de mâchefer possible dans les formulations.

La définition de ces facteurs et modalités aboutit à la génération d'une matrice d'essais (Tableau 20). Le plan d'expérience permet d'explorer le domaine expérimental avec 9 essais, contre les 81 qui seraient requis pour un plan factoriel complet.

	T_{cuisson}	Rampe	Granulometrie	Teneur en argile [/ms]
E01	1090	1	100	0
E02	1090	2,5	300	0,2
E03	1090	5	500	0,3
E04	1120	1	300	0,3
E05	1120	2,5	500	0
E06	1120	5	100	0,2
E07	1150	1	500	0,2
E08	1150	2,5	100	0,3
E09	1150	5	300	0

Tableau 20 Table des essais : conditions de cuissons et formulations réalisées

Les corps verts pressés ont présenté un comportement remarquable : malgré une teneur en eau faible - et pour certains l'absence d'argile - les échantillons crus ont été correctement compactés. Les corps verts ont présenté une cohésion satisfaisante, permettant leur manipulation sans dégradation des pièces. Leur tenue d'arrête a été également considérée comme acceptable, et les phénomènes de feuilletage négligeables. L'observation des corps verts semble également indiquer une répartition homogène des particules de plus gros diamètres, et une bonne homogénéité générale.



Figure 70 Corps vert, échantillon E01 (poudre de mâchefer <100µm)

L'ajout d'argile aboutit, après pressage, à des pièces plus fines, plus dures et denses, présentant des caractéristiques supérieures, dans le sens où ces pièces sont encore moins friables que celles formées de mâchefer seul, et une excellente tenue d'arrête. L'ajout d'argile change également la couleur des pièces, qui passent du gris à des teintes beiges/verdâtres (Figure 71).

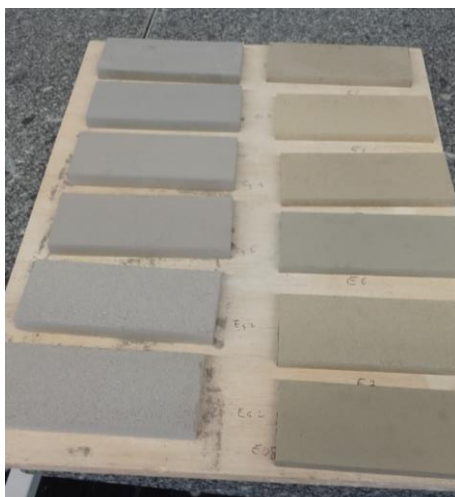


Figure 71 Corps verts. A gauche : plaquettes de mâchefer brut, en duplicats (de haut en bas : <100, <300, <500 μm). A droite : corps verts contenant de l'argile. On remarque l'état des arrêtes, moins nettes pour les pièces issues de mâchefer seul, effet d'autant plus marqué que la granulométrie des poudres de mâchefer est élevée.

Avant cuisson, les corps verts sont placés à l'étuve à 40°C quelques heures puis 110°C pour 12h, sous flux d'air, avant d'être enfournés. Habituellement, les corps verts sont placés sur une plaque de cordiérite dans le four, en utilisant un lit d'alumine 10 μm comme lubrifiant entre la plaque et le corps vert. En effet, dans le cas où le corps vert subit un important retrait à la cuisson, les plaques de cordiérite peuvent accrocher et provoquer des contraintes mécaniques, pouvant aboutir à la fracturation.

Il n'a pas été possible d'utiliser de poudre d'alumine pour ces essais. Certains échantillons ont accroché au support, mais ce comportement peut davantage être imputé à la **fusion partielle ou totale des échantillons** qu'à des contraintes au retrait.

B.6.2.b Observations et résultats après cuisson

Le Tableau 21 présente les premiers constats après cuisson. Il s'agit des premières caractéristiques directement observables. L'objectif est de parvenir à un échantillon cohésif, dur, aux arêtes bien définies et sans fracturation pendant la cuisson. Les échantillons accrochés au support ont dû être fracturés pour les récupérer. Ceci est dû à un phénomène de fusion partielle, plus ou moins important en fonction des essais.

	T _{cuisson}	Rampe	Granulometrie	Teneur en argile [wts]	Statut
E01	1090	1	100	0	Accroche support.
E02	1090	2,5	300	0,2	fluage
E03	1090	5	500	0,3	OK
E04	1120	1	300	0,3	OK
E05	1120	2,5	500	0	OK
E06	1120	5	100	0,2	Accroche support, poreuse
E07	1150	1	500	0,2	OK
E08	1150	2,5	100	0,3	Fusion totale
E09	1150	5	300	0	Fusion totale

Tableau 21 Observations des corps cuits (Plan d'Expérience)

Sur les 9 essais différents :

- 2 ont complètement fondu (E08, E09). Il s'agissait de pièces cuites à la température maximale de 1150°C (Figure 72).

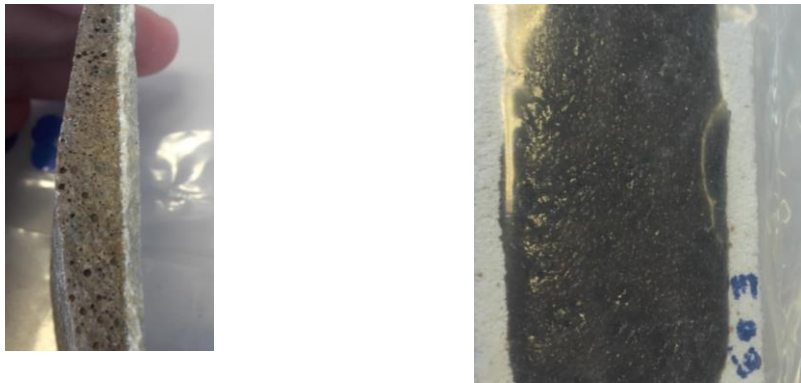


Figure 72 Pièces E08 (gauche) et E09 (droite). On remarque l'importante densité de pores macroscopiques dans le volume de la pièce E08

- 2 ont accroché au support (E01, E06) et ont dû être fracturées pour les décoller. La E01 est une céramique poreuse dans le volume, ayant généré de nombreux pores de surface. La E06 présente un aspect similaire, et des cavités très importantes dans le volume, reliées aux pores de surface (Figure 73). Il est intéressant de constater que ces deux formulations utilisent la poudre de mâchefer <math><100 \mu\text{m}</math>, qui est la poudre de mâchefer la plus fine dans le cadre de ces essais.

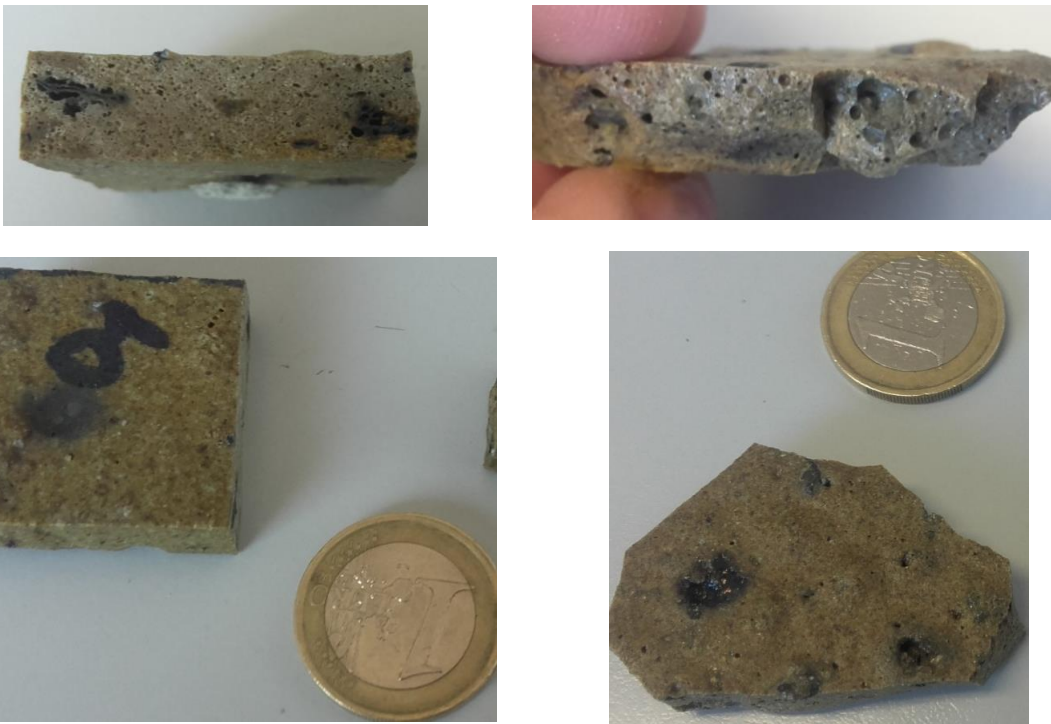


Figure 73 A gauche : détail en coupe (haut) et échantillon découpé (bas), essai E01. A droite : détail en coupe (haut) et fragment de l'échantillon (bas), essai E06

- 1 échantillon (E02) présente un fluage remarquable. En dehors de ce défaut, la pièce est cohésive et dure. Elle semble moins sujette que les autres pièces à la présence de pores noirs de surface et de cavités dans le volume.

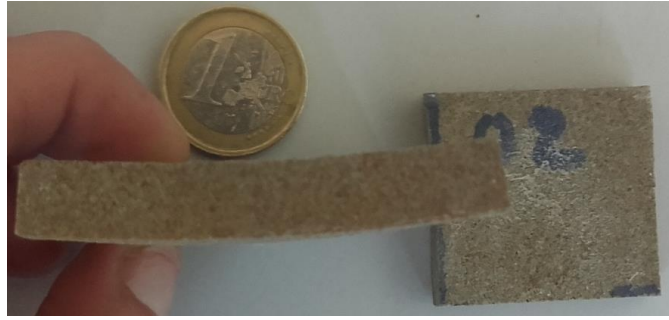


Figure 74 Pièce E02. En dehors du fluage, la pièce est de bonne qualité

- E03, E04, E05 et E07 sont des pièces cohésives, dures, présentant des nombres variables de pores noirs en surface (Figure 75). Il est intéressant de constater que E05, constituée uniquement de mâchefer broyé grossièrement, est une céramique cohésive et présentant peu de pores macroscopiques après cuisson à 1120°C, alors que l'échantillon constitué de mâchefer broyé finement (E01) révélait une grande porosité interne.

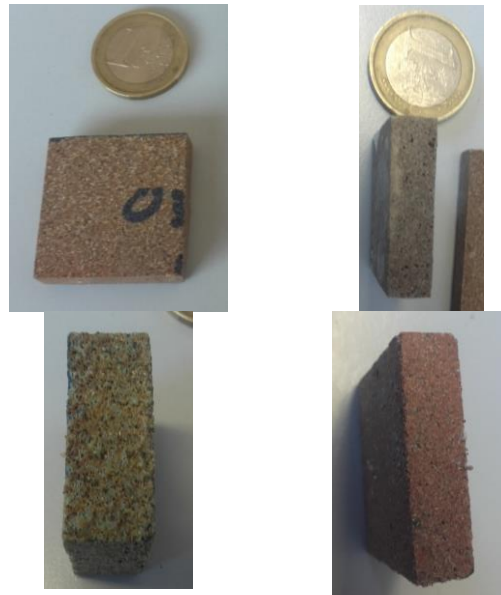


Figure 75 Echantillons E03 et E04 (haut), échantillons E05 et E06 (bas). On remarque la présence plus ou moins marquée de porosité dans le volume, parfois liée à des pores noirs en surface.

Pour le tracé des effets moyens, la réponse considérée étant la densité, tous les échantillons fondus ou fortement détériorés se sont vus affecter une densité de 0. Les densités des échantillons restants ont été mesurées via la méthode de la poussée d'Archimède.

Il en ressort les points suivants :

- Une température de cuisson de 1150°C conduit à la fusion des échantillons. L'intervalle de température à favoriser pour les cuissons de ces pièces se trouve raisonnablement autour de 1090-1120°C, pour toutes les compositions.
- Une rampe de chauffe rapide semble diminuer la masse volumique. Cet effet peut être lié à une volatilisation rapide de composés créant de la porosité interne, laquelle n'est pas comblée par la suite lors de la cuisson.
- Une granulométrie grossière de mâchefer donne les meilleurs résultats. Ce point est d'autant plus intéressant que cette granulométrie est la plus facile à produire et à utiliser.

- L'addition d'argile est bénéfique concernant la masse volumique des échantillons. Un ajout de 20-30% en masse d'argile semble améliorer les propriétés.

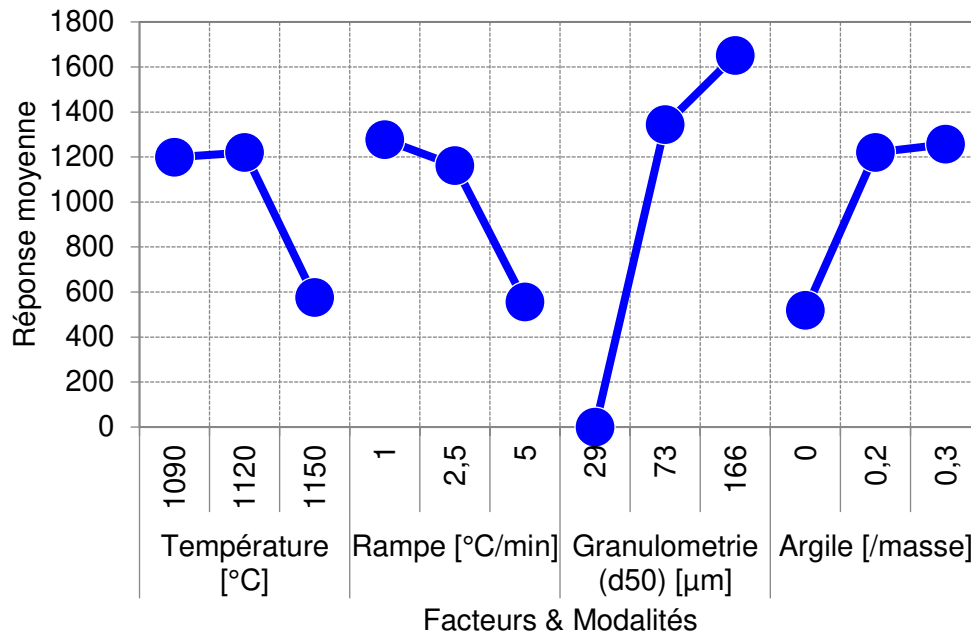


Figure 76 Tracé des effets moyens. Réponse étudiée : masse volumique

La présence de pores noirs, plus ou moins présents sur tous les échantillons, et reliés à des cavités dans le volume peuvent être attribués à des fusions partielles. Les corps noirs, bien connus dans les industries céramiques, sont formés par la fusion de certaines phases, le matériel fondu et les éventuels gaz produits formant une cavité dans le volume du matériau. La matière liquide peut ensuite s'évacuer par un pore de surface, ou se refroidir et vitrifier/cristalliser après pénétration dans des pores connectés, aboutissant à des cavités potentiellement importantes. La présence de ces pores sur tous les échantillons semble indiquer un frittage en flux visqueux ; la température, la granulométrie du mâchefer et la teneur en argile contrôlant le comportement de cette phase.

Ces pores peuvent également être dus à la présence de matière organique en excès ou de sulfates, qui sont considérés comme sources de ce phénomène, comme explicité notamment par Ki Gang Lee dans le cas d'ajouts volontaires de matière organique (Lee 2016). Durant la montée en température, la matière organique présente dans les poudres est susceptible de subir une pyrolyse, générant du CO, lequel reste bloqué dans la matière. Cette atmosphère réductrice est ensuite susceptible de réagir avec des oxydes de fer, générant des bulles d'oxygène qui ne seront pas évacuées hors du matériau, ainsi qu'un résidu de carbone (suies, coke) selon la réaction $Fe_2O_3 (s) \rightarrow FeO(s) + 1/2 O_2 (g)$. Afin d'écartier la responsabilité de la décarbonatation de $CaCO_3$ sur la formation de cette porosité, des échantillons ont été réalisés avec du mâchefer calciné (2 heures à 900°C, sous air). Les échantillons réalisés ainsi ont également révélé la présence de ces pores noirs.

Ces deux phénomènes (fusion partielle ou gonflement dû à la matière organique ou soufrée) sont illustrés sur la Figure 77, dans le cas de briques de construction défectueuses.



Figure 77 A gauche : sur-cuisson (overfiring) de briques ayant entraîné des fusions partielles. A droite : phénomène de gonflement (bloating) lié à de la matière organique ou des sulfates en excès. Ce sont des défauts connus sur les briques argileuses, et introduits dans les contrôles qualité des industries de la construction ([Defects Bricks Identification - TheConstructor.org](http://DefectsBricksIdentification-TheConstructor.org))

Quelques propriétés d'intérêt telles la résistance mécanique en compression, la chaleur spécifique et la conductivité thermique ont été déterminées pour certains échantillons, en excluant E08 et E09 (fusion) (Tableau 22). Certaines caractérisations n'ont en revanche pas pu être menées, du fait de la mauvaise usinabilité de certains échantillons et de limites concernant les équipements d'analyse. Il en ressort néanmoins que les échantillons constitués de 20-30% d'argile et de mâchefer <300µm présentent des résistances mécaniques nettement supérieures aux autres, ainsi que des densités supérieures, indiquant un meilleur frittage. Les chaleurs spécifiques massiques varient en revanche peu entre échantillons. Comme attendu, une densité supérieure semble augmenter la conductivité thermique, vraisemblablement du fait d'une porosité inférieure.

Echantillon	ρ [kg/m ³]	Cp à 25°C [kJ/(kg.K)]	Cp à 390°C [kJ/(kg.K)]	λ (ambient) [W/(m.K)]	Résistance mécanique σ_{max} [MPa]
E01	-	0,75	0,92	-	63
E02	1929	-	-	-	108
E03	1668	0,76	0,99	0,67	26
E04	2102	0,75	0,94	1,16	150
E05	1558	0,74	0,92	0,55	5
E06	1780	0,68	0,85	-	-
E07	1729	0,63	0,80	0,69	9
E08					
E09					

Tableau 22 Propriétés des échantillons obtenus lors du plan d'expérience

Il est courant d'utiliser un plan d'expérience pour analyser plus profondément le comportement de la matière (surface isoréponse ou modèle empirique). Dans notre cas, les informations obtenues avec l'observation des échantillons, le tracé des effets moyens et quelques mesures de propriétés ont été considérées comme suffisantes pour restreindre le domaine expérimental au point de pouvoir envisager un plan factoriel complet.

Les températures considérées intéressantes par la suite sont 1100°C et 1120/1125°C. Les teneurs en argile retenues sont de 20, 30, 40% par rapport à la masse sèche, et le cycle de cuisson sera de 5°C/min jusqu'à 500°C, puis 2°C/min jusqu'à la température maximale, avec un pallier de 2 heures, puis un retour lent à l'ambient (refroidissement passif du four par pertes thermiques). La granulométrie du mâchefer a été fixée à <500 µm pour le reste de l'étude. Sa production au concasseur étant aisée, elle se prête bien à ces essais et correspond à l'objectif de développer une céramique facilement industrialisable.

B.6.3 Plan factoriel complet

A la suite de la réduction du domaine expérimental issue des résultats du plan d'expérience, il a été possible de réaliser un plan factoriel complet, visant à évaluer la dépendance des propriétés macroscopiques des céramiques à la formulation (taux d'argile) et à la température de cuisson.

La production de davantage de poudre de mâchefer grossière a permis également de confirmer la reproductibilité du protocole de broyage, les profils de distribution granulométrique des deux lots de poudre broyée <500 µm se superposant.

Le plan factoriel complet n'a intégré que deux facteurs : la proportion d'argile dans la formulation, ainsi que la température de cuisson. La poudre de mâchefer utilisée est la <500µm, la rampe de chauffe a été fixée à 5°C/min jusqu'à 500°C, puis 2°C/min jusqu'à la température de cuisson, avec un palier de 2h et un refroidissement passif des fours.

La plage de températures testées est restée large, afin d'évaluer l'influence de la température séparément de toute autre influence, et 4 teneurs en argile ont été testées dans la plage 20-70%ms. Il n'est pas apparu comme pertinent de tester la cuisson de mâchefer seul, du fait de notre volonté d'améliorer la plasticité du mélange, et également du fait des meilleurs résultats obtenus jusqu'alors avec 20-30%ms d'argile SD.

Les températures de cuisson testées ont été 1050, 1075, 1100, 1125°C, avec des échantillons ayant des teneurs en argile de 20, 30, 40 et 70%ms. Les protocoles de mélange et d'enfournage ont également été améliorés (mouflage, enfournage en échafaudage, protection des échantillons contre le rayonnement direct des éléments chauffants...). Les températures de 1050°C et 1075°C étaient considérées comme insuffisantes, mais devaient être expérimentalement écartées, pour poursuivre l'étude sur les températures supérieures.

Les cuissons ont été globalement réussies, aboutissant à des pièces homogènes, avec un nombre variable de défauts de surface, et des aspects, rugosités de surface et couleurs différents en fonction de la teneur en argile et de la température de cuisson.



Figure 78 Echantillons cuits, formulés avec différentes teneurs en argile et cuits à différentes températures

Comme attendu, les échantillons cuits à 1050°C et 1075°C se sont révélés friables et peu cohésifs. Ceux cuits à 1100°C et au-delà ont formé en revanche des pièces cohésives. Les densités de ces différents échantillons sont relativement proches les unes des autres (Tableau 23), situées dans la plage 1,55-1,85. Les échantillons cuits à la température de 1125°C sont plus denses (1,8-2,1). Les pertes de masse durant la cuisson sont relativement faibles, hormis pour l'échantillon 1125-20. Cette importante perte de masse de 14% peut être partiellement attribuée à la présence d'une importante phase liquide, dont une partie est susceptible de quitter le matériau par les pores de surface.

Echantillon	Densité	LOI	Echantillon	Densité	LOI
1050-20	1,56	-2%	1100-20	1,72	-5%
1050-30	1,69	-3%	1100-30	1,73	-2%
1050-40	1,65	-3%	1100-40	1,60	-3%
1050-70	1,77	-3%	1100-70	1,83	-3%
1075-20	1,65	-3%	1125-20	2,14	-14%
1075-30	1,74	-4%	1125-30	2,02	-3%
1075-40	1,58	-5%	1125-40	1,80	-6%
1075-70	1,83	-4%	1125-70	1,82	-4%

Tableau 23 Densité et pertes au feu des différents échantillons

La densité limitée des échantillons cuits à 1050 et 1075°C, associée à leur friabilité, confirme que la température idéale de cuisson est plus élevée, et probablement dans l'intervalle entre 1100°C (diminution de la friabilité et augmentation de la résistance mécanique) et 1125°C (fusion partielle, favorisée par une teneur élevée en mâchefers dans la formulation). En conséquence, seuls les échantillons cuits à 1100 et 1125°C ont été caractérisés en détail.

B.6.3.a Propriétés thermiques

La capacité thermique volumique est le produit de la masse volumique et de la chaleur spécifique. Nous considérons que cette valeur est la plus critique considérant le développement de céramiques destinées au stockage thermique. Ainsi, la chaleur spécifique des échantillons cuits à 1100 et 1125°C a été déterminée par DSC modulaire²⁸ à l'ambient et à 390°C correspondant à la température maximale accessible par les équipements utilisés. Cette température d'environ 400°C peut également être considérée comme une température moyenne d'utilisation de ces céramiques pour des applications de stockage thermique entre l'ambient et 800-1000°C.

Les échantillons cuits à 1125°C présentent des densités supérieures à celles des échantillons cuits à 1100°C. L'échantillon 1100-70 présente en revanche une chaleur spécifique supérieure. La plus haute valeur de capacité thermique volumique a été obtenue pour l'échantillon à 20% d'argile, cuit à 1125°C. Il est remarqué que la capacité thermique volumique augmente plus fortement avec la température de cuisson pour une formulation à 20% d'argile que pour les autres (Figure 79). Le fait que cet échantillon présente également la plus haute valeur de résistance mécanique (voir B.6.3.b) et la seconde valeur de densité semble indiquer que cette formulation et ces conditions de cuisson permettent le frittage et le comblement des joints de grains. La conductivité thermique est en revanche limitée pour tous les échantillons, le plus conducteur (1125-20) atteignant environ 1 W/(m.K) à l'ambient. Comme pour la chaleur spécifique, la conductivité thermique augmente avec la température de cuisson. Cet effet est néanmoins moins marqué pour des formulations utilisant davantage d'argile.

²⁸ La mDSC consiste à réaliser des palliers isothermes dans la chambre d'analyse, et d'évaluer les flux thermiques absorbés par un matériau durant un pallier, permettant de déterminer sa chaleur spécifique.

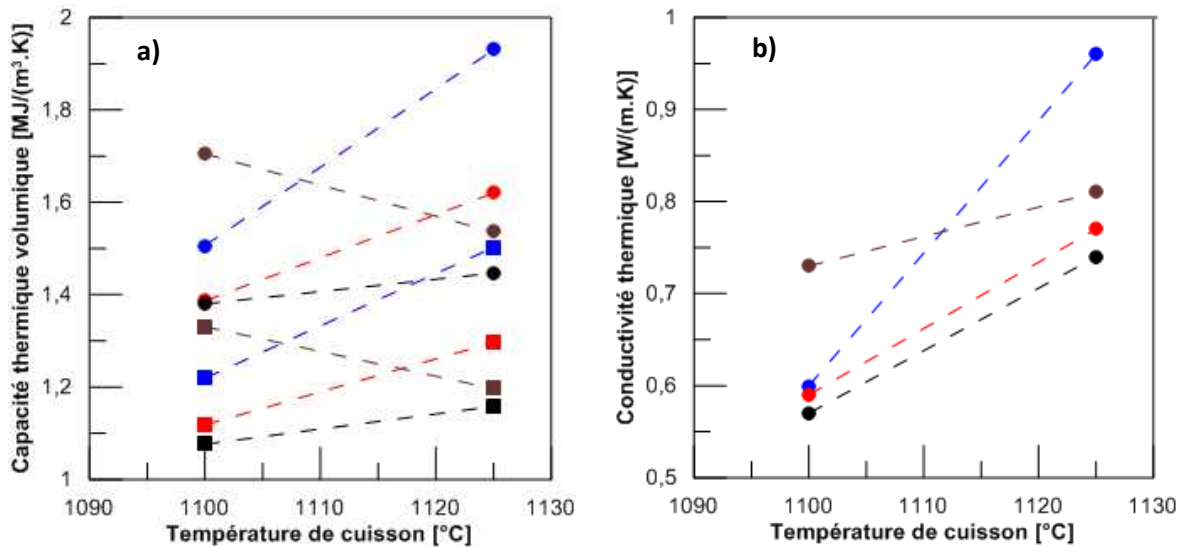


Figure 79 a) Capacité thermique volumique à température ambiante (carrés) et à 390°C (points), pour les échantillons cuits à 1100 et 1125°C, à partir de formulations à 20% (●), 30% (●), 40% (●) et 70% (●) d'argile. b) Conductivité thermique à température ambiante, pour des échantillons cuits à 1100 et 1125°C, à partir de formulations à 20% (●), 30% (●), 40% (●) et 70% (●) d'argile

La résistance mécanique en compression, bien que d'importance moindre dans le cas de lits de particules en vrac, semble pertinente pour des lits structurés autoportés, pour lesquels la mise en forme en plaquettes présente un intérêt. La résistance mécanique est également un marqueur intéressant du frittage, relié au comblement des joints de grains. Les échantillons cuits à des températures inférieures à 1100°C étant peu cohésifs, leur résistance mécanique en compression n'a pas été évaluée.

B.6.3.b Résistance mécanique en compression

La résistance mécanique en compression des échantillons cuits à 1125°C est significativement supérieure à celle des échantillons cuits à 1100°C (Figure 80). Ceci, associé à une plus grande densité des échantillons, confirme que la température optimale de frittage se situe autour de 1125°C, qui correspond également à l'apparition de phases liquides. Il est néanmoins intéressant de constater que les échantillons formulés avec 70% d'argile présentent des résistances mécaniques supérieures, que ce soit pour des températures de cuisson de 1100 ou de 1125°C. Le gain en résistance mécanique lié à la température de cuisson est particulièrement élevé pour la formulation à 20% d'argile. Après une cuisson à 1125°C, les échantillons à 20% d'argile présentent des résistances mécaniques en compression de 67 MPa, comparables à celles obtenues sur des échantillons 1125-70. Cette observation peut être liée au fait que l'utilisation d'une grande proportion d'argile dans les formulations diminue la taille moyenne de particules, un effet souvent associé à un meilleur frittage, du fait de l'augmentation de la surface spécifique des grains.

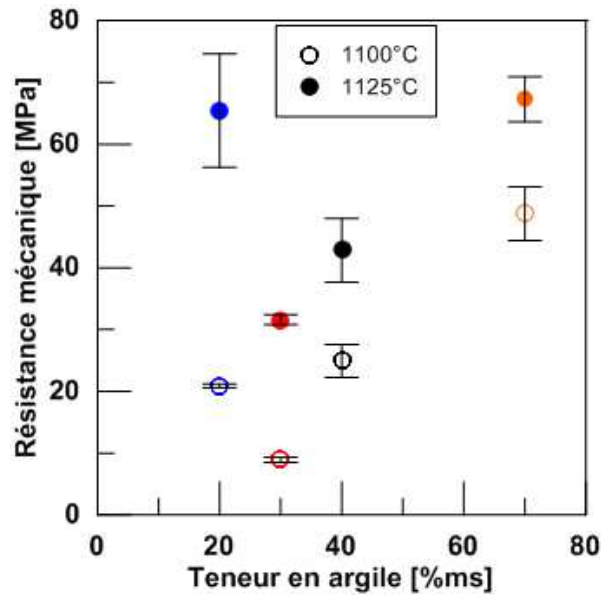


Figure 80 Résistance mécanique en compression en fonction de la teneur en argile, après cuisson à (○) 1100°C et (●) 1125°C

Il est particulièrement intéressant de constater que les échantillons cuits à 1125°C présentent des résistances mécaniques en compression largement supérieures à 20MPa, valeur souvent considérée comme critère essentiel pour les céramiques de bâtiment, les normes ASTM définissant ce seuil minimum pour les briques de construction, et des seuils plus élevés, de l'ordre de 40-60MPa pour des céramiques destinées aux infrastructures routières lourdes (The brick industry association 2007). Cette propriété, associée à une densité modérée et à un procédé de production simple présente un intérêt potentiel pour ce secteur industriel, qui sera discuté par la suite.

L'étape suivante porte sur l'analyse par Diffraction de Rayons X, dans l'objectif d'identifier les phases présentes dans les différents échantillons, et de détecter d'éventuelles différences entre les échantillons, liées à la teneur en argile ou aux températures de cuisson. La volonté d'utiliser au maximum le mâchefer d'incinérateur dans la formulation a conduit à limiter l'analyse aux échantillons formulés avec 20, 30 et 40%ms d'argile.

B.6.3.c Minéralogie

Les échantillons cuits à 1100 et 1125°C à partir de formulations à 20, 30 et 40% d'argile ont été réduits en poudre et tamisés à une granulométrie <100µm avant l'analyse. Les quantités de poudres utilisées pour les analyses des différents échantillons sont identiques, afin de permettre une évaluation qualitative des réponses. Les différents diffractogrammes sont représentés sur la Figure 81, et permettent de constater différents points d'intérêt :

- Tous les échantillons présentent des niveaux divers de bruit aux faibles angles, typiquement associés à des phases vitreuses, suggérant une cristallisation incomplète de phases vitreuses.
- Les mêmes phases ont été identifiées pour tous les échantillons, indépendamment de la température de cuisson et de la teneur en argile. Il apparaît néanmoins important de noter la complexité des diffractogrammes, les pics associés à certaines phases pouvant être confondus avec d'autres.
- Les phases détectées sont le quartz, la wollastonite, l'albite et une clinostatite. Le fait que la clinostatite présente une température de fusion comprise dans la gamme 1100-1120°C (Anovitz and Blencoe 1999) permet de supposer que cette phase participe au frittage en flux

visqueux. Nous supposons néanmoins la présence de phases minoritaires, dont les pics seraient difficilement discernés de ces phases majoritaires.

- L'augmentation de la teneur en argile dans les formulations semble augmenter les réponses pour l'albite (potentiellement favorisée par la teneur en alumine élevée de l'argile) et le quartz. Une diminution de la teneur en argile semble favoriser la formation de wollastonite (potentiellement favorisée par la teneur en calcium plus élevée du mâchefer) et la clinoenstatite, une phase contenant du magnésium (non-détecté dans l'argile).

Les variations en termes de propriétés entre ces différents échantillons ne semblent pas liées à l'apparition de nouvelles phases minérales. Ainsi, il est possible d'associer ces variations à d'autres facteurs, comme les proportions relatives des différentes phases, la qualité de la cristallisation ainsi que le comblement des joints de grains durant le frittage.

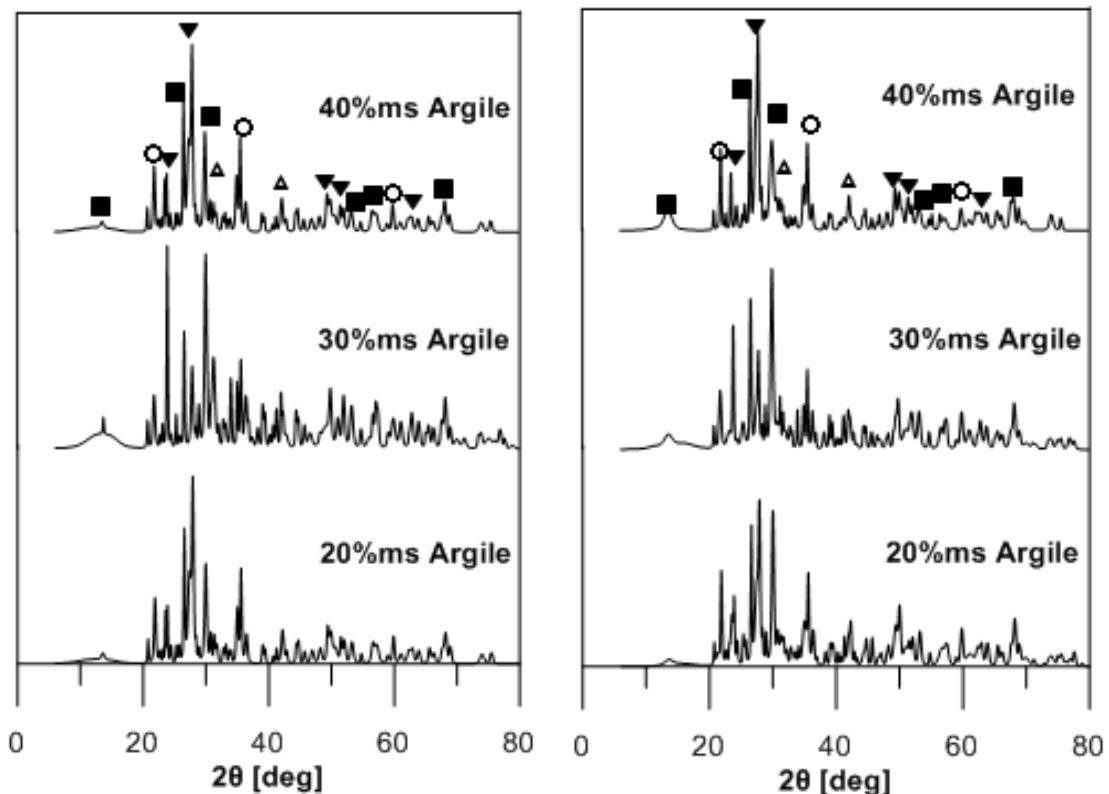


Figure 81 Diffractogrammes DRX des échantillons cuits à 1100°C (gauche) et à 1125°C (à droite), avec identification des phases principales ○ quartz, ■ wollastonite, △ clinoenstatite, ▼ albite

B.6.3.d Stabilité thermique

Ces matériaux céramiques sont destinés à un usage en tant que matériau de stockage thermique. Ainsi, ils seront soumis à des cyclages répétés, de l'ambient jusqu'à 1000°C sous flux de gaz (notamment de l'air). En conséquence, ils doivent être stables dans cette plage de température. Cela implique une stabilité minéralogique (peu ou pas de changements de phases susceptibles de modifier les propriétés des céramiques) et un comportement thermomécanique prévisible, pouvant se traduire par un coefficient d'expansion thermique faible ou du moins reproductible et prévisible. Cet aspect sera particulièrement important dans le cas d'une mise en œuvre du matériau dans des systèmes structurés et autoporteurs, les déformations liées à la température pouvant endommager le matériau.

La stabilité thermique des céramiques a été investiguée via une analyse thermodifférentielle (ATD) couplée à une analyse thermogravimétrique (TG), réalisée lors de 3 cyclages de l'ambient jusqu'à 1000°C, sur des échantillons de céramiques 1125-20 et 1125-30 (Figure 82). Les variations de masse sont négligeables (<0,5% au premier cycle, puis quasi-indétectables), permettant l'interprétation des flux thermiques de l'ATD à masse constante. Ces cyclages ont révélé une hystérésis des flux thermiques entre la chauffe et le refroidissement, mais aucun pic endo ou exothermique pouvant être clairement associé à une transformation de phase n'a été détectée. En outre, le fait que les courbes des différents cycles se superposent pour les deux échantillons de céramique révèle une stabilité du matériau. Les portions endothermiques des courbes peuvent être attribuées à des variations de Cp, considérables dans une plage de températures aussi large ou à des transformations réversibles solide/solide.

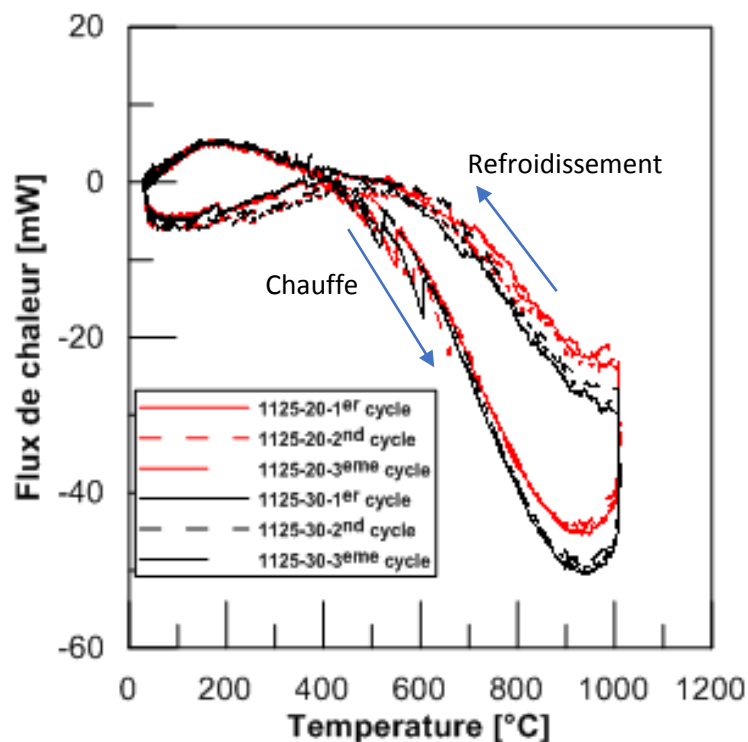


Figure 82 Analyse Thermique Différentielle pour les échantillons 1125-20 et 1125-30, soumis à un cyclage répété de l'ambient à 1000°C.

Le comportement thermomécanique a été investigué via la détermination du coefficient thermique d'expansion, pour les échantillons 1125-20 et 1125-30, de l'ambient à 1000°C, lors d'un cycle (chauffe et refroidissement) (Figure 83). Il en ressort que les coefficients thermiques d'expansion sont identiques pour les deux échantillons, et leur évolution en fonction de la température ne présente pas de discontinuités. Les coefficients thermiques d'expansion des deux échantillons sont également comparables à ceux de l'alumine, à $8 \times 10^{-6}/K$ de l'ambient à 1000°C. Cette stabilité thermomécanique, ainsi que la proximité des valeurs obtenues avec celles de l'alumine, un matériau de référence pour le stockage thermique, sont des éléments encourageants concernant la viabilité de ces matériaux pour une utilisation en stockage thermique. Les comportements endothermiques détectés lors de l'analyse ATD ne sont pas liés à des discontinuités dans le comportement mécanique.

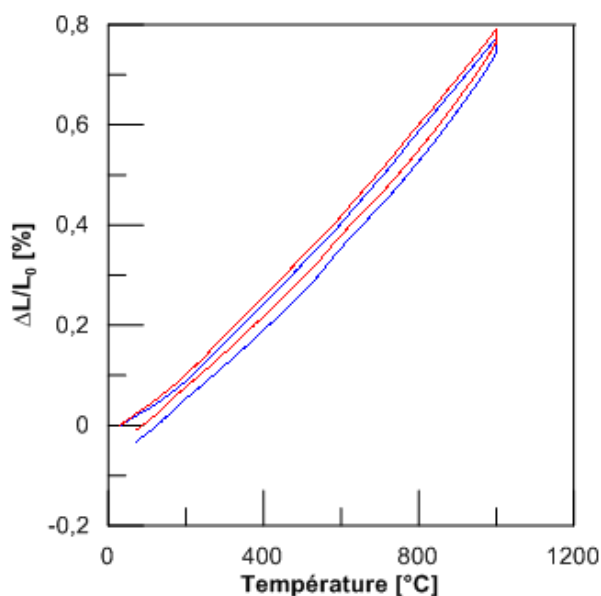


Figure 83 Coefficient thermique d'expansion en fonction de la température, pour les échantillons 1125-20 (●) et 1125-30 (●) soumis à un cycle thermique de l'ambient à 1000°C

B.6.4 Discussion

Les différents résultats obtenus sur les plaques pressées ont permis d'établir que la température idéale de cuisson se situe aux alentours de 1125°C. L'aspect général des échantillons semble indiquer un frittage en flux visqueux, potentiellement lié à la fusion d'au moins une des phases détectées (clinoenstatite ?). Les températures inférieures à 1100°C ne permettent pas un frittage satisfaisant, les échantillons étant friables.

Les densités des plaquettes frittées obtenues sont relativement faibles, et l'augmentation de la température de cuisson, même si elle permet une amélioration significative des propriétés mécaniques, de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique, ne permet pas d'obtenir de densités supérieures à 2,14. Les retraits volumiques à la cuisson sont limités, et tous les échantillons présentent des porosités potentiellement importantes, ainsi que des défauts pouvant être associés à des fusions partielles ou à des gonflements, parfois associés dans la littérature avec la présence composés soufrés.

Présentant des capacités de stockage volumique pouvant avoisiner 2 MJ/(m³/K) à 390°C, ces matériaux sont envisageables dans des applications de stockage thermique. Leurs résistances mécaniques élevées ainsi que leurs densités moyennes peuvent intéresser les applications en céramiques de bâtiment (dalles, briques, briquettes...), susceptibles d'ouvrir de nouvelles voies de valorisation du mâchefer d'incinérateur. Le broyage grossier ainsi que la simplicité de mélange et de mise en forme de ces mélanges sont de nature à augmenter la pertinence industrielle de ces applications, la principale difficulté observée étant le contrôle des températures de cuisson. En effet, le frittage s'opérant en flux visqueux, une augmentation (même minime) de la température du four peut aboutir à la fusion totale de la pièce. Ainsi, l'ajout d'additifs permettant de contrôler la viscosité de la phase liquide pourrait constituer une voie intéressante d'amélioration du procédé, une diminution de la viscosité étant susceptible d'accélérer la diffusion des espèces lors de la cuisson, une augmentation de cette viscosité permettant a priori de réduire la sensibilité des échantillons à la durée et à la température de cuisson.

Les échantillons réalisés jusqu'alors ont été élaborés par pressage uniaxial, aboutissant à des plaquettes de 12x5x1 cm. Cette mise en forme, bien que pertinente pour un emploi en céramique de

construction ou en lit structuré pour des applications en stockage thermique thermocline, n'est en revanche pas compatible avec l'utilisation de lits en vrac, alors que cette option est favorisée par l'entreprise dans le cadre de ces travaux. En effet, les lits en vrac sont plus faciles et moins coûteux à mettre en œuvre. De plus, le pressage n'étant pas le procédé de mise en forme le plus courant dans l'industrie des céramiques de bâtiment, son utilisation entre en conflit avec la volonté de développer un matériau compatible avec la production de masse à moindre coût.

Deux formes apparaissent comme particulièrement intéressantes pour le stockage thermique sur lit en vrac :

- La bille, permettant une porosité homogène du lit comprise entre 37 et 42%, présente également un rapport surface/volume faible, permettant de limiter le nombre de Biot. Dans un lit en vrac, elle permet également de limiter les contacts inter-particulaires (contacts ponctuels), lesquels favorisent la diffusion de la thermocline, ce qui est susceptible de dégrader les performances du stockage et d'accroître les pertes thermiques.
- Le cylindre plein (appelé parfois « pellet cylindrique » ou « cylpeb ») permet d'obtenir des porosités de lit similaires. Le contrôle du rapport longueur/volume permet de moduler les rapports surface/volume (contrôle du nombre de Biot), ainsi que les pertes de charge du système (Dorai et al. 2012).

Bien que la bille soit souvent considérée comme la forme de référence, son procédé de production peut s'avérer complexe. En effet, une production de billes par granulation sur plateau tournant ne repose que sur des interactions faibles, et n'est donc que peu compatible avec une production de pièces denses²⁹. Les techniques alternatives de production par compaction de cylindres extrudés ou par pressage à double piston sont relativement peu répandues dans l'industrie des céramiques, ces techniques plus complexes et coûteuses étant généralement favorisées pour la mise en forme de pièces de plus grande technicité (roulements en alumine, par exemple).

Le cylindre plein peut en revanche être produit par l'extrusion d'une pâte plastique, la technique majoritaire de mise en forme des céramiques de bâtiment. Cette technique est très répandue dans l'industrie céramique, et permet une production continue sur d'importantes lignes de production. Cette mise en forme et la technique associée apparaissent donc comme particulièrement pertinentes pour l'élaboration de céramiques à moindre coût, avec un procédé plus facilement industrialisable.

Les travaux décrits par la suite concerneront l'élaboration de cylindres pleins extrudés, basés sur l'utilisation d'une pâte plastique constitué d'un mélange de poudres de mâchefer et d'argile.

B.7. Céramiques extrudées

Comme discuté précédemment, l'extrusion de cylindres pleins apparaît comme une voie intéressante pour la production de masse à bas coûts de particules à géométrie contrôlée utilisables pour des applications de stockage thermique thermocline sur lit en vrac. Le procédé de mise en forme est néanmoins significativement différent de celui du pressage uniaxial, et nécessite des propriétés particulières de la pâte à extruder.

B.7.1 Description du protocole d'extrusion

L'extrusion repose sur le passage d'une pâte à travers une filière. Le mécanisme de transport de matière peut être basé sur un piston, mais cette technique limite les cadences atteignables (procédé

²⁹ Elle peut être en revanche efficace pour la production de pièces argileuses poreuses.

batch). La technique d'extrusion la plus commune dans l'industrie des céramiques est basée sur l'utilisation de vis sans fin, permettant une alimentation continue en pâte.

Les différentes matières premières sont mélangées sous forme de poudres, dans des malaxeurs. Durant cette étape, des additifs divers peuvent être ajoutés, en fonction des propriétés souhaitées pour les céramiques produites. Parmi les additifs souvent mentionnés, on retrouve notamment les chamottes (poudres ou brisures calcinées, souvent issues du broyage de céramiques présentant trop de défauts pour être commercialisées), les sables, et différentes substances spécifiquement destinées à améliorer le comportement de la pâte, typiquement des plastifiants et lubrifiants, ou des porogènes. Ces substances organiques seront détruites à la cuisson. L'eau est également ajoutée à la poudre durant le malaxage, et conditionne les propriétés plastiques des argiles.

Après préparation, la pâte plastique est introduite dans la bouche d'alimentation de l'extrudeuse. Beaucoup d'extrudeuses à pâtes argileuses sont des « monovis à deux étages ». La pâte est entraînée par la première section de la vis sans fin (et brassée au passage), et extrudée par une première filière, formant généralement de petits boudins. Souvent, une pompe à vide est installée à ce niveau de l'extrudeuse, afin de dé-aérer la pâte. Ce tirage au vide est particulièrement important pour la production de céramiques denses, car elle limite la porosité du corps vert liée à la présence de bulles d'air. De plus, les pâtes dé-aérées sont généralement moins collantes et plus plastiques, ce qui facilite l'extrusion.

La vis du second étage engage la matière, et la fait passer au travers de la filière terminale. Parfois, ces filières disposent de systèmes de refroidissement (notamment pour les pâtes très abrasives) ou de chauffage permettant de moduler la viscosité de la pâte dans le cas de l'utilisation de plastifiants organiques thermosensibles comme le PVA. En sortie de filière, le corps vert obtenu est un long cylindre (ou parallélépipède dans le cas de la production de briques), découpé à la longueur souhaitée.

Les corps verts ainsi obtenus sont ensuite placés à l'étuve pour séchage. En fonction de la nature de la pâte, des spécifications souhaitées pour les céramiques résultantes et de la teneur en eau de la pâte plastique, cette étape peut être lente et énergivore. En effet, un séchage trop rapide d'une pâte humide peut générer des contraintes mécaniques et de la porosité dans le corps vert du fait de la production de vapeur, ce qui limite la cadence de séchage. A l'inverse, une pâte humide séchée trop lentement peut avoir tendance à se déformer durant le séchage (affaissement).

B.7.2 Problématique spécifique de l'extrusion : formulation des pâtes plastiques

La faisabilité technique de l'extrusion repose avant tout sur la capacité des mélanges de poudres à former une pâte plastique compatible avec le procédé. Les comportements plastiques requis pour l'extrusion sont fortement dépendants des géométries souhaitées, du modèle d'extrudeuse, des conditions opératoires, de la nature des poudres et de leur distribution granulométrique etc. Ainsi, bien qu'il soit possible d'analyser les propriétés rhéologiques de mélanges de poudres afin de déterminer quantitativement leur comportement, puis de comparer les valeurs obtenues avec des valeurs de référence associée à une extrudeuse en particulier, la plupart des travaux de R&D concernant l'extrusion reposent sur l'expérimentation, dans une approche essai/erreur.

Les argiles, qui représentent l'immense majorité des pièces extrudées dans l'industrie céramique, présentent la caractéristique de former des pâtes plus ou moins plastiques lorsqu'humidifiées, rendant l'extrusion particulièrement pertinente. En revanche, pour des poudres ne présentant pas de comportement plastique à l'humidification, ajuster la teneur en eau constitue un défi complexe, le

matériau pouvant changer radicalement de comportement avec l'addition d'eau (passer d'une pâte sableuse à une boue avec une faible addition d'eau). Dans ces cas, l'usage de plastifiants est commun. Les plastifiants ont la propriété de former des feuillets susceptibles de glisser les uns par rapport aux autres, favorisant grandement un comportement plastique. Afin de minimiser les contraintes de cisaillement au niveau de la filière et plus globalement les forces de friction, des lubrifiants peuvent également être ajoutés.

Dans le cadre de ces travaux visant à produire des cylindres extrudés de céramiques basées sur des mélanges mâchefer/argile, la première étape a été d'investiguer le comportement général de ces mélanges à l'échelle du laboratoire, et de statuer sur la pertinence de l'utilisation d'additifs visant à améliorer le comportement des pâtes. Les sections suivantes du présent document concernent donc :

- Des travaux préliminaires conduits sur une extrudeuse manuelle nécessitant peu de matière
- Des travaux expérimentaux sur une extrudeuse d'essais, représentative des extrudeuses couramment utilisées dans l'industrie des céramiques de bâtiment

B.7.3 Essais d'extrusion sur extrudeuses manuelle et pré-industrielle

L'extrusion requiert d'importants volumes de pâte plastique. En effet, les corps verts ne sont extrudés qu'après remplissage total du corps de l'extrudeuse, aboutissant à un « volume mort » important. Ainsi, avant de tenter l'extrusion à moyenne échelle, il a été décidé d'utiliser une petite extrudeuse manuelle, afin d'évaluer la faisabilité de l'obtention d'une pâte plastique argile/mâchefer, et l'influence de l'ajout de plastifiants et lubrifiants sur son comportement à l'extrusion.

Le plastifiant utilisé dans le cadre de ces essais est produit par la société Zschimmer & Schwarz, sous le code Zusoplast C39. Utilisé dans l'industrie des céramiques de bâtiment, il a pour principale fonction d'améliorer le comportement plastique de pâtes extrudées ou pressées, via la formation de films organiques. Le lubrifiant utilisé provient de la même société. Commercialisé sous le code Zusoplast 126/3, il a pour rôle de limiter les forces de friction lors de l'extrusion ou du pressage de pâtes et poudres, en formant un film glissant aux interfaces pâte/métal.

B.7.3.a Extrudeuse manuelle

L'extrudeuse manuelle utilisée est initialement destinée à l'extrusion de viande hachée. Il s'agit d'une extrudeuse monovis à un étage, mais équipée d'une vis et d'un corps en acier, susceptible de supporter les contraintes mécaniques nécessairement supérieures liées à l'extrusion d'une pâte plus visqueuse, compacte et abrasive telle que la nôtre. La filière a été modifiée pour passer d'un diamètre de cylindres de 5 mm à 20 mm, diamètre retenu pour tous les essais par la suite. Le mouvement de la vis sans fin est imposé par une manivelle activée par l'opérateur (Figure 84).



Figure 84 De gauche à droite : vue générale de l'extrudeuse, vue de la filière et vue de la vis sans fin, entre deux essais

Différentes pâtes ont été préparées à partir de mélanges de poudres de mâchefer et d'argile, de l'eau étant progressivement ajoutée au mélange afin d'obtenir une plasticité intéressante. Les teneurs en argile utilisées sont 20%, 30% et 40% en masse sèche, correspondant aux mélanges utilisés précédemment. La formulation à 70% d'argile a été retirée, du fait de ses résultats moins intéressants que les formulations à 20 et 30%, et par volonté de maximiser l'usage du mâchefer.

Les formulations sans plastifiant ni lubrifiant, utilisant seulement de l'eau, ont révélé un mauvais comportement à l'extrusion (Figure 85), les formulations à 20 et 30% ms d'argile formant des corps verts peu cohésifs. La formulation à 40% d'argile a permis l'obtention d'un cylindre. En revanche, le comportement plastique de cette pâte ne permettait pas l'extrusion d'un cylindre régulier. En effet, le mouvement de la vis près de la filière génère des contraintes de cisaillement sur la pâte à chaque tour de vis. La pâte n'étant pas suffisamment plastique, le cylindre extrudé présente des déchirures régulières sur un côté du cylindre. Ces déchirures étaient également visibles sur les cylindres extrudés de pâte à 20 et 30% d'argile.



Figure 85 De gauche à droite : corps verts extrudés à 20%ms, 30%ms et 40%ms, sans plastifiant ni lubrifiant

Afin de limiter les conséquences des forces de cisaillement, l'ajout de lubrifiant a été considéré comme potentiellement intéressant. Cependant, son incorporation aux pâtes à des taux divers (0,5-1,5%ms) n'a pas permis une amélioration du comportement de la pâte, dont l'extrusion souffrait des mêmes défauts. De plus, le lubrifiant avait tendance à mousser.

L'incorporation de plastifiant (sous forme de poudre à mélanger aux poudres de mâchefer et d'argile avant humidification) a en revanche modifié drastiquement les propriétés de la pâte. Avec des taux de plastifiant compris entre 0,25 et 1%ms, il a été possible d'extruder toutes les formulations, avec un nombre limité de défauts sur les corps verts (Figure 86). Les corps verts obtenus ont présenté une bonne cohésion, ainsi qu'une grande plasticité et une bonne tolérance à la manipulation. En outre, les pâtes incluant le plastifiant se sont révélées comparativement plus faciles à humidifier, la quantité d'eau requise étant plus faible, et la transition entre un comportement « sableux » et un comportement « liquide » plus douce. Même si les déchirures régulières attribuées aux forces de cisaillement ont disparu, les corps verts présentaient des ondulations régulières, ainsi que des défauts de surface. Les défauts de surface (visibles sur la Figure 86) ont été attribués aux frottements en sortie de filière.





Figure 86 Corps verts issus de formulation à 20, 30 et 40%ms d'argile, avec ajout de plastifiant

L'addition de lubrifiant aux pâtes en plus du plastifiant ne semble pas modifier leur comportement plastique lors de l'extrusion. En revanche, en diminuant les frottements, le lubrifiant a permis d'appliquer un mouvement de rotation plus régulier à la manivelle, et a diminué la force nécessaire à l'entraînement de la pâte. Les cylindres extrudés obtenus étaient moins déformés (notamment en surface), et le comportement de la pâte a permis l'extrusion continue de cylindres de grande longueur, pour toutes les formulations.



Figure 87 Corps vert extrudé à 40%ms d'argile, avec plastifiant et lubrifiant

Sur la base de ces essais observations, plusieurs points d'intérêt ont pu être constatés :

- Il est difficile d'obtenir un comportement plastique satisfaisant pour les formulations à faible taux d'argile. Le dosage de l'eau pose notamment problème, le passage d'un état sableux à un état liquide survenant de façon brutale. La teneur en eau requise pour obtenir une certaine plasticité est d'environ 35%ms.
- Les contraintes de cisaillement et de frottements en sortie de filière génèrent des déchirures sur les corps verts, révélant une plasticité insuffisante de la pâte.
- L'ajout de lubrifiant seul n'a pas conduit à un changement observable du comportement de la pâte.
- L'ajout de plastifiant modifie fortement les propriétés de la pâte, et permet l'obtention de cylindres extrudés. Le cisaillement n'aboutit alors pas à une déchirure des corps verts, mais à

une déformation. La teneur en eau requise pour obtenir une pâte intéressante est fortement diminuée par l'ajout de plastifiant (environ 20%ms d'eau requise).

- L'ajout conjoint de plastifiant et de lubrifiant ne semble pas modifier le comportement plastique des pâtes. En revanche, il diminue la force requise pour forcer la pâte à travers la filière, et permet l'extrusion à une cadence régulière.

Nous constatons que le dispositif rudimentaire d'extrusion est capable de produire des cylindres cohésifs et préhensibles, sous réserve de l'utilisation de plastifiant. L'extrusion de ces formulations apparaît donc comme plausible. L'extrudeuse manuelle étant considérée comme peu représentative de l'extrusion en conditions industrielles, il a été décidé de lancer une campagne d'essais sur une extrudeuse pré-industrielle monovis à deux étages et disposant d'une pompe à vide, conçue pour la production de prototypes destinés aux industries des céramiques de bâtiment.

B.7.4 Extrusion pré-industrielle

Les résultats encourageants obtenus sur l'extrudeuse manuelle ont permis l'organisation d'une campagne d'essais sur une extrudeuse pré-industrielle détenue par le Centre Technique des Matériaux Naturels de Construction (CTMNC), un centre de recherche industrielle dont une des principales activités a trait à la production de prototypes de matériaux céramiques, via les techniques de pressage ou d'extrusion. Leurs équipements, notamment leurs extrudeuses, sont des modèles représentatifs de procédés industriels et sont régulièrement utilisées pour le développement de nouvelles formulations de céramiques argileuses par les entreprises majeures du secteur de la construction.

B.7.4.a Objectifs

Cette campagne avait pour objectif de produire une quantité significative de cylindres extrudés pleins, d'un diamètre initial (cru) de 20mm pour une longueur de 40mm, à partir de compositions à 20, 30 et 40% d'argile, utilisant si besoin des additifs destinés à améliorer le comportement des pâtes (plastifiant et lubrifiant). Cette phase d'extrusion avait pour objectif de statuer définitivement sur la faisabilité de l'extrusion industrielle de céramiques constituées d'un mélange de poudres de mâchefer et d'argile. Les cylindres extrudés ont ensuite été séchés à l'étuve, puis cuits à différentes températures et pour des durées différentes, afin d'évaluer l'impact de ces conditions sur les propriétés des frittés obtenus.

Les échantillons obtenus sont identifiés de la façon suivante : XXXX-YY-H-K

avec XXXX la température de cuisson [°C], YY le pourcentage d'argile dans la formulation [%ms], H le temps de cuisson [h] et K la présence ou non de plastifiant (0 pour un échantillon sans plastifiant, 1 pour un échantillon en utilisant).

Quatre températures de cuisson (1100, 1115, 1120, 1125°C) ont été testées, de même que deux durées de cuisson (1 et 4 h).

B.7.4.b Protocole

Les protocoles d'élaboration utilisés sont simples. Les poudres sont mélangées dans un malaxeur (utilisé dans l'industrie pour mélanger des argiles), dans lequel de l'eau est progressivement ajoutée pour obtenir une pâte satisfaisante. L'éventuel plastifiant est également ajouté durant cette étape. La pâte est ensuite introduite dans la trappe d'alimentation de l'extrudeuse (Figure 88), pour un premier passage. Un même lot de pâte peut ainsi effectuer plusieurs passages dans l'extrudeuse, les mouvements internes dans le dispositif améliorant l'homogénéité et permettant une meilleure dé-aération de la pâte.

L'extrudeuse utilisée comprend une trappe d'alimentation, dont le rôle est de guider la pâte sur la vis de l'étage supérieur. La pâte est alors brassée par la vis, et poussée vers une filière comprenant plusieurs sorties de 5mm, afin de former de petits boudins de pâte, qui tombent dans la chambre à vide sur la vis du second étage. La vis du second étage pousse ensuite la matière vers la filière de sortie (Figure 88). Cette extrudeuse est dotée d'une filière 20mm conique, permettant de conserver une certaine distance entre la fin de la vis et la sortie de la filaire, ce qui est potentiellement un bon moyen de limiter les problématiques de frottements et de cisaillement de la pâte. La vis est entraînée par un puissant moteur électrique imposant une vitesse de rotation constante. L'extrudeuse utilisée comprend également des buses pour injection de vapeur ainsi qu'un mouilleur en amont de la trappe d'alimentation (qui n'ont pas été utilisés dans le cadre de cette étude).

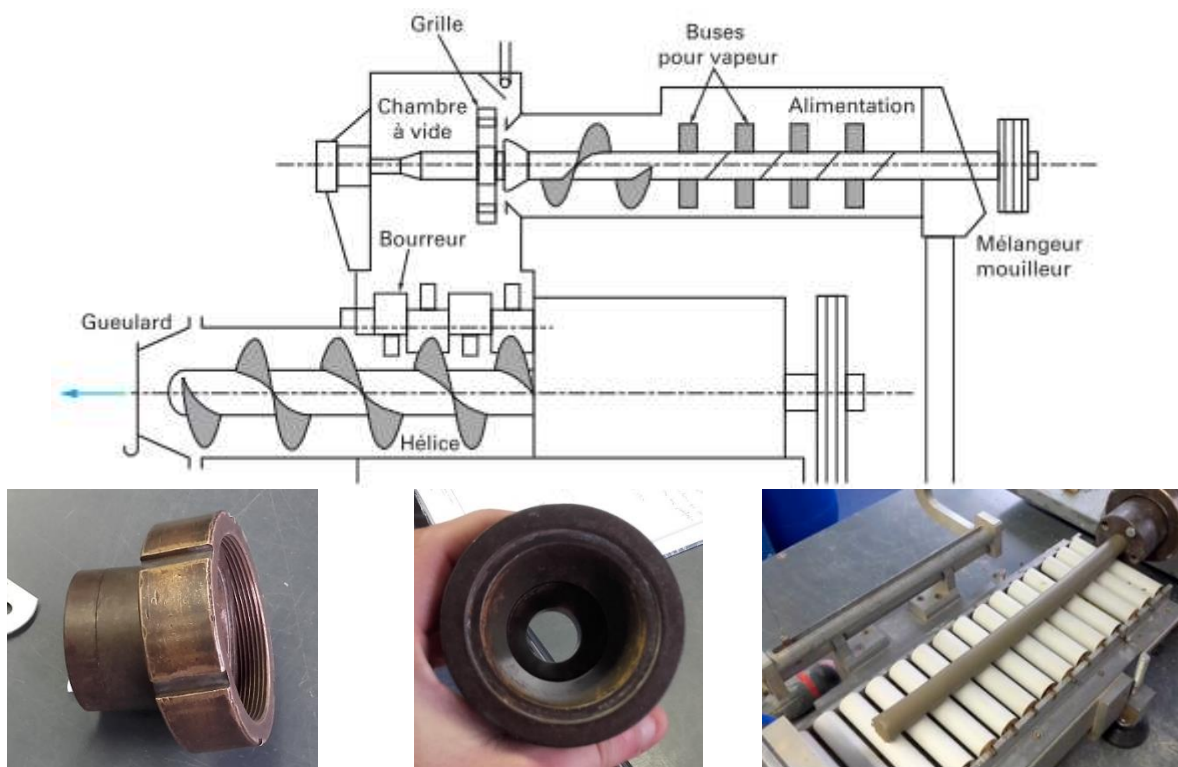


Figure 88 Schéma de l'extrudeuse utilisée (haut) (CTMNC, via (Techniques de l'ingénieur 2009)) et de la filière conique utilisée (bas)

Les cylindres pleins extrudés sont découpés à l'état cru avant d'être étuvés pendant 6 heures à 40°C puis 12 heures à 110°C, afin d'évacuer la totalité de l'eau de mélange (Figure 89). Jusqu'alors, les corps verts humides n'étaient étuvés qu'une dizaine d'heures, directement à 110°C. Par souci de cohérence, nous avons choisi un mode et des durées d'étuvage plus proches des conditions utilisées dans l'industrie des céramiques de bâtiment.

Outre ce souci de cohérence, un étuvage long et en plusieurs étapes permet d'éviter une vaporisation trop rapide de l'eau de mélange, susceptible de faire éclater le matériau ou de le déformer. Ces problématiques de séchage seront d'autant plus importantes que le corps vert sera volumineux et humide.



Figure 89 Cylindres extrudés crus (40%ms d'argile), et lots d'échantillons secs

Les cylindres sont ensuite enfournés dans des fours à arc électrique, sur un lit d'alumine tabulaire. Les rampes de cuisson sont les mêmes pour toutes les cuissons, avec une rampe à 5°C/min jusqu'à 500°C puis une rampe à 2°C/min jusqu'à la température unique de cuisson (1100°C), pendant 4 heures. Comme pour les essais sur les plaquettes, le refroidissement est passif, les échantillons étant lentement refroidis dans le four (environ 10h de refroidissement avant que l'ouverture du four ne soit possible). Un échantillon à ce stade est visible sur la Figure 90.



Figure 90 Echantillon cuit à 1100°C. La poudre blanche est l'alumine utilisée comme lubrifiant échantillon/support

Des échantillons cuits à 1100°C subissent ensuite un second cycle de cuisson, pour les différentes températures et temps de pallier des échantillons finaux, ce qui correspond à une cuisson en deux étapes. Ce protocole a été imposé par les disponibilités limitées des équipements d'extrusion, d'étuvage et de cuisson.

B.7.4.c Opérations d'extrusion

L'extrudeuse utilisée dans le cadre de ces essais étant de bien meilleure qualité que l'extrudeuse manuelle, les valeurs de plastifiant et d'humidité considérées comme requises pour les essais à l'extrudeuse manuelle ne sont pas considérées comme directement transférables aux essais sur l'extrudeuse pré-industrielle. L'approche utilisée sera donc similaire à celle utilisée pour les essais sur l'extrudeuse manuelle, à savoir une approche essai/erreur, les premières options testées devant toujours être les plus simples (pas de plastifiant, peu d'eau).

Seule la formulation à 40%ms d'argile a permis d'obtenir une pâte facilement extrudable sans plastifiant. Pour les formulations plus pauvres, la transition plastique/boue a révélé -comme pour les essais sur l'extrudeuse manuelle – une trop grande sensibilité à la teneur en eau. Les pâtes présentant une plasticité autorisant l'extrusion ont eu tendance à s'affaisser (comportement « liquide ») après la mise en forme (Figure 91). La difficulté d'utilisation des pâtes sans plastifiant réside en partie également dans la nature « collante » de la pâte humide. Dans les cas les plus sévères, la nature collante de la pâte a entraîné la formation d'une boule au-dessus des vis, formée

par rotation d'un amas de pâte sur lui-même, et empêchant les vis d'engager la matière. Les pâtes trop sèches se sont révélées inutilisables, du fait de l'obstruction de la filière séparant les deux étages.



Figure 91 Pâte extrudée 30%ms d'argile trop humide

Les différentes formulations sont explicitées dans le Tableau 24. L'effet de la teneur en argile sur l'humidité requise pour extruder dans des conditions correctes est clairement visible. Les humidités finales de la pâte sont d'autant plus faibles que le mélange est riche en argile et en plastifiant. L'humidité des pâtes extrudées formulées avec 20% ou 30% d'argile est nettement plus élevée.

Formulation	Masse d'argile [g]	Masse de mâchefer [g]	Plastifiant [g]	Plastifiant [m/m _{sec}]	Eau [g]	Humidité [%]
20%ms -1	885	2575	10	0,29%	1314	38 %
30%ms -1	600	1462	3,75	0,18%	830	40 %
40%ms - 0	800	1200	0	0,00%	561	28 %
40%ms - 1	200	353	4	0,72%	1314	29 %

Tableau 24 Table des formulations, cylindres extrudés

Après séchage, quelques échantillons de cylindres ont été caractérisés en terme de masse volumique. Les cylindres secs pouvant se déliter dans l'eau, il a été choisi d'estimer leur masse volumique par mesure et pesée (Tableau 25). Cette mesure est bien moins précise que les mesures effectuées avec des poussées d'Archimède. Les masses volumiques des corps verts, comprises entre 1300 et 1450 kg/m³ sont plus faibles que celles obtenues pour les corps verts obtenus par pressage uniaxial.

Formulation	20%ms Argile - 1	30%ms Argile -1	40%ms Argile	40%ms Argile -1P
Masse volumique moyenne [kg/m ³]	1414	1334	1298	1439

Tableau 25 Masses volumiques des corps verts extrudés secs

B.7.4.d Stratégie de cuisson

Les échantillons obtenus par pressage ayant révélé des fusions pour les échantillons cuits à 1125°C, il a été décidé que toutes les cuissons aux températures inférieures dureraient 4 heures, contre seulement 1 heure pour les cuissons à 1125°C, à l'exception de la formulation à 40%ms d'argile, considérée comme moins fusible.

B.7.5 Résultats

Il est important de noter ici que les formulations ont permis l'obtention de pâtes extrudées. Les corps verts ont démontré des propriétés plastiques satisfaisantes, les échantillons étant préhensibles. Leur tenue au séchage a également été très satisfaisante, les échantillons n'ayant pas révélé de déformations notables. Les échantillons séchés sont également cohésifs et résistants.

La diversité des formulations et des conditions expérimentales a conduit à l'élaboration d'un grand nombre d'échantillons. La caractérisation de toutes les propriétés d'intérêt pour tous les échantillons n'étant pas possible du fait de limitations en termes de caractérisations, différents échantillons ont été sélectionnés, généralement sur la base de leur densité et de leur apparence.

Pour chaque formulation, nous avons sélectionné des échantillons recuits à différentes températures, afin de pouvoir évaluer l'influence des conditions de cuisson sur les propriétés finales. Les échantillons recuits à 1125°C étant tous partiellement fondus et ayant perdu leur forme cylindrique, ils ne seront pas caractérisés plus avant. La température maximale de cuisson possible sans fusion catastrophique semble être 1120°C.

1100-20-4-1	1100-30-4-1	1100-40-4-0
1115-20-4-1	1115-30-4-1	1115-40-4-0
1120-20-1-1	1120-30-1-1	1120-40-4-1

Tableau 26 Echantillons sélectionnés pour les analyses

B.7.5.a Masses volumiques, résistances mécaniques et absorption d'eau

Les masses volumiques des différents échantillons ont été évalués par poussée d'Archimède, sur plusieurs échantillons. Ainsi, les masses volumiques doivent être comprises comme des masses volumiques apparentes. Les dispersions, en plus de rendre compte de la précision de la méthode, permettent de repérer les conditions opératoires aboutissant à l'obtention des échantillons les plus reproductibles (Tableau 27).

Les échantillons présentent également des variations de couleurs et de texture, les échantillons cuits à 1100°C présentant une surface rugueuse, et une coloration beige/gris, tandis que les échantillons cuits aux températures plus élevées présentent une surface plus lisse au toucher, ainsi qu'une couleur brune.

	Code	Masse volumique apparente moyenne [kg/m ³]	Dispersion (Ecart-type/Moyenne) [%]
20%ms Argile	1100-20-4-1	1849	0,3
	1115-20-4-1	1912	9,0
	1120-20-1-1	1776	7,1
30%ms Argile	1100-30-4-1	1789	2,1
	1115-30-4-1	1739	0,3
	1120-30-1-1	1766	2,5
40%ms Argile	1100-40-4-0	1767	6,0
	1115-40-4-0	1792	3,6
	1120-40-4-1	1790	0,6

Tableau 27 Masses volumiques des échantillons cylindriques recuits

Il apparaît que malgré des formulations ainsi que des conditions opératoires de cuisson différentes, les masses volumiques des échantillons sont proches, de l'ordre de 1740-1950 kg/m³. Les variations de masse volumique entre répliqués de mesures, explicitées par la dispersion, révèlent que les

propriétés obtenues après certaines opérations sont moins reproductibles. Ceci peut s'expliquer par un processus incomplet durant la cuisson (formation de phase, retrait...), qui aurait été limité par la durée de cuisson ou la température. Il est intéressant cependant de noter que les échantillons présentant les plus faibles dispersions de densité sont ceux recuits à 1120°C, ce qui semble encore une fois confirmer que cette température correspond à la température de frittage idéale.

Les valeurs de résistance mécanique en compression, exprimées ici comme la contrainte maximale avant rupture, sont comprises dans la gamme 10-60 MPa (Figure 92). Pour la formulation à 20% d'argile, la valeur maximale de résistance mécanique est d'environ 30MPa, obtenue pour des échantillons recuits à 1115°C. Pour les formulations à 30 et 40% d'argile, les résistances mécaniques atteignent 48-60 MPa, pour des températures de recuit de 1120°C. Au-delà de cette température, les échantillons subissent des fusions, aboutissant à des pièces déformées, en particulier pour les échantillons à 20% d'argile, donc plus riches en mâchefer, lequel fond à plus basse température que l'argile utilisée.

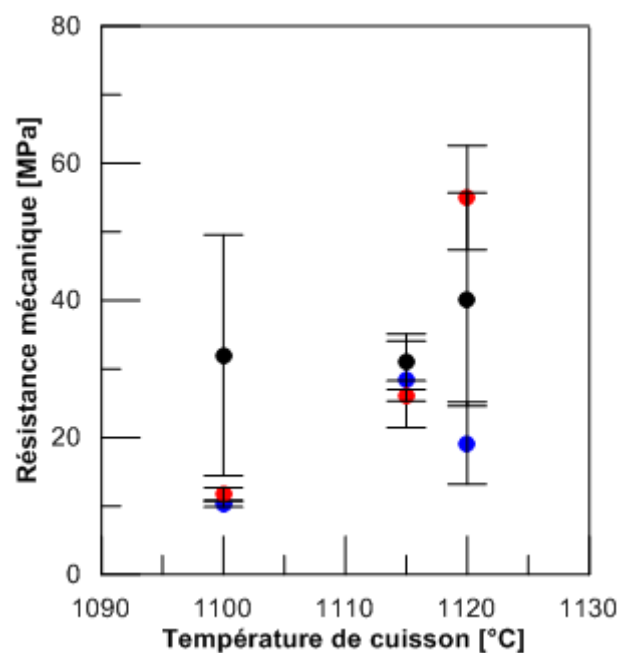


Figure 92 Résistance mécanique en compression en fonction de la température de recuit, pour 20% (●), 30% (●) and 40% (●) ms d'argile

La résistance mécanique pouvant être interprétée comme un indicateur de la qualité du frittage, plusieurs points peuvent être soulignés :

- La valeur maximale de résistance mécanique des formulations à 20% d'argile est atteinte pour une température de cuisson de 1115°C, avant de diminuer à 1120°C. Les échantillons recuits à 1120°C révèlent des marques de fusion dans le bulk, et de gonflements en surface. Il est raisonnable d'attribuer la diminution de la résistance mécanique à la fusion partielle.
- Pour les formulations à 30% d'argile, la résistance mécanique n'évolue pas entre des échantillons cuits à 1100 et 1115°C, avant d'augmenter pour une température de recuit de 1120°C.
- La formulation à 40% d'argile permet d'atteindre les mêmes résistances mécaniques que la formulation à 20% d'argile pour des échantillons recuits à 1100°C et 1115°C. En revanche, un recuit à 1120°C augmente très fortement les propriétés mécaniques.

- La plupart des échantillons présentent une résistance mécanique supérieure à 20MPa, valeur souvent considérée comme seuil pour l'élaboration de céramiques destinées au marché de la construction.

Des caractérisations d'absorption d'eau ont été réalisées sur différents échantillons (multiplicats), afin d'évaluer indirectement leur porosité et sa nature (fermée, ouverte et interconnectée) (Tableau 28). Il est important de noter ici que l'absorption d'eau dépend des tensions de surface dans les pores, de leur distribution en volume et de leur nature (ouverte, fermée). La porosité d'une céramique est elle-même dépendante d'un grand nombre de facteurs, liés au processus de frittage, à la production de gaz durant la cuisson etc... Thermodynamiquement en revanche, la porosité ouverte est la première à se combler durant le frittage, avant la porosité fermée. Une faible valeur d'absorption d'eau peut ainsi être attribuée à un taux faible de porosité ouverte. Une dispersion élevée des valeurs caractérisera des échantillons présentant une forte variabilité de cette porosité ouverte, potentiellement liée à la nature dynamique du processus.

Il apparaît que les échantillons cuits à 1100°C présentent des absorptions d'eau élevées quelle que soit la formulation. Une élévation de la température de cuisson a tendance à diminuer l'absorption d'eau, jusqu'à un certain point. En effet, les absorptions d'eau augmentent pour les échantillons cuits à la plus haute température de 1120°C, à l'exception de la formulation à 40% d'argile.

Code	Abs. H ₂ O (moyenne) [%ms]	Dispersion (écart-type/moyenne) [%]
1100-20-4-1	24,6%	3
1115-20-4-1	9,7%	17
1120-20-1-1	12,7%	40
1100-30-4-1	17,8%	7
1115-30-4-1	7,5%	13
1120-30-1-1	11,3%	33
1100-40-4-0	19,5%	9
1115-40-4-0	8,4%	37
1120-40-4-1	1,1%	97

Tableau 28 Absorption d'eau des échantillons : valeurs moyennes et dispersion (Ecart-type/Moyenne)

B.7.5.b Capacités thermiques et conductivités

La masse volumique et la chaleur spécifique constituent les deux propriétés identifiées comme critiques pour le développement de matériau de stockage. La conductivité thermique peut également être considérée comme une propriété d'intérêt, dans le sens où elle contrôle le nombre de Biot, qui peut influencer la qualité des transferts durant le stockage thermique.

Ainsi, les capacités thermiques à l'ambient et à 390°C ont été évaluées par mDSC, et la conductivité thermique évaluée de l'ambient à 1000°C avec un dispositif laser flash (457nm) (Figure 93). Par souci de cohérence, nous ne présenterons ici que les valeurs de conductivité thermique à l'ambient et à 390°C.

La capacité volumétrique de stockage est le produit de la masse volumique et de la chaleur spécifique massique. Comme mentionné précédemment, les différents échantillons présentent des masses volumiques relativement proches. En revanche, leurs chaleurs spécifiques sont différentes, ce qui conduit à des différences significatives de capacité thermique, que ce soit à l'ambient ou à 390°C. Les meilleures capacités thermiques volumétriques ont été obtenues pour les formulations à 30% d'argile, recuites à 1115°C (cette formulation présentait également les meilleures valeurs de

résistance mécanique). Le gain en capacité thermique volumétrique avec une augmentation de la température de recuisson est important pour les échantillons à 30% d'argile, mais est négatif pour les formulations à 20 et 40% d'argile. La conductivité thermique est relativement faible (0.6-1 W/(m.K) dans la gamme de température d'utilisation visée), comme prévisible pour ce genre de céramiques. Comme pour la capacité thermique volumique, les meilleurs résultats ont été obtenus pour la formulation à 30%ms d'argile. Là encore, une augmentation de la température de recuisson augmente considérablement les propriétés thermiques.

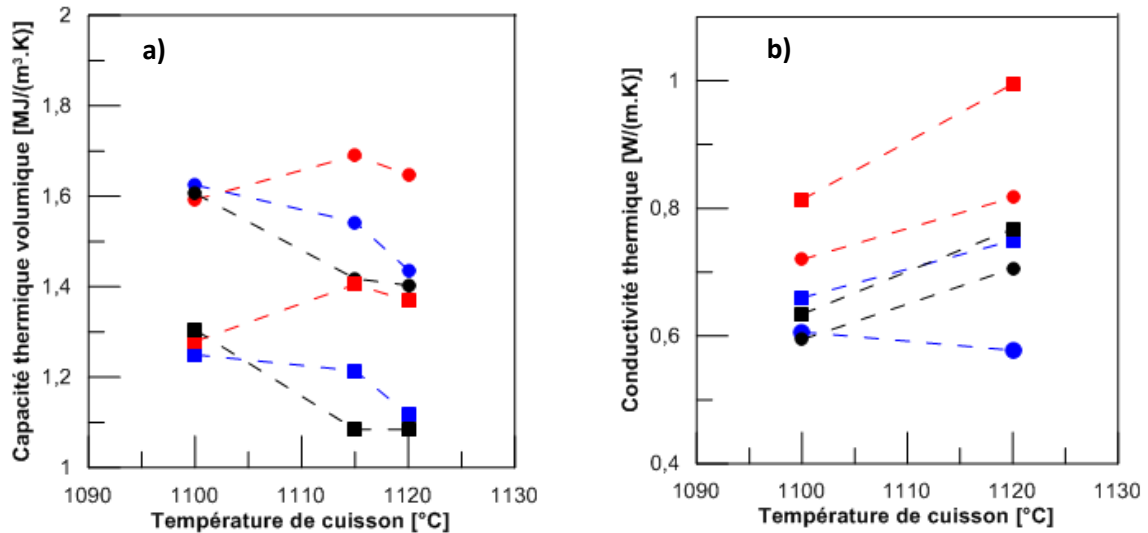


Figure 93 a) capacité thermique volumique et b) conductivité thermique en fonction de la température de cuisson, pour 20% (●), 30% (●) et 40% (●) ms d'argile, à température ambiante (carrés) et 390°C (points)

B.7.5.c Stabilité thermique et coefficient d'expansion thermique

Les céramiques développées au cours de ces travaux ont pour finalité l'utilisation comme matériau de stockage dans des systèmes thermoclines air/céramiques dans une gamme de températures de l'ambiant à 1000°C. Dans un tel système, le matériau de stockage est soumis à des enchainements de cycles de charge/décharge, sous une atmosphère d'air. Il doit donc être thermiquement et chimiquement stable dans ces conditions.

Il a été choisi d'investiguer la stabilité thermique d'échantillons via l'utilisation de dispositifs TG-ATD. Tous les échantillons ont subi un cycle thermique de l'ambiant à 1000°C. Leurs coefficients de dilatation thermique en fonction de la température ont également été déterminés expérimentalement, et sont représentés sur la Figure 94.

Il en ressort que les coefficients de dilatation à 1000°C sont d'environ $8 \times 10^{-6}/K$, qui correspond aux coefficients de dilatation de l'alumine. Une augmentation du taux d'argile dans la composition a tendance à diminuer le coefficient de dilatation. Hormis pour l'échantillon 1115-20-4-1, les coefficients d'expansion thermique d'échantillons utilisant la même formulation mais recuits à des températures différentes sont identiques. Le caractère continu de la fonction $CTE=f(T)$ semble indiquer l'absence de transformations structurales dans la gamme de températures 30-1000°C. En effet, la formation d'une nouvelle phase avec changement de volume introduirait des discontinuités sur les profils de ces courbes.

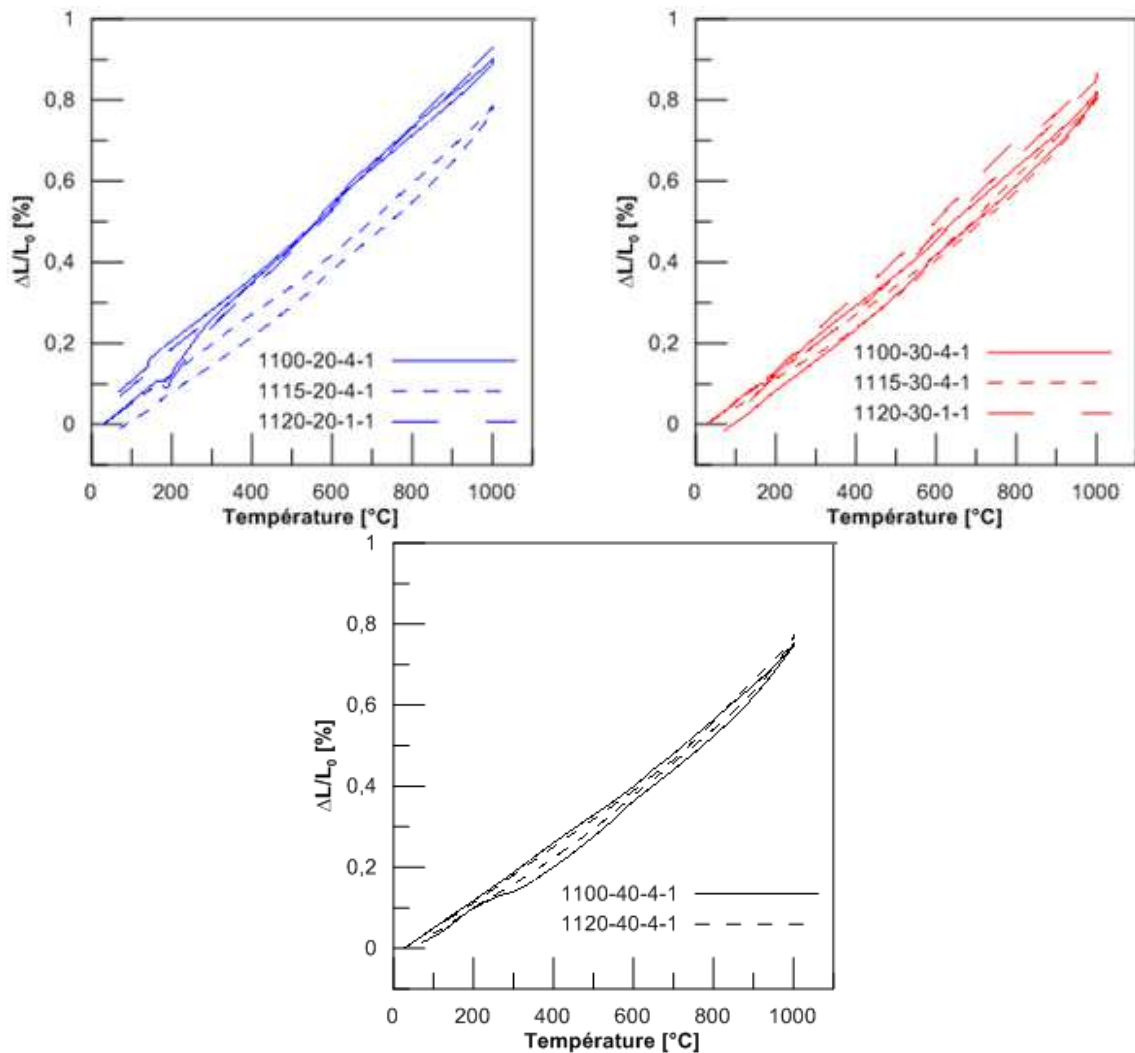


Figure 94 Coefficients d'expansion thermique de l'ambient à 1000°C, pour différentes céramiques formulées avec 20%ms d'argile, 30%ms d'argile et 40%ms d'argile

Cette stabilité en température a été également constatée via le cyclage répété de certains échantillons, en utilisant un dispositif TG-ATD (Figure 95). Les pertes de masse durant les cycles sont faibles, de l'ordre de 0,5% lors du premier cycle (quasi-nul par la suite). Les courbes de flux de chaleur révèlent des événements endothermiques entre 500 et 800°C, qui sont davantage marqués durant la phase de chauffe que durant la phase de refroidissement. Ces événements sont également plus marqués dans le cas d'échantillons cuits à haute température. Ils peuvent être liés à des variations de propriétés thermiques en fonction de la température, ou à des réactions thermochimiques (transformations minérales solide-solide). Ces éventuelles transformations n'impliquent cependant pas d'irrégularités dans le coefficient thermique d'expansion, et le fait que les profils des 3 cycles se superposent quasiment parfaitement indique une certaine stabilité de la céramique.

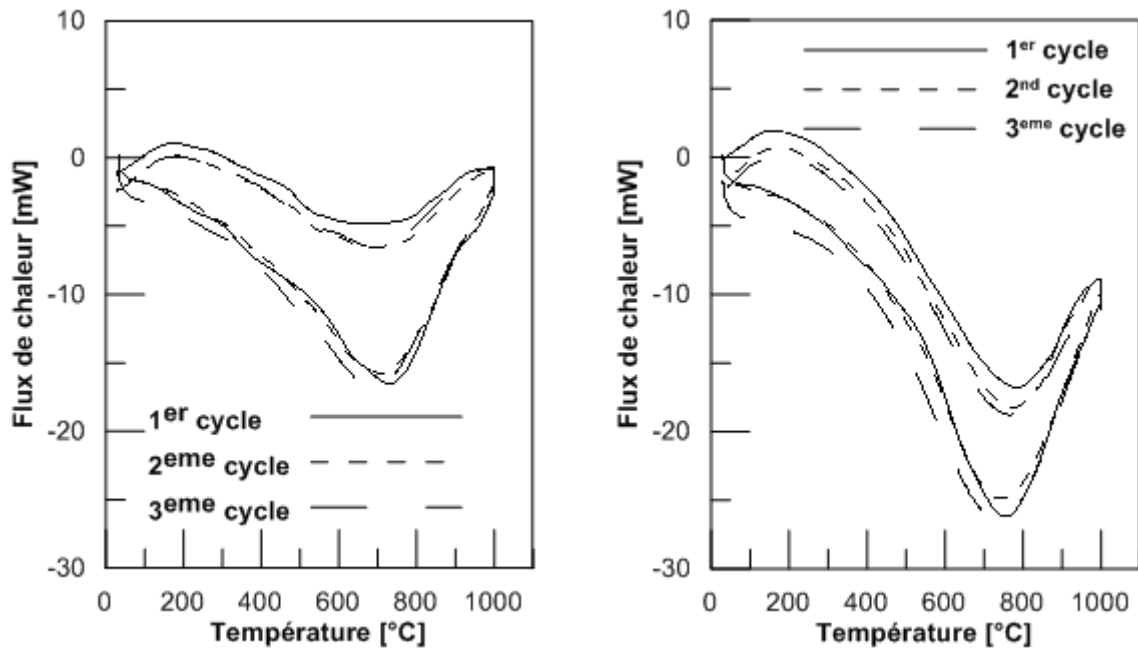


Figure 95 Résultats ATD pour 3 cycles (0-1000°C), sur les échantillons 1100-40-4-1 et 1120-40-4-1

B.7.5.d Minéralogie

Comme vu précédemment, les propriétés des céramiques obtenues variant suivant la température de recuisson et la formulation utilisée. Ces modifications de propriétés peuvent avoir deux origines:

- Des frittages de qualité variable, auquel cas les modifications de propriétés seraient liées à la qualité des grains de joints dans le matériau, laquelle est liée à la qualité globale du frottage (distribution des tailles de particules, viscosité des phases liquides, mobilité des espèces...).
- La formation de phases minérales différentes, présentant des qualités différentes, sans considération pour la qualité du frottage et des grains de joints.

Afin d'explorer cette thématique, 9 échantillons ont été réduits à une poudre fine et homogène via l'usage d'un broyeur planétaire à boulets de zircone, puis caractérisés en termes de phases minérales présentes à l'aide d'un dispositif DRX D8 Advance Bruker, équipé d'un LynxEye à dispersion d'énergie ouverture à 3°, 192 canaux, utilisant un tube de cuivre comme source de rayons X. Un couteau a été utilisé afin de réduire l'absorption très importante des rayons X aux petits angles, afin de faire ressortir les petits pics de diffraction dans cette zone. L'appareil est couplé au logiciel HighScore. Sous réserve que les quantités de poudres sont identiques pour chaque échantillon, il est possible de relier l'intensité des pics aux proportions relatives des différentes phases identifiées. Cette méthode semi-quantitative a été choisie.

Les résultats révèlent un bruit aux petits angles ($2\theta \in [0, 20^\circ]$) généralement attribuée à la présence de phases vitreuses. Les pics identifiés sont présents pour tous les échantillons, à la différence près que l'intensité du signal de chaque pic varie en fonction des échantillons (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les modifications de propriétés des céramiques au niveau macroscopiques ne pourront donc pas être attribuées à l'apparition de phases, mais à des variations de leurs proportions relatives, ou à la qualité du frittage (joints de grains).

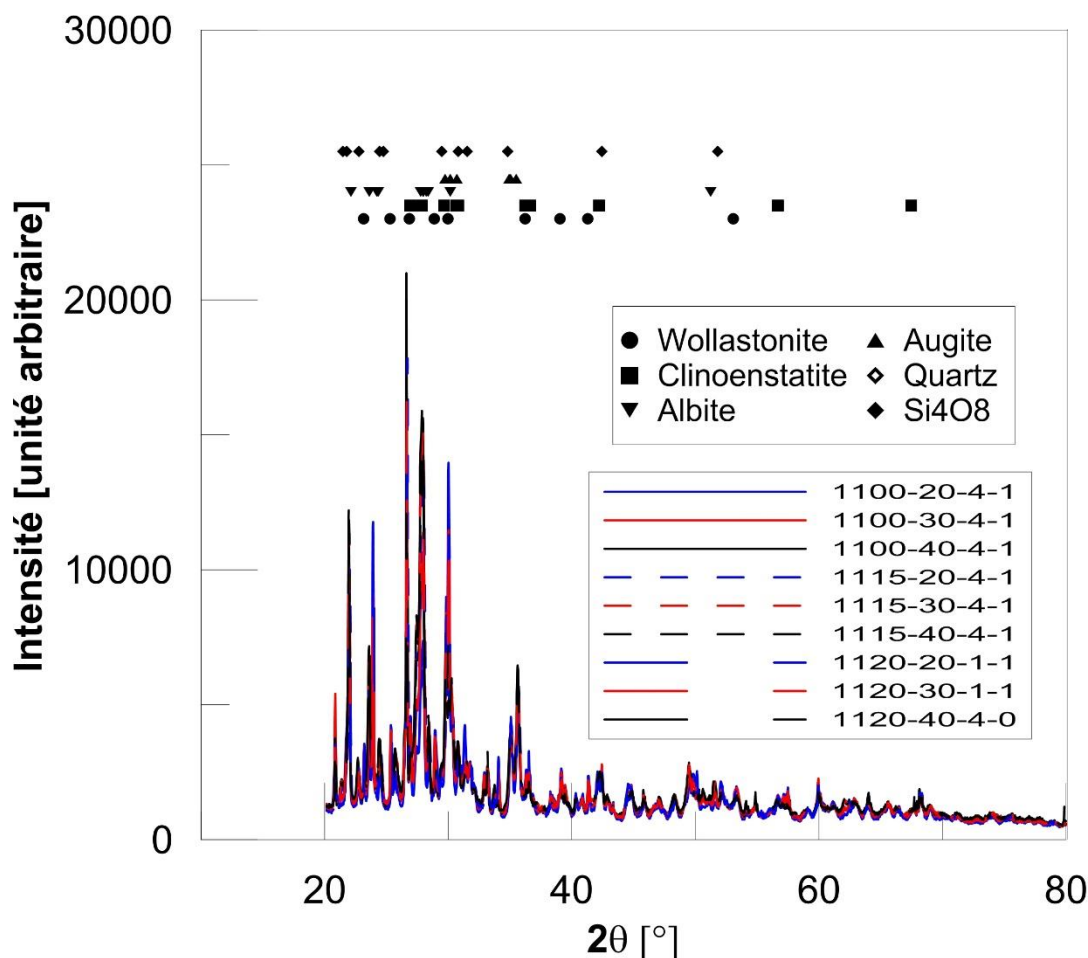


Figure 96 Diffractogramme DRX pour 9 échantillons de cylindres extrudés

Cinq phases principales ont été détectées et quantifiées (Tableau 29) : la wollastonite (CaSiO_3 , COD 96-900-5779), le quartz ($\text{SiO}_2/\text{Si}_4\text{O}_8$, COD 01-078-1852/96-900-6307), l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, COD 96-900-1633), la clinoenstatite ($(\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, COD 96-900-2714) et l'augite ($(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$ ($\text{Ca, Mg, Fe, Ti, Al})_2$, COD 96-120-0007). La complexité des spectres rend en revanche difficile l'identification de phases mineures.

Code d'échantillon	wollastonite	quartz	albite	clinoenstatite	augite
1100-20-4-1	38%	15%	19%	12%	17%
1115-20-4-1	21%	9%	39%	13%	13%
1120-20-1-1	29%	15%	25%	15%	16%
1100-30-4-1	20%	14%	37%	14%	15%
1115-30-4-1	19%	15%	35%	14%	18%
1120-30-1-1	29%	13%	26%	16%	16%
1100-40-4-1	18%	17%	37%	14%	13%
1115-40-4-1	19%	17%	33%	14%	17%
1120-40-4-0	17%	10%	40%	15%	18%

Tableau 29 Proposition de quantification relative des phases détectées dans différents échantillons (formulations et cuissons différentes)

Il est directement remarquable que les proportions d'augite et de clinoenstatite sont relativement stables d'un échantillon à un autre, indépendamment de la formulation et des conditions de cuisson. Les concentrations faibles de Magnésium dans l'argile comme dans le mâchefer sont probablement

les facteurs limitant le développement de ces phases, dont les proportions se situent dans une fenêtre 12-18%. Les proportions de wollastonite et d'albite varient de façon plus importante, avec une présence accrue d'albite pour les échantillons à plus forte teneur en argiles, et à l'inverse une présence accrue de wollastonite pour les échantillons plus riches en mâchefer. Il semble exister un conflit entre les phases wollastonite et albite, arbitré par la composition du mélange et la température de cuisson. Les phases quartz (SiO_2 et Si_4O_8) ont probablement un rôle important dans ce phénomène. En effet, la phase Si_4O_8 peut être considérée comme un précurseur de l'albite, un des atomes de silicium pouvant être substitué par des composés alumino-potassiques pour former un feldspath potassique, par des composés alumino-sodiques pour former l'albite ou par des alumino-calciques pour former de l'anorthite.

La température de fusion de l'albite étant d'environ 1115°C (Anovitz and Blencoe 1999), cela rend possible l'apparition d'une phase visqueuse d'albite susceptible de réagir avec d'autres phases. En cas de cristallisation imparfaite, une partie de l'albite peut se trouver sous forme vitreuse, impliquant une sous-estimation de son importance concernant la quantification relative des phases présentes.

Les propriétés supérieures de certains échantillons (notamment le 1115-30) ne peuvent être liés ni à l'apparition d'une nouvelle phase, ni à une répartition particulière des phases (proportions). Ainsi, considérer que ces propriétés supérieures sont liées au processus de frittage en lui-même (diffusion aux joints de grains, viscosité des phases...) apparaît comme un postulat acceptable.

B.8. Conclusions et perspectives

B.8.1 Conclusions

Les essais réalisés ont permis de valider la faisabilité technique de la production de céramiques frittées de mâchefer destinées à des utilisations en tant que matériau de stockage thermique à haute température, utilisant l'air comme caloporteur.

La faisabilité d'un broyage satisfaisant, compatible avec la production de céramiques pressées et/ou extrudées a été expérimentalement démontrée. La reproductibilité du protocole de broyage a également été validée expérimentalement. L'opération de broyage via l'utilisation d'un concasseur à mâchoires (équipement disponible dans l'industrie) sert bien l'objectif de production d'une céramique simple, à bas coût. Les essais portant sur les céramiques pressées (plaquettes) ont démontré que la proportion d'argile dans un mélange argile/mâchefer ainsi que la température de cuisson ont une influence majeure sur les propriétés. Le processus de frittage implique dans notre cas la fusion partielle des mâchefers, conduisant à un frittage en flux visqueux. Le processus est donc particulièrement sensible à la température de cuisson, pouvant passer d'un état de poudres mal agglomérées à une pièce fondue dans un intervalle de température d'environ 25°C. Le frittage en flux visqueux implique également une sensibilité des propriétés des céramiques obtenues au temps de cuisson, lequel fera partie des variables d'optimisation à investiguer ultérieurement. Ces céramiques pressées présentent une densité modérée, de l'ordre de 1,6-2,1 et des chaleurs spécifiques intéressantes, conduisant à des capacités thermiques volumiques de l'ordre de 1,1-1,5 MJ/(m³.K) à l'ambient et jusqu'à 1,9 MJ/(m³.K) aux alentours de 400°C (Tableau 30). Elles se sont révélées thermiquement stables jusqu'à la température d'utilisation maximale envisagée (1000°C), sous flux d'air. La résistance mécanique en compression, pouvant excéder 40MPa, permet d'envisager confortablement l'utilisation de telles plaquettes pressées pour le stockage thermique en lit structuré, lequel peut exiger des propriétés mécaniques supérieures à celles requises pour le stockage en lit en vrac. Leurs coefficients de dilatation thermique, de l'ordre de $8 \times 10^{-6}/\text{K}$ à 1000°C (soit des valeurs comparables à celles de l'alumine) et présentant des évolutions linéaires avec la

température rendent ces déformations très prévisibles, renforçant encore leur potentiel en lit structuré.

Technique	ρ [kg/m ³]	$\rho \cdot C_p$ @ 390°C [MJ/(m ³ .K)]	λ @25°C [W/(m.K)]	σ_{max} [Mpa]	CTE @ 1000°C [K ⁻¹]
Pressage	2140	1,95	0,95	65	8×10^{-6}
Extrusion	1789	1,72	1	23	8×10^{-6}

Tableau 30 Résumé des propriétés des meilleurs échantillons obtenus, pour les deux modes de mise en forme

Les dispositifs EcoStock étant conçus pour diminuer les coûts et faciliter la production de ces unités de stockage, le lit en vrac est considéré comme plus pertinent que le lit structuré. Les céramiques pressées en plaquettes semblant peu compatibles avec une mise en œuvre dans un lit en vrac, une autre forme s'avérerait nécessaire. Parmi les formes les plus pertinentes, simples et requérant des dispositifs préalablement existants dans l'industrie, le cylindre plein est apparu comme une solution adaptée. La production continue de cylindres extrudés correspond à la voie technologique réaliste dans l'industrie des céramiques. Outre cet aspect, une mise en forme cylindrique permet le contrôle de la porosité globale du lit, et le contrôle du nombre de Biot via la modification des rapports longueur/diamètre, facilement accessible sur un procédé d'extrusion.

Après des essais préliminaires réalisés sur une extrudeuse manuelle, la faisabilité de la production de cylindres extrudés a été validée expérimentalement, via la réalisation de plusieurs kilogrammes de pièces prototypes, en utilisant une extrudeuse représentative des modèles utilisés dans l'industrie. Ce modèle spécifique d'extrudeuse est d'ailleurs généralement utilisé pour des essais d'extrusion de céramiques argileuses pour l'industrie du bâtiment. Il apparaît que, pour des teneurs en argile de 20, 30 et 40% en masse, seules les formulations à 40% d'argile sont extrudables sans plastifiant, mais requièrent néanmoins un dosage précis de l'eau ajoutée au mélange de poudres. Les densités obtenues, pour des températures de cuisson variant entre 1100 et 1120°C, sont relativement stables et comprises entre 1,7 et 2. Les échantillons extrudés présentent néanmoins des propriétés inférieures à celles des échantillons pressés, potentiellement du fait de la présence d'eau en plus grande quantité pour l'extrusion, et la forme mécanique appliquée moindre. Cette méthode restera néanmoins à favoriser, dans une volonté d'industrialisation à bas coûts du procédé. Comme pour les céramiques pressées, certains échantillons présentent une résistance mécanique en compression supérieure à 40 MPa. Les meilleures valeurs de capacité thermique volumique ont été atteintes pour des échantillons formulés avec 30% d'argile, et cuits à 1115°C. La stabilité thermique de ces échantillons est considérée satisfaisante, et leur comportement au cyclage thermique a montré une bonne reproductibilité. Leurs coefficients de dilatation thermique sont similaires à ceux des échantillons pressés, et comparables à ceux de l'alumine.

Les phases minérales identifiées dans les échantillons sont identiques. Une variation de la proportion d'argile dans le mélange ou de la température de cuisson n'a pas entraîné l'apparition ou la disparition de phases spécifiques. En revanche, les proportions relatives des différentes phases varient en fonction des paramètres d'élaboration. Dans l'état de nos connaissances actuelles, le comportement au frittage est lié à des conflits entre phases (éventuellement en compétition pour le quartz, un précurseur des deux phases en conflit, la wollastonite et l'albite). L'albite présentant une température de fusion autour de la température de cuisson des pièces (~1120°C), cette phase est actuellement considérée comme impliquée dans le processus de frittage en flux visqueux, dont de nombreuses traces ont été observées sur différents échantillons, et plus particulièrement sur des échantillons cuits à 1120-1125°C. Le fait que l'albite semble piloter le frittage en flux visqueux justifie d'investiguer plus profondément son comportement durant la cuisson.

Il apparaît néanmoins important de préciser ici que la variabilité spatio-temporelle de la chimie et de la granulométrie des mâchefers constituera toujours un problème dans une démarche de valorisation de ces sous-produits. Dans le cadre d'une production de céramiques, le mâchefer devra être régulièrement analysé, de même que les frittés obtenus. Une solution possible pourrait être d'approvisionner une ligne de production avec différents mâchefers utilisés en mélange, ce qui permettrait d'aboutir à une composition et une granulométrie stabilisées.

Les résultats obtenus permettent néanmoins de confirmer l'intérêt de cette ressource et son potentiel en tant que matière première pour la production de céramiques (Figure 97).

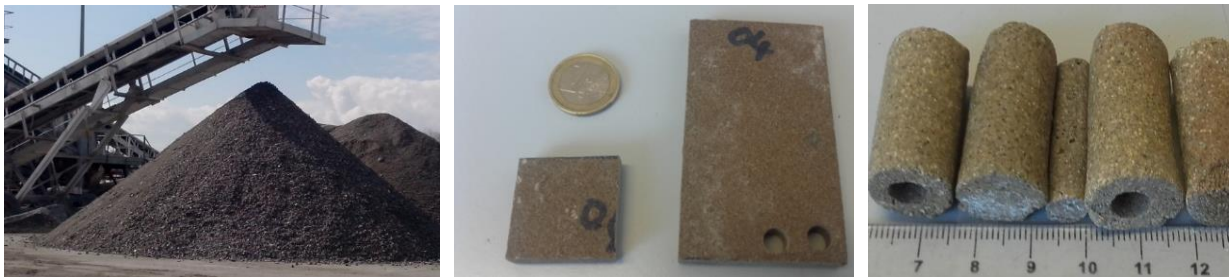


Figure 97 Evolution des travaux : début, milieu et fin du projet

B.8.2 Perspectives

En l'état actuel de leur développement, ces céramiques peuvent déjà être envisagées comme matériau de stockage thermique. La formulation à 30% d'argile SD cuite à 1115°C est à ce jour la plus intéressante. Le comportement à la cuisson entre 1115 et 1130 °C semble complexe, la tendance à la fusion variant en fonction des essais. Ce phénomène devra être exploré plus avant (réglage de fours), le phénomène de frittage en flux visqueux survenant dans une fenêtre de températures très étroite.

Sur la base des travaux réalisés, il est possible de dégager plusieurs voies d'optimisation. Les points qui apparaissent comme les plus pertinents sont les suivants.

- La diminution de la rampe de chauffe

Afin de limiter le temps de cuisson, nous avons utilisé des rampes de chauffe de 1,5-2°C/minute. Diminuer la vitesse de chauffe est susceptible de diminuer la part de la porosité liée aux dégazages, en permettant l'évacuation d'éventuels gaz avant la consolidation de la matière.

- Le remplacement de l'argile SD

La température de vitrification et de densification optimale de l'argile SD est donnée par le fournisseur à 1250°C, associée à un retrait de 7%. Le mâchefer étant fusible à des températures inférieures, le frittage en flux visqueux posera toujours question. En effet, la viscosité de la phase liquide, ainsi que la capacité de celle-ci à combler la porosité aux joints de grains dépendra de nombreux facteurs, qui ne seront pas forcément faciles à contrôler via des modifications des conditions de cuisson.

Ainsi, remplacer l'argile SD par une autre argile dont la température optimale de densification serait de l'ordre de celle du mâchefer (1080-1120°C) paraît être une option intéressante. Dans le cas idéal, un processus de frittage n'impliquant peu ou pas de phase liquide peut être plus facile à contrôler, et la reproductibilité des pièces céramiques sera potentiellement supérieure. Les argiles utilisées dans les industries des tuiles et briques semblent être des pistes intéressantes, d'autant plus que leur comportement plastique et leur comportement à la cuisson sont largement connus dans les industries qui les utilisent. La récupération d'argiles sous forme de boues de lavage de l'industrie

minière présentant l'avantage d'utiliser un sous-produit, cette voie peut également se révéler intéressante, d'autant plus que les particules argileuses obtenues pourront être disponibles sous forme de poudres fines, limitant les besoins en broyage.

- L'optimisation des distributions granulométriques des poudres

Pour des raisons stratégiques et pratiques liées à la démarche expérimentale, le développement des céramiques de mâchefer a été basé sur l'utilisation des technologies d'élaboration les plus simples possibles. En revanche, il n'a pas été possible durant les essais de dépasser une densité de 2,1. La modification des distributions granulométriques des poudres impliquées peut permettre une amélioration de la densité des corps verts, et potentiellement une augmentation de la densité des pièces cuites. Deux options semblent pertinentes, dans l'état de nos connaissances actuelles.

- Un broyage plus fin du mâchefer

Des essais réalisés à Limoges avec la poudre de mâchefer la plus fine ($<50\mu\text{m}$) ont permis d'obtenir des densités de 2,2 et des résistances en compression de 102-130 MPa après cuisson à 1100°C, supérieures à celles obtenues avec des poudres grossières, sans avoir auparavant déterminé 1100°C comme étant une température optimale de cuisson. Il est donc possible qu'un broyage plus fin du mâchefer permette d'améliorer les propriétés globales. Les porosités obtenues sur ces échantillons étaient de 19-21%, contre 39-40% pour des échantillons réalisés à partir de poudre de mâchefer grossière. Les gains de performance obtenus via un broyage plus poussé de la poudre de mâchefer devront être mis en regard à l'augmentation de la complexité et des coûts opérationnels liés au broyage.

- Une distribution de Funk-Dinger pour les poudres

Funk et Dinger (Funk and Dinger 1994) ont étudié l'influence de la répartition des tailles de particules sur la compacité maximale réalisable, sur la base des travaux d'Andreasen dans les années 1930. Leurs résultats révèlent qu'une distribution continue des tailles de poudres permet une augmentation de la compacité des mélanges. Il s'agit d'une généralisation de la règle empirique utilisée dans le cadre de ces travaux concernant les rapports des d_{50} de l'argile et du mâchefer, préconisant un rapport d'un log dans les d_{50} , et un étalement granulométrique large. Ces approches ont notamment été utilisées pour le développement de bétons haute performance ou économiques, avec comme objectif d'atteindre des propriétés particulières tout en réduisant la masse de ciment au profit d'autres substances, comme des cendres volantes ou de la poudre de quartz (Fennis and Walraven 2012).

Ces distributions contrôlant également la coulabilité d'un mélange de poudres, elles sont utilisées pour le développement de matériaux coulés, telles les barbotines (Fruhstorfer and Aneziris 2014) ou l'autocompaction d'un fluide visqueux (Shi et al. 2015). Certains auteurs préfèrent décomposer la distribution continue de Funk-Dinger en une mixture infinie de poudres de diamètre caractéristique unique (Zheng, Johnson, and Reed 1990).

Ainsi, utiliser une technique de broyage de mâchefer permettant l'obtention d'un très large spectre granulométrique, ou mélanger différentes poudres de mâchefer, de sable ou de chamottes (grès, argiles calcinées...) présentant chacun un étalement granulométrique différent peut permettre d'atteindre une répartition de Funk-Dinger. L'augmentation de la compacité du corps vert en résultant (via une diminution de la porosité) se prête bien à l'élaboration de matériaux denses.

- Le vieillissement des céramiques et leur compatibilité avec des fumées à haute température

Les céramiques élaborées dans le cadre de ce travail n'ont pas été caractérisées en termes de vieillissement/compatibilité. Ce dernier point demande en pratique la réalisation de montages spécifiques assurant des durées de contacts très élevées entre le solide de stockage et le fluide de travail dans les conditions d'utilisation. Une évaluation de la résistance aux chocs thermiques peut également être intéressante, car ce cas de figure peut survenir dans un stockage thermocline. La comparaison de spectres DRX sur des échantillons cyclés et non-cyclés permettra de statuer définitivement sur la stabilité thermique des matériaux obtenus, et une analyse de résistance mécanique peut permettre de rendre compte de la vulnérabilité des céramiques à divers chocs thermiques.

Partie C. Etude expérimentale de susceptibilité d'un stockage thermocline air/céramique aux conditions opératoires

C.1. Introduction et objectifs

Selon l'ADEME, la chaleur fatale peut représenter jusqu'à 60% des intrants énergétiques des procédés de l'industrie lourde, la majorité de cette chaleur fatale étant contenue dans des flux gazeux à haute température (pertes aux fumées) (ADEME 2015b). Une étude américaine de 2008 précise que ces pertes aux fumées représentent environ 20% des intrants énergétiques pour les procédés de production d'acier, et au-delà de 25% pour les industries du verre, de l'aluminium et des fonderies (U.S. Department of Energy 2008). Afin d'améliorer l'efficacité énergétique de ces procédés, différentes solutions techniques ont été développées, les plus connues étant les échangeurs (parfois couplés avec des chaudières et des turbines pour la production électrique) et les régénérateurs (équipant couramment les industries verrières et les bruleurs à gaz (Rafidi 2005)), fonctionnant comme des stockage tampon pour des procédés continus. Malgré cela, des quantités significatives de chaleur à haute température ne sont toujours pas valorisées dans l'industrie lourde (Utlu 2015).

Selon l'étude du DOE (U.S. Department of Energy 2008), la valorisation de la chaleur fatale industrielle requiert le développement de systèmes de stockage thermique compacts et bon-marché pouvant opérer dans une large gamme de températures, et capables de maintenir leurs performances dans des conditions opératoires variées, que ce soit en termes de nature de la ressource thermique ou en termes de débouchés pour la chaleur récupérée. Les systèmes de stockage en chaleur sensible utilisant l'effet thermocline et utilisant des gaz comme caloporteur et des céramiques comme matériaux de stockage semblent pertinents pour ces applications. Le fait que le fluide caloporteur puisse être directement injecté au travers d'un lit de céramiques (structuré ou en vrac) permet aussi d'éviter l'emploi d'échangeurs thermiques, coûteux et vulnérables dans le cas d'une ressource thermique dont les propriétés peuvent être instables.

L'entreprise Eco-Tech Ceram développe une unité de stockage thermique thermocline destinée à la récupération et la valorisation de chaleur fatale industrielle, et typiquement destinée aux petites installations industrielles, plus particulièrement celles fonctionnant selon un mode discontinu. La bibliographie n'a pas ou peu investi les problématiques de flexibilité et robustesse des systèmes thermoclines, au niveau expérimental ou lors de simulations. Or, ces problématiques apparaissent comme centrales pour la pertinence industrielle des systèmes thermoclines dans le cas de la chaleur fatale industrielle, qui sont les applications ciblées par Eco-Tech Ceram pour sa solution de stockage thermique. Il a donc été choisi d'explorer expérimentalement ces problématiques, via des essais de charge/décharge réalisés dans des conditions opératoires différentes, sur des systèmes de stockage à échelle pilote.

Dans un premier temps, il était primordial de valider la pertinence des différents éléments constitutifs d'un tel système comme des matériaux structurels à bas coûts pour la réalisation de la veine d'air, la gestion des interfaces métaux/céramiques susceptibles de travailler sur des amplitudes de températures de plusieurs centaines de degrés avec des évolutions rapides. Dans le cadre du développement de l'entreprise, l'acquisition d'un savoir-faire technique concernant le montage et l'instrumentation de tels systèmes était considérée comme critique, justifiant d'autant plus ce type de travaux. Un premier pilote, baptisé V1, a été construit via la modification d'un système conçu lors de projets antérieurs. Utilisable seulement en charge, il a été utilisé afin d'évaluer l'influence du couple « débit/température » sur le comportement du système et de cibler les conditions

expérimentales assurant la création d'un front de température caractéristique du fonctionnement thermocline.

A la suite de cette première réalisation, un second pilote V2 a été conçu, dimensionné et testé expérimentalement. Plus proche de la conception de l'Eco-Stock, mieux instrumenté, mieux finalisé au niveau de la veine d'air et de la gestion des entrées/sorties, l'objectif a été d'être capable de cycler le réservoir dans des conditions reproductibles et d'imposer des conditions de fonctionnement diverses et bien maîtrisées. Le pilote V2 a été utilisé pour évaluer la flexibilité et la robustesse de ce type de systèmes. Au-delà de l'acquisition de données, l'objectif a été également de réaliser un moyen d'essai modulaire (possibilité d'ajout de pièces dans la veine d'air, notamment des diffuseurs) qui permette un changement relativement rapide et le plus simple possible du matériau de stockage thermique, assurant ainsi une fonction pérenne de banc de test de matériaux de stockage thermique.

Les pilotes V1 et V2 fonctionnent en boucle ouverte, à l'instar des régénérateurs verriers. Ils ne sont pas comme la plupart des systèmes thermoclines étudiés précédemment (et notamment au laboratoire intégrés) dans des boucles thermiques fermées utilisant typiquement des huiles, pour des applications de stockage thermique pour le solaire concentré (Thomas Fasquelle 2017; Hoffman 2015). Ainsi, les indicateurs d'efficacité pertinents doivent tenir compte de cette spécificité comme la chaleur transportée par l'air en sortie de système et donc irrémédiablement perdue. La méthode d'évaluation des performances choisie est détaillée ci-après, en amont de la présentation des résultats expérimentaux obtenus sur les deux pilotes.

Les développements sur les matériaux et la conception-réalisation des pilotes pour des essais expérimentaux ont été menés en parallèle. La production de céramiques de mâchefer dans des quantités suffisantes pour une utilisation dans un réservoir de taille représentative constitué de plusieurs centaines de kilogrammes de matériau de stockage n'étaient de fait pas possible lors de la réalisation des installations. Nous avons choisi d'utiliser une céramique conventionnelle, une bille d'alumine à 92 %, de 20 mm de diamètre, comme matériau de référence pour cette étude expérimentale.

C.2. Méthode d'analyse du comportement des systèmes thermoclines

C.2.1 Considérations générales

Les pilotes conçus, réalisés et exploités dans le cadre de ces travaux sont des systèmes de stockage thermocline air/céramique, à lit de billes en vrac. Le lit est contenu dans une « veine », construite dans un matériau structural. Cette veine est isolée thermiquement et contenue dans une cuve en acier. Une particularité de ces pilotes est qu'ils sont conçus avec une veine à section carrée (de 30x30 cm). Cette option a été retenue de manière à être dans le cas des pilotes dans une configuration d'écoulement du fluide similaire à celle du prototype EcoStock échelle 1. Ce point sera par ailleurs explicité dans le manuscrit.

Le matériau de stockage thermique utilisé est une bille d'alumine à 92 %, de diamètre 20 mm (Figure 98). Il s'agit d'un matériau conventionnel, utilisé notamment comme support de catalyseur dans les réacteurs à lit fixe et comme média de broyage dans les industries minérales, qui tirent profit de ses propriétés chimiques (peu réactif, résistant aux acides et à la chaleur) et mécaniques (densité relativement élevée, dureté importante). Ses propriétés le rendent pertinent pour le stockage thermique à haute température (Auerkari 1996), et il s'agit d'un des matériaux de stockage de référence dans la littérature, que ce soit celle des matériaux de stockage thermique (Khare et al. 2013) ou celle des systèmes de stockage thermocline (Anderson et al. 2014, 2015; Edwards and Bindra 2017; Felinks et al. 2016; P. Klein, Roos, and Sheer 2013, 2015; Peter Klein 2016).



Figure 98 Photographie des billes utilisées

Une masse volumique supérieure à 3500 kg/m^3 associée à une valeur élevée de capacité calorifique dans le domaine de température de 400 °C à 1000 °C sont les propriétés thermiques de ces billes qui les rendent tout particulièrement pertinentes pour une application de stockage (Tableau 31).

Matériau de stockage : Billes d'alumine XIETA 92% - 20 mm	
Masse volumique [kg/m^3]	3670
C_p (T=25, 450, 800°C) [$\text{J}/(\text{kg.K})$]	782 ; 1117 ; 1207

Tableau 31 Matériau de stockage

La circulation de l'air est assurée par des soufflantes (ventilateur axial ou soufflante centrifuge), pour les deux pilotes. Le système de chauffe de l'air, dans les deux cas, est un « canon à air chaud », un ensemble de résistances électriques enserrées dans une matrice en céramique poreuse.

Les deux pilotes fonctionnent en boucle ouverte. L'air sortant de la cuve en charge comme en décharge est évacué à l'ambient. Il n'y a donc pas de critères d'arrêt de charge imposés par un retour du fluide de travail, par exemple, comme cela est implicitement le cas dans la plupart des travaux expérimentaux menés sur le stockage thermocline (utilisant de l'huile ou des sels fondus en boucle fermée). Le choix retenu pour les pilotes de laboratoire pour des raisons de simplicité et de coûts économiques de positionner les ventilateurs assurant la circulation d'air en amont du système de chauffe implique également qu'il n'y a pas de critère d'arrêt de charge imposé par ces équipements. Cette conception permet d'accéder à un large domaine expérimental, plus divers que celui des conditions industrielles. En effet, dans le cas d'une installation sur site industriel, il est préférable de positionner l'équipement de circulation d'air du côté « froid » du thermocline (Figure 99), afin de le protéger de la chaleur. Suivant le type et la qualité de l'équipement, sa présence peut limiter significativement la température maximale tolérable en sortie de système durant une charge, et donc la profondeur de cette charge. Pour les pilotes décrits dans ces travaux, cette limite n'existe cependant pas, les systèmes de circulation d'air étant situés en amont des systèmes de chauffe de l'air.

Par convention, la température haute dans le système sera toujours désignée par $T_h(t)$, correspondant donc à la température d'entrée de l'air durant une charge, et à sa sortie durant une décharge. Sa valeur maximale (température maximale d'entrée d'air en charge) sera notée T_{H} . Inversement, $T_c(t)$ désigne la température de sortie d'air en charge, et d'entrée en décharge. Sa valeur minimale (température initiale de la veine avant une charge) sera notée T_c (Figure 99), et correspondra à la température ambiante pour la plupart des essais réalisés dans le cadre de cette étude.

Hormis les essais « multicycles » constitués d'enchaînements de cycles pilotés par des critères d'arrêt de charge et de décharge, toutes les décharges sont poursuivies jusqu'au retour à l'ambient (Figure 99). Nous ne représenterons en revanche pas les résultats pour des températures de sortie de système en décharge inférieures à 100°C , considérée comme peu pertinentes dans le cadre d'essais de stockage thermocline à haute température, et impliquant une augmentation significative des

temps de décharge et des délais de traitement des résultats associés. De manière générale, l'ensemble des indicateurs de performances qui seront définis par la suite seront exprimés de manière systématique en fonction du temps et/ou en fonction des températures de sortie du réservoir en phases de charge et de décharge. Ceci permet d'obtenir une vision complète du fonctionnement de ce type de réservoir quels que soient les niveaux de charge/décharge sans présumer de contraintes de fonctionnement nécessairement reliées par exemple à des conditions de travail particulières sur un site d'exploitation ou de l'usage qui serait fait de chaleur déstockée.

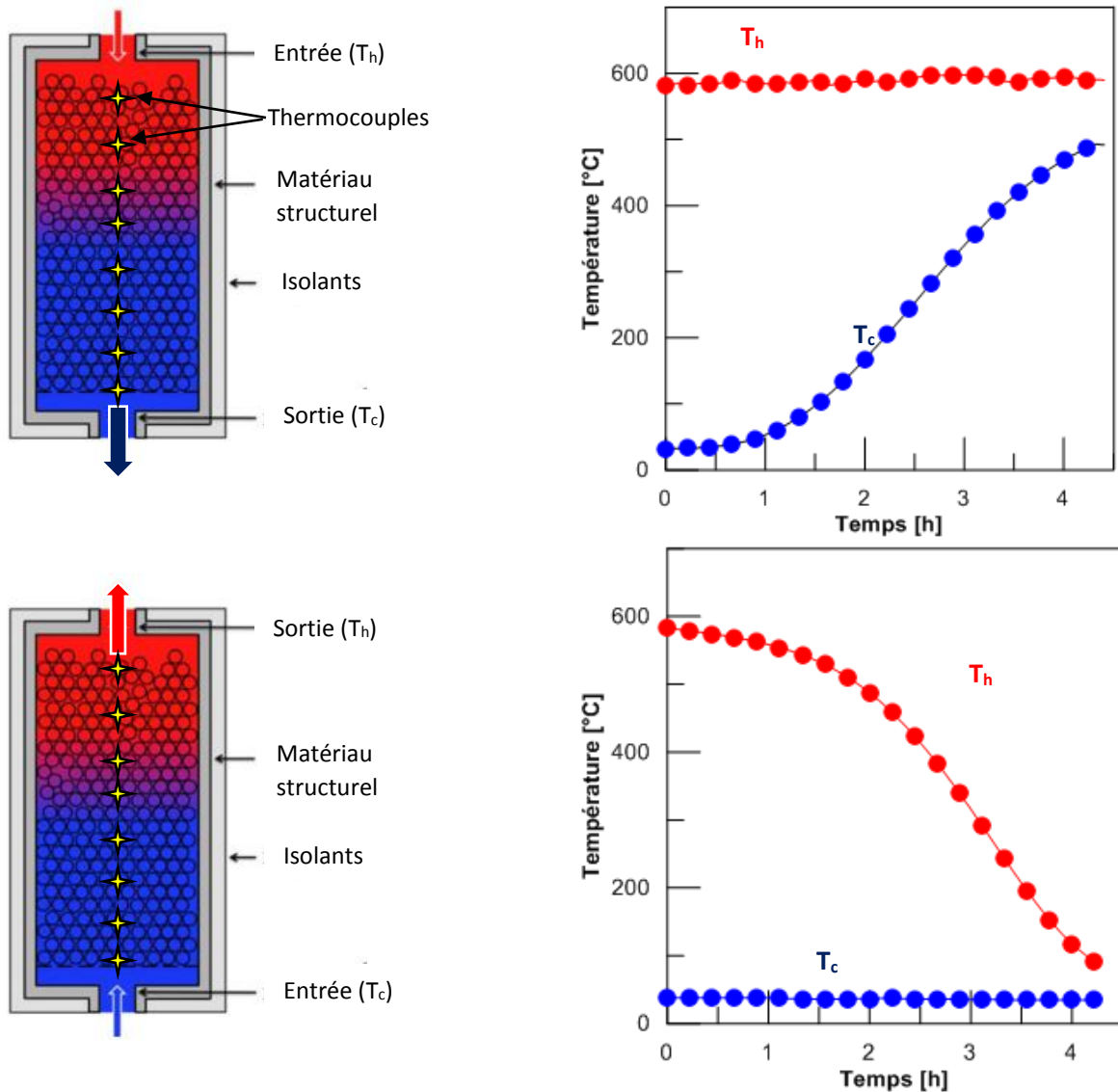


Figure 99 Principes de fonctionnement des systèmes de stockage thermocline, en charge (haut) et en décharge (bas)

Durant une charge, la gestion de la ressource thermique entrante est un aspect critique du fonctionnement des systèmes thermoclines. Il est nécessaire de connaître la répartition du flux de chaleur entrant dans le système.

A cette fin, deux bilans thermiques sont réalisés :

- Un bilan thermique sur le solide (lit de billes)

Il s'agit d'évaluer ici la quantité de chaleur stockée dans les billes, et de la comparer à la quantité de chaleur³⁰ entrante dans le système durant une charge, ainsi qu'à la capacité maximale de stockage dans ces billes en fonction des températures minimale et maximale du lit, ce qui permet de définir un taux de charge.

- Un bilan thermique sur le fluide (air)

Il s'agit ici d'évaluer la quantité de chaleur transportée par l'air, en entrée et en sortie de système. Cela permet de déterminer la quantité de chaleur échangée entre l'air et le système, et de la comparer notamment à la chaleur stockée dans les billes. Il est également possible d'évaluer la quantité de chaleur stockée dans les matériaux structurels et les isolants, ainsi que perdue vers l'ambient à travers ces matériaux.

Le même type de bilan appliqué cette fois au cours d'une décharge permet de connaître l'ensemble des grandeurs nécessaires au calcul d'indicateurs de performance du système sur un cycle complet de stockage/déstockage. A noter que dans le cadre de cette étude, nous ne nous intéressons qu'aux performances du système de stockage thermocline. Les consommations électriques des équipements de circulation d'air ne sont pas intégrées aux bilans thermiques et aux indicateurs d'efficacité. Bien évidemment, nous ne prenons pas non plus en compte la consommation électrique du système de chauffe de l'air, représentant la source thermique à exploiter (chaleur fatale industrielle, récepteur solaire...). Enfin les pertes de charge (qui restent toujours inférieures à 400 Pa) ne sont pas prises en compte dans l'établissement des bilans énergétiques.

Plusieurs hypothèses ont été utilisées pour les besoins de ces travaux, et sont mentionnées ci-après.

C.2.2 Hypothèses utilisées

- Hypothèse d'équilibre thermique air/billes

L'instrumentation des veines d'air des deux systèmes est similaire : il s'agit de thermocouples de type K, introduits à différents points du lit de billes et dans les isolants. Dans le cas des billes, ces thermocouples ne sont pas insérés dans les billes, mais sont placés dans l'air, au voisinage immédiat des billes. Nous considérons que la température relevée par un thermocouple situé dans l'air est égale à la température de surface des billes environnantes. Cette hypothèse simplificatrice est parfois utilisée par les différents auteurs de la littérature, en particulier ceux travaillant sur des modèles 1 dimension à 1 phase, qui considèrent le système air/céramique à l'équilibre thermique (Anderson et al. 2015; Daizo and Motoyuki 1967). Ils précisent néanmoins que cette hypothèse n'est pas valable dans le cas de l'utilisation de liquides, du fait de leur capacité thermique supérieure. Ortega-Fernandez et al. ont mené des expériences sur des lits en vrac, et mesuré un écart maximal des températures entre les solides et le gaz relativement faible, qui devient inexistant lorsque la taille des particules diminue (Ortega-Fernández et al. 2017). La convergence des températures entre la phase fluide et solide sera également favorisée pour des temps de charge et décharge longs. L'éventuelle erreur générée par cette hypothèse n'impacte que l'évaluation des bilans sur le solide. Les indicateurs de performance basés sur l'air ne sont pas affectés.

- Hypothèse des corps thermiquement minces

Nous considérons que, pour tous les essais, le gradient thermique entre la surface et le cœur d'une bille exposée à l'air sur sa surface est faible (nombre de Biot faible). Cette hypothèse est validée dans

³⁰ Le terme « Chaleur » utilisé dans ce manuscrit est une simplification d'un terme plus précis. Il s'agit de variations d'enthalpie à pression constante.

le cas de ces pilotes à partir du calcul de nombre de Biot dans les conditions de fonctionnement des deux pilotes (cf. Annexe 3), pour lesquels les valeurs sont estimées inférieures à 0,05. Par ailleurs, cette hypothèse susceptible de fausser les bilans en surestimant la quantité de chaleur stockée dans les billes en négligeant un éventuel gradient intra-particulaire, est comme précédemment sans incidence sur les indicateurs de performance basés sur l'air.

Le couplage des deux hypothèses mentionnées précédemment implique que la température relevée par un thermocouple dans l'air est égale à celle de la masse de billes environnante.

- Interpolation linéaire pour l'établissement du profil de température

L'instrumentation implémentée sur les pilotes limite la résolution spatiale dans le lit de bille directement issue des relevés des températures expérimentales. Lorsque nécessaire une interpolation linéaire des températures est opérée entre deux thermocouples successifs. Cela permet de discrétiser le lit de billes en volumes élémentaires avec une dimension caractéristique qui n'est pas nécessairement identique à l'espacement entre les thermocouples.

C.2.3 Analyse du comportement en charge

L'air chaud entrant dans le système transporte une quantité de chaleur. Il s'agit d'évaluer la gestion de cette chaleur entrante dans le système. Cette chaleur peut être :

- Échangée entre l'air et le système

La quantité de chaleur échangée est déterminée à partir d'un bilan entrée/sortie sur l'air, via le suivi des températures $T_h(t)$ et $T_c(t)$ et des débits. Cette chaleur échangée peut être stockée soit dans les billes d'alumine, soit dans le matériau structurel, ou peut être dissipée à travers les isolants vers l'extérieur et quitter le système.

- Dissipée en sortie de système

Au cours d'une charge, la température de l'air en sortie du système augmente. Le flux d'enthalpie transporté par l'air en sortie de système est dissipé dans l'environnement, et donc considéré comme irrémédiablement perdu (boucle d'air ouverte).

L'objectif étant, pour différentes conditions expérimentales, d'évaluer les proportions relatives de ces différentes quantités d'énergie au cours d'une charge, il est impératif de quantifier ces différentes quantités de chaleur (Figure 100).

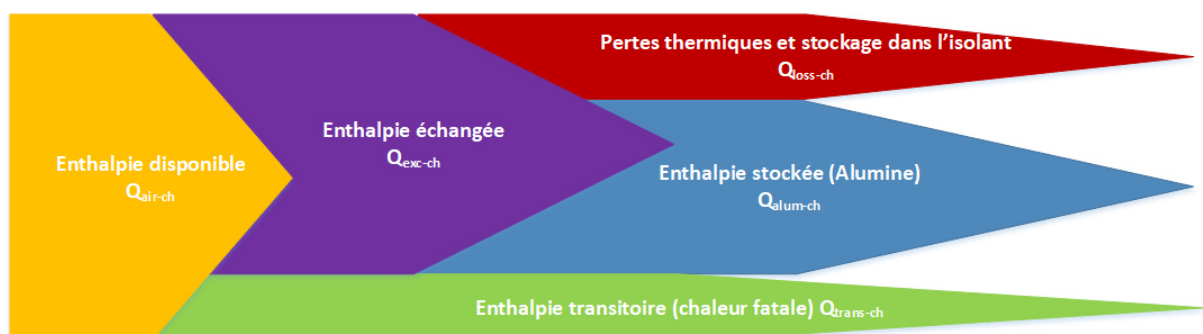


Figure 100 Flux et stocks de chaleur dans le système, en charge

C.2.3.a Evaluation du stockage dans les billes

Les billes utilisées (92% d'alumine) sont par la suite assimilées à des billes d'alumine pure. La capacité calorifique de l'alumine varie de façon significative avec la température. Les essais de charge étant

réalisés sur des plages de température importantes (plusieurs centaines de °C), il n'est pas pertinent de supposer le Cp constant. Il n'est pas non plus pertinent de définir un Cp « moyen », l'augmentation de la chaleur spécifique avec la température n'étant pas linéaire.

Sur la base des travaux de Dörre, P. Auerkari (Auerkari 1996) propose une équation polynomiale de la variation du Cp de l'alumine avec la température, valable de 0°C à 1500°C.

$$Cp_{alum}(T) = a_1T^4 + a_2T^3 + a_3T^2 + a_4T + a_5 \text{ [J/(kg.C)]} \quad \text{Eq C-1}$$

$Cp_{alum}(T)$					
Coefficient	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Valeur	-2,090E-09	5,208E-06	-4,743E-03	2,134E+00	7,283E+02

Tableau 32 Coefficients de la fonction polynomiale pour le calcul du Cp de l'alumine en fonction de la température, d'après Auerkari (Auerkari 1996)

Comme cela sera détaillé lors de la description des deux pilotes, la plupart des thermocouples sont repartis au centre de la veine. Considérer la température en centre veine comme représentative de la section peut introduire une imprécision, car cela néglige les effets des pertes thermiques aux abords des parois de la veine (effets de bord). Lorsque l'implantation des sondes le permet, la température moyenne d'un volume élémentaire est définie comme la moyenne des températures relevées dans la veine d'air à ce niveau. Nous verrons par la suite que, les gradients radiaux étant faibles ou non-existants, il est possible de considérer la température en centre-veine comme la température de la section lorsque l'implantation des sondes ne permet pas de définir une moyenne.

La quantité de chaleur stockée dans le lit d'alumine en vrac est donc calculée via la discrétisation en n sous-volumes égaux du volume total du lit :

$$Q_{alum-ch}(t) = \sum_{i=1}^n \frac{M}{n} \int_{T_C}^{T_i(t)} Cp_{alum}(T) dT \text{ [J]} \quad \text{Eq C-2}$$

Avec T_C la température initiale du lit (avant la charge), $T_i(t)$ la température du $i^{ème}$ sous-volume à l'instant t et M la masse totale d'alumine.

Il est donc possible de calculer un taux de charge $\tau(t)$ en divisant $Q_{alum-ch}$ par la capacité thermique maximale du lit, c'est-à-dire la chaleur que le lit pourrait stocker si toute sa masse atteignait la température maximale T_H , la température de l'air chaud en entrée du stockage.

$$\tau(t) = \frac{Q_{alum-ch}(t)}{Q_{alum-max}} \quad \text{Eq C-3}$$

Avec

$$Q_{alum-max} = M \int_{T_C}^{T_H} Cp_{alum}(T) dT \text{ [J]} \quad \text{Eq C-4}$$

L'évolution du taux de charge au cours d'une charge peut être représentée en fonction du temps, ou de la température de l'air en sortie du système $T_c(t)$.

Les quantités de chaleur stockées dans les billes en début et en fin de charge sont respectivement désignées $Q_{\text{alum-ch-initial}}$ et $Q_{\text{alum-ch-final}}$. Inversement, en décharge, les quantités de chaleur stockées dans les billes en début et fin de décharge sont désignées $Q_{\text{alum-di-initial}}$ et $Q_{\text{alum-di-final}}$.

C.2.3.b Bilans sur l'air

Les bilans sur l'air sont essentiels à l'étude des pilotes et l'évaluation de leurs performances, et constituent le cœur de cette étude. Ainsi, le bilan thermique sur l'air en charge vise à évaluer les quantités de chaleur transportées par l'air entrant, échangées entre l'air et le système et dissipées en sortie du système.

L'enthalpie disponible de l'air entrant est définie avec comme température de référence la température ambiante (T_{amb}) par :

$$Q_{\text{air-ch}}(t) = \int_0^t \dot{m}(t) \left(\int_{T_{\text{amb}}}^{T_h(t)} C_{p\text{air}}(T) dT \right) dt [J] \quad \text{Eq C-5}$$

Avec $\dot{m}(t)$ le débit massique d'air et

$$C_{p\text{air}}(T) = b_1 T^4 + b_2 T^3 + b_3 T^2 + b_4 T + b_5 [J/(kg.C)] \quad \text{Eq C-6}$$

Cp _{air} (T)					
Coefficient	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
Valeur	1,9327E-10	-5,8882E-07	0,00057167	0,01095578	1004,76

Tableau 33 Coefficients du polynôme du Cp de l'air, d'après le Bureau des Standards US (Hilsenrath et al. 1955)

Elle correspond à l'enthalpie maximale échangeable entre l'air et le système de stockage, quantité de chaleur échangée uniquement dans le cas d'un stockage thermocline parfait (épaisseur de thermocline infinitésimale).

L'enthalpie cédée par l'air au système est appelée $Q_{\text{exc-ch}}$ et définie comme suit :

$$Q_{\text{exc-ch}}(t) = \int_0^t \dot{m}(t) \left(\int_{T_c(t)}^{T_h(t)} C_{p\text{air}}(T) dT \right) dt [J] \quad \text{Eq C-7}$$

Avec $T_h(t)$ et $T_c(t)$ les températures d'entrée et de sortie de l'air dans la veine, en charge.

La quantité de chaleur dissipée en sortie de système est nommée « enthalpie transitoire » $Q_{\text{trans-ch}}$. Fondamentalement, elle correspond à la « chaleur fatale » du système de stockage³¹. Durant une charge, elle est dissipée dans l'atmosphère, et ne pourra donc pas être récupérée lors d'une décharge (système ouvert).

$$Q_{\text{trans-ch}}(t) = \int_0^t \dot{m}(t) \left(\int_{T_{\text{amb}}(t)}^{T_c(t)} C_{p\text{air}}(T) dT \right) dt [J] \quad \text{Eq C-8}$$

La quantité de chaleur cédée par l'air à la veine mais qui n'a pas été stockée dans les billes peut avoir été stockée dans les matériaux structurels et les isolants (auquel cas elle pourra partiellement être

³¹ Elle n'a pas été appelée « chaleur fatale » pour éviter une éventuelle confusion avec le gisement de chaleur à stocker.

recupérée en phase de décharge) ou dissipée à l'ambient à travers ces isolants (et donc perdue). L'implantation et le nombre des thermocouples positionnés dans l'environnement du lit de bille constitué du matériau structurant de la veine d'air et de l'isolant ne permet pas d'évaluer la chaleur stockée par ces éléments. L'ensemble de ces termes est regroupé sous l'appellation $Q_{\text{loss-ch}}$ et approché par soustraction, en considérant la loi de conservation de l'énergie :

$$Q_{\text{entrée}} - Q_{\text{sortie}} = Q_{\text{accumulation}} + Q_{\text{pertes}} \quad \text{Eq C-9}$$

$$Q_{\text{loss-ch}}(t) = Q_{\text{air-ch}}(t) - Q_{\text{trans-ch}}(t) - (Q_{\text{alum-ch}}(t) - Q_{\text{alum-ch}}(t = 0)) [J] \quad \text{Eq C-10}$$

Bien que notées « Q », ces quantités doivent être interprétées comme des variations d'enthalpie ΔH , assimilables à des quantités de chaleur du fait de l'absence de variations de pression (en dehors des pertes de charge du système, considérées comme mineures).

La connaissance de l'ensemble des quantités de chaleur permet de qualifier de manière précise la manière dont le flux enthalpique entrant est géré par le système de stockage au cours d'une charge. Cette qualification s'effectue via la définition de quatre indicateurs adimensionnés qui varient entre 0 et 1. Le taux de charge τ , et les répartitions énergétiques $Q_{\text{alum-ch}}(t)/Q_{\text{air-ch}}(t)$, $Q_{\text{loss-ch}}(t)/Q_{\text{air-ch}}(t)$ et $Q_{\text{trans-ch}}(t)/Q_{\text{air-ch}}(t)$ (Figure 100). Ces éléments peuvent être représentés en fonction du temps, du taux de charge ou de la température de sortie, dimensionnelle ou adimensionnelle.

La température adimensionnelle est notée $\beta(t) = \frac{T(t)-T_C}{T_H-T_C}$

Il est également possible de représenter l'évolution en fonction du temps ou de la température en sortie de système de l'épaisseur relative de thermocline. Dans le cadre de cette étude, la zone thermocline correspond à l'épaisseur du lit qui vérifie la condition suivante :

$$0,1 \leq \beta \leq 0,9$$

C.2.4 Analyse du comportement en décharge et cycles

Cette partie de la méthode ne concerne pas le pilote V1, dont la conception ne permet pas la décharge.

Durant la phase de décharge, de l'air ambient est injecté dans le lit de billes, et se réchauffe au contact des céramiques. La fourniture d'air chaud étant l'objectif premier de ce type de système, ses performances doivent être évaluées sur cette base. Ainsi, l'étude porte principalement sur la quantité de chaleur échangée entre l'air et le système durant la phase de décharge, nommée $Q_{\text{exc-di}}(t)$ et définie de façon similaire à $Q_{\text{exc-ch}}(t)$ durant la phase de charge.

$$Q_{\text{exc-di}}(t) = \int_0^t \dot{m}(t) \left(\int_{T_c(t)}^{T_h(t)} c_{p_{\text{air}}}(T) dT \right) dt [J] \quad \text{Eq C-11}$$

Cela permet de définir deux indicateurs complémentaires.

Le premier, baptisé « rendement de stockage » est défini à tout instant de la décharge et compare la chaleur récupérée par l'air en décharge à la quantité de **chaleur totale échangée** durant la phase de charge :

$$\gamma'(t) = \frac{Q_{\text{exc-di}}(t)}{Q_{\text{exc-ch-final}}} \quad \text{Eq C-12}$$

Cet indicateur tend vers 1 si les pertes thermiques vers l'ambient sont limitées (procédé adiabatique), si l'enthalpie stockée dans le matériau structurel est récupérée, et pour une décharge profonde, c'est-à-dire une décharge poursuivie jusqu'à ce que la température de sortie $T_h(t)$ soit proche de l'ambient. Les variations de cet indicateur peuvent être représentées en fonction du temps, ou en fonction de la température de sortie (adimensionnelle ou non) durant la décharge. Il caractérise la capacité du système de stockage à délivrer l'enthalpie stockée précédemment, mais ne tient pas compte de la quantité d'enthalpie transitoire, perdue durant la charge. Il est donc associé à un second indicateur, baptisé « Efficacité de Cycle » :

$$\gamma(t) = \frac{Q_{\text{exc-di}}(t)}{Q_{\text{air-ch-final}}} \quad \text{Eq C-13}$$

Défini à chaque instant de la décharge, cet indicateur compare la quantité de chaleur récupérée par l'air en décharge à la quantité totale de **chaleur disponible injectée** dans le système durant la charge. Il tend vers 1 pour une épaisseur de thermocline infinitésimale durant la charge (pas d'enthalpie transitoire) ou une charge peu profonde, un fonctionnement adiabatique (pas de transfert thermique au travers des isolants) et une décharge profonde. Comme précédemment, son évolution peut être représentée en fonction du temps ou de la température de sortie, adimensionnelle ou non.

Les définitions du taux de charge et de l'épaisseur relative de thermocline sont identiques à celles utilisées pour la charge.

C.2.5 Analyse du comportement en enchainement de cycles

Les enchainements de cycles pilotés par des critères d'arrêt de charge et de décharge, que ce soit en température ou en durée, impliquent la présence d'une quantité de chaleur dans le système en fin de décharge. Ainsi, l'état initial d'une charge ne correspondra pas à un système à température ambiante.

Tous les indicateurs définis précédemment sont utilisables. Nous définissons cependant un nouvel indicateur pertinent dans ces cas :

Le rendement du lit en vrac, noté η , représente la capacité du lit à céder en décharge la chaleur accumulée durant une charge.

$$\eta = \left| \frac{Q_{\text{alum-di-initial}} - Q_{\text{alum-di-final}}}{Q_{\text{alum-ch-final}} - Q_{\text{alum-ch-initial}}} \right| \quad \text{Eq C-14}$$

Il tend vers 1 lorsque le système atteint un régime stabilisé correspondant à des réponses thermiques identiques pour les charges et décharges de deux cycles successifs. Cela correspondrait à un régime nominal de fonctionnement d'un système de stockage de chaleur utilisé en continu (mode régénérateur).

C.3. Premier pilote : effet des conditions de charge sur le comportement du système

C.3.1 Pilote V1, historique et objectifs

Le dimensionnement, la conception et le premier assemblage du pilote ont été réalisés par Eco-Tech Ceram lors de deux stages master successifs en 2015. C'est au cours de ces travaux qu'ont été choisis la plupart des éléments constitutifs du démonstrateur, initialement prévu pour valider un modèle de transferts thermiques.

Conçu avec un lit de billes en vrac maintenu par une structure cylindrique constituée de dalles réfractaires et installé dans les locaux du CNRS PROMES, il n'avait alors pas donné de résultats, du fait d'une étanchéité à l'air défailante, de défauts d'instrumentation et de régulation et du fait qu'il n'avait pas été conçu pour permettre la décharge. En Janvier 2016, le démonstrateur a été démonté pour être déménagé dans le nouvel atelier d'Eco-Tech Ceram à Rivesaltes (66). C'est lors de ce démontage que les défauts d'étanchéité à l'air ont été confirmés.

L'entreprise a souhaité conserver un maximum de matériaux et d'éléments afin de réassembler le système, en modifiant la géométrie de la veine d'air (passage d'une section cylindrique à une section carrée), en accord avec le développement du concept Eco-Stock. Les dalles réfractaires formant la section cylindrique ont donc été découpées afin d'obtenir des briques 20*10*10 cm. L'instrumentation et les interfaces entre les différents constituants ont été entièrement repensées, afin d'améliorer la fiabilité du système. Il n'a en revanche pas été modifié pour permettre un fonctionnement en décharge. Ainsi, les essais portent uniquement sur la charge du système. On considèrera donc l'aptitude au système à stocker de la chaleur, transportée par de l'air à pression atmosphérique.

Le démonstrateur a été réassemblé dans les locaux d'Eco-Tech Ceram à Rivesaltes, afin de répondre à différentes questions en amont de la construction d'un prototype préindustriel :

- Quels sont les verrous technologiques et techniques associés à la circulation d'air à haute température ?
- Est-il possible d'établir un front de chaleur satisfaisant dans un stockage thermocline air/céramique durant une charge ?
- Quelles sont les performances d'un tel système (en charge), notamment au regard du comportement de l'air (tendance à la diffusion) ? Comment évoluent-elles en fonction des conditions opératoires ?
- Quels indicateurs adopter pour évaluer les performances du système ?

C.3.2 Conception du pilote V1 et stratégie expérimentale

C.3.2.a Conception générale du pilote

Le démonstrateur est constitué d'un conduit vertical à section carrée (veine d'air) de briques réfractaires, et contient un lit de billes d'alumine en vrac. Ce conduit est isolé thermiquement par des panneaux de silicate de calcium fibreux compressé, l'ensemble est contenu dans une cuve métallique. Le suivi du système est assuré par un réseau de thermocouples placés dans la veine d'air et dans les briques structurelles. L'alimentation en air chaud est assurée par un canon à air chaud électrique et un ventilateur axial (Figure 101), régulé en puissance et non en débit.

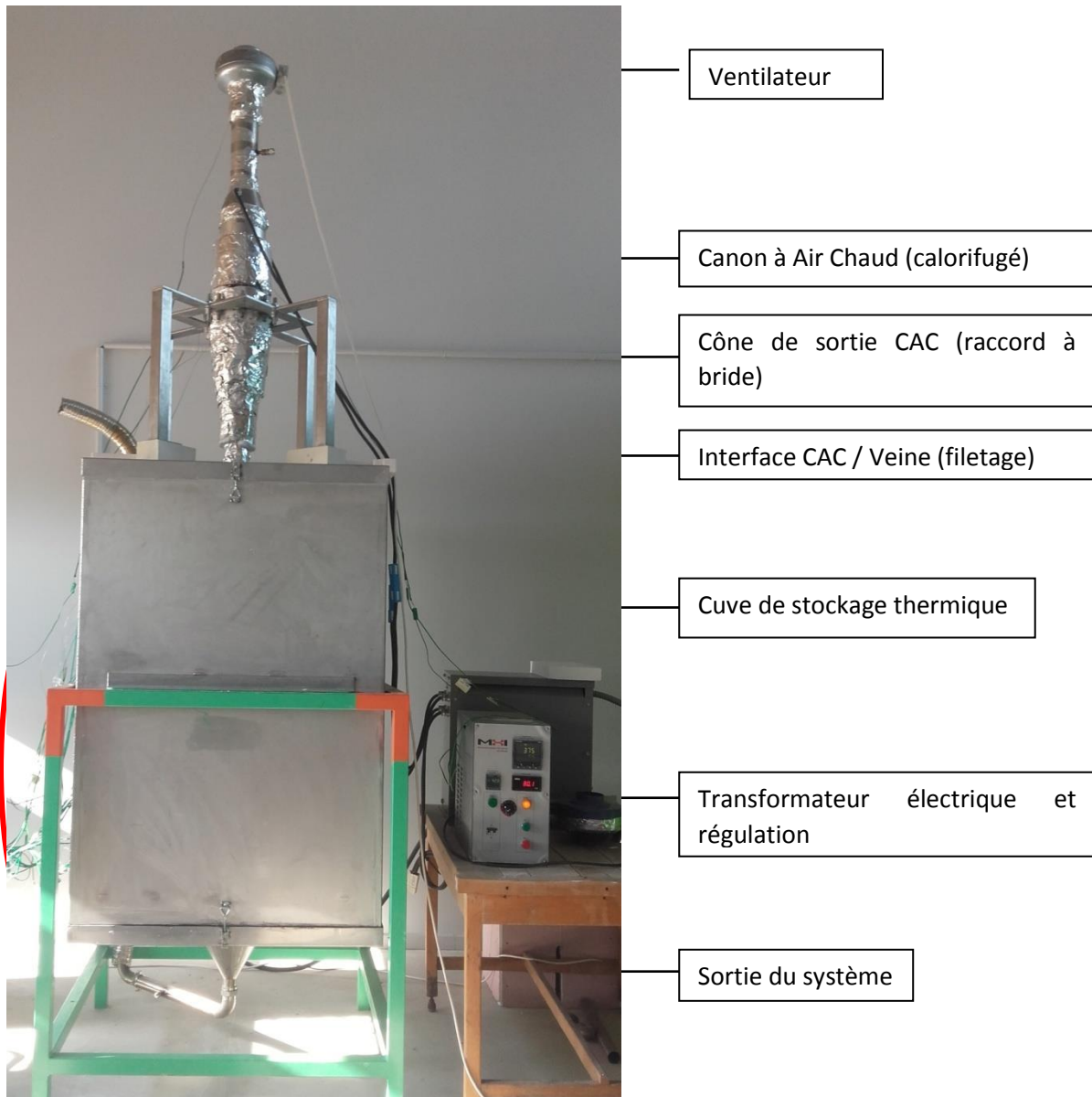


Figure 101 Vue d'ensemble du système. Les *thermocouples d'acquisition* sont visibles à gauche, et sont raccordés au module d'acquisition Agilent.

C.3.2.b Veine d'air

La veine d'air consiste en une conduite verticale de section intérieure carrée 30x30 cm (Figure 102), et de section extérieure 50x50 cm. La conduite est constituée de briques de céramique réfractaire poreuse maçonnées au mortier réfractaire, et mesure 110 cm de hauteur. Le matériau de stockage est empilé en vrac sur 100cm, et représente une masse $M=200$ kg, avec une porosité du lit de 40%, déterminée par calcul en comparant la masse d'alumine installée avec celle qui aurait été installée si l'ensemble de la veine avait été remplie d'alumine. Aucun diffuseur n'a été installé.



Figure 102 Intérieur de la veine d'air, avec le thermocouple d'entrée dans la veine permettant le suivi de $T_h(t)$.

Ce dernier point est le résultat d'un choix assumé. Même si ces systèmes permettent a priori de limiter les chemins préférentiels et « angles morts » dans le système, ils représentent un coût d'investissement important du fait de leur conception en aciers réfractaires, et augmentent les pertes de charge. Un des objectifs secondaires de ce pilote était donc d'apporter des éléments de réflexion sur la nécessité d'utilisation des diffuseurs. Le suivi radial des températures dans la veine a été réalisé en partie pour répondre à cette question particulière.

Les briques constituant la conduite ont plusieurs fonctions :

- Maintien du lit de billes
- Etanchéité à l'air. Il est important de canaliser l'air à travers le lit de billes, et d'éviter des courants de fuite, dont l'importance aura tendance à augmenter avec la température et le débit (augmentation des pertes de charge du lit).
- Limitation du phénomène de « thermal ratcheting ». Ce phénomène survient lors de l'utilisation de parois métalliques pour contenir le lit de billes. Avec l'augmentation des températures le métal se dilate, augmentant localement la section du lit. Les billes ont alors tendance à occuper l'espace ainsi dégagé. La contraction du métal lors du refroidissement génère alors des contraintes mécaniques pouvant conduire à la rupture de la paroi. Les briques présentant un coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'alumine (Tableau 34), elles ne posent a priori pas ce problème.

Paramètre	Billes Xieta92	Brique réfractaire TR25-11
Coefficient de dilatation ($10^{-6}/K$)	8,2	NA
Dilatation 20-1000°C (%)	+0,8	+0,5
Commentaires	Le lit n'est pas contraint en hauteur	Modification volumique -0,5 % à la première chauffe

Tableau 34 Coefficients de dilatation des billes et briques (données constructeur)

- Isolation thermique. La brique utilisée est relativement peu conductrice thermiquement. Elle a donc un rôle d'isolation thermique, en particulier pour les températures les plus faibles.

Les principales propriétés des briques sont explicitées dans le Tableau 35.

Matériau structural : Brique réfractaire poreuse 36% d'alumine (Tellus Ceram, code TR25-11)	
Masse volumique [kg/m^3]	1060
Masse utilisée [kg]	187
C_p ($T \sim 900^\circ C$) [$J/(kg.K)$]	1050

Conductivité thermique (200 ; 400 ; 800°C) [W/(m.K)]	0,28 ; 0,34 ; 0,42
--	--------------------

Tableau 35 Matériau structurel. Du fait de la masse utilisée, ces matériaux représentent une capacité de stockage thermique non-négligeable devant celle des billes

C.3.2.c Isolation thermique

Pour limiter les pertes thermiques et l'échauffement de la cuve extérieure métallique, des matériaux isolants ont été ajoutés autour de la veine d'air. Il s'agit de panneaux de silicate de calcium fibreux compressé. Ce matériau isolant de masse volumique faible permet également d'absorber d'éventuelles déformations induites par le cyclage thermique. Des panneaux de 5 cm d'épaisseur ont été insérés entre la veine d'air et les parois métalliques, soit environ 20cm d'épaisseur de chaque côté de la veine d'air (Figure 103). Les principales caractéristiques de ces panneaux isolants sont rapportées dans le Tableau 36.



Figure 103 Panneaux isolants, autour de la veine d'air. L'assemblage en quinconce permet d'augmenter les performances de l'isolation (création de résistances thermiques aux interfaces) et de limiter les ponts thermiques et les courants de fuite d'air.

Matériau Isolant : Panneaux de silicate de calcium	
Masse volumique [kg/m ³]	270
Masse utilisée [kg]	240
Cp [J/(kg.K)]	840
Conductivité thermique (200 ; 400 ; 800°C) [W/(m.K)]	0,072 ; 0,12 ; 0,14

Tableau 36 Matériau isolant

C.3.2.d Acquisition

Le suivi des températures dans le stockage est assuré par des thermocouples de type K et N connectés à un module d'acquisition Agilent Technologies 34970A, avec une fréquence d'acquisition d'1/minute.

Les thermocouples ont été placés dans le démonstrateur au cours de son montage, en les introduisant dans la cuve par des ouvertures dans la cuve métallique, et passant entre les briques pour atteindre le lit de billes (entailles d'environ 1mm de profondeur, colmatées au mortier).

La Figure 104 situe les différents thermocouples dans le système. Par la suite, nous n'utiliserons que les résultats fournis par les sondes situées dans la veine d'air. Seules ces dernières sont représentées sur la Figure 104.

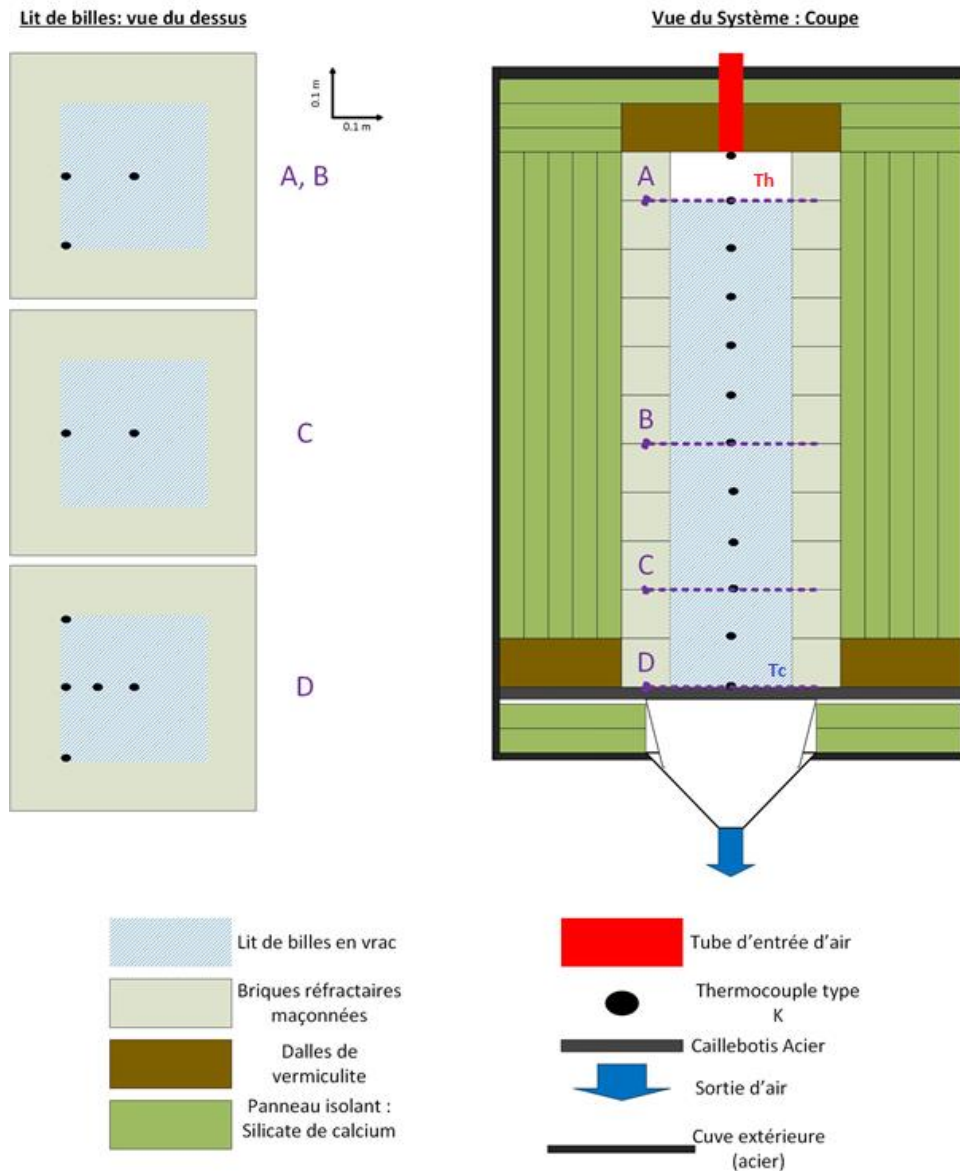


Figure 104 Implantation des thermocouples dans la veine d'air, pilote V1

Sur ce pilote, la mesure des débits est réalisée de façon ponctuelle en sortie de système via un anémomètre à fil chaud, qui permet une connaissance de la vitesse du flux d'air dans le tube de sortie. L'anémomètre perd rapidement en fiabilité lorsque la température de sortie $T_c(t)$ dépasse 50°C , qui est sa température maximale d'utilisation.

C.3.3 Résultats du pilote V1

Nous explicitons ici quelques résultats obtenus sur une charge, réalisée avec une température d'entrée d'air maximale $T_H=490^\circ\text{C}$, et un débit d'air moyen de $55,4 \text{ kg/h}$. Cet essai de référence permettra de tester la méthode d'analyse du comportement du système.

La Figure 105 présente les profils de température axiaux au centre du réservoir au cours de la charge. A l'instant initial ($t = 0 \text{ h}$) et comme pour l'ensemble des essais réalisés, le réservoir est à une température proche de la température ambiante. A $t=0$ la consigne haute température est progressivement appliquée sur l'air en entrée de veine d'air. En moins d'une heure, la température d'entrée atteint la consigne puis se stabilise à la valeur souhaitée de 490°C . Comme attendu, les

profils de température à l'intérieur du réservoir indiquent l'établissement de forts gradients de température et l'apparition d'une zone thermocline qui se déplace de l'entrée ($z=0$) vers la sortie ($z=1$) du réservoir dans le sens de circulation du fluide de transfert. Très marqué durant les 3 premières heures de chauffe, ce gradient a tendance à s'étaler spatialement (ce qui correspond à une augmentation de l'épaisseur de la thermocline).

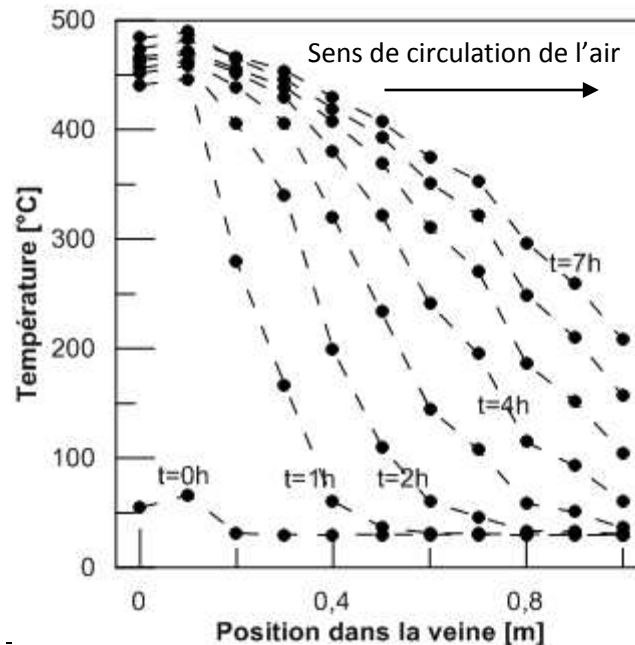


Figure 105 Profils thermiques dans la veine, essai 490°C-55,4kg/h

L'étalement important de la zone thermocline implique une percée précoce du gradient, visible sur la Figure 105. En effet, la température de sortie augmente à partir de 4 heures de chauffe, et atteint 100°C peu après 4,5 heures de chauffe, alors que 50% de la veine d'air est encore à une température inférieure à 300°C. La formation d'un gradient thermique marqué est néanmoins confirmée. Ce front de chaleur caractéristique d'un fonctionnement de type thermocline est particulièrement net dans les premières heures de charge.

La Figure 106 présente l'une des principales limitations du pilote V1. Contrôlé en puissance, le ventilateur assurant la circulation de l'air dans l'installation ne permet pas une phase de charge réalisée dans des conditions de débits constants. Celui-ci varie en fonction des niveaux de température dans l'installation. Durant la première demi-heure, la rampe de chauffe du canon à air chaud impose des augmentations de pertes de charge se traduisant par une chute du débit d'air injecté. Comme mis en évidence par la Figure 106 b), cet effet est d'autant plus marqué que la température de consigne est élevée. Les pertes de charges générées par le canon à air chaud étant élevées par rapport à celles liées au lit de billes, le débit a tendance à se stabiliser après la mise en température complète du canon. Dans l'exemple traité cette stabilisation intervient autour d'une valeur proche de 55 kg/h pour l'essai à 490°C, et autour de 35 kg/h pour l'essai à 670°C.

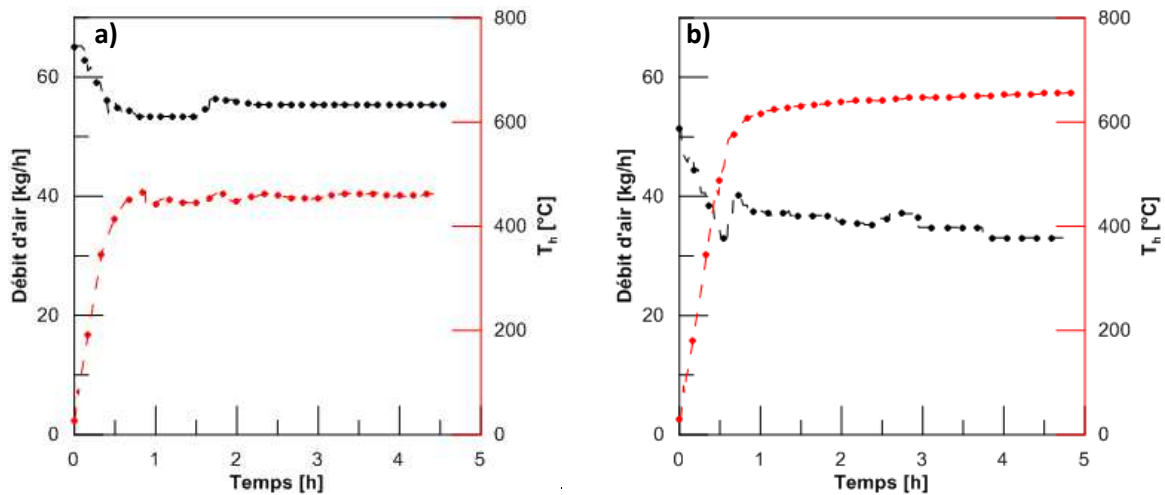


Figure 106 Evolution des débits et des températures d'entrée au cours du temps a) Essai à 450°C, b) Essai à 670°C

Bien que la variation de débit entraîne une incertitude forte, les différentes quantités d'énergie intervenant dans la définition des indicateurs de performances ont été estimées. Comme indiqué précédemment (Eq C-1 à Eq C-15) ces quantités d'énergie sont calculées pour tout temps t de la charge, permettant de suivre son évolution au cours du temps, ou pour une température de sortie T_c donnée (Figure 107).

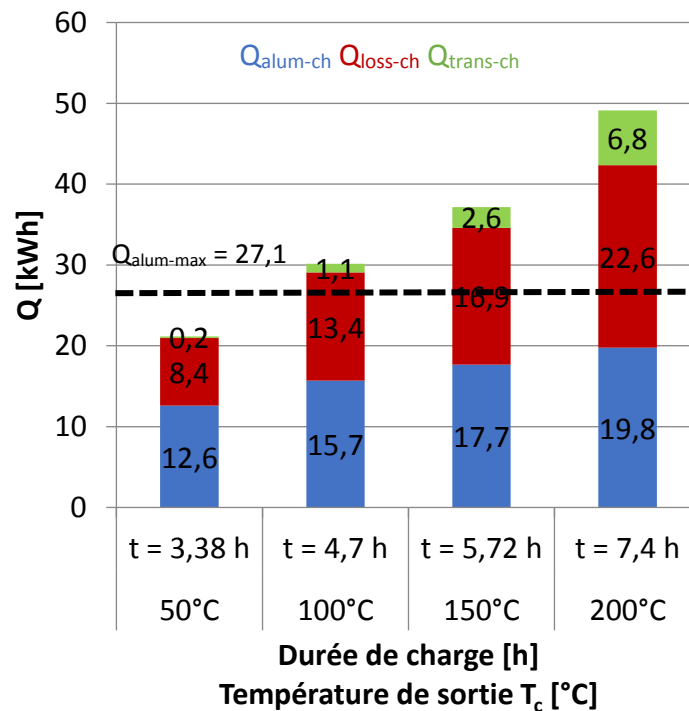


Figure 107 Bilans enthalpiques, aux températures de sortie 50°C, 100°C, 150°C et 200°C, essai 490-55,4

Lors des premières heures de charge, l'air en sortie du système est proche de la température ambiante. Par conséquent, $Q_{trans-ch}$ est égal à 0 jusqu'à la percée du gradient. Sa valeur reste néanmoins faible devant celles de $Q_{loss-ch}$ et $Q_{alum-ch}$, jusqu'à la fin de l'essai (aux alentours de 8 heures). On remarque également que les pertes augmentent régulièrement. Même si elles restent inférieures à l'énergie stockée dans les billes $Q_{alum-ch}$, elles ont naturellement et logiquement tendance à augmenter plus rapidement que cette dernière, pour des durées de charges longues.

L'énergie entrant dans le système est donc préférentiellement échangée avec les billes en début de charge, avant d'être préférentiellement transmise aux briques.

L'accroissement des pertes et de la dissipation au cours du temps est visible sur la Figure 108, qui représente $Q_{\text{alum-ch}}(t)$, $Q_{\text{loss-ch}}(t)$ et $Q_{\text{trans-ch}}(t)$ par rapport à $Q_{\text{air-ch}}(t)$.

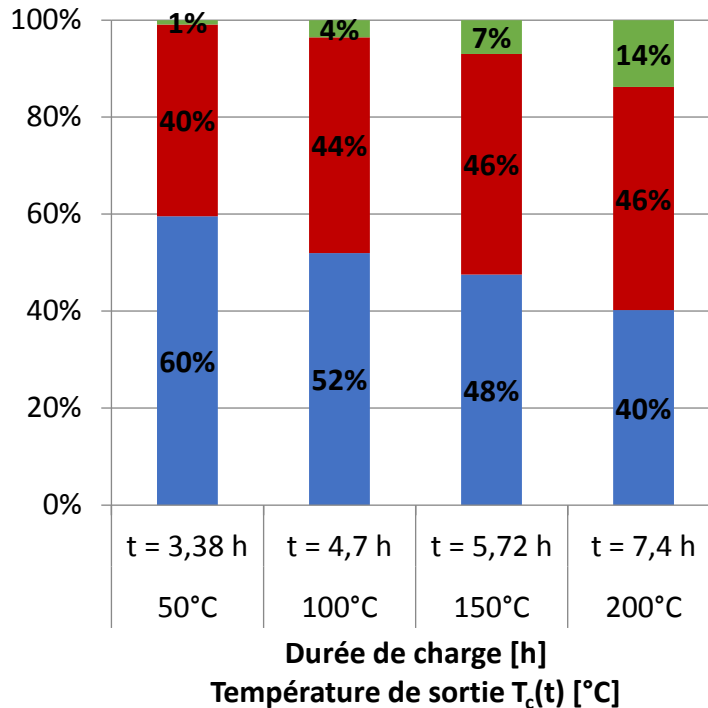


Figure 108 Bilans énergétiques relatifs, aux températures de percée 50°C, 100°C et 150°C, essai $T_H=490^\circ\text{C}$, Débit 55,4kg/h

Pour la plus courte durée de charge, le stockage dans les billes représente 60% du potentiel thermique disponible. Ce pourcentage décroît après la percée, une part plus importante de l'énergie entrante étant dissipée en sortie de réservoir, stockée dans les briques ou perdue à travers elles. Les thermocouples placés dans les briques confirment l'augmentation de température des briques, favorisant le transfert de la chaleur depuis la face intérieure des briques de conduite vers la face extérieure et les panneaux de silicate de calcium. Pour cet essai, on remarque qu'au-delà de 5h de charge, la part d'énergie stockée dans les billes devient inférieure aux pertes et dissipations.

Cette question de la gestion de la ressource thermique mise en évidence par ces essais préliminaires est particulièrement importante dans le cas d'une implantation industrielle. En effet, la durée de charge requise dépend du gisement, des besoins en chaleur et du mode de fonctionnement du stockage. Les résultats montrent que la recherche d'une charge profonde n'est pas la voie la plus intéressante sur le plan de l'efficacité énergétique, la chaleur stockée dans les briques n'étant ici pas considérée comme récupérable au même titre que celle des billes.

Un certain nombre d'essais ont été réalisés avec différents couples débit/température d'entrée, afin d'investiguer le comportement du système. Ils consistaient principalement à réaliser des charges à débit constant et différentes températures et inversement, afin d'évaluer la réponse du système, principalement en termes de répartition de l'enthalpie disponible, pour une température de sortie donnée. Dans la plage expérimentale restreinte en ce qui concerne les débits, nous n'avons pas constaté d'influence significative des débits sur le comportement du système. En revanche, Le

stockage dans les billes semble favorisé par un fonctionnement à haute température, le rapport $Q_{\text{alum-ch}}/Q_{\text{air-ch}}$ augmentant avec la température d'entrée, pour une température de sortie fixée à 50°C. Cela tient notamment dans le fait que la thermocline est moins extraite du stockage pour des températures supérieures. L'impossibilité de réaliser des décharges ne permet néanmoins pas de statuer sur les performances globales.

C.3.4 Enseignements et perspectives

La méthode d'évaluation des bilans thermiques a été testée pour l'analyse des résultats du pilote V1. Elle apparaît pertinente, et permet de confirmer la possibilité technique du stockage thermocline à haute température sur lit de billes en vrac. La construction du pilote a également permis un retour d'expérience, concernant par exemple les problématiques liées à la gestion de la circulation d'air à haute température, et les contraintes qui en résultent concernant notamment l'étanchéité de la veine. Les possibilités d'analyse des résultats ont été limitées, de par la conception du système en raison de différents points.

- Le ventilateur est sous-dimensionné et ne permet pas de vaincre les pertes de charge. Il limite trop fortement la plage de travail en débit et son pilotage n'assure pas un débit constant au cours d'une charge. Ce ventilateur, d'environ 125W, est initialement conçu pour la circulation d'air dans des applications résidentielles. Il n'est pas adapté à la circulation d'air dans un thermocline dont les pertes de charges augmentent avec la température (à débit massique constant, l'augmentation de température augmente les pertes de charge via l'augmentation de la vitesse de l'air dans le milieu), ni les pertes de charges liées au système de chauffe (mousse dont la température augmente en début de charge du système). La régulation en puissance de ce ventilateur plutôt qu'en débit implique une baisse des débits massiques dans le système, d'autant plus forte que la température du canon à air chaud est élevée.
- Le canon à air chaud, du fait de sa lente montée en température, implique une première phase de charge à température et débit très variables. Le ventilateur, le canon et le système de stockage sont liés les uns aux autres. La rampe maximale de chauffe du canon étant de 25°C/minute, la première heure de charge du système correspond donc à un fonctionnement en débit et température variables, ce qui complique l'interprétation des résultats.
- La méthode de mesure des débits reposant sur l'utilisation d'un anémomètre à fil chaud positionné en aval du réservoir est trop imprécise et limite la prise de mesure à une température maximum de 50°C. Le fait de considérer le débit constant au-delà pour $T_c(t) > 50^\circ\text{C}$ introduit une erreur.
- L'étanchéité à l'air de la veine est imparfaite, et génère des fuites d'air d'importance inconnue lors des essais en charge. La conception en briques maçonnées doit être améliorée. En effet, cette conception implique un grand nombre d'interfaces au travers desquelles l'air est susceptible de s'échapper de la veine. Les cyclages thermiques répétés sont sources de contraintes mécaniques au niveau de ces interfaces, impliquant une dégradation de leurs performances. Les raccords métal/céramique, présents notamment au niveau de l'entrée du système, sont particulièrement vulnérables aux contraintes introduites par les écarts de coefficients thermiques d'expansion entre ces matières, générant des défauts d'étanchéité. Nous avons d'ailleurs choisi la vermiculite comme matériau pour la fermeture de l'entrée de la veine, car l'ouverture cylindrique dans laquelle passe le tuyau d'alimentation d'air tolère une déformation supérieure à celle des briques réfractaires TR25-11 qui constituent le corps de la veine d'air, limitant la probabilité de rupture lors des cyclages.

- Il est impératif de concevoir un système qui puisse enchaîner les étapes de stockage/déstockage ce qui permettra de statuer sur l'efficacité globale du système, en particulier concernant la chaleur stockée dans les matériaux structurels, dont au moins une partie pourrait être récupérée en décharge.

Ces défauts de conception et de réalisation limitent la validité et la pertinence de toutes les tentatives de quantification des performances du système. Néanmoins, quelques résultats peuvent être mis en lumière :

- i. Nous confirmons que le principe d'un stockage à air/alumine sur lit de billes en vrac à des températures supérieures à 500°C est réaliste.
- ii. La création d'une zone thermocline dans un tel stockage est réelle, ce qui permet d'envisager une restitution de la chaleur stockée à haute température et à température constante si nécessaire.
- iii. La méthode d'évaluation du comportement thermique permet l'obtention de résultats cohérents entre eux, même si leur justesse est limitée par les différentes failles du système.
- iv. Durant la phase de stockage, la part de chaleur utile (stockée dans les billes), représente 55-80% du gisement thermique disponible en fonction des conditions opératoires, avec une efficacité favorisée par un fonctionnement à haute température.

La conception de la veine d'air avec une paroi épaisse implique un système à deux matériaux de stockage, présentant des comportements différents. Pour le stockage thermocline en chaleur sensible, le stockage dans les briques constitue un problème potentiel. La solution qui semble la plus pertinente consiste à augmenter le rapport entre les masses thermiques de matériau de stockage et de matériau structurel (scale-up). Cette problématique de stockage dans les briques est donc susceptible d'être négligeable dans une installation de dimensions plus importantes.

La construction de ce premier pilote V1 et son utilisation ont ainsi permis d'accumuler un savoir-faire technique et pratique concernant les systèmes à air à haute température, et les problématiques d'étanchéité, savoir-faire valorisé lors de la conception du pilote V2 et unités de stockage préindustrielles à venir.

Pour des températures données de l'air en entrée et en sortie, une modification du débit d'air n'a pas eu de conséquences concernant la répartition énergétique durant une charge. Il convient néanmoins de préciser que la plage de débits accessible et le manque de fiabilité de la mesure de débits rendent difficile de conclure sur ce point.

C.4. Second pilote : effet des conditions opératoires sur les performances du système

C.4.1 Objectifs du pilote V2

La grande diversité des gisements de chaleur fatale industrielle implique la nécessité d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur les performances des systèmes de stockage thermocline. Le pilote V1 n'étant pas conçu pour explorer ces aspects, il a été décidé de construire un pilote V2, permettant l'enchaînement de phases de charge/décharge, et permettant d'évoluer dans un domaine expérimental plus large que le pilote V1.

Son dimensionnement et sa conception ont également tenu compte de l'avancement du projet EcoStock, que ce soit en termes de conditions opératoires, de vitesse de fluide ou de structure de la veine d'air.

Ce pilote a été construit afin d'évaluer l'impact des conditions opératoires et de la qualité de la ressource thermique en charge sur les performances au cyclage, afin notamment de statuer sur la flexibilité et la robustesse d'un tel système.

La flexibilité est ici considérée comme la capacité d'un stockage thermocline à décharger à différentes puissances sans diminution de ses performances. La validation d'un tel comportement permettra d'envisager un plus large panel d'options pour la valorisation de la chaleur stockée, que cela désigne la réinjection dans le procédé émetteur de cette chaleur, ou son utilisation dans un procédé tiers (préchauffage d'air comburant, séchage, génération électrique...).

La robustesse est ici considérée comme la capacité d'un stockage thermocline à utiliser une ressource dégradée comme source de chaleur durant la charge, sans diminution de ses performances. Cet aspect apparaît comme particulièrement pertinent dans le cadre de ces essais, du fait de la réalité industrielle des gisements de chaleur fatale et du fonctionnement des centrales CSP.

L'influence des critères d'arrêt de charge et de décharge (Cut-Off) sur les performances et le comportement thermique lors de cyclages répétés doit également pouvoir être évaluée.

Ce système doit également permettre à terme de tester différents types de matériaux de stockage et différentes techniques de confinement de ces matériaux. En conséquence, sa conception a pour vocation d'assurer un changement relativement aisé du matériau de stockage, et la possibilité d'ajouter et modifier ultérieurement des éléments dans la veine, notamment des diffuseurs d'air.

C.4.2 Conception du pilote

Le pilote V2 est un stockage thermocline air/céramique sur lit de billes en vrac, à section carrée et orientation horizontale. Il a été conçu et dimensionné de façon à représenter un modèle réduit de l'EcoStock (Figure 109) - d'où son orientation horizontale - qui correspond également à la volonté de modularité exprimée précédemment, la modification d'une veine d'air horizontale étant plus aisée que celle d'une veine verticale.

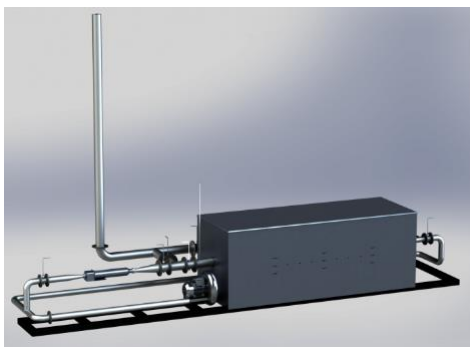


Figure 109 Vue 3D du système (à gauche) et photo de l'intérieur de la veine d'air (à droite)

Durant la phase de charge, de l'air ambiant est aspiré par une souffleuse d'air d'une puissance de 4kW, pilotée par un capteur de débit (tube de Pitot). Cet air est chauffé par un canon à air chaud d'une puissance maximale de 30kWe. De manière à s'affranchir de la période de mise en température de l'ensemble des éléments situés en amont du réservoir, l'air chaud issu du canon est évacué directement à la cheminée en by-passant le réservoir jusqu'à ce que la température du canon soit stabilisée.

Une fois le canon à air chaud stabilisé, l'air chaud est injecté par le côté gauche du lit de billes. Lorsque le critère d'arrêt de charge (température de sortie de système ou temps de charge) est atteint, la veine d'air est isolée grâce aux registres, pour permettre le refroidissement du canon. Durant cette phase de refroidissement, l'air chaud sortant du canon est envoyé à la cheminée).

En phase de décharge, les registres permettent de court-circuiter le canon à air chaud, et d'injecter de l'air ambiant par le côté droit du système (Figure 110).

Le passage de la phase de charge à la phase de décharge nécessite 12 minutes. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas étudié l'influence de la période de standby sur les performances (notamment au regard de la diffusion de la thermocline), et n'avons donc pas fait varier cette durée. La décharge est maintenue jusqu'à la validation du critère d'arrêt de décharge, ou jusqu'au refroidissement total du système jusqu'à l'ambient.

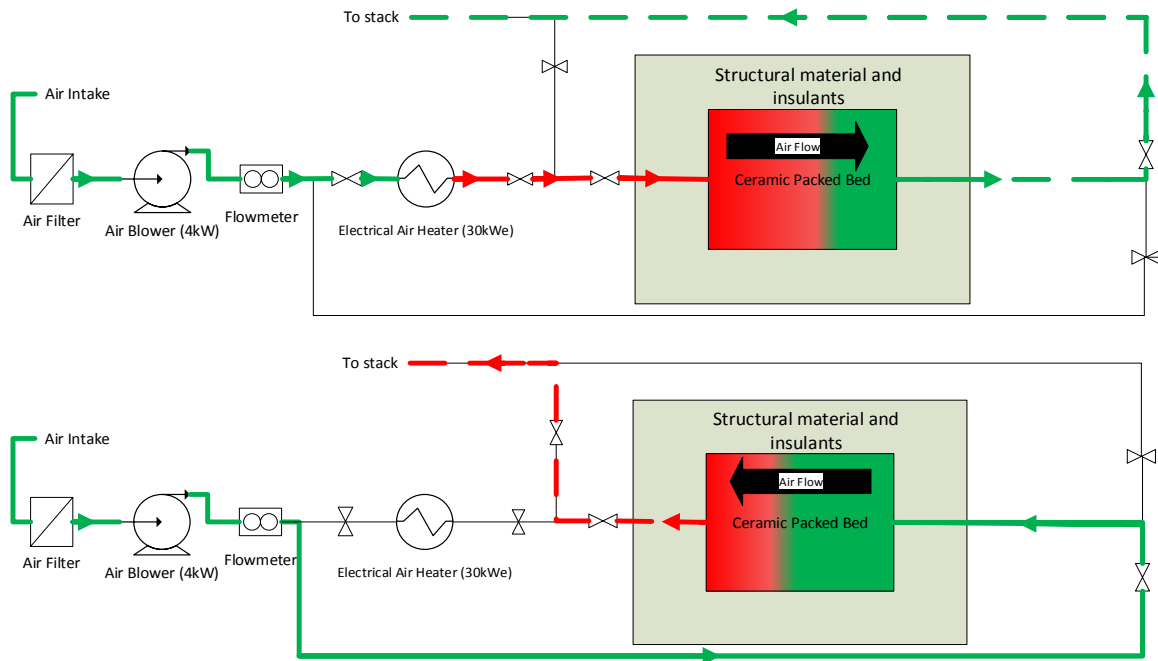


Figure 110 Schéma de fonctionnement du système en charge (haut) et en décharge (bas). En vert : air à basse température. En rouge : air à haute température. Les lignes pointillées représentent les flux de sortie du système

Le matériau de stockage utilisé est le même pour le pilote V1, à savoir des billes d'alumine 92% de 20mm de diamètre. La section du lit est également la même que pour le pilote V1, à savoir 0.3x0.3m. En revanche, la longueur totale du lit est de 1,5m, et la masse totale de billes utilisée est de 281kg, aboutissant à une porosité moyenne du lit de 41% et une capacité de stockage d'environ 45kWh pour une température d'entrée de 600°C. La volonté de pouvoir facilement ouvrir la veine pour changer le matériau de stockage rend impossible une construction de la veine en briques réfractaires maçonnées comme pour le pilote V1.

La veine a été construite en dalles de vermiculites d'épaisseur 10 cm encastrées les unes dans les autres et maçonnées au mortier, réduisant au passage le nombre d'interfaces, qui avaient été considérées comme un des points faibles du pilote V1 en ce qui concernait l'étanchéité à l'air. Le lit de billes est contenu par deux plaques perforées en acier.

La veine est entourée de 25cm de laine de roche, visant à limiter l'échauffement de l'enveloppe en acier contenant l'ensemble, et repose sur des plots constitués de plaques de silicate de calcium comprimées.

Les premier et dernier thermocouples de la veine sont positionnés à 5 cm de l'entrée et de la sortie du lit de billes, les 5 premiers et derniers centimètres de billes étant ici considérés comme des diffuseurs. Plusieurs thermocouples ont été installés dans les isolants, aux interfaces des différents matériaux (Figure 111), à mi-longueur du lit de billes.

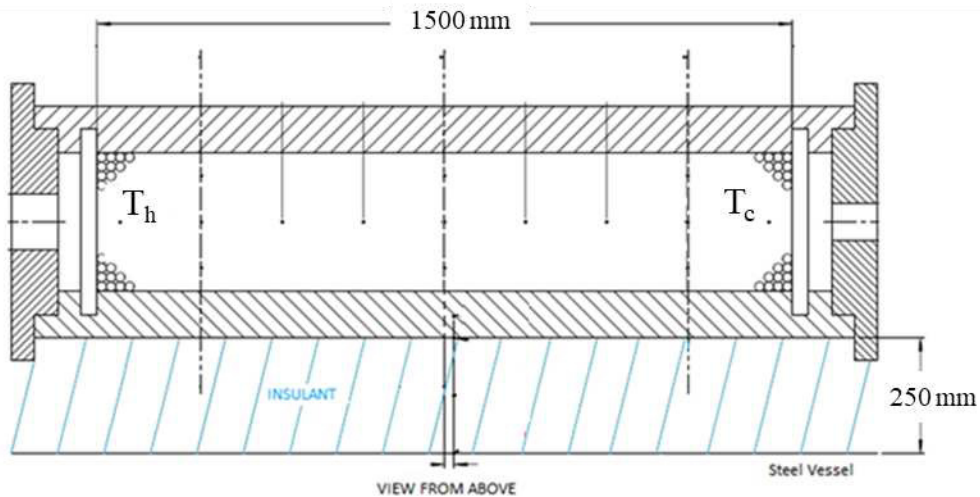


Figure 111 Schéma simplifié de la veine. Les points représentent les emplacements de thermocouples, les lignes pointillées les emplacements de groupes de thermocouples, répartis sur la section de la veine, voir Figure 114.

Les bilans thermiques réalisés par la suite sont effectués sur le sous-système du pilote de stockage V2 avec comme conditions limites les températures T_h et T_c positionnées respectivement aux abscisses $x=0.05$ m et $x=1.45$ m. Ce sous-système comprend donc la fraction du lit de billes, des dalles de vermiculite et des isolants pour laquelle $0.05 < x < 1.45$ m (l'origine axiale étant la grille perforée maintenant les billes, du côté chaud du pilote). Ce sous-système est représenté sur la Figure 112.

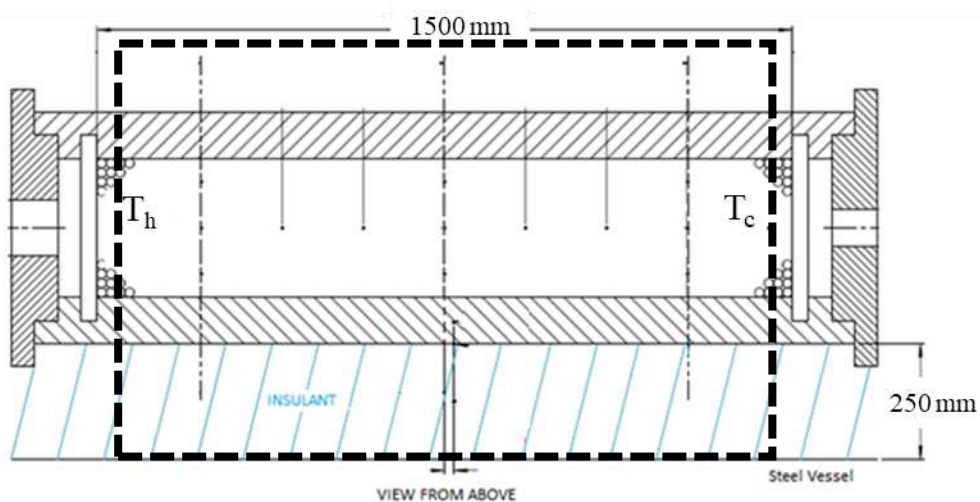


Figure 112 Système considéré dans le cadre de l'étude. Les 9 thermocouples situés au centre de la veine sont indiqués

C.4.3 Stratégie expérimentale

L'objectif étant d'évaluer l'impact des conditions opératoires sur les performances du stockage, des séries d'essais ont été conçus.

L'étude de la reproductibilité du système nécessite la réalisation de plusieurs essais en charge et décharge profondes (correspondant à l'utilisation de plus de 90% de la capacité de stockage maximale $Q_{\text{alum-max}}$), dans des conditions identiques. Un essai sera ensuite utilisé comme référence. Les débits de décharge étant proches de ceux en charge, ces essais sont nommés « Deep Symetrical ». La décharge est maintenue jusqu'au retour à température ambiante de la veine (décharge profonde), néanmoins nous ne nous intéressons pas aux températures inférieures à 100°C, considérées comme non-exploitable au niveau industriel et nécessitant un temps d'acquisition considérablement supérieur.

La flexibilité est définie comme la capacité du système à délivrer différentes puissances en décharge, sans pertes d'efficacité. Pour cela, les performances obtenues pour 3 essais différents seront comparées. Ces essais comprennent trois charges identiques, mais des débits de décharge significativement différents. La comparaison des trois charges constituera également une validation de la reproductibilité des essais.

La robustesse est définie comme la capacité du système à stocker et délivrer efficacement de la chaleur issue d'un gisement dégradé (débit ou température variables dans le temps), à une température de consigne donnée. Elle est évaluée en comparant les efficacités d'essais réalisés dans des conditions différentes entre elles et avec celles d'une référence (DS2). Ne présumant pas de l'usage qu'il serait fait de la chaleur déstockée, les performances sont représentées en fonction de la température de décharge jusqu'à $T_h(t)=100^\circ\text{C}$.

Afin d'étudier le comportement du stockage lorsque soumis à des cyclages répétés, 4 essais ont été réalisés. Deux d'entre eux, baptisés « Soft Cutoff Cycling » (SCC) et « Hard Cutoff Cycling » (HCC) sont des enchainements de cycles dont les critères d'arrêt de charge et de décharge sont les températures de sortie du système, les critères d'arrêt d'HCC étant plus exigeants concernant l'établissement de la thermocline que les critères SCC. Ils permettront d'évaluer l'impact des seuils sur la stabilisation du système et ses performances. Les essais « Regen-Long Period » (RLP) et « Regen-Short Period » (RSP), en revanche, utilisent les durées comme critères d'arrêt. L'objectif est d'évaluer l'impact des choix d'opération du procédé sur le comportement et les performances du système.

C.4.4 Evaluation des débits d'air

Le débitmètre auquel le ventilateur est asservi est situé en amont du canon à air chaud et des registres assurant la direction souhaitée des flux d'air chaud (Figure 110) en fonction des différentes phases de travail : mise en température du canon, alimentation du réservoir... Or, l'étanchéité des registres qui contiennent des pièces mobiles et subissent par ailleurs de fortes variations de températures n'est pas parfaite. Ainsi l'utilisation directe des valeurs données par le débitmètre de régulation dans les équations de bilan sur l'air entraîne des incertitudes et conduit (en fonction des conditions de fonctionnement réservoir) à des résultats qui mettent en évidence une imprécision sur la connaissance du débit réel circulant dans l'enceinte du réservoir. L'installation de sondes de Pitot à haute température n'étant pas possible pour des raisons économiques et d'encombrement une estimation du débit a été réalisée à partir de la méthode analytique développée et validée par le laboratoire CIEMAT (Bayón and Rojas 2014a).

Celle-ci repose sur le développement d'un modèle analytique 1D à une phase (fluide ou fluide + solide), pour les thermoclines utilisant des liquides comme caloporteurs (typiquement des huiles ou des sels fondus) (Bayón and Rojas 2013, 2014a, 2014b). Les pertes thermiques sont prises en compte via un terme global. Les publications du CIEMAT ne mentionnent pas une prise en compte de l'influence des isolants sur le comportement du thermocline, et dans le cadre du développement du modèle, le CIEMAT a considéré les propriétés moyennes des fluides et solides afin de ne pas avoir à prendre en compte les variations dues à la température. Du fait de la très forte dépendance des propriétés de l'air à la température, nous n'avons pas retenu de propriétés moyennes, et intégrons dans le calcul la dépendance en température des propriétés. L'expression analytique reliant la vitesse de déplacement du front de chaleur au débit de fluide directement issue de l'écriture des bilans thermiques est donnée par :

$$v_{fluide} = v_{TC} \times \frac{(\varepsilon \times \rho_{fluide}(T) \times Cp_{fluide}(T)) + (1 - \varepsilon) \times (\rho_{solide} \times Cp_{solide}(T))}{\varepsilon \times \rho_{fluide}(T) \times Cp_{fluide}(T)} \quad Eq C-15$$

Avec

v_{fluide} : vitesse interstitielle du fluide [m/s]

v_{TC} : vitesse de déplacement du front de chaleur, pris à $\beta=0.5$ [m/s].

ε : porosité du lit [-]

ρ : masse volumique [kg/m³]. Nous considérons la masse volumique de l'alumine comme constante.

Cp : chaleur spécifique [J/(kg.K)]

Pour appliquer l'équation, nous avons utilisé la position réelle des 9 capteurs situés au centre de la veine (Figure 111), ainsi que les mesures fournies par ces thermocouples. Les temps de passage du front de chaleur au centre de la veine au niveau de chaque capteur ont été déterminés pour $\beta=0.5$, et sont utilisés pour le calcul (la Figure 113 illustre la méthode pour une charge du système). La vitesse de déplacement v_{TC} est obtenue comme la moyenne des vitesses pour chacun des intervalles entre capteurs (Δx , Δt).

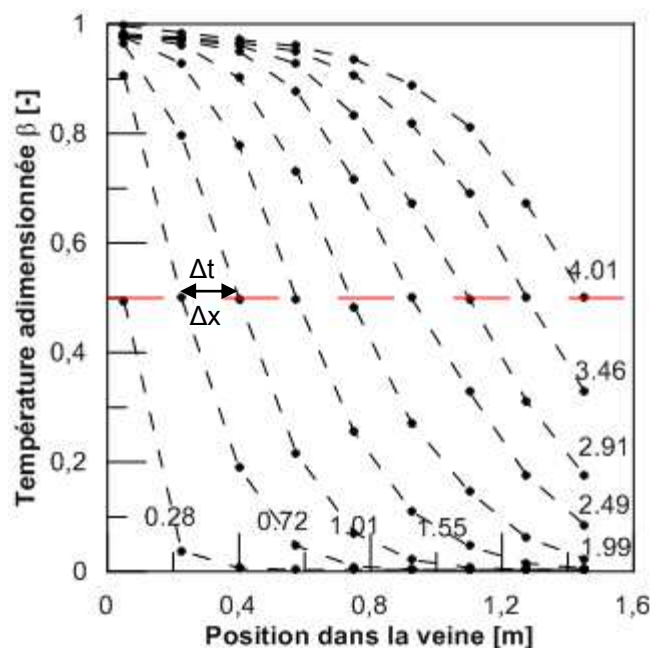


Figure 113 Méthode d'évaluation de la vitesse du thermocline, exemple de la charge DS2, temps en [h]

L'utilisation de cette méthode suppose que le champ des températures dans le lit de billes peut être décrit en une dimension, c'est-à-dire que les variations radiales de températures sur une section du lit sont négligeables par rapport aux variations axiales. Les emplacements de tous les thermocouples qui permettent un suivi des profils expérimentaux de température en radial et en axial ainsi que leurs codes d'identifications sont indiqués sur la Figure 114. Les zones instrumentées pour le suivi radial des températures sont explicitées (coupes A-A, B-B et C-C).

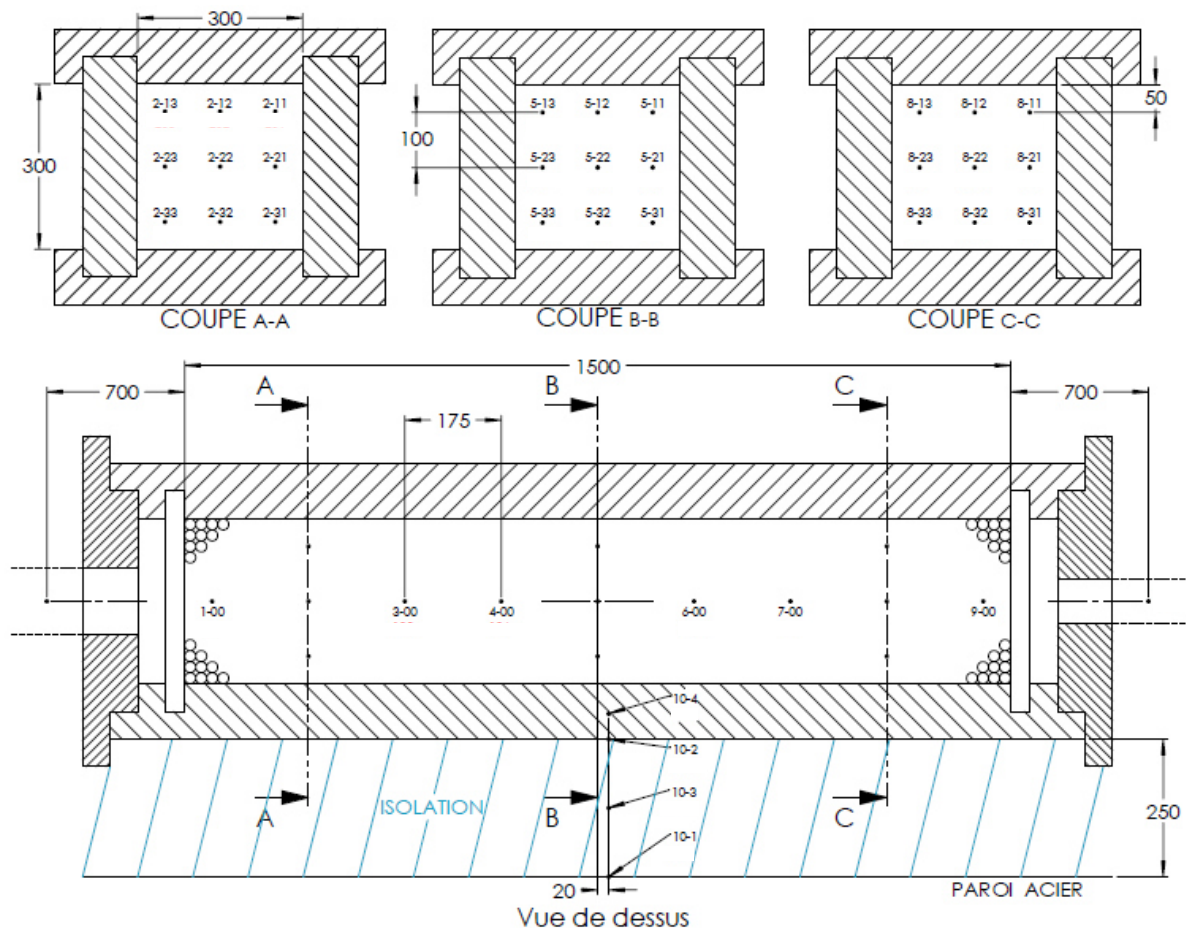


Figure 114 Schéma d'instrumentation du pilote V2 : emplacement des thermocouples. Les distances sont exprimées en mm.

La Figure 115 représente l'évolution des neuf températures mesurées expérimentalement au cours du temps pour chacune des trois surfaces (AA, BB, CC) pour une charge. Bien qu'imparfaite la superposition des profils des températures montre que les dispersions radiales de températures sont faibles à négligeables. Ce constat a également été validé pour toutes les charges et décharges décrites dans ce manuscrit. Considérer que le comportement du lit de billes peut être décrit en une dimension est réaliste, la méthode est donc considérée acceptable. L'écart entre le débit indiqué par le capteur et le débit estimé par cette méthode qui permet d'améliorer la cohérence des bilans est de l'ordre de 15-25% selon les essais.

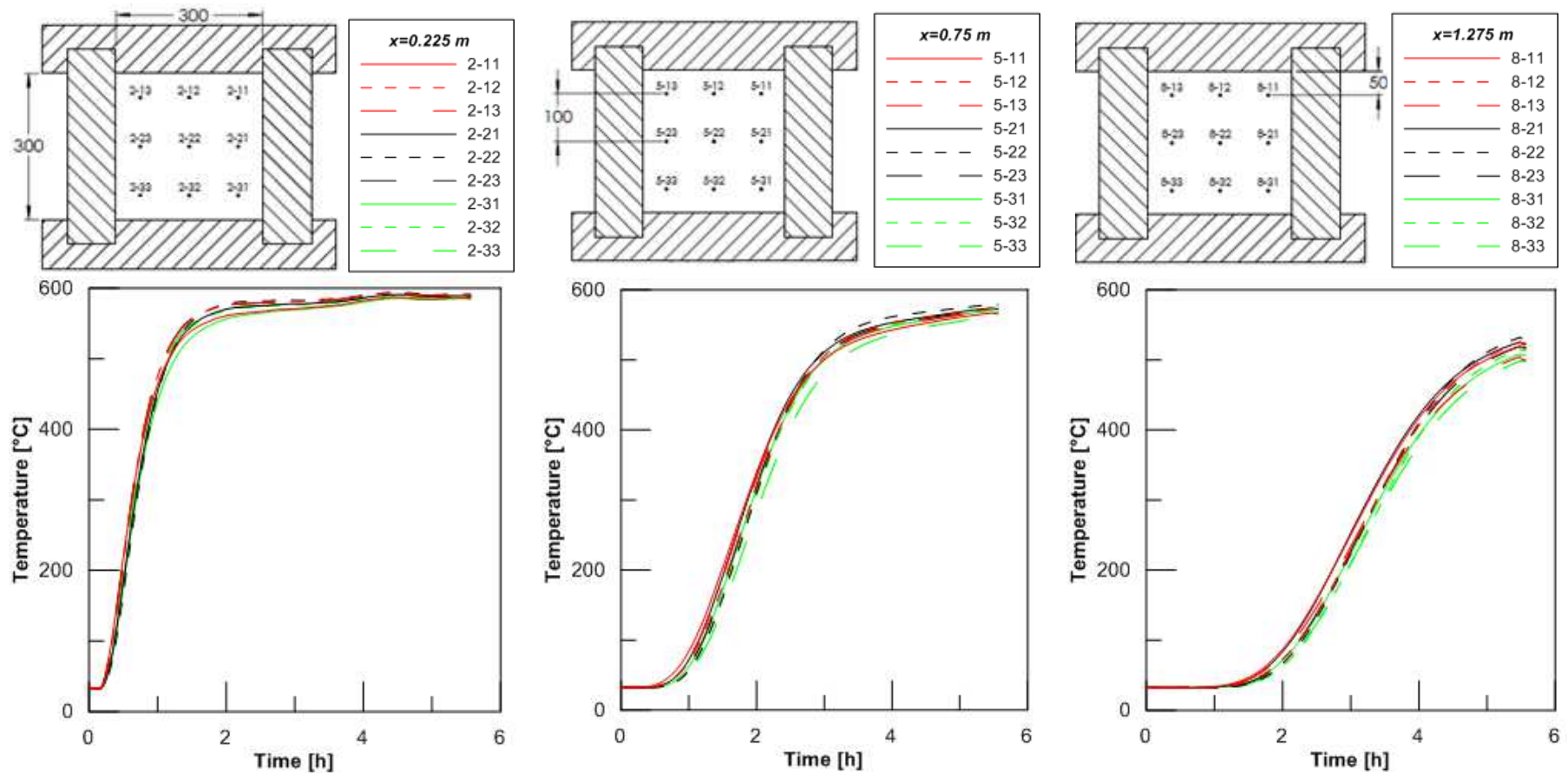


Figure 115 Suivi radial des températures pour $x=0.225\text{m}$, 0.75m , 1.275m , charge DS2

Cette méthode s'est avérée très reproductible, dans le sens où des essais menés avec le même débit de consigne se sont traduits par des débits très proches lorsqu'estimés par cette méthode. Les bilans thermiques qui en découlent sont également pertinents. De plus, l'objectif de l'étude étant d'estimer des variations de comportement plutôt que des valeurs absolues, cette méthode peut être considérée comme pertinente.

C.4.5 Résultats et discussions

C.4.5.a Exemple : l'essai Deep Symetrical « DS2 »

Cette section détaille les résultats obtenus pour un cycle composé d'une charge avec un débit d'air de 75kg/h à 590°C, suivi d'une décharge à 72kg/h. Le critère d'arrêt de charge a été fixé à $T_c=490^\circ\text{C}$. Deux essais appartenant à la famille DS ont été réalisés. Nous nous focalisons ici sur l'essai DS2.

Code	Conditions de charge			Conditions de décharge		
	$T_H [^\circ\text{C}]$	$\dot{m}(t) [\frac{\text{kg}}{\text{h}}]$	Critère de coupure	$T_c [^\circ\text{C}]$	$\dot{m}(t) [\frac{\text{kg}}{\text{h}}]$	Critère de coupure
DS2	590	75	$T_c = 492^\circ\text{C}$	Amb.	72	-

Tableau 37 Conditions opératoires de l'essai DS2

(a) Charge DS2

Le profil de température au centre de la veine est représenté sur la Figure 116 à chaque heure de la phase de charge. Il révèle l'établissement d'une zone thermocline, son déplacement et son évolution en taille en fonction du temps. Le gradient est prononcé durant la première heure de chauffe, et a tendance à s'étaler par la suite. Cet effet est souvent imputé à la diffusion thermique dans le lit en vrac. La thermocline est ensuite extraite du système, ce qui implique une augmentation de la température de sortie après 2h de charge.

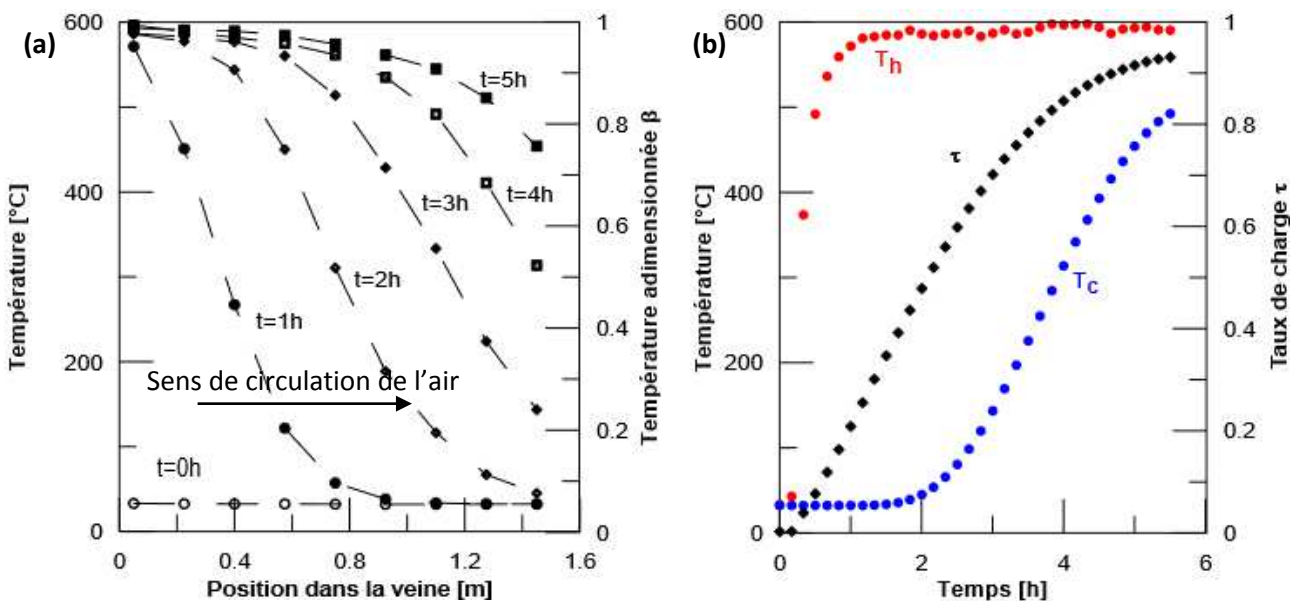


Figure 116 (a) Profils thermiques en centre-veine, essai DS2, phase de charge. (b) Variations des températures d'entrée (●) et de sortie (●) et du taux de charge (◆) au cours du temps, essai DS2, phase de charge.

La Figure 116 montre que la température d'entrée atteint son maximum après environ 45 minutes de chauffe, ce qui est attribuable à l'inertie thermique des éléments situés en amont du thermocouple³². Le taux de charge a évolué de façon linéaire pour les premières heures. La température en sortie est restée constante et à l'ambient durant les deux premières heures : durant cette période, l'enthalpie transitoire $Q_{\text{trans-ch}}$ (correspondant à la chaleur dissipée en sortie de système, et considérée comme irrémédiablement perdue) est nulle.

L'épaisseur relative de thermocline est importante (voir ANNEXE 4), ce qui nuit aux performances du système (percée précoce du gradient). L'extraction de la thermocline est lente, ce qui implique de hautes valeurs relatives pour l'enthalpie transitoire.

La charge a été interrompue avant la stabilisation de la température de sortie, qui aurait été inférieure à la température d'entrée, du fait des pertes thermiques du système vers l'extérieur. Le taux de charge a atteint 93% à la fin de la phase de charge, correspondant à une charge profonde du stockage. Une augmentation de la durée de charge augmente le taux de charge, mais cela n'en fait pas la meilleure stratégie en termes d'efficacité, l'enthalpie perdue (enthalpie transitoire et pertes thermiques) augmentant avec la durée de charge.

La Figure 117 présente la distribution de l'énergie dans le système durant la phase de charge, pour différentes températures de sorties, correspondant à différentes durées de charge.

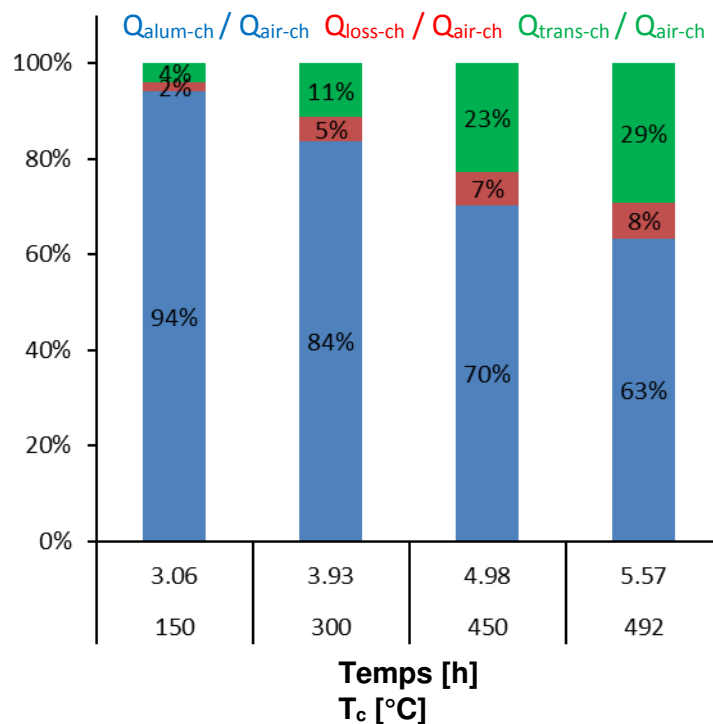


Figure 117 Répartition de l'enthalpie pour différentes températures de sortie, essai DS2, phase de charge

Pour de courtes durées de charge (et donc de faibles valeurs de $T_c(t)$), les billes d'alumine captent la quasi-totalité de l'enthalpie apportée par l'air, jusqu'à un point à partir duquel l'enthalpie transitoire et les pertes thermiques (incluant le stockage dans la vermiculite) augmentent plus rapidement. A la fin de la charge, 29% de l'enthalpie entrante a été perdue sous forme de chaleur fatale.

³² L'acquisition pour cet essai a été démarrée avant le début de la charge. Cela n'a aucune influence sur les bilans.

L'utilisation d'air comme fluide caloporteur permet d'intégrer plus facilement un système de stockage dans une boucle ouverte, réduisant la complexité et les investissements inhérents à la recirculation de fluide. D'un autre côté, cela implique la perte de l'enthalpie transitoire, qui ne peut pas être récupérée durant la phase de décharge. En conséquence, les charges profondes limiteront considérablement et nécessairement l'efficacité de cycle du système. Cette stratégie est donc amenée à pénaliser les résultats en termes d'efficacité de cycle, même lorsque comparées à des charges réalisées avec une ressource thermique dégradée (variations du débit et de la température au cours du temps).

(b) Décharge, essai DS2

Après la phase de charge décrite précédemment, le système a été immédiatement déchargé, avec un débit de 72kg/h. Le temps requis pour inverser le flux est d'environ 12 minutes. En conséquence, l'influence et les perturbations éventuelles dues à une période importante entre le stockage et le déstockage ne sont pas prises en considération dans le cadre de cette étude. Celles-ci peuvent intervenir sous la forme de pertes thermiques et d'une diffusion du gradient de température. La décharge a été poursuivie jusqu'à ce que la température de sortie T_h retourne à l'ambiant.

Les profils thermiques dans le lit de billes (représentés toutes les heures sur la Figure 118a) montre une diminution rapide de la température près de l'entrée d'air froid ($x=1.5m$). Ce gradient, comme pour la phase de charge, a tendance à s'étaler au cours du temps. La température de sortie commence à diminuer après environ 2h de décharge, comme visible sur la Figure 118b. La température d'entrée T_c diminue rapidement (environ 0.25h) avant de se stabiliser à l'ambiant. En cohérence avec la stabilité de la température de sortie, le taux de charge diminue de façon linéaire durant 3h, avant d'adopter un comportement asymptotique. A la fin de la décharge, la quasi-totalité de l'énergie stockée dans les billes a été déchargée (taux de charge $\tau=0$).

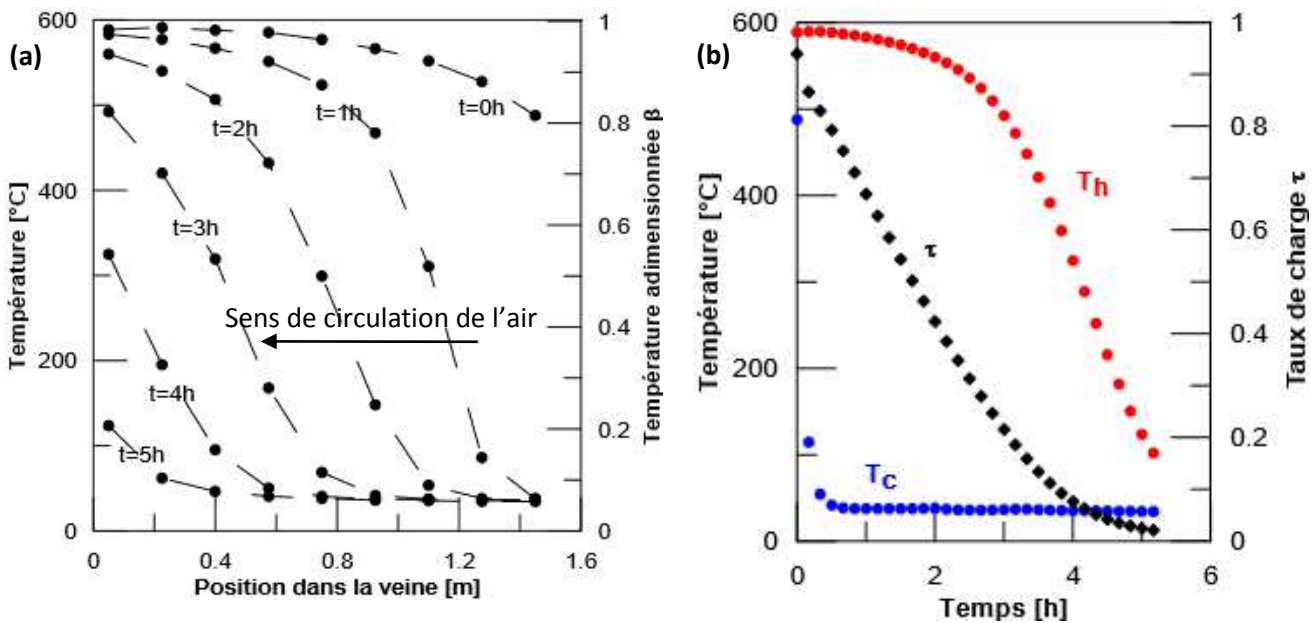


Figure 118 (a) Profils thermiques dans le lit de billes, essai DS2, phase de décharge (b) Variations des températures d'entrée (●) et de sortie (●) et du taux de charge (◆) au cours du temps, essai DS2, phase de décharge

Les variations en fonction du temps de la température de sortie $T_h(t)$ et de l'efficacité de cycle $\gamma(t)$ sont représentées sur la Figure 119. L'efficacité de cycle augmente au cours du temps, et converge de façon asymptotique vers une valeur proche de 0.7, la valeur maximale en fin de décharge. Il est

intéressant de noter que la majorité de l'énergie récupérée l'a été durant les 2.5 premières heures de décharge, avant la baisse rapide de la température de sortie.

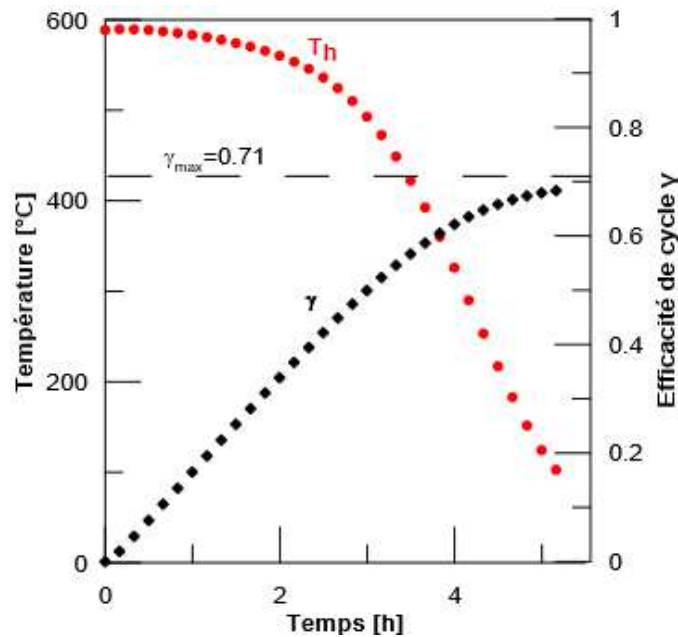


Figure 119 Variation de la température de sortie et de l'efficacité de cycle en fonction du temps, essai DS2, phase de décharge

Ce fonctionnement est caractéristique des systèmes thermo-clines. De par la définition de l'efficacité de cycle, il n'est pas possible de récupérer l'enthalpie transitoire perdue lors de la charge. L'énergie pouvant être récupérée est donc stockée dans le lit de billes ou les isolants, évalués respectivement à 63% et 8% du potentiel d'enthalpie entrant durant la phase de charge. En conséquence, l'efficacité maximale est ici limitée à 71%, en considérant que l'énergie stockée dans le matériau structural puisse être totalement récupérée en décharge et que les pertes thermiques vers l'extérieur soient négligeables. Les valeurs obtenues impliquent que dans le cas de cet essai, la majeure partie de l'enthalpie considérée comme « pertes thermiques » était en réalité stockée dans la vermiculite, et récupérée en décharge. Il convient de bien noter que cette efficacité de cycle relativement élevée est obtenue au détriment des niveaux de température auxquelles l'enthalpie précédemment stockée est valorisée. A titre d'exemple un critère d'arrêt imposé sur une température de sortie à 450°C (correspondant à un $\beta = 0.8$) lors de la phase de déstockage limite l'efficacité de cycle à 0.55, valeur par ailleurs intrinsèquement liée au critère d'arrêt de la phase précédente de stockage. En conséquence, d'un point de vue technico-économique, un compromis doit être trouvé entre (i) un taux de charge élevé synonyme d'une capacité de stockage élevée (exprimée par unité de volume ou de masse de matériau de stockage) et (ii) une efficacité de cycle élevée favorisée par un taux de charge plus faible, qui par ailleurs est susceptible de limiter encore les pertes thermiques du fait d'une durée de charge inférieure.

(c) Reproductibilité

Un bon moyen de rendre compte de la reproductibilité des essais consiste à comparer les courbes de profil thermique dans la veine, au cours, du temps, pour les deux essais DS, réalisés avec des conditions opératoires similaires (Tableau 38). La superposition des courbes de profil thermique est représentée ci-dessous, pour la charge et la décharge des essais DS1 et DS2 (Figure 120).

Code	Conditions de charge			Conditions de décharge		
	T_H [°C]	$\dot{m}(t)$ [$\frac{kg}{h}$]	Critère de coupure	T_c [°C]	$\dot{m}(t)$ [$\frac{kg}{h}$]	Critère de coupure
DS1	590	77	$T_c = 492$ °C	Amb.	75	NA
DS2	590	75	$T_c = 492$ °C	Amb.	72	NA

Tableau 38 Conditions opératoires des essais DS

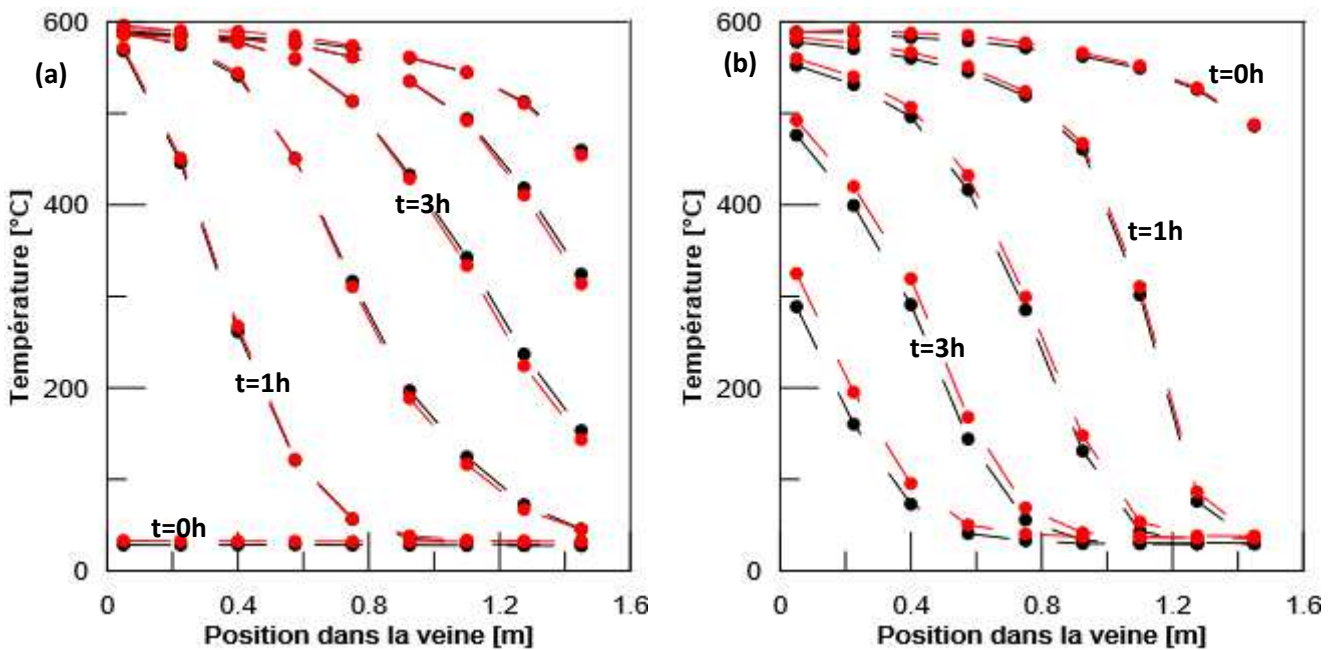


Figure 120 Superposition des profils thermiques des essais **DS1** et **DS2**, en charge (a) et en décharge (b), toutes les heures

La superposition des profils thermiques de DS1 et DS2 est très satisfaisante, les écarts n'étant visibles qu'en fin de décharge, et restant limités (<20°C). Les essais sont reproductibles en ce qui concerne le comportement du lit de billes.

Les bilans thermiques en charge sont identiques, les différentes répartitions d'enthalpie ne variant que d'1-2% entre les essais. L'évolution des températures de sortie au cours du temps pour les décharges révèle également des comportements très proches, avec un faible écart d'environ 20°C en fin de décharge. Enfin, les évolutions des rendements de stockage et des efficacités de cycle en fonction de la température de sortie en décharge sont quasiment identiques (Figure 121).

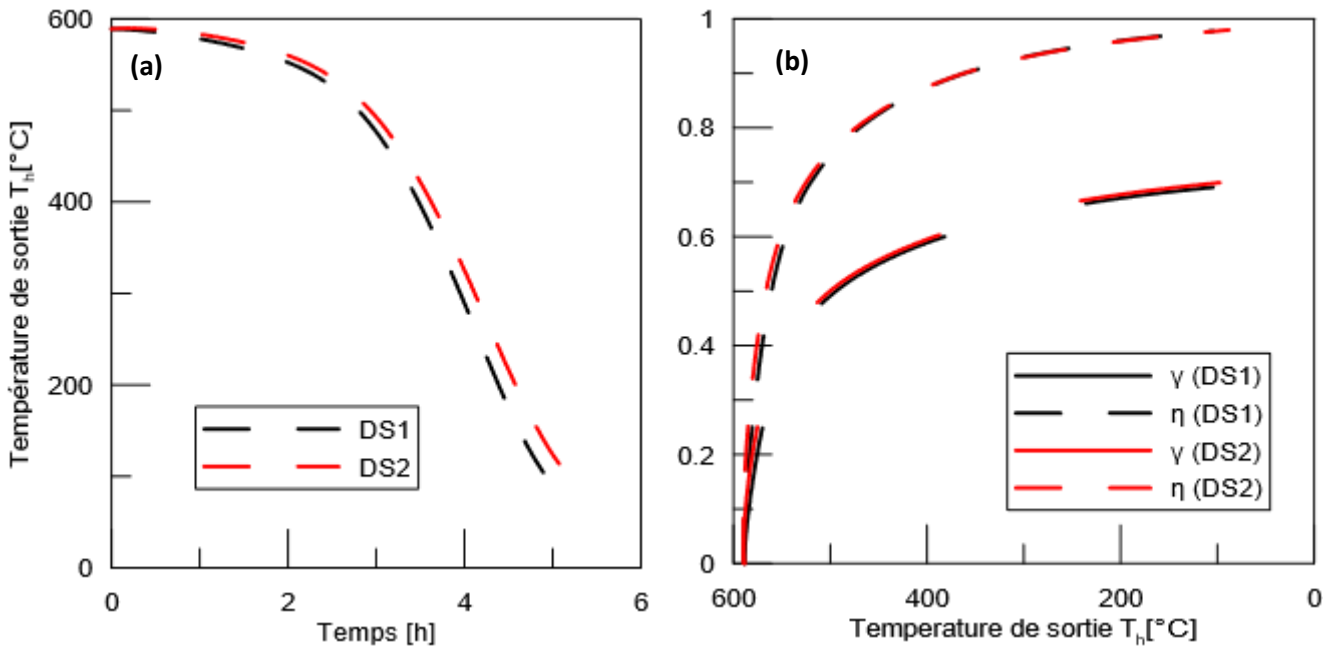


Figure 121 a) Evolution des températures de sortie en fonction du temps, décharges DS1 et DS2 b) Evolution des efficacités de cycle et rendement de stockage en fonction de la température de sortie, décharges DS1 et DS2

Les résultats obtenus étant proches, nous considérons que les essais sont reproductibles, et que la méthode d'analyse rend bien compte du comportement du système.

C.4.5.b Influence du débit de décharge sur les performances

Cette section détaille les résultats obtenus en imposant trois débits de décharge différents, tous les autres paramètres étant maintenus constants (mêmes débits durant la phase de charge, même critère d'arrêt de la charge, et même température d'entrée en phase de charge. Les conditions opératoires de ces différents essais sont détaillées dans le Tableau 39.

Code	Conditions de charge			Conditions de décharge		
	T_H [°C]	$\dot{m}(t)$ [$\frac{kg}{h}$]	Critère de coupure	T_c [°C]	$\dot{m}(t)$ [$\frac{kg}{h}$]	Critère de coupure
DAD	590	72	$T_c = 488$ °C	Amb.	39	NA
DS2	590	75	$T_c = 492$ °C	Amb.	72	NA
DAP	590	76	$T_c = 496$ °C	Amb.	123	NA

Tableau 39 Conditions opératoires : influence du débit de décharge sur les performances du stockage

Les similarités de conditions opératoires durant la charge impliquent que les différences de comportement et de performances seront uniquement dues au débit d'air durant la décharge. Les légères différences en termes de débit et critères d'arrêt sont liées aux limites des contrôles du pilote. Même si ces différences de conditions de charge sont faibles, les résultats des charges ont été quantifiés.

La Figure 122 représente les profils de température dans le lit de billes à la fin de la charge, pour les 3 essais, et révèle leur grande similarité.

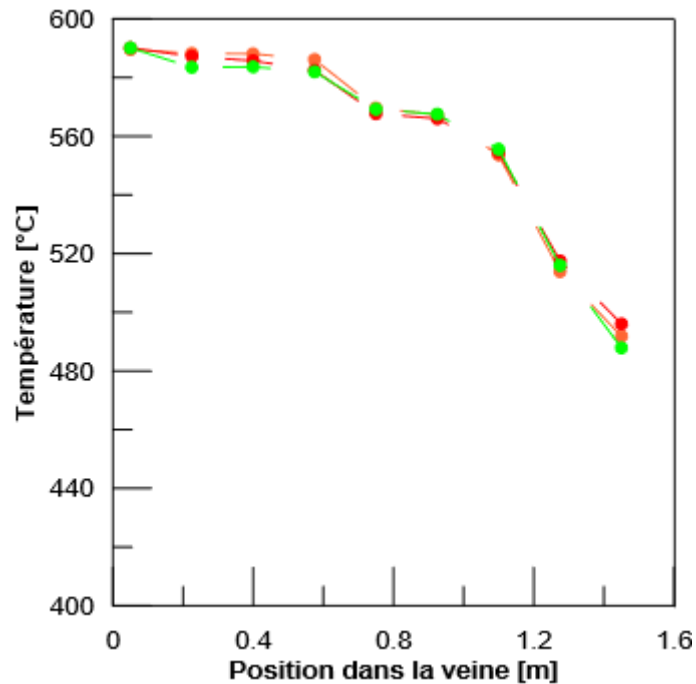


Figure 122 Profils thermiques dans la veine, à la fin de la charge pour les essais DAP (●), DS2 (●), et DAD (●)

Ces profils montrent également que le gradient, inexistant durant les premiers 0,8m, est très marqué au-delà de 1,15m. La majeure partie du gradient est localisée dans les 50 derniers centimètres du lit.

La reproductibilité des essais a également été vérifiée pour les bilans thermiques. A la fin de la charge, dans les trois cas, l'énergie stockée dans l'alumine correspond à 63-65% de l'enthalpie apportée par l'air, alors que l'enthalpie transitoire se situe dans la gamme 29-27%. La proportion de pertes thermique est identique pour les trois charges, à 8% de l'enthalpie entrante. Ces résultats mettent en lumière une reproductibilité correcte et une fiabilité acceptable du pilote. Le faible écart des débits estimés par l'utilisation de l'équation analytique du CIEMAT participe à la validation de sa pertinence.

Les variations de la température de sortie en fonction du temps durant les décharges sont représentées sur la Figure 123. Comme attendu, une augmentation du débit de décharge diminue le temps requis pour décharger le système, en augmentant la puissance de décharge. Il était envisagé qu'une augmentation du débit puisse étendre la zone thermocline via la diminution du temps de séjour de l'air dans le lit de billes (limitations de transfert thermique air/billes). Ceci n'a pas été le cas. Comme visible sur la Figure 123, pour un débit variant de 39 à 123 kg/h et des vitesses superficielles en conditions NPT correspondant à 0,09 – 0,28 m/s, pour une température de sortie donnée, les efficacités de cycle des trois essais différents sont identiques.

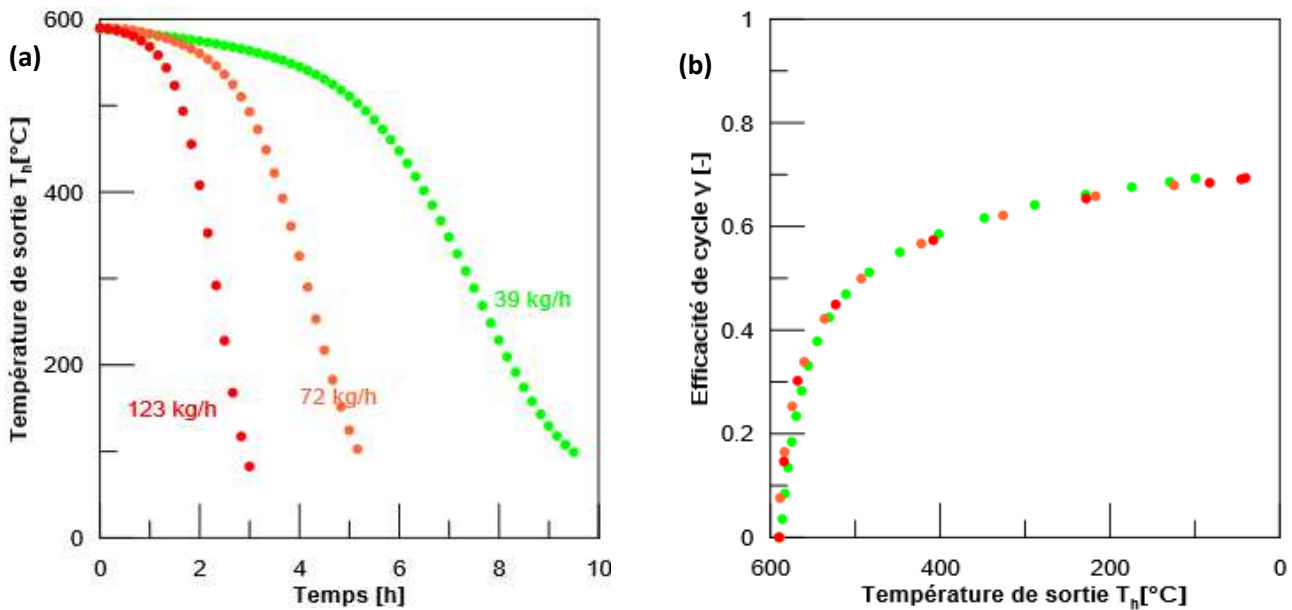


Figure 123 Températures de sortie en fonction du temps, pour des débits de décharge de 123(●), 72(●), 39(●) kg/h. (b) Efficacité de cycle en fonction de la température de sortie, pour des débits de décharge de 123(●), 72(●), 39(●) kg/h

Pour ces différents essais, une efficacité de 0.7 a été atteinte en fin de décharge. Comme précédemment la très grande majorité de la chaleur considérée comme perte thermique lors de la charge (flux entre le lit de bille et les matériaux isolants) est récupéré lors du déstockage sous réserve d'effectuer cette étape sur un temps suffisamment long. Pour ces trois décharges effectuées jusqu'à une température haute T_h minimum de 150°C, la puissance moyenne délivrée ($P_{avg}=Q_{exc-di}/\Delta t$) a varié de 35 à 120 kW/m³ tout en conservant une valeur quasiment identique de l'enthalpie délivrée au cours du déstockage de $Q_{exc-di}(150\text{ °C}) = 42.5\text{ kWh} \pm 2\%$, sans diminution de l'efficacité de cycle. Le fait remarquable consiste au maintien de l'efficacité de cycle γ sur les trois cas testés quels que soient la valeur de la température de sortie. La qualité de la réponse thermique du stockage n'est pas altérée sur une plage de fonctionnement de puissance en décharge variant de 1 à 4.

Cette flexibilité semble particulièrement pertinente en situation industrielle, dans les cas de couplage de procédés de puissances différentes, avec l'utilisation d'un stockage thermocline comme tampon. Le fait que les performances dépendent principalement de l'état initial avant la décharge et de la quantité correspondante d'enthalpie transitoire facilite la gestion du système et permet d'envisager une large gamme d'applications potentielles pour la chaleur stockée.

C.4.5.c Influence de l'utilisation d'une ressource dégradée sur les performances

Comme mentionné précédemment, la chaleur fatale disponible sur un site industriel n'est pas toujours stable et contrôlée. Dans de nombreux cas (en particulier pour des procédés discontinus), les températures et débits de gaz chauds peuvent varier dans le temps. Cette problématique survient également dans le domaine du CSP, pour lequel la météo peut provoquer des variations sévères des conditions opératoires. Un système conçu pour récupérer et stocker ces flux potentiellement dégradés doit donc pouvoir supporter des variations de conditions opératoires durant la phase de charge, sans dégradation excessive de ses performances.

Les résultats obtenus sur plusieurs essais ont été comparés afin d'investiguer l'effet de l'utilisation d'une ressource dégradée en débit et en température sur les performances du stockage. L'essai DS2 servira de cas de référence, la température d'entrée en charge et le débit massique de charge étant

constants. Toutes les décharges ont en revanche été réalisées dans les mêmes conditions. Tous les paramètres opératoires sont explicités dans le Tableau 40.

Pour évaluer l'influence d'un débit massique erratique durant la phase de charge, 2 essais ont été réalisés : l'essai Flow Rate Step (FRS) au cours duquel une brutale et sévère diminution du débit massique est opérée durant la charge : après avoir été fixé à 75kg/h durant les deux premières heures, le débit a ensuite été fixé à 36kg/h jusqu'à la fin de la charge. L'effet d'une fluctuation régulière du débit massique a été investigué avec l'essai Flow Rate Oscillation (FRO) : le débit d'air entrant durant la charge a varié de 64kg/h à 46kg/h, avec une demi-période de 0.5h.

Le dernier essai, Temperature Oscillation (TO) a été conçu pour évaluer l'effet d'une fluctuation de la température d'entrée sur les performances : cette dernière a oscillé autour d'une température moyenne de 505°C (considérée comme référence pour le calcul de $Q_{alum-max}$), de 570°C à 440°C, avec une demi-période de 0.5h. Les variations des conditions de charge sont visibles sur la Figure 124.

Code	Conditions de charge			Conditions de décharge		
	T_H [°C]	$\dot{m}(t)$ [$\frac{kg}{h}$]	Critère de coupure	T_c [°C]	$\dot{m}(t)$ [$\frac{kg}{h}$]	Critère de coupure
Deep Symmetrical (DS2)	590	75	492	Amb.	72	NA
Flow Rate Step (FRS)	590	75 (2 h), puis 37	309	Amb.	70	NA
Flow Rate Oscillation (FRO)	590	75-45 (demi période 0,5 h)	269	Amb.	70	NA
Temperature Oscillation (TO)	570-440 (half period 0,5 h)	68	395	Amb.	71	NA

Tableau 40 Table des conditions opératoires, essais avec une ressource thermique dégradée

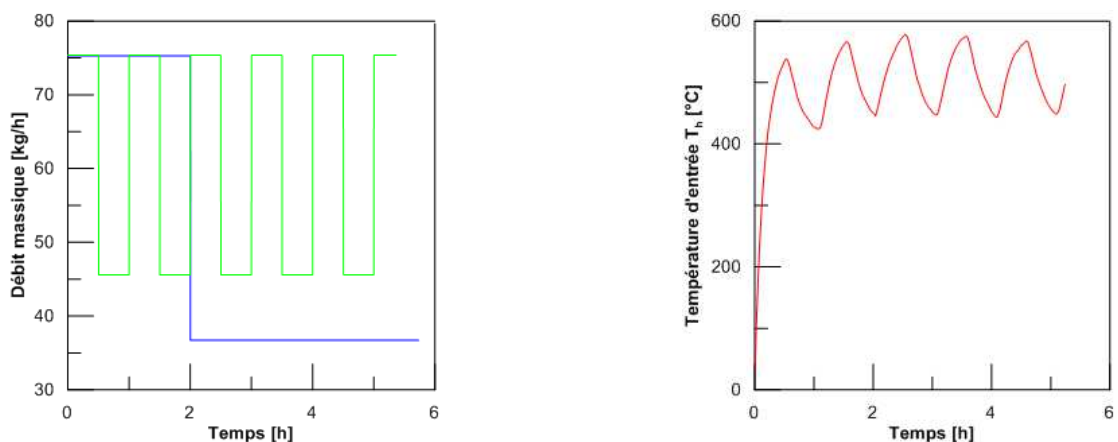


Figure 124 Variations du débit pour les charges **FRS** et **FRO**, et variations de température pour la charge **TO**

(a) Phase de charge

La Figure 125 ci-dessous présente l'évolution du taux de charge en fonction de la température de sortie. La température d'entrée de TO étant différente de celle des autres essais, nous utilisons pour représenter et pouvoir comparer les résultats de cette série de manipulation la température de sortie adimensionnée³³ β_c en considérant une valeur moyenne de 505°C comme valeur de T_h pour l'essai dénommé TO (température oscillante). Dans ce domaine expérimental, il est très intéressant de constater que pour une température adimensionnelle de sortie donnée, le taux de charge ne dépend pas de la stabilité du débit, les courbes DS2, FRS et FRO étant identiques. Comme obtenu précédemment dans le cas des phases de de déstockages opérées à différents débits, le système est parfaitement capable de gérer des instabilités de débit en entrée. La principale conséquence de ces variations a été l'augmentation de la durée de charge. Le taux de charge de TO est légèrement supérieur à celui des autres essais, mais cet écart est peu significatif. A l'instar du cas précédent, un stockage thermique thermocline permet de travailler sans véritable perturbation avec une fluctuation importante de la température autour d'une valeur nominale.

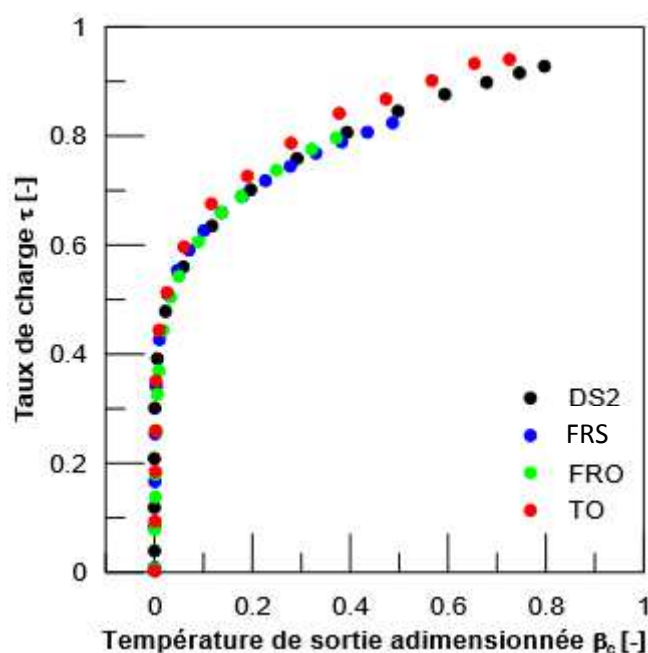


Figure 125 Evolution du taux de charge en fonction de la température de sortie (adimensionnée), pour les essais à ressource constante DS2, échelon de débit FRS, oscillations de débit FRO et oscillations de température TO

La charge de TO a cependant révélé un comportement intéressant. Les oscillations en température de l'air en entrée de réservoir entraînent des oscillations de température à l'intérieur du réservoir, oscillations rapidement atténuées le long du lit de billes. Au-delà de 0,75 m dans le lit, les oscillations de température de l'air entrant n'ont plus d'influence sur le comportement des billes. La température du lit tend à se stabiliser autour de la température moyenne durant la charge (505°C).

³³ Pour TO, la température de référence d'entrée de l'air dans le système est la moyenne des températures relevées au cours de la charge.

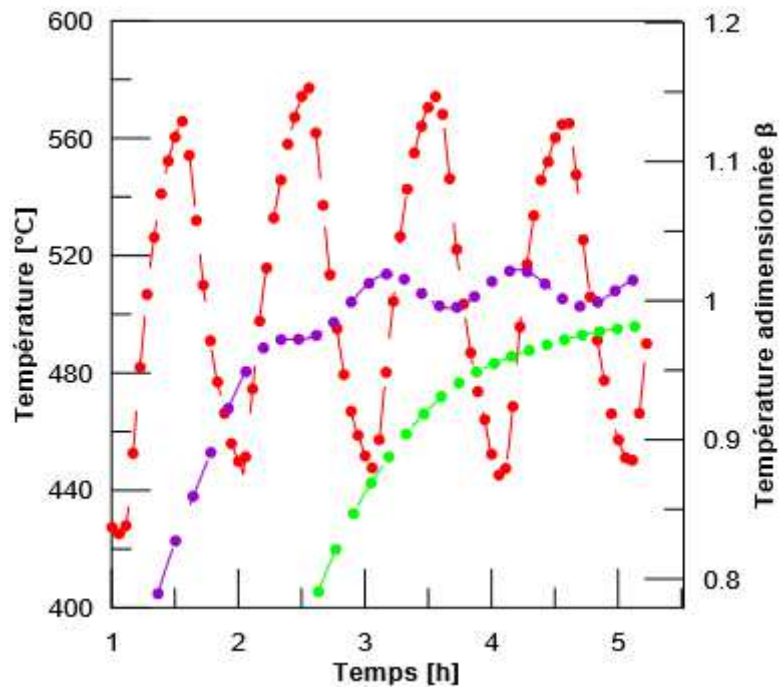


Figure 126 Atténuation et déphasage des variations de la température d'entrée dans le lit de billes $x = 0.05$ m (●), $x = 0.4$ m (●) et $x = 0.75$ m (●)

Tous les essais ont révélé le même schéma concernant la répartition de l'enthalpie entrante. Pour de faibles durées de charge, la plupart de la chaleur disponible est stockée dans le lit de billes, l'augmentation de la durée de charge augmentant les pertes thermiques et l'enthalpie en transit. Il est intéressant de noter que l'évolution de la proportion d'enthalpie transitoire en fonction de la température de sortie adimensionnée est la même pour tous les essais (Figure 127). L'efficacité maximale de cycle qu'il est possible d'atteindre dépend uniquement de la profondeur de la charge, et n'est pas affectée par des variations des propriétés du flux de chaleur durant une charge (température et débit).

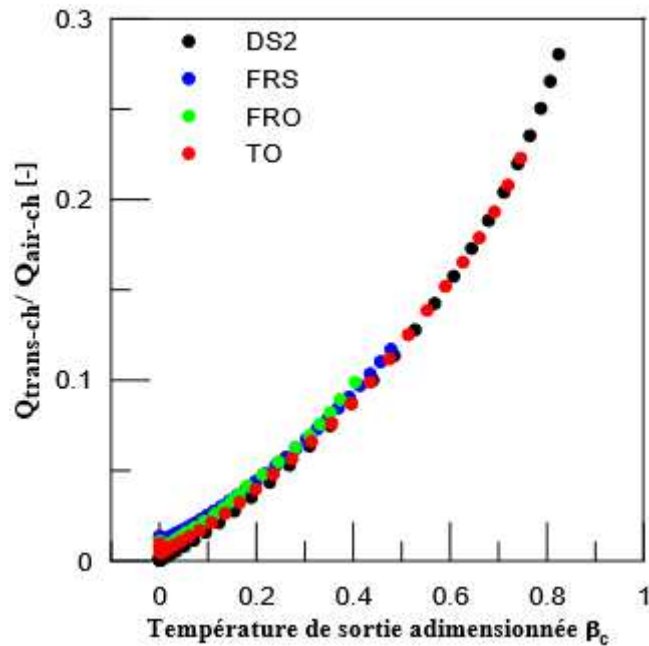


Figure 127 Proportion d'enthalpie transitoire en fonction de la température adimensionnelle de sortie pour les essais à ressource constante DS2, échelon de débit FRS, oscillations de débit FRO et oscillations de température TO

Pour des raisons techniques et de sécurité (notamment liées à la difficulté de faire fonctionner l'installation pendant les périodes nocturnes dans le cas de faibles débits), les charges ont été arrêtées à des températures de sortie différentes. Par conséquent, leurs répartitions enthalpiques et leur profil thermique final dans le lit sont différents (Figure 128).

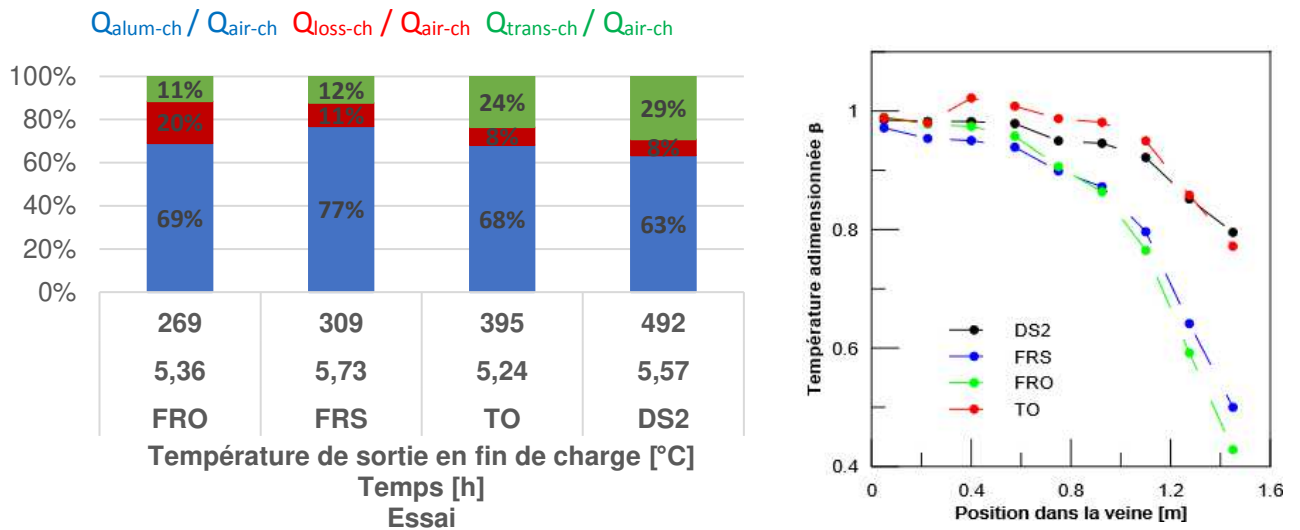


Figure 128 Répartition de l'enthalpie entrante (gauche) et profil thermique dans la veine en fin de charge (droite), pour les essais à ressource constante DS2, échelon de débit FRS, oscillations de débit FRO et oscillations de température TO

Les répartitions de l'enthalpie entrante de TO et DS2 sont similaires, avec des pertes thermiques limitées, mais une enthalpie transitoire relativement élevée. Les essais FRO et FRS, correspondant à des charges moins profondes, révèlent des proportions plus faibles d'enthalpie transitoire en fin de charge. En revanche, leurs pertes thermiques sont nettement supérieures, en particulier dans le cas

de FRO. Cette proportion élevée de pertes peut s'expliquer par la durée de charge de FRO, nettement supérieure à celle des autres essais pour atteindre une même température de sortie. Cette durée de charge plus longue est susceptible de favoriser le stockage dans l'isolant ainsi que les pertes thermiques vers l'extérieur, par conduction au travers de la vermiculite. L'efficacité pour l'essai FRO sera ainsi d'autant plus dépendante de la capacité du système à décharger la chaleur stockée dans la vermiculite.

On remarque que les profils thermiques de TO et DS2 sont relativement proches. Ces deux charges ont été arrêtées avec des critères d'arrêt proches, lorsqu'exprimés en température adimensionnelle de sortie β , avec $\beta=0.81$ pour DS2 et $\beta=0.77$ pour TO. Les charges FRS et FRO présentent également des critères d'arrêt voisins, avec $\beta=0.5$ et 0.43 respectivement. Cette plus faible profondeur de charge implique que la thermocline a été moins extraite que pour les essais TO et DS2, d'où la présence de gradients marqués dans le dernier tiers de l'épaisseur du lit.

(b) Décharge

L'évolution de la température de sortie en décharge au cours du temps est représentée sur la Figure 129. Il est intéressant de noter que les décharges de DS2, FRS et FRO ont le même comportement. La variation de la température de sortie au cours du temps ne semble pas avoir été influencée par les conditions dégradées en charge. Evidemment, avec une température moyenne d'entrée en charge de 505°C, TO a délivré une température inférieure en décharge, mais avec le même comportement que les autres essais, ce qui est rendu évident par l'utilisation de températures adimensionnées de sortie, en décharge. De manière qualitative, la similitude des variations de température durant les décharges est un fort indicateur de la capacité du pilote à gérer des ressources thermiques dégradées durant une charge.

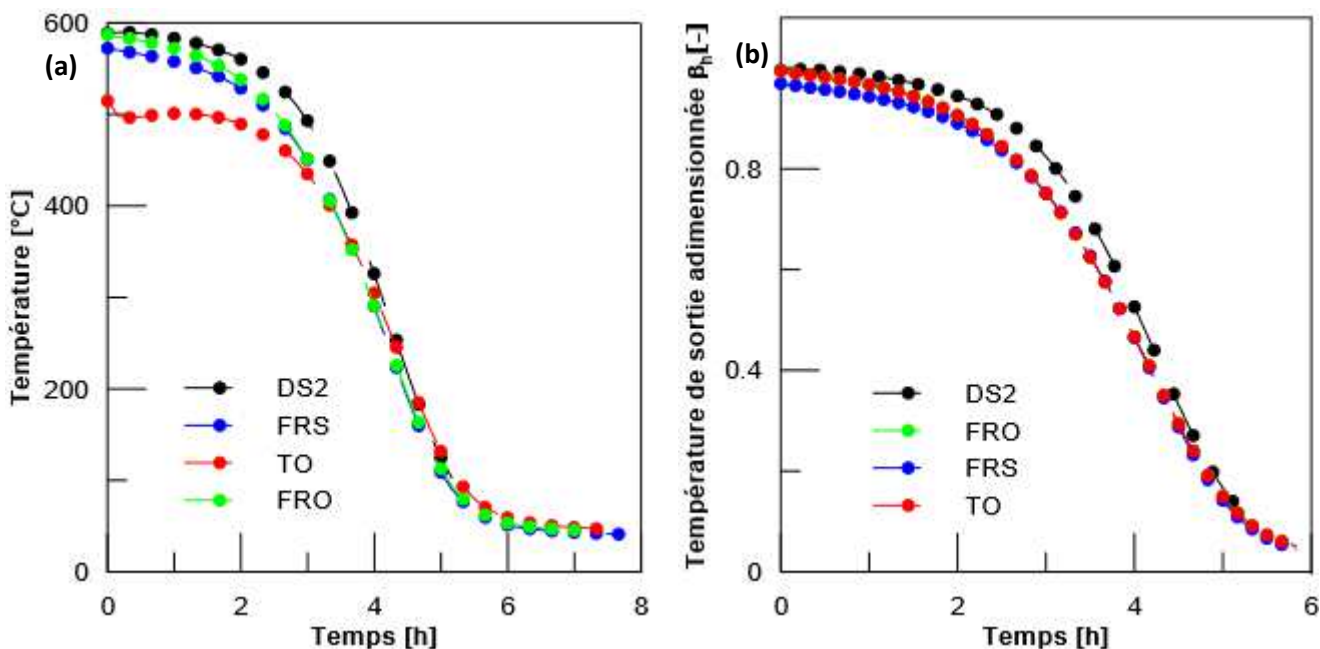


Figure 129 (a) Température de sortie en fonction du temps, phase de décharge pour les essais DS2), FRS, FRO et TO, (b) Température de sortie adimensionnée en fonction du temps pour les essais DS2, FRS), FRO et TO)

Comme explicité précédemment, les différentes charges ont été stoppées à des températures de sortie différentes, impliquant comme décrit précédemment de fortes disparités dans les proportions

d'enthalpie transitoire par rapport à l'enthalpie totale apportée par l'air. Les efficacités de cycle seront donc nécessairement différentes. Cependant, il a été établi que la proportion d'enthalpie transitoire ne dépend que de la température de sortie, et n'est pas affectée par la qualité de la ressource en charge (Figure 127).

La Figure 130 illustre la dépendance de l'efficacité aux critères d'arrêt de charge et de décharge. Des charges profondes auront tendance à limiter l'efficacité obtenue en décharge. Des critères d'arrêt de décharge plus contraignants auront pour conséquence de récupérer une part inférieure de l'énergie stockée. Le fait que l'efficacité apparaisse comme principalement dépendante des conditions d'arrêt de charge et de décharge, et peu impactée par l'utilisation de gisements thermiques dégradés, permet d'envisager la construction d'abaques.

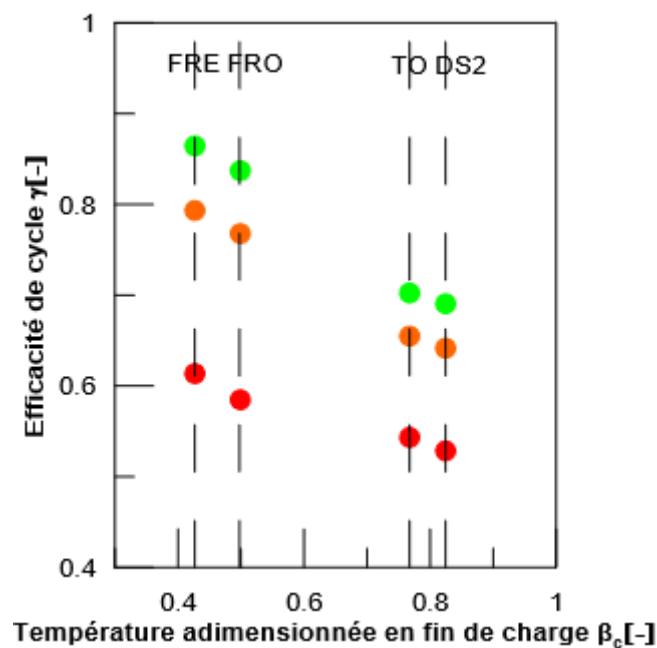


Figure 130 Efficacité de cycle pour des températures de sorties adimensionnées en décharge de 0.8 (●), 0.5 (●) et 0.2 (●), en fonction de la température adimensionnelle de sortie du système en fin de charge

La Figure 127 montre que la proportion d'enthalpie transitoire perdue durant la charge ne dépend pas de la qualité de la ressource, mais de la température de sortie. Les différentes charges ayant été stoppées à différentes températures (correspondant à différentes proportions d'enthalpie transitoire), comparer leurs efficacités de cycle ne permet pas de mettre en lumière une éventuelle dégradation des performances liée à l'utilisation d'une ressource dégradée en charge. Le rendement de stockage γ' (Eq C-12) ne tenant pas compte de l'enthalpie transitoire durant la charge est donc un indicateur pertinent pour comparer les essais entre eux.

Les différences de rendement de stockage en fonction de la température adimensionnée de sortie en décharge entre FRS, FRO et DS peuvent être considérées comme mineures, et les courbes convergent pour une décharge profonde (Figure 131). Un débit dégradé durant la charge n'a pas modifié significativement le comportement et les performances du système. L'essai TO révèle des performances légèrement inférieures en termes de rendement de stockage, environ 5-10 points de moins que les autres essais pour une température adimensionnelle donnée, cet écart étant réduit à 2-5 points pour une température de sortie dimensionnelle. La similarité des courbes indique aussi que dans le cas de FRO, la proportion de chaleur perdue (stockée dans la vermiculite), qui avait été estimée nettement supérieure à celle des autres essais, n'a pas diminué les performances du système, indiquant que cette chaleur a pu être majoritairement récupérée en décharge.

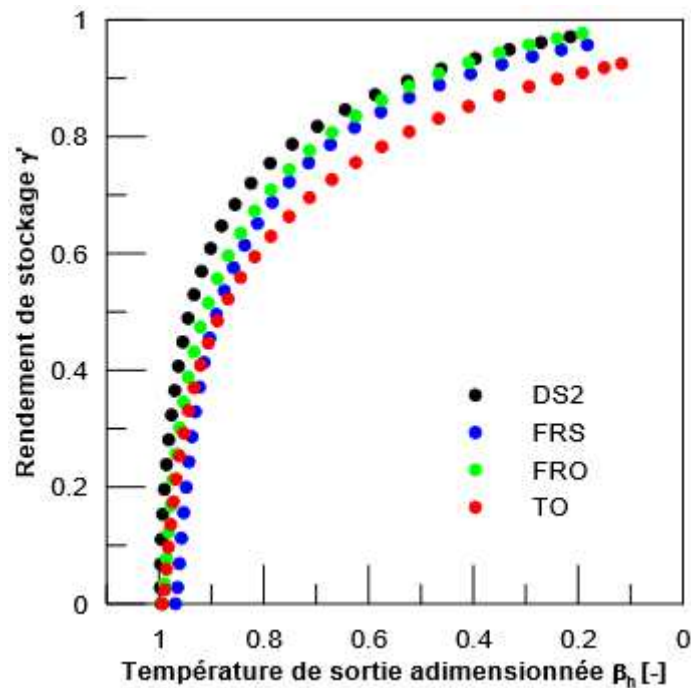


Figure 131 Rendements de stockage pour les essais DS (●), FRS (●), FRO (●) et TO (●) en fonction de la température de sortie adimensionnée en décharge

L'ensemble de ces remarques indique que l'utilisation d'une ressource thermique dégradée en charge ne conduit pas à une modification significative des performances du système. Sur la plage de fonctionnement explorée, les critères d'arrêt d'une charge sont les paramètres opératoires les plus importants au regard de l'efficacité du cycle.

C.1.1.b Conclusions, essais sur un cycle unique

Les essais à un seul cycle sur le pilote V2 ont été conçus afin d'explorer la flexibilité et la robustesse de systèmes de stockage de ce type, qui sont considérés comme des aspects critiques pour la valorisation de la chaleur fatale industrielle et le stockage pour le CSP.

Il a été montré qu'il est possible, à partir d'un même niveau de charge, d'imposer des puissances de décharge variant de 35 à 120 kW/m³ (en décharge profondes), sans diminuer l'efficacité de cycle. En augmentant la température seuil d'arrêt de décharge, des puissances supérieures peuvent être obtenues, au prix d'une diminution de l'efficacité de cycle et de la capacité volumique de stockage, davantage d'enthalpie restant dans le système en fin de décharge.

Les différents débits de décharge ont permis la récupération de la quasi-totalité de l'enthalpie échangée entre l'air et le système en phase de charge, et ont ainsi permis une efficacité de cycle de 0.7 pour des décharges profondes après des charges profondes. Cette efficacité de cycle pourrait être augmentée, en diminuant la température d'arrêt de charge, ce qui réduirait la proportion d'enthalpie transitoire. La majorité (~55%) de la chaleur récupérée l'a été à des températures supérieures à 500°C), mettant en lumière un comportement correct du système.

Il a également été montré que l'utilisation d'une ressource thermique dégradée en débit n'a pas d'influence sur le taux de charge (ni sur l'épaisseur relative de thermocline), le taux de charge atteignant par exemple 75% pour une température de sortie en charge de 250°C. Le principal paramètre opérationnel influençant les performances est la température d'arrêt de la charge. Son

influence sur la proportion d'enthalpie transitoire n'est pas affectée par les instabilités de débit. Le rendement de stockage quasi-identique entre les différents essais en débit dégradé pour une température de sortie donnée en décharge démontre la capacité du système à gérer ce genre de ressource.

Un flux de chaleur à température fluctuante peut également être récupéré et stocké dans le système, le lit de billes en vrac absorbant les oscillations de température. Les performances obtenues dans ce scénario restent élevées, même si elles sont légèrement inférieures à celles obtenues pour d'autres essais. Ce comportement semble particulièrement intéressant pour une valorisation de la chaleur stockée via la génération d'électricité. En effet, ces gisements à température variable sont difficilement valorisables, du fait de la vulnérabilité des systèmes de transfert et conversion thermodynamique (échangeurs, générateurs de vapeur, turbines) aux variations de propriétés du flux. Le fait que les systèmes de stockage thermocline peuvent être utilisés comme tampons pour délivrer un flux à température plus stable peut ouvrir de nouvelles possibilités pour l'utilisation avantageuse de flux thermiques dégradés en valorisation électrique.

Les dalles de vermiculite se comportent comme un matériau de stockage thermique secondaire, et sont capables de céder en décharge la majorité de l'enthalpie considérée comme « pertes thermiques » durant la charge.

C.4.5.d Essais multicycles

(a) Objectifs

Les essais « multicycles » ont été conçus afin d'investiguer le comportement du pilote lorsque soumis à un enchaînement de cycles, chaque cycle étant constitué d'une phase de charge suivie d'une phase de décharge. Les critères d'arrêt peuvent être temporels (durée de charge et de décharge) ou des températures d'arrêt. Ce type de fonctionnement correspond à un cas d'utilisation sur site en continu, sur le mode d'un régénérateur.

Contrairement aux essais précédents (cycles seuls), l'étude doit également porter sur la stabilisation du fonctionnement du système. Le nombre de cycles nécessaire pour atteindre un régime pseudo-stable, correspondant à des phases successives de stockage/déstockage identique d'un cycle à l'autre, est de fait une caractéristique essentielle du comportement thermique du réservoir.

Le plus grand nombre de charges et décharges implique que la présentation des résultats sous forme de l'évolution des grandeurs telles que $Q_{\text{alum-ch}}/Q_{\text{air-ch}}$, $Q_{\text{loss-ch}}/Q_{\text{air-ch}}$ ou encore $Q_{\text{trans-ch}}/Q_{\text{air-ch}}$ ou des températures de sortie de système en fonction du temps pour chaque cycle serait trop lourde. Ainsi, l'analyse est centrée sur les états initiaux et finaux de chaque demi-cycle.

(b) Stratégie expérimentale

Le contrôle des systèmes thermocline par la température de sortie du fluide de travail (l'air dans notre cas) du système en charge et en décharge est la méthode la plus couramment utilisée et décrite dans la littérature.

Deux essais ont été menés, afin d'évaluer l'impact des températures d'arrêt sur le comportement du système caractérisé notamment par : sa capacité thermique effective ou respiration thermique déterminée par la différence entre le taux de charge en fin de stockage et le taux de charge en fin de déstockage ; la stabilisation du champ de température dans la veine avec le nombre de cycles; les performances du système de stockage en terme d'efficacité de cycle et de rendement de stockage dans ce scénario d'utilisation. Nous avons également exploré l'influence d'un paramétrage des critères d'arrêt sur une durée plutôt que sur une température, avec les mêmes objectifs que pour le contrôle en température.

Les conditions opératoires de ces différents enchainements de cycles sont décrites dans le Tableau 41. L'état initial pour chaque expérimentation multicycle correspond à un réservoir à température ambiante.

Code	Nombre de cycles	Phase de Charge			Phase de décharge		
		$\dot{m}(t) [\frac{kg}{h}]$	$T_H [^{\circ}C]$	Critère d'arrêt	$\dot{m}(t) [\frac{kg}{h}]$	$T_c [^{\circ}C]$	Critère d'arrêt
SCC	6	76	590	$T_c = 150^{\circ}C$	69	Amb	$T_h = 450^{\circ}C$
HCC	4	68	590	$T_c = 100^{\circ}C$	64	Amb	$T_h = 515^{\circ}C$
RLP	3	75	590	t=2h	60	Amb	t=2h
RSP	6	82	590	t=0.5h	66	Amb	t=0.5h

Tableau 41 Table des conditions opératoires, essais multicycles

L'essai SCC correspond à une utilisation du stockage avec des contraintes en charge et en décharge moins sévères que pour l'essai HCC. Il s'agirait d'une situation pour laquelle il est possible de réaliser des charges plus profondes et de décharger plus profondément, augmentant la capacité effective au prix d'une stabilité moindre des températures en décharge.

Les essais RLP et RSP sont pilotés en durée, et les durées concernées varient d'un facteur 4 entre les deux essais. Il s'agit ici d'évaluer l'influence du choix d'un pilotage en durée plutôt qu'en température sur le fonctionnement du stockage.

Comme précédemment l'enchaînement des phases est effectué avec une durée minimum entre le stockage et le déstockage, l'influence de la période de standby sur les performances de cycle n'a pas été étudiée.

(c) Résultats en pilotage via les températures de sortie – SCC et HCC

La stabilisation (ou non) des températures est visualisée par les profils thermiques dans la veine à chaque fin de demi-cycle pour les essais SCC et HCC (Figure 132).

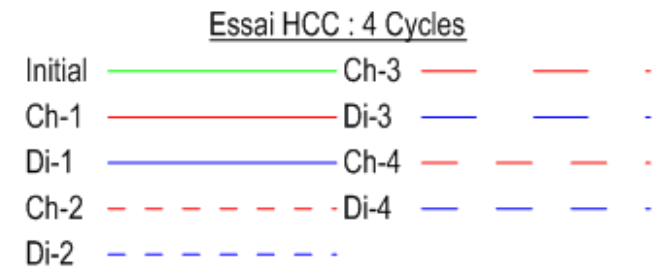
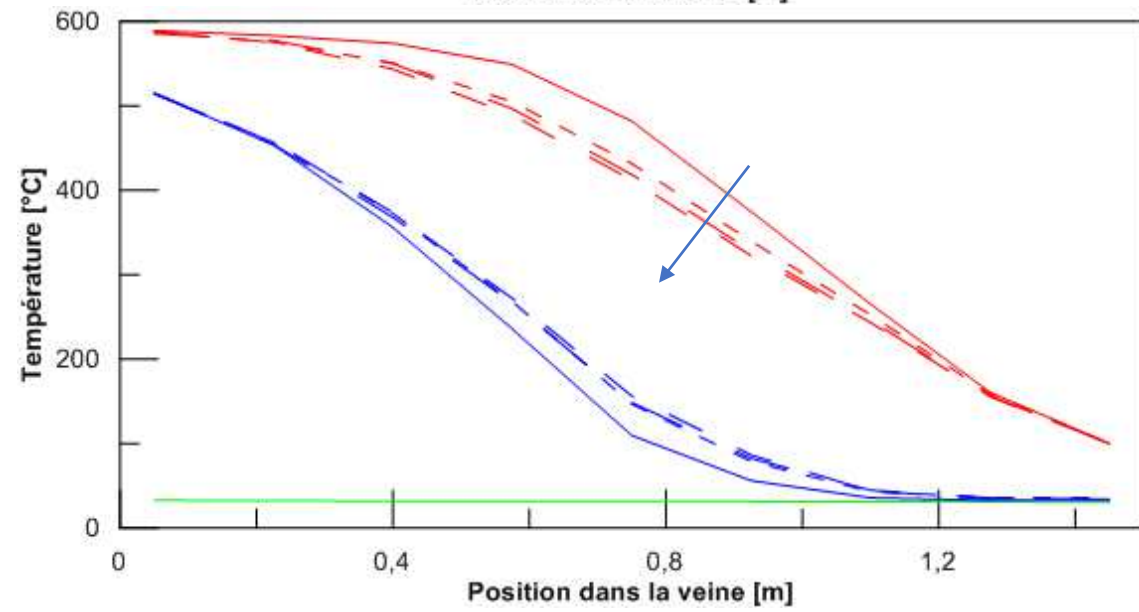
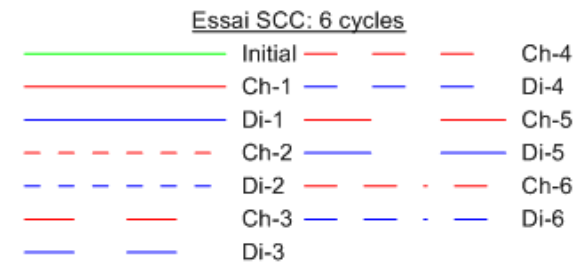
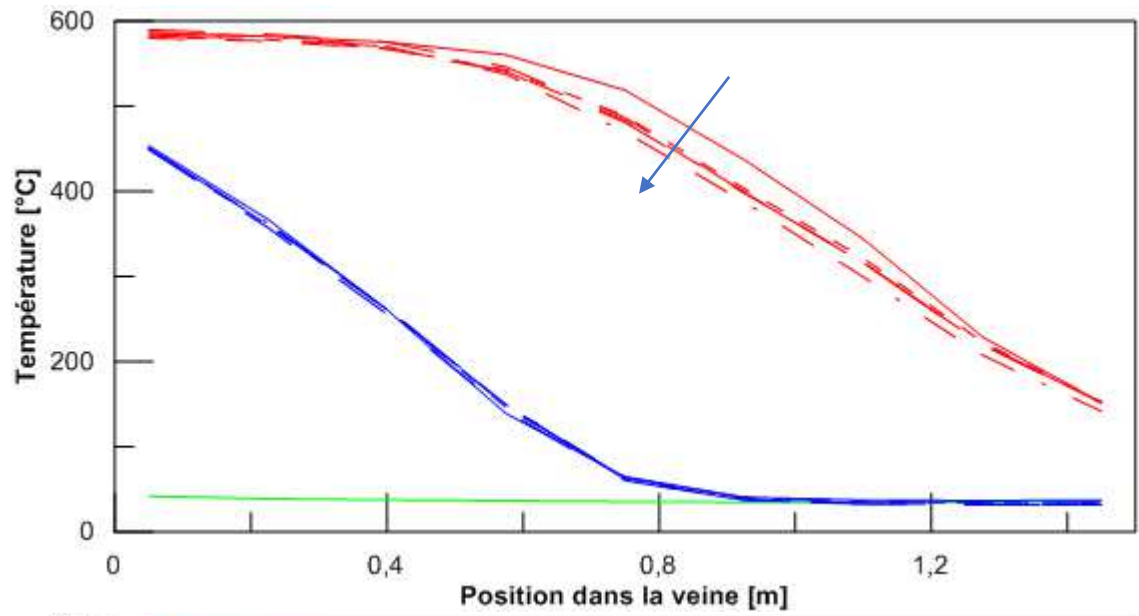


Figure 132 Profils thermiques à chaque fin de demi-cycle de charge (Ch) et de décharge (Di), essais SCC (haut) et HCC (bas)

Pour l'essai SCC, la première et la seconde charge - les états initiaux du réservoir extrêmement différents entre les deux cas - aboutissent à des profils thermiques également différents dans le système à la fin des étapes de stockage. L'écart devient néanmoins quasiment imperceptible pour les charges suivantes. Pour la décharge, il n'y a pas de différences d'état du système entre les différents cycles. Dans ce cas particulier, un fonctionnement pseudo-cyclique est atteint dès le second cycle. Dans le cas de l'essai HCC, les exigences sur les critères d'arrêt conduisent à une stabilisation plus difficile. En effet, il existe un écart important entre les profils des deux premières charges, et entre les deux premières décharges. Le système n'atteint alors un régime pseudo-cyclique qu'au troisième cycle. Il est néanmoins intéressant de remarquer la facilité avec laquelle le système se stabilise, pour ces deux essais. Cette stabilité confirme la pertinence d'un tel système pour une utilisation en continu, le nombre de cycles hors régime nominal restant faible. Ce comportement est également visible via l'évolution des taux de charge en fin de demi-cycles.

Taux de charge et capacité thermique exploitée : l'utilisation de critères d'arrêt de charge et de décharge implique que le système ne subit jamais de charge ni de décharge profonde. Ainsi, la capacité thermique effective est limitée, et sera d'autant plus faible que les critères d'arrêt seront exigeants. La représentation des taux de charge en fin de demi-cycle permet ainsi également d'appréhender la stabilisation du système au cours des cycles. En effet, lorsque le système atteint un fonctionnement en régime pseudo-cyclique, les taux de charge en fin de demi-cycles se stabilisent ainsi que l'écart entre ces taux, correspondant à la capacité effective (Figure 133).

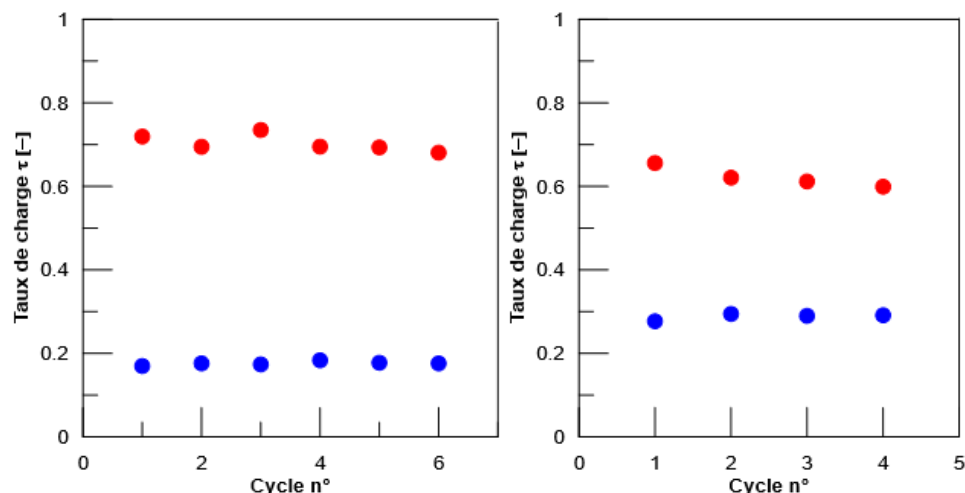


Figure 133 Taux de charge en fin de charge (●) et de décharge (●), essais SCC (à gauche) et HCC (à droite)

Dans le cas de SCC, on remarque que les taux de charge en fin de charge et de décharge se stabilisent rapidement, à 69 et 18% respectivement. La capacité utilisée est donc de 51%. En contraignant davantage le système, on remarque que les taux se stabilisent plus tardivement, et à 62 et 29% respectivement, aboutissant à une capacité utilisée de 33%. Ce comportement est conforme à ce qui était attendu. Ainsi, le critère d'arrêt en décharge a une influence sur la capacité utilisée et sur la puissance moyenne délivrée, la puissance étant directement liée à la température de sortie, laquelle est inférieure dans le cas où l'exigence du critère d'arrêt de décharge est moindre.

L'indicateur de rendement du lit en vrac η permet d'évaluer la stabilisation du système (Figure 133). En effet, il devient stable d'un cycle à l'autre et tend vers 1 lorsque la quantité de chaleur cédée par les billes durant une décharge est égale à celle emmagasinée pendant une charge, ce qui correspond à un régime pseudo-cyclique. On remarque notamment que le rendement de stockage est égal à 1 dès le second cycle pour l'essai SCC, alors qu'un cycle de plus est requis pour l'essai HCC, ce qui

correspond aux observations précédentes concernant les profils thermiques dans la veine et les taux de charge.

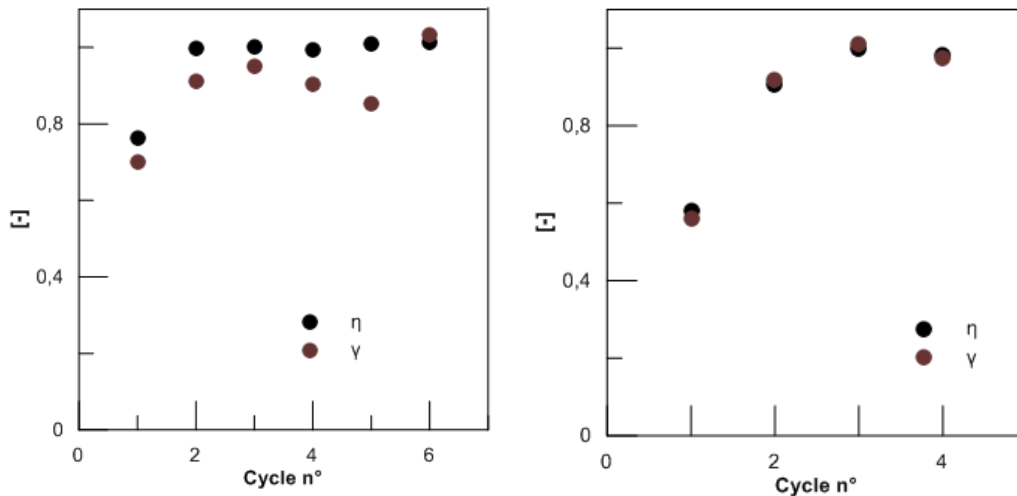


Figure 134 Rendement de stockage et efficacité de cycle, pour chaque cycle, pour les essais SCC (gauche) et HCC (droite)

Le critère d'arrêt des charges implique une faible proportion d'enthalpie transitoire par rapport à l'enthalpie entrante (~6% pour SCC et 3% pour HCC), aboutissant à des efficacités de cycles très élevées d'environ 90% pour SCC et proche de 100% pour HCC. Dans les deux cas, les quantités de chaleur stockées dans les isolants ou dissipées en sortie de système étant très faibles, les rendements du lit et efficacité de cycle sont très proches.

Ces essais ont également permis de mettre davantage en lumière le rôle des isolants dans le système, en tant que matériau de stockage thermique. La Figure 135 ci-dessous représente l'évolution des températures aux différentes interfaces dans le système, à $x=0.75m$ pour l'essai SCC.

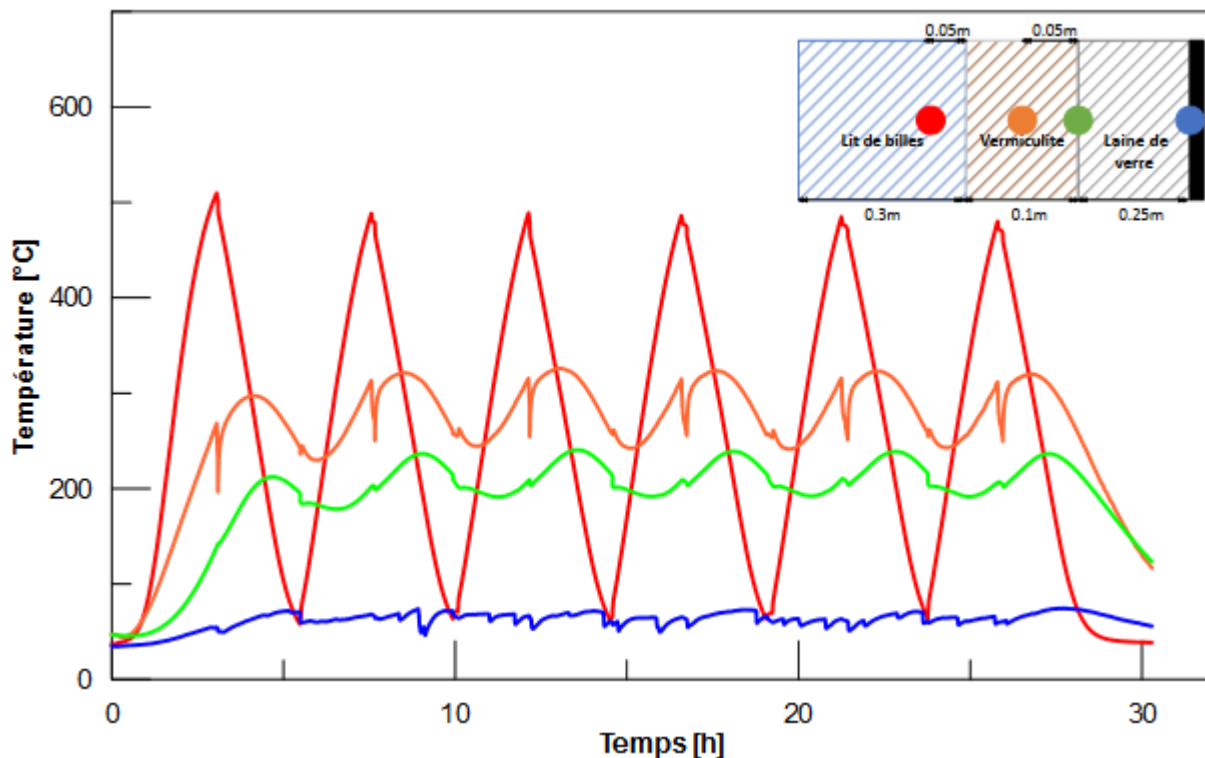


Figure 135 Evolution des températures dans les isolants au cours du temps, $x=0.75 m$, essai SCC

Les cycles de charge et décharge se traduisent par des variations importantes de températures dans la veine. Les différentes interfaces des isolants reproduisent ces oscillations, avec néanmoins un amortissement et un déphasage. Dès le second cycle, ce comportement périodique est stabilisé, les dalles de vermiculite ne subissant qu'une faible variation de température au cours d'un cycle. Cela met également en lumière le fait que la chaleur stockée par la vermiculite durant une charge est cédée pendant la décharge à partir du second cycle, et sera préférentiellement cédée à l'air dans la veine qu'aux isolants dès que la température de l'air dans la veine sera inférieure à celle de la surface intérieure de la vermiculite (typiquement en fin de décharge). La chaleur stockée dans la vermiculite ou perdue à travers les isolants (représentant environ 6% de l'enthalpie entrante en charge) se comporte comme un stockage tampon, permettant d'atteindre des efficacités de cycle élevées.

Ces essais multicycle régulés en température permettent donc de stabiliser rapidement le système, et d'atteindre des efficacités élevées. La stabilisation survient plus rapidement pour des critères d'arrêt moins contraignants, augmentant la capacité thermique effective du système.

Il est intéressant de constater que, dans le cas de ces essais, la durée de la première charge est significativement supérieure aux suivantes (Tableau 42). Ces durées supérieures peuvent être liées à la montée en température de la vermiculite. Le fait que les essais RLP et RSP ne présentent pas cette caractéristique sera à priori dommageable concernant leur performance, le rôle de stockage tampon de la vermiculite étant inhibé.

Cycle	SCC		HCC	
	Durée de Charge [h]	Durée de Décharge [h]	Durée de Charge [h]	Durée de Décharge [h]
1	3,1	2,5	2,8	1,7
2	2,1	2,3	1,4	1,4
3	2,1	2,1	1,3	1,4
4	2,0	2,3	-	-
5	2,1	2,3	-	-
6	2,2	2,3	-	-

Tableau 42 Durées de charge et de décharge en fonction du cycle, pour les essais SCC et HCC

(d) Résultats en pilotage via les durées de charge et décharge – RLP et RSP

La stabilisation (ou non) des températures est visualisée par les profils thermiques dans la veine à chaque fin de demi-cycle pour les essais RLP et RSP (Figure 136).

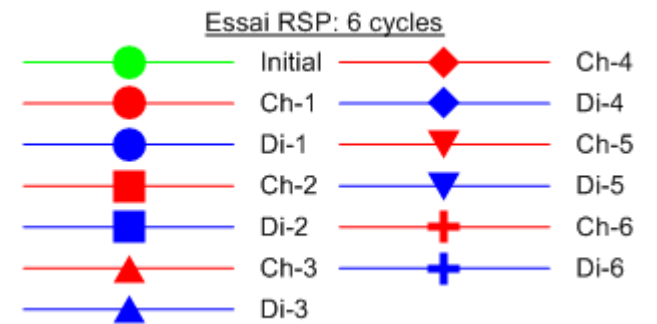
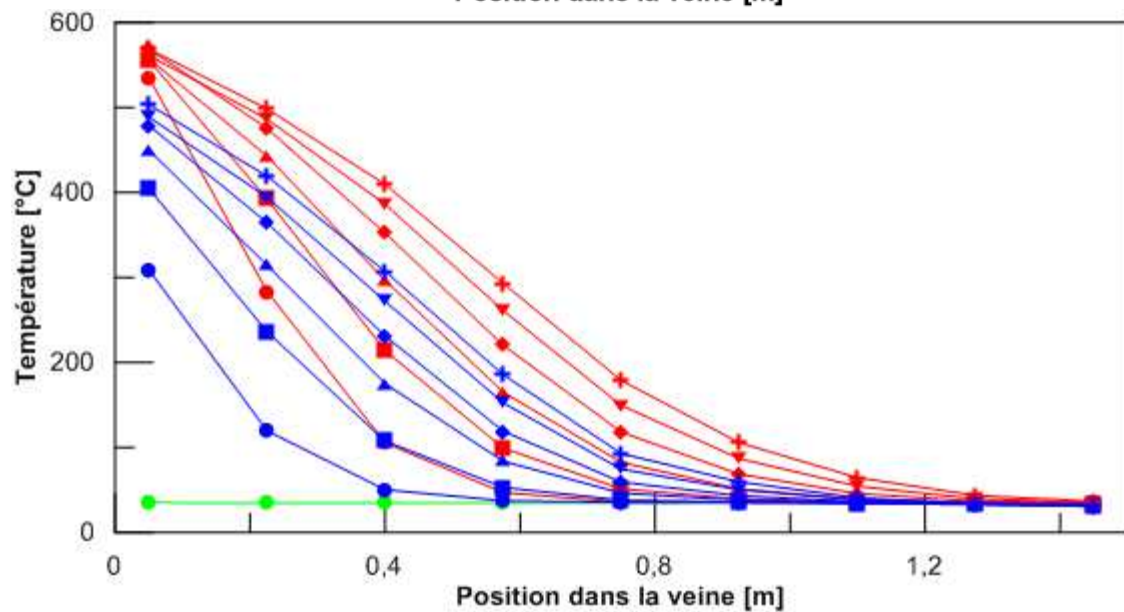
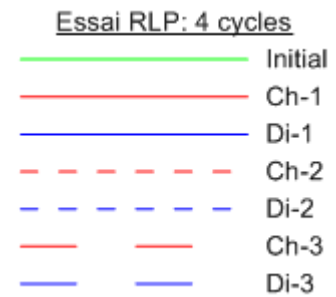
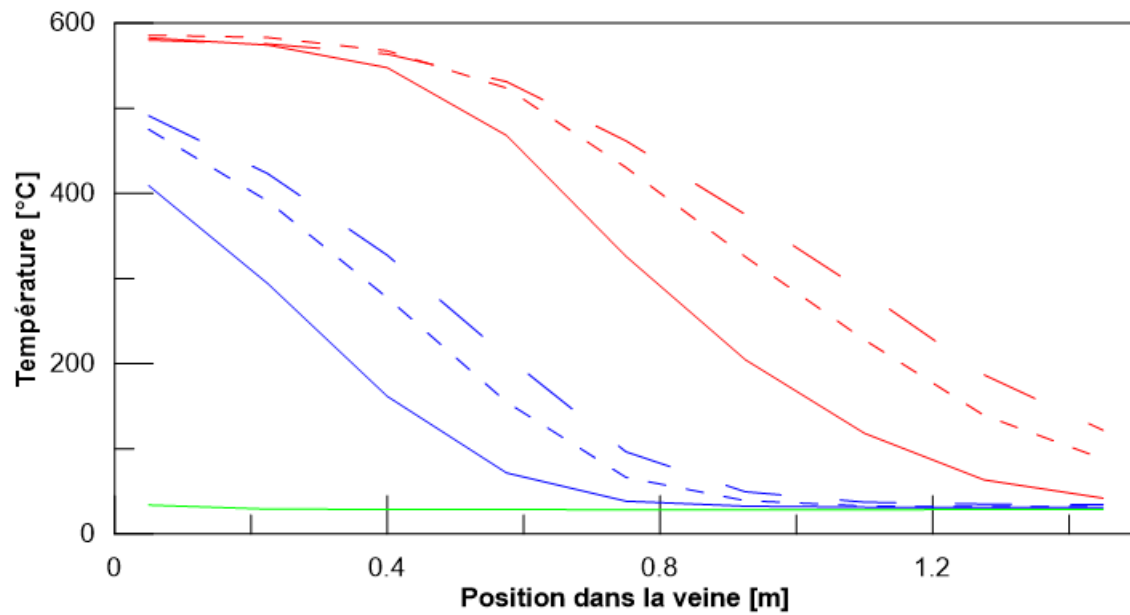


Figure 136 Profils thermiques dans la veine, à la fin de chaque demi-cycle pour les essais RLP (haut) et RSP (bas)

Le choix d'un critère d'arrêt basé sur une durée ne permet pas (du moins dans ces conditions expérimentales) une stabilisation rapide du système. Les écarts entre les profils de fin de demi-cycle restent conséquents d'un cycle à l'autre, même si l'essai RLP semble tendre vers une stabilisation. L'essai n'a malheureusement pas pu être poursuivi au-delà du 3ème cycle, pour des raisons de sécurité. Avec les courtes demi-périodes de l'essai RSP, aucune stabilisation n'est possible avec 6 cycles. Néanmoins dans les deux cas on voit clairement que la zone de travail qui correspond au stockage/déstockage de la chaleur au sein du réservoir tend à se déplacer vers le centre du réservoir. Cette zone est au cours des premiers cycles située du côté gauche, côté d'alimentation en air haute température d'un réservoir initialement à température ambiante avant le début du cyclage. On peut raisonnablement considérer qu'avec un nombre supérieur de cycles et dans les deux cas cette zone dont la taille dépend de la durée des phases se stabiliserait au centre du réservoir.

Taux de charge et capacité thermique exploitée : l'évolution des taux de charges dans le réservoir (Figure 137) conduit au même type de conclusion que dans le cas des profils de température. Aucun des deux essais n'est parvenu à la stabilisation mais la variation du taux de charge au cours des phases de stockage/déstockage met également en évidence le positionnement et le déplacement de la zone de respiration thermique dans le réservoir, les profils thermiques de fin de charge et de décharge se déplaçant vers la partie froide du système au cours des cycles. Par ailleurs si la capacité thermique effective évolue au cours des cycles, cette évolution est de moins en moins marquée, les capacités thermiques exploitées étant respectivement de 38,8%, 43,0% et 43,8% pour les 3 cycles de l'essai RLP. De la même manière, la capacité effective du système durant l'essai RSP représentant 7% de la capacité totale au premier cycle a tendance à se stabiliser aux alentours de 10%. Du fait de ses charges et décharges opérées sur des durées plus importantes, l'essai RLP permet d'obtenir une capacité effective nettement supérieure à celle de l'essai RSP.

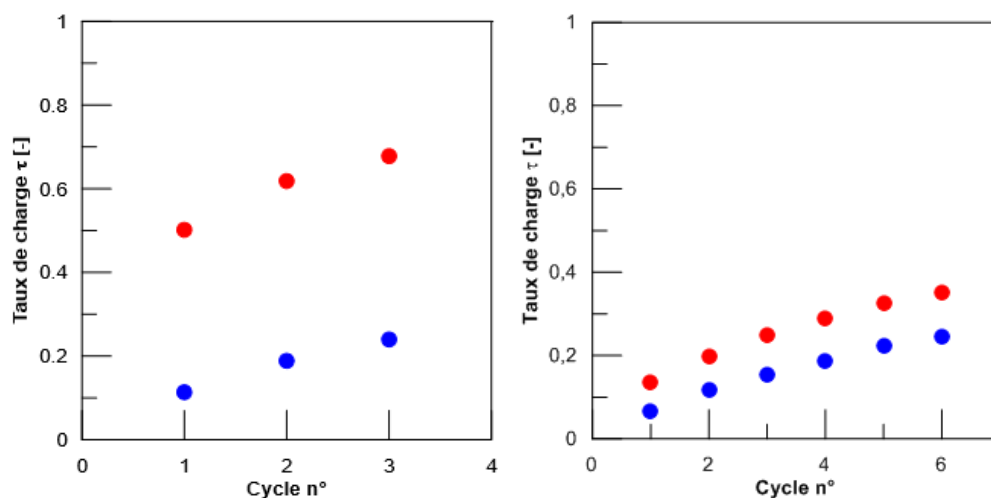


Figure 137 Taux de charge en fin de charge (●) et de décharge (●), essais RLP (à gauche) et RSP (à droite)

Pour les essais RSP et RLP, compte tenu des durées retenues et comme indiqué précédemment le régime stabilisé n'a pas été atteint. Globalement la veine tend à monter en température avec par exemple dans le cas du cyclage RSP une température moyenne en fin de charge qui évolue de 127°C à la fin de la première charge à 244°C pour la sixième charge (les valeurs sont respectivement de 325 et 409°C pour la première et la dernière charge de l'essai RLP). La conséquence logique de cette lente montée en température est une valeur du rendement de stockage plus bas que dans les exemples précédents - les conditions retenues ne permettent pas lors de la décharge de récupérer la totalité de l'énergie stockée - mais qui tend vers 1 au fur à mesure de la « mise en température » de la veine (Figure 138).

Pour les mêmes raisons l'efficacité de cycle n'atteint pas les valeurs obtenues dans les cas précédents. La zone thermocline (qui tend à se déplacer vers le centre du réservoir au cours des cycles successifs) est en effet trop proche de l'entrée haute température pour permettre une récupération de l'enthalpie précédemment stockée dans des conditions optimales, et l'augmentation progressive des températures de sortie en fin de charge implique l'augmentation des valeurs de $Q_{\text{trans-ch}}$.

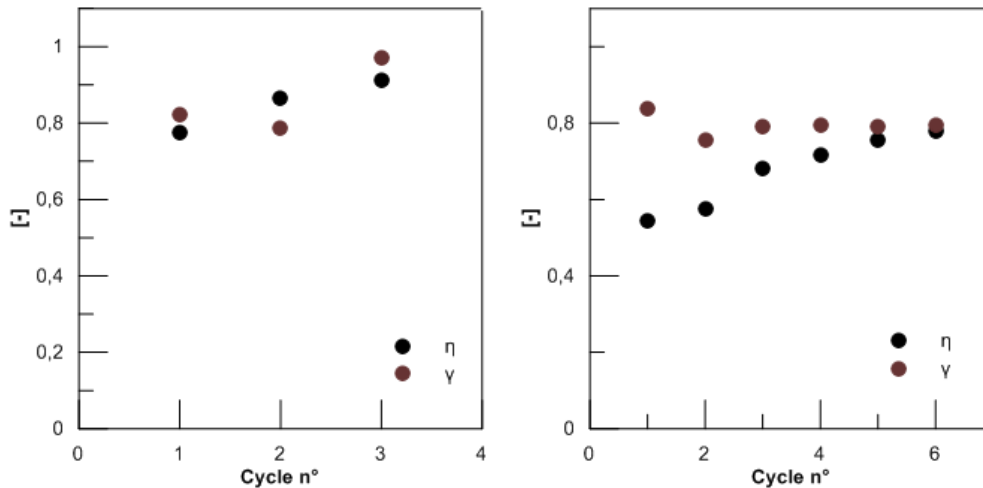


Figure 138 Rendement de stockage et efficacité de cycle, pour chaque cycle, pour les essais RLP (gauche) et RSP (droite)

C.4.6 Unité pré-industrielle Eco-Stock

La première unité pré-industrielle de stockage thermique d'Eco-Tech Ceram a été construite au cours de l'année 2017, et sera déployée à l'Automne 2018. La conception du système permet de placer les entrée et sortie d'air du même côté du système, diminuant l'encombrement et favorisant la modularité dans les contextes industriels ciblés par l'entreprise (Figure 139). Des stations d'accueil sont également en cours de développement, permettant d'envisager la charge et la décharge à partir et dans des procédés géographiquement distincts.



Figure 139 Système de stockage EcoStock

De nombreuses possibilités d'implémentation industrielle sont actuellement à l'étude dans une grande variété de situations, et pour différentes valorisations de la chaleur stockée. Dans plusieurs cas, les stockages sont installés par paires, les deux unités se chargeant et déchargeant alternativement dans des procédés continus ou durant la période de fonctionnement nominal d'un

procédé batch/semi-continu, en mode régénérateur. Il n'est pas possible, dans le cadre de ces travaux, de présenter des résultats expérimentaux obtenus sur une unité à taille réelle ou de présenter les prospects actuellement à l'étude dans l'entreprise.

Il est néanmoins possible de situer le pilote V2 par rapport à l'EcoStock, sur la base des vitesses d'air appliquées pour l'un et l'autre, à une température de référence de 590°C et en tenant compte de leurs dimensions respectives. Les essais du pilote V2 ont été réalisés avec des charges à ~75 kg/h, et des décharges à des débits compris entre 39 et 123 kg/h, avec une température d'entrée d'air de 590°C à partir d'un état initial à l'ambient (~30°C), correspondant à une capacité de stockage de 43,5 kWh. Les vitesses superficielles correspondantes (exprimées à 590°C) s'échelonnent de 0,302 à 0,936 m/s pour des débits respectifs de 38 et 123 kg/h, à la température maximale. La capacité thermique d'un EcoStock utilisant des billes d'alumine en vrac comme matériau de stockage thermique est de l'ordre de 3,4 MWh à 590°C, et la plage de puissances envisagées pour l'Eco-Stock est de 0,1-1MW.

La Figure 140 représente les puissances d'un EcoStock en fonction de la vitesse superficielle d'air, dans le domaine de vitesses superficielles du pilote V2. La plupart des charges du pilote V2 correspondraient à une puissance d'entrée de l'EcoStock d'environ 425 kW, soit environ moitié de la puissance maximale annoncée pour l'EcoStock. Les décharges DAD et DAP, qui sont les extrema des débits appliqués au pilote V2, correspondraient respectivement à des puissances de décharge de 280 et 800kW pour un EcoStock.

Ainsi, le pilote V2 peut effectivement être considéré comme un modèle réduit d'un EcoStock, fonctionnant avec des vitesses de fluide représentatives de l'EcoStock utilisé dans sa plage de fonctionnement nominal.

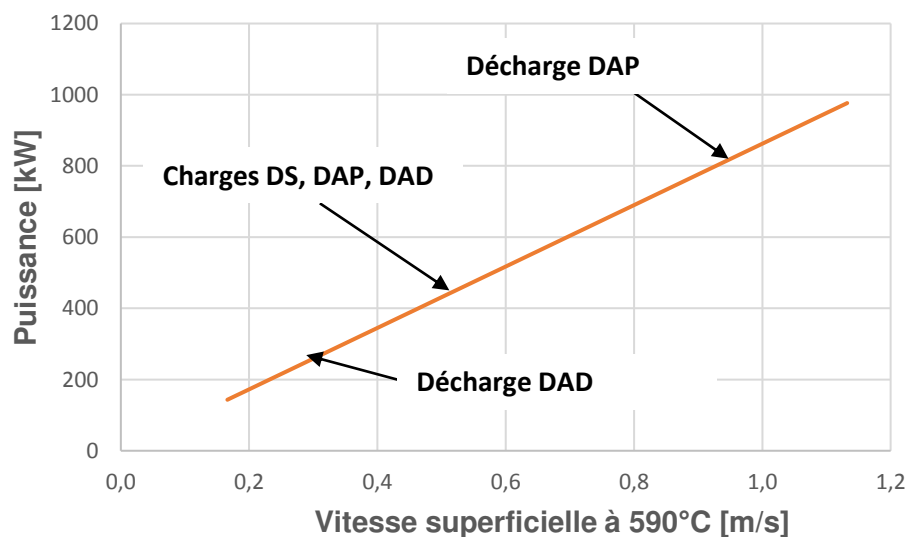


Figure 140 Puissance de charge d'un EcoStock en fonction de la vitesse superficielle et extrapolation des essais du pilote V2

A partir de cette conclusion, il est cohérent de mener différents essais sur le pilote V2 afin de simuler des cas réels sur un EcoStock. Nous suggérons également d'étudier le comportement de la thermocline lors de périodes prolongées de stockage.

En effet, tous les essais présentés dans le présent manuscrit ont été réalisés avec une « fonction échangeur » plutôt qu'avec une fonction stockage. Il paraît essentiel d'investiguer le comportement du système dans une approche « stockage », afin d'évaluer les pertes thermiques en fonction du

temps, et l'impact de cette période de stockage sur les performances. Nous préconisons de réaliser des charges maintenues jusqu'à différentes températures de sortie du lit, avec différentes périodes de stockage, puis des décharges réalisées avec les mêmes conditions opératoires. Une attention toute particulière devra être portée sur l'éventuelle stratification verticale du front de chaleur dans le lit de billes. Les résultats risquent néanmoins d'être fortement dépendants de la taille du système, et donc de ne pas être directement transposables du pilote V2 à une unité EcoStock.

Il apparaît également critique de terminer le développement (actuellement en cours) d'un modèle numérique éprouvé permettant de simuler le comportement d'un EcoStock. Les vitesses de fuite du pilote V2 étant similaires à celles d'un EcoStock, la comparaison entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux est pertinente.

A partir de ses caractéristiques de capacité et de puissance et des résultats obtenus sur le pilote V2, il est possible de discuter davantage des domaines d'utilisation potentiels d'un tel stockage.

L'utilisation de l'EcoStock par paires, dans un fonctionnement continu (régénérateur) est une voie intéressante. Dans ce cas, la valorisation de la chaleur la plus pertinente consisterait au préchauffage d'air comburant pour améliorer les performances de brûleurs à gaz, sur des procédés industriels à haute température n'ayant pas été équipés de régénérateurs lors de la construction. La conception modulaire en container maritime et la volonté de l'entreprise de simplifier au maximum l'intégration du stockage aux procédés existants (vannes by-pass sur les conduites d'évacuation des gaz d'échappement de fours, par exemple) pourrait permettre d'améliorer l'efficacité énergétique de ces procédés, et constitue à ce jour un marché prioritaire de l'entreprise.

L'utilisation de l'EcoStock comme stockage tampon sur des flux de chaleur fatale dégradés (instabilité de température ou de débit) en amont d'une valorisation électrique apparaît également comme une possibilité intéressante, permettant une valorisation électrique de flux jusque-là peu ou pas valorisés.

Le stockage de protection de récepteurs dans le CSP à tour peut être intéressant, en fonction de la capacité de stockage requise. La modularité de ces petites capacités (~3MWh) atteindra cependant rapidement ses limites. En effet, cette conception ne bénéficie pas d'effets d'échelle pour des capacités importantes. Cet état de fait implique que l'EcoStock ne sera pas une solution pertinente pour le stockage de production du CSP, pour lequel les puissances et énergies impliquées sont de deux ordres de grandeur (ou plus) supérieures aux capacités et puissances unitaires de l'EcoStock.

En revanche, les plages de fonctionnement de l'EcoStock peuvent correspondre à celles de petites unités de solaire concentrées utilisées marginalement à ce jour dans l'industrie pour la production d'utilités (vapeur notamment, jusqu'à ~300°C) (Kalogirou 2003; Kurup and Turchi 2016; NREL 2015; Sharma et al. 2017), mais qui pourraient être avantageusement utilisées pour la production d'air comburant à haute température. Ces unités, couramment appelées « Solar Industrial Process Heat - SIPH », peuvent avantageusement utiliser un système de stockage simple, modulaire et installé dans un container.

C.5. Conclusions et perspectives

C.5.1 Conclusions

Deux pilotes ont été conçus, montés et utilisés afin de déterminer l'influence des conditions opératoires sur le comportement et les performances de systèmes thermocline air/céramique sur lit de billes en vrac. Le premier pilote malgré ses limitations a permis de confirmer l'intérêt de ce type de stockage, et d'acquérir un savoir-faire technique concernant leur conception, l'analyse de leur

comportement en fonctionnement ainsi que leur instrumentation. La prise en compte des problématiques de conception du premier pilote a été intégrée lors de la réalisation du pilote V2, qui constitue un pilote d'essai de stockage, capable de cycler et de simuler des conditions opératoires plus variées, dans un domaine expérimental plus vaste.

Les essais réalisés sur le pilote V2 et la méthode d'analyse de son comportement thermique ont permis d'obtenir des résultats sur les aspects de flexibilité et de robustesse, qui ne sont pas un champ d'investigation courant dans la littérature scientifique. Celle-ci se concentre en effet généralement plus spécifiquement sur les problématiques de pertes de charge ou des critères d'arrêt en charge et en décharge que sur l'influence de la puissance de décharge et de qualité de la ressource thermique en charge sur les performances.

Concernant la flexibilité, il a été montré qu'il est possible de réaliser des décharges à des niveaux de puissance différents (variations d'un facteur 3,5) après des charges identiques, sans diminution des performances du système, l'efficacité de cycle atteignant 70% lors des essais réalisés à différents débits de décharge (39-123kg/h), correspondant à des puissances de décharge de 35 à 120kW/m³ à $T_h=150^\circ\text{C}$ en décharge. Dans le domaine expérimental considéré (qui constitue également le domaine d'utilisation de la solution EcoStock), les efficacités de cycle (définies comme le rapport de la chaleur récupérée en décharge et le total de chaleur entrante en charge) ne sont pas sensibles à des variations du débit de décharge.

Concernant la robustesse, il a été montré que l'évolution du taux de charge en fonction de la température de sortie du système durant une charge n'est pas affectée par un fonctionnement en débit ou en température erratiques, et cela pour deux natures différentes de perturbation du débit : le créneau et l'enchaînement de créneaux (oscillations) et un comportement oscillatoire de la température d'entrée. De plus, le fait qu'une oscillation de température en charge permette une décharge à la température moyenne permet d'envisager l'utilisation de tels systèmes pour une valorisation en production d'électricité de ce genre de flux, leur ouvrant ainsi un nouveau potentiel de valorisation. Ces deux aspects sont particulièrement intéressants sur le plan technologique, au regard des domaines visés pour le stockage thermocline air/céramique. Le fait que le système puisse absorber des variations de débit et de température lors de la phase de charge permet en effet une grande souplesse dans l'intégration du système, une source à température erratique pouvant par exemple être utilisée directement comme entrée du système de stockage, ou couplée à un dispositif de mélange avec de l'air ambiant permettant de maintenir une température constante, mais modifiant le débit. L'instabilité en débit ou en température n'ayant pas modifié les performances du système, ces deux approches sont pertinentes, et le choix de l'une ou l'autre dépendra donc principalement du contexte industriel et du fonctionnement du procédé émetteur de chaleur considéré.

L'efficacité du système est davantage limitée par la proportion d'enthalpie transitoire en charge que par les propriétés du flux (stabilité de la température ou du débit). Cette proportion, pour une température de sortie du lit donnée, est peu influencée par la présence ou non d'une perturbation dans le flux de chaleur en charge, et augmente rapidement avec la température de sortie du système en charge, passant d'environ 10% à environ 30% pour une température adimensionnée de sortie variant d'un facteur 2, de $\beta_h=0,4$ à $\beta_h=0,8$, quelles que soient les conditions opératoires. La conséquence directe de cette augmentation de l'enthalpie transitoire est une diminution de l'efficacité de cycle qui passe de 70% à 87% pour une température adimensionnée en décharge $\beta_h=0,2$, pour des températures adimensionnées en fin de charge de 0,42 et 0,83 respectivement (comparaison essais DS2 et FRE). Cela permet de dégager deux points qui apparaissent importants concernant le pilotage d'une unité de stockage de chaleur de ce type :

- La proportion d'enthalpie transitoire par rapport à la chaleur entrante n'étant liée qu'à la température de sortie de système (et de même pour le taux de charge), il est possible de connaître l'état de charge du système à partir de la température de sortie en charge, limitant l'instrumentation requise sur le stockage et facilitant la conduite du procédé.
- Le pilotage du système dépendra de contraintes liées principalement au procédé accepteur de la chaleur stockée, et devra constituer un compromis entre une capacité de stockage par unité de volume élevée, correspondant à un taux de charge et une proportion d'enthalpie transitoire importants (et donc à des efficacités limitées) et un fonctionnement en cycles peu profonds impliquant une faible capacité de stockage, mais des efficacités de cycle supérieures. L'arbitrage entre ces deux régimes de fonctionnement sera lié aux caractéristiques des procédés émetteurs et accepteurs de la chaleur à stocker. Le fait que, pour un système EcoStock industriel, les équipements de circulation soient placés du « côté froid »³⁴ du système limitera de fait la température maximale de sortie durant une charge, et donc la capacité de stockage. Dans le cas d'un système utilisant des soufflantes supportant au maximum 150°C, le taux de charge maximal serait dans notre cas de 70%.

Les essais en multicycles ont révélé la stabilité du pilote. En effet, lors des essais pilotés en température, le stockage atteint rapidement un régime stabilisé correspondant à son régime nominal de fonctionnement, que ce soit avec des critères d'arrêt peu exigeants (essais SCC, arrêt de charge/décharge aux températures de sortie 150 / 450 °C) ou plus exigeants (essais HCC, critères d'arrêt de charge/décharge : 100 / 515°C). Du fait de la faible profondeur de la charge, ces conditions opératoires permettent d'obtenir des efficacités très élevées (>90%), au prix d'une capacité de stockage effective limitée (51-33% pour SCC et HCC respectivement).

Le pilotage par la durée de demi-période, en revanche, n'a pas permis de stabiliser le système durant les essais. Le nombre de cycles imposés est insuffisant, en particulier pour les essais à cycles rapides pilotés par des durées.

C.5.2 Perspectives

Nous n'avons pas investigué l'influence d'une période d'arrêt entre la fin d'une charge et le début d'une décharge du réservoir sur les performances. L'effet d'une véritable période de stockage sur les pertes thermiques au travers des isolants peut être évalué mathématiquement, en revanche la question du comportement de la thermocline pendant ces périodes de « standby » constitue un champ d'investigation important et nécessaire. En effet, en l'absence de circulation par convection forcée d'air dans le système, les conductions bille/bille et bille/paroi ne pourront plus nécessairement être négligeables (de même pour les transferts radiatifs), ce qui favoriserait l'étalement de la thermocline dans le stockage, pour tendre vers une température moyenne dans le lit. Des mouvements convectifs peuvent également apparaître (convection naturelle dans le lit), susceptibles de conduire à une stratification verticale des températures et conduisant donc à des perturbations en décharge. Contrairement aux stockages thermoclines à orientation verticale, la géométrie horizontale de la veine peut s'avérer plus sensible aux phénomènes convectifs pendant les périodes d'arrêt, sensibilité qui favoriserait la dé-stratification axiale. Cette hypothèse devra être mise à l'épreuve lors d'essais ultérieurs.

Les essais utilisant des ressources thermiques dégradées en charge ont révélé une certaine robustesse du système. En revanche, cela entraîne une question scientifique secondaire : existe-il une amplitude et une fréquence de variation des propriétés de la ressource thermique en charge

³⁴ Correspond au côté de la sortie d'air durant une charge, ou à l'entrée durant la décharge.

telle que l'amortissement de cette perturbation ne puisse plus être assurée le long du lit de billes ? Des essais sur une installation industrielle présentant des flux de chaleur fatale fortement erratiques seraient pertinents, afin de déterminer une éventuelle « qualité minimale » requise pour le flux de chaleur à stocker.

La rentabilité économique de ce système sera partiellement conditionnée par les niveaux de consommation électrique des systèmes de circulation d'air. Cette consommation n'a pas été prise en compte dans le cadre de ces essais, mais elle ne peut décemment pas être négligée dans une situation industrielle, du fait notamment de sa valeur marchande généralement largement supérieure à celle de la chaleur. Ainsi, les conditions optimales d'utilisation industrielle seront tributaires des niveaux de consommation des pompes, qui peuvent devenir prohibitifs avec l'augmentation du débit et/ou de la température.

La modélisation du réservoir de stockage qui n'a pas été abordée dans le cadre de ce travail expérimental, est une étape néanmoins nécessaire pour aboutir à une véritable maîtrise du procédé. Une approche modélisation selon un schéma simple à une dimension a précédemment été globalement validée pour les systèmes thermoclines huile/solide, notamment lors des travaux de J.F. Hoffman (J.-F. Hoffmann 2015), T. Fasquelle (Thomas Fasquelle 2017) et S. Molina (Molina 2018). Elle a été appliquée également avec succès au cas d'un stockage air/céramique avec un réservoir positionné verticalement (Esence 2017). Il convient de tester la pertinence de cette approche 1D pour le système EcoStock dont l'une des caractéristiques originales est d'être positionnée horizontalement et donc de développer par exemple une sensibilité différente aux effets des mouvements convectifs. Cette démarche modélisation est d'ores et déjà engagé dans le cadre d'un nouveau doctorat qui poursuit les travaux engagés sur le prototype de stockage.

Conclusion générale

L'objectif principal des travaux menés sur la partie « stockage » consistait à concevoir, construire, opérer et interpréter les résultats obtenus sur des pilotes de stockage thermique thermocline air/céramique à haute température en circuit ouvert, lorsqu'utilisés sous différentes conditions opératoires. Le pilote V2, conçu comme un modèle réduit de l'EcoStock, a été opéré dans de nombreuses conditions afin d'évaluer l'impact des conditions opératoires sur les performances thermiques du système. Une attention particulière a été portée à l'évaluation de la sensibilité des performances thermiques au débit de décharge, lequel est directement lié à la puissance délivrée durant la phase de décharge, ainsi qu'à l'influence de charges en conditions dégradées sur le comportement et les performances du système. Des essais de cyclage répétés, contrôlés par les températures de sortie en charge et en décharge ou par les durées de charge et de décharge ont été également réalisés.

Comme attendu, il existe un conflit entre la capacité de stockage thermique effective (capacité de stockage utilisée en fonction des critères d'arrêt de charge et de décharge), et l'efficacité de cycle (exprimée comme le rapport de la chaleur récupérée en décharge et la chaleur entrante en charge), arbitré par la température de sortie du système dans le domaine expérimental considéré. Ce conflit n'est pas influencé par la qualité de la ressource thermique en charge, les variations de débit ou de température n'ayant pas d'influence visible sur le comportement du système. Pour des charges profondes (taux de charge en fin de charge de 94%), l'efficacité de cycle maximale obtenue a été de 70%, l'essentiel des pertes par rapport au flux entrant étant concentré au niveau du flux enthalpique en sortie de réservoir (enthalpie transitoire). Pour des charges moins profondes, les efficacités obtenues ont dépassé les 85%. Le fait que le pilote ait présenté des variations négligeables

d'efficacité entre les différentes situations indique une très bonne stabilité du système, permettant d'envisager l'utilisation de tels systèmes dans de nombreux contextes industriels, que ce soit en termes de contraintes liées au procédé émetteur (stabilité des débits ou des températures) ou au procédé récepteur (possibilité de décharger à différents niveaux de puissance sans variations des performances).

Le fonctionnement des systèmes thermoclines aura tendance à favoriser une augmentation de l'efficacité avec la taille du système (notamment via un meilleur rapport des masses thermiques d'isolants et de matériau de stockage et la diminution de l'épaisseur relative de thermocline avec l'augmentation de la taille du lit), les résultats encourageants obtenus dans le cadre de ces essais sont vraisemblablement inférieurs à ceux qui seront obtenus avec un système de plus grande taille. La stabilité du système révélée lors de ces essais est également à même de permettre une simplification de l'automatisation de tels systèmes, les performances étant a priori essentiellement dépendantes des températures de sortie en charge et décharge. Ces températures sont également de meilleurs outils de contrôle du système lors de cycles répétés, permettant une stabilisation rapide de la thermocline.

En termes de perspectives plusieurs points peuvent être mis en avant. L'influence de périodes d'arrêt entre les phases de stockage et de déstockage n'a pas été évaluée lors de ces travaux. Cet aspect important pour définitivement assoir la fiabilité du concept EcoStock sera évalué expérimentalement au cours de prochaines campagnes d'essais spécifiquement dédiées et réalisées au sein de la société Ecotech Ceram. Au-delà de la stricte modélisation du comportement thermique du réservoir, disposer d'un outil de simulation intégrant un stockage type EcoStock à différents schémas de valorisation de chaleur fatale est un sujet de grand intérêt. Comme dans le cas des centrales solaires (Thomas Fasquelle 2017), il s'agira de caractériser l'apport réel du stockage dans un environnement représentatif d'une unité de production industrielle génératrice de chaleur fatale. L'utilisation d'un matériau différent, notamment au regard de la conductivité thermique (plus élevée pour l'alumine que pour les autres matériaux céramiques) est susceptible, via l'augmentation du nombre de Biot, d'augmenter l'épaisseur relative de thermocline, ce qui aurait pour conséquence de diminuer les performances thermiques. Si cet aspect peut être abordé par le biais de la modélisation, des expérimentations réalisées avec des matériaux moins conducteurs, comme les céramiques issues de mâchefer, permettront de répondre très concrètement et précisément à cette question. La conception du pilote qui a été pensé comme banc de test expérimental pour matériaux solides de stockage thermique facilitera ce type d'investigation.

Dans l'état actuel de son développement, le système EcoStock semble globalement adapté à la récupération et la valorisation de chaleur fatale industrielle sur flux gazeux à haute température, pour de petites unités de production. Il semble également indiqué pour une large gamme d'options de valorisation de la chaleur stockée, la plus pertinente étant probablement la fourniture d'air comburant préchauffé, qui permettra une rentabilité maximale de l'installation, sans requérir d'échangeurs coûteux, mais nécessitant cependant d'intégrer le fonctionnement du stockage aux systèmes de pilotages des brûleurs.

Concernant le volet matériaux de stockage thermique issus de mâchefer d'incinérateur, après sélection d'un lot de mâchefer, un protocole de broyage par concasseur à mâchoires a été développé, et a montré une bonne reproductibilité. La volonté de développer une céramique simple et à moindre coût ont orienté le choix vers la granulométrie la plus grossière obtenue, qui a ensuite servi de matière première de base pour des essais de formulation avec un sous-produit argileux. Les formulations obtenues, contenant de 20 à 40% en masse d'argile, ont permis l'obtention de céramiques cohésives après cuisson dans l'intervalle 1100-1120°C, avec cependant des défauts liés à

la fusion partielle des mâchefers durant le frittage, laquelle implique une forte sensibilité des propriétés des céramiques obtenues à la température et au temps de cuisson. Ces phénomènes de cuisson, et les phénomènes thermochimiques dont les effets ont été détectés sur les échantillons limitent la densité des pièces obtenues. Celle-ci varie de 1,7 à 2,1 et limite de fait la capacité thermique volumique à 1,7-1,9 MJ/(m³.K) à 400°C. Malgré la complexité minéralogique des échantillons frittés, ceux-ci ont révélé en première analyse une bonne stabilité thermique et thermomécanique dans le domaine de température d'utilisation visé (0-1000°C).

Deux procédés de mise en forme ont été testés lors de ces travaux de thèse : la production de plaquettes par pressage uniaxial, et l'extrusion de cylindres pleins. Les différents essais réalisés indiquent un bon comportement des poudres au mélange, probablement lié à la granulométrie des deux poudres obtenues, et un excellent comportement au pressage. En revanche, la formulation de pâtes plastiques compatibles avec le procédé d'extrusion s'est révélée plus complexe, l'obtention de la plasticité requise étant difficilement possible avec l'utilisation d'eau, en particulier pour les formulations les plus pauvres en argile. Des ajouts de plastifiant (<1%ms) permettent néanmoins l'obtention d'une pâte satisfaisante.

A son niveau de développement actuel, la céramique obtenue est compatible avec une utilisation dans un lit en vrac (cylindres pleins). L'augmentation de la densité constitue néanmoins un volet important d'optimisation, et devrait être accessible via la modification de la granulométrie des poudres (distribution de Funk, ou broyage plus fin). Outre l'augmentation de la compacité des corps verts, cette approche est également susceptible de diminuer la température de cuisson requise.

Ce matériau correspond à la volonté de développer une céramique frittée compatible avec les procédés de l'industrie des briques et tuiles, et ne nécessite pas d'équipements autres que ceux disponibles dans ces industries. La valeur marchande nulle des matières premières, associée à des temps de cuisson significativement plus faibles que les briques ou tuiles, sont a priori compatibles avec la volonté de réduire les coûts de production du matériau au minimum.

La variabilité spatio-temporelle de la composition des mâchefers implique que différentes céramiques devront être développées, en fonction des mâchefers et des argiles disponibles localement, au cas par cas. La possibilité de d'utiliser des mélanges de mâchefers issus de plusieurs incinérateurs afin de stabiliser la composition devrait être explorée. De même, d'autres liants argileux peuvent être envisagés afin de diminuer les températures de cuisson requises. Le développement d'un outil numérique permettant d'identifier et de localiser différents gisements de déchets inorganiques industriels compatibles avec la production de céramiques (actuellement en cours) permettra d'explorer plus avant le potentiel de cette valorisation, à l'échelle de la région Occitanie et du territoire national.



LISTE DES FIGURES

Figure 1 Schéma de principe: système de stockage régénératif (Esence 2017)	3
Figure 2 Bilan thermique d'un four à combustible en régime permanent (ADEME 2015b)	8
Figure 3 Répartition du gisement en fonction du niveau de température, pour l'industrie française (ADEME 2015b)	9
Figure 4 Répartition du potentiel de chaleur fatale aux fumées (référence 150°C), pour 5 secteurs de l'industrie lourde US (Total 47 TWh)	11
Figure 5 Intensité fatale en flux gazeux des productions industrielles des secteurs concernés.....	11
Figure 6 Chaleur fatale en flux gazeux rapportée à la consommation énergétique globale des procédés.....	12
Figure 7 Répartition des pertes thermiques aux fumées (référence à 150°C), par secteur industriel (Monde) - Total 1076 TWh	12
Figure 8 Répartition géographique des potentiels – Le total pour l'aluminium n'est pas égal à 100% du fait des estimations des productions secondaires.....	13
Figure 9 Distribution des températures, puissances thermiques et débits de fumées d'un four à fer de type cubilot (Battisti, Cozzini, and Macii 2016)	15
Figure 10 Principe de fonctionnement d'une centrale CSP (J.-F. Hoffmann 2015).....	16
Figure 11 Centrale GEMASOLAR : 17MWe, 80GWh/an, stockage 15h (deux cuves sels fondus).....	17
Figure 12 Schéma d'une centrale solaire à air pressurisé hybridée avec une turbine à gaz, dotée d'un stockage thermocline et d'un récupérateur (P. Klein, Roos, and Sheer 2015)	19
Figure 13 Utilisation du stockage pour la centrale solaire Andasol (J.-F. Hoffmann 2015)	21
Figure 14 Fonctionnement d'une paire de régénérateurs verriers, durant les deux demi-périodes (Tristan Desrues 2011)	22
Figure 15 Représentation du fonctionnement d'un régénérateur (El-Behery et al. 2016).....	22
Figure 16 Bilan thermique d'un régénérateur verrier (El-Behery et al. 2016).....	23

Figure 17 Régénérateur sur brûleurs à gaz (Tristan Desrues 2011)	24
Figure 18 Stratification thermique dans un stockage thermocline ayant stocké la même quantité de chaleur. De gauche à droite : forte stratification, faible stratification, diffusion de la thermocline ayant conduit à la disparition du gradient (Haller et al. 2009)	25
Figure 19 Températures de sortie en décharge en fonction du temps, dans un cas idéal (gauche) et dans un cas réel (droite) (Haller et al. 2009; J.-F. Hoffmann 2015)	25
Figure 20 Schéma du pilote de Zanganeh et al. (G. Zanganeh et al. 2012)	29
Figure 21 Influence de la taille de particule sur les pertes de charge (a) et influence de la taille de particule sur le profil thermique en fin de charge (b) (P. Klein, Roos, and Sheer 2015). Le ratio d'aspect correspond au rapport entre la longueur du lit et son diamètre.	30
Figure 22 De-stratification au cours du temps, pour un système faiblement stratifié (Okello, Nydal, and Banda 2014).....	30
Figure 23 Profils thermiques en proche paroi en fonction de l'avancement de la charge (a) et de la décharge (b) (Cascetta et al. 2016)	31
Figure 24 Système étudié par Desrues (1 paire de régénérateurs représentée), en charge (gauche) et en décharge (droite) (T. Desrues et al. 2010).....	31
Figure 25 Géométries de lits structurés pour les régénérateurs a) Canaux droits b) Structure « nid d'abeille » c) Arrangements de briques « en échiquier » (Tristan Desrues 2011)	35
Figure 26 Champ des vitesses du fluide dans le cas de l'utilisation d'un diffuseur de porosité 90% (gauche) et de porosité 50% (droite) associé à un régénérateur « nid d'abeille » (Afrin et al. 2013). On remarque l'effet de jet dans le cas du diffuseur le plus poreux.....	36
Figure 27 Diffusion thermique dans le cas de l'utilisation d'un diffuseur de porosité 90% (gauche) et de porosité 50% (droite) associé à un régénérateur « nid d'abeille » (Afrin et al. 2013).....	36
Figure 28 Prévision du développement des unités de production CSP à l'horizon 2050 (International Energy Agency 2010)	37
Figure 29 Coulée et échantillons de Cofalit brut et de céramiques (Meffre 2013)	40
Figure 30 Organigramme du processus de fabrication de céramiques silicatées (Techniques de l'ingénieur 2014)	44
Figure 31 Grossissement des grains par murissement (1) et frittage permettant la densification (2) (Techniques de l'ingénieur 2005a)	45
Figure 32 Dissolution/précipitation aux joints de grains, pour une céramique SnO ₂ -CuO (Techniques de l'ingénieur 2005b)	46
Figure 33 Mécanismes du frittage (De Jonghe and Rahaman 2003)	47
Figure 34 Frittage d'une poudre (source Cerameurop.com)	47
Figure 35 Diagramme ternaire CaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ (CAS), avec les phases formées et les températures de formation (Singh 2017).....	48
Figure 36 Schéma de principe : UVE (source siredom.com)	50
Figure 37 Four à grille en gradins (Ecovalor.net) et schéma d'installation d'une UVE (tiru.fr)	51
Figure 38 Balance matière des solides - Procédé d'incinération (Bröns-Laot 2002).....	51
Figure 39 Fractions 0-6, 6-12,5 et 12,5-20mm de mâchefers (Becquart et al. 2009).....	52
Figure 40 Synoptique de production de grave de mâchefers (Sétra 2012)	54
Figure 41 Fuseau granulométrique typique d'une grave de mâchefers 0-20mm (Sétra 2012).....	56
Figure 42 Valorisation des mâchefers en France en 2011 (AMORCE 2012)	57
Figure 43 Courbes ATD/TG de mâchefers broyés (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002).....	60
Figure 44 Influence de la température de cuisson et du broyage sur la densité des frittés (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002)	63

Figure 45 Influence de la compaction sur la densité de frittés obtenus à 1080°C (gauche) (Bethanis, Cheeseman, and Sollars 2002) et influence de la calcination et de la pression de compaction sur la densité des corps verts (droite) (A. Bourtsalaz et al. 2014)	63
Figure 46 Logique expérimentale proposée.....	65
Figure 47 Concept Eco-Stock, avec un lit structuré (céramiques en canaux droits)	66
Figure 48 Utilisation de deux modules EcoStock en mode régénérateur avec réinjection dans le procédé générateur de chaleur fatale	67
Figure 49 Utilisation d'un module Eco-Stock en batch avec réinjection dans le procédé générateur de chaleur fatale, en charge (a) et en décharge (b). Utilisation de trois modules pour la génération électrique (c)	67
Figure 50 Vue 3D d'une unité Eco-Stock	68
Figure 51 Mâchefer brut LN 0-40, humide. On remarque notamment le fort étalement granulométrique, ainsi que la présence d'éclats de porcelaine sanitaire.....	73
Figure 52 Fractions granulométriques des différents lots	74
Figure 53 Distribution granulométrique (passants cumulés) pour les fractions fines des mâchefers sélectionnés.....	74
Figure 54 Pastille de poudre de mâchefer (diamètre 40 mm, épaisseur 2mm)	75
Figure 55 Analyse TG-DSC du mâchefer CA 0-40	76
Figure 56 Diffractogramme du mâchefer CA 0-40, Quartz, Calcite, Wollastonite, Pyrite.....	78
Figure 57 Argile SD sèche	80
Figure 58 Diffractogramme de l'argile SD: Illite, Quartz, Kaolinite, K-Feldspath.....	81
Figure 59 Distribution granulométrique de l'argile (à gauche) et passants cumulés (à droite).....	81
Figure 60 Mâchefer CA 0-40 brut, fractions grossières.....	83
Figure 61 Concasseur à mâchoires, corps du concasseur (gauche) et mâchoire amovible en tungstène (droite).....	83
Figure 62 Détail du broyeur à anneaux (à gauche), et dispositif de broyage (à droite)	84
Figure 63 Distribution granulométrique des différentes poudres, en fréquence (gauche) et en cumulé (droite).....	85
Figure 64 Graphe TMA de la poudre <50µm.....	86
Figure 65 Graphe TMA de la poudre <500µm. On remarque comme précédemment un retrait entre 700 et 800°C associé à la décarbonatation, puis un second retrait au-delà de 1000°C, ce qui peut indiquer un début de frittage.....	87
Figure 66 Pastilles de mâchefer de différentes granulométries, cuites au four gradient entre 920 et 1250°C	88
Figure 67 Echantillons de poudres d'argile SD et de mâchefer broyé, avant le mélange.....	89
Figure 68 Granulateur à plateau tournant en activité (à gauche) et mélange granulé (à droite)	89
Figure 69 Presse hydraulique utilisée (à gauche) et corps vert pressé (à droite)	90
Figure 70 Corps vert, échantillon E01 (poudre de mâchefer <100µm).....	92
Figure 71 Corps verts. A gauche : plaquettes de mâchefer brut, en duplicats (de haut en bas : <100, <300, <500 µm). A droite : corps verts contenant de l'argile. On remarque l'état des arrêtes, moins nettes pour les pièces issues de mâchefer seul, effet d'autant plus marqué que la granulométrie des poudres de mâchefer est élevée.....	93
Figure 72 Pièces E08 (gauche) et E09 (droite). On remarque l'importante densité de pores macroscopiques dans le volume de la pièce E08	94
Figure 73 A gauche : détail en coupe (haut) et échantillon découpé (bas), essai E01. A droite : détail en coupe (haut) et fragment de l'échantillon (bas), essai E06.....	94
Figure 74 Pièce E02. En dehors du fluage, la pièce est de bonne qualité	95

Figure 75 Echantillons E03 et E04 (haut), échantillons E05 et E06 (bas). On remarque la présence plus ou moins marquée de porosité dans le volume, parfois liée à des pores noirs en surface.....	95
Figure 76 Tracé des effets moyens. Réponse étudiée : masse volumique	96
Figure 77 A gauche : sur-cuisson (overfiring) de briques ayant entraîné des fusions partielles. A droite : phénomène de gonflement (bloating) lié à de la matière organique ou des sulfates en excès. Ce sont des défauts connus sur les briques argileuses, et introduits dans les contrôles qualité des industries de la construction (Defects Bricks Identification - TheConstructor.org).....	97
Figure 78 Echantillons cuits, formulés avec différents teneurs en argile et cuits à différentes températures.....	98
Figure 79 a) Capacité thermique volumique à température ambiante (carrés) et à 390°C (points), pour les échantillons cuits à 1100 et 1125°C, à partir de formulations à 20% (), 30% (), 40% () et 70% () d'argile. b) Conductivité thermique à température ambiante, pour des échantillons cuits à 1100 et 1125°C, à partir de formulations à 20% (), 30% (), 40% () et 70% () d'argile	100
Figure 80 Résistance mécanique en compression en fonction de la teneur en argile, après cuisson à () 1100°C et () 1125°C	101
Figure 81 Diffractogrammes DRX des échantillons cuits à 1100°C (gauche) et à 1125°C (à droite), avec identification des phases principales quartz, wollastonite, clinoenstatite, albite.....	102
Figure 82 Analyse Thermique Différentielle pour les échantillons 1125-20 et 1125-30, soumis à un cyclage répété de l'ambient à 1000°C.....	103
Figure 83 Coefficient thermique d'expansion en fonction de la température, pour les échantillons 1125-20 () et 1125-30 () soumis à un cycle thermique de l'ambient à 1000°C.....	104
Figure 84 De gauche à droite : vue générale de l'extrudeuse, vue de la filière et vue de la vis sans fin, entre deux essais.....	107
Figure 85 De gauche à droite : corps verts extrudés à 20%ms, 30%ms et 40%ms, sans plastifiant ni lubrifiant.....	108
Figure 86 Corps verts issus de formulation à 20, 30 et 40%ms d'argile, avec ajout de plastifiant	109
Figure 87 Corps vert extrudé à 40%ms d'argile, avec plastifiant et lubrifiant	109
Figure 88 Schéma de l'extrudeuse utilisée (haut) (CTMNC, via (Techniques de l'ingénieur 2009)) et de la filière conique utilisée (bas)	111
Figure 89 Cylindres extrudés crus (40%ms d'argile), et lots d'échantillons secs	112
Figure 90 Echantillon cuit à 1100°C. La poudre blanche est l'alumine utilisée comme lubrifiant échantillon/support.....	112
Figure 91 Pâte extrudée 30%ms d'argile trop humide.....	113
Figure 92 Résistance mécanique en compression en fonction de la température de recuit, pour 20% (), 30% () and 40% () ms d'argile.....	115
Figure 93 a) capacité thermique volumique et b) conductivité thermique en fonction de la température de cuisson, pour 20% (), 30% () et 40% () ms d'argile, à température ambiante (carrés) et 390°C (points)	117
Figure 94 Coefficients d'expansion thermique de l'ambient à 1000°C, pour différentes céramiques formulées avec 20%ms d'argile, 30%ms d'argile et 40%ms d'argile.....	118
Figure 95 Résultats ATD pour 3 cycles (0-1000°C), sur les échantillons 1100-40-4-1 et 1120-40-4-1	119
Figure 96 Diffractogramme DRX pour 9 échantillons de cylindres extrudés	120
Figure 97 Evolution des travaux : début, milieu et fin du projet	123
Figure 98 Photographie des billes utilisées	128
Figure 99 Principes de fonctionnement des systèmes de stockage thermocline, en charge (haut) et en décharge (bas).....	129
Figure 100 Flux et stocks de chaleur dans le système, en charge.....	131

Figure 101 Vue d'ensemble du système. Les thermocouples d'acquisition sont visibles à gauche, et sont raccordés au module d'acquisition Agilent.....	137
Figure 102 Intérieur de la veine d'air, avec le thermocouple d'entrée dans la veine permettant le suivi de $T_h(t)$	138
Figure 103 Panneaux isolants, autour de la veine d'air. L'assemblage en quinconce permet d'augmenter les performances de l'isolation (création de résistances thermiques aux interfaces) et de limiter les ponts thermiques et les courants de fuite d'air.....	139
Figure 104 Implantation des thermocouples dans la veine d'air, pilote V1.....	140
Figure 105 Profils thermiques dans la veine, essai 490°C-55,4kg/h	141
Figure 106 Evolution des débits et des températures d'entrée au cours du temps a) Essai à 450°C, b) Essai à 670°C.....	142
Figure 107 Bilans enthalpiques, aux températures de sortie 50°C, 100°C, 150°C et 200°C, essai 490-55,4.....	142
Figure 108 Bilans énergétiques relatifs, aux températures de percée 50°C, 100°C et 150°C, essai $T_H=490^\circ\text{C}$, Débit 55,4kg/h.....	143
Figure 109 Vue 3D du système (à gauche) et photo de l'intérieur de la veine d'air (à droite)	146
Figure 110 Schéma de fonctionnement du système en charge (haut) et en décharge (bas). En vert : air à basse température. En rouge : air à haute température. Les lignes pointillées représentent les flux de sortie du système	147
Figure 111 Schéma simplifié de la veine. Les points représentent les emplacements de thermocouples, les lignes pointillées les emplacements de groupes de thermocouples, répartis sur la section de la veine, voir Figure 114.....	148
Figure 112 Système considéré dans le cadre de l'étude. Les 9 thermocouples situés au centre de la veine sont indiqués	148
Figure 113 Méthode d'évaluation de la vitesse du thermocline, exemple de la charge DS2, temps en [h]	150
Figure 114 Schéma d'instrumentation du pilote V2 : emplacement des thermocouples. Les distances sont exprimées en mm.....	151
Figure 115 Suivi radial des températures pour $x=0.225\text{m}$, 0.75m , 1.275m , charge DS2.....	152
Figure 116 (a) Profils thermiques en centre-veine, essai DS2, phase de charge. (b) Variations des températures d'entrée () et de sortie () et du taux de charge () au cours du temps, essai DS2, phase de charge.	153
Figure 117 Répartition de l'enthalpie pour différentes températures de sortie, essai DS2, phase de charge.....	154
Figure 118 (a) Profils thermiques dans le lit de billes, essai DS2, phase de décharge (b) Variations des températures d'entrée () et de sortie () et du taux de charge () au cours du temps, essai DS2, phase de décharge	155
Figure 119 Variation de la température de sortie et de l'efficacité de cycle en fonction du temps, essai DS2, phase de décharge	156
Figure 120 Superposition des profils thermiques des essais DS1 et DS2 , en charge (a) et en décharge (b), toutes les heures.....	157
Figure 121 a) Evolution des températures de sortie en fonction du temps, décharges DS1 et DS2 b) Evolution des efficacités de cycle et rendement de stockage en fonction de la température de sortie, décharges DS1 et DS2.....	158
Figure 122 Profils thermiques dans la veine, à la fin de la charge pour les essais DAP (), DS2 (), et DAD ().....	159

Figure 123 Températures de sortie en fonction du temps, pour des débits de décharge de 123(), 72(), 39() kg/h. (b) Efficacité de cycle en fonction de la température de sortie, pour des débits de décharge de 123(), 72(), 39() kg/h	160
Figure 124 Variations du débit pour les charges FRS et FRO , et variations de température pour la charge TO	161
Figure 125 Evolution du taux de charge en fonction de la température de sortie (adimensionnée), pour les essais à ressource constante DS2, échelon de débit FRS, oscillations de débit FRO et oscillations de température TO	162
Figure 126 Atténuation et déphasage des variations de la température d'entrée dans le lit de billes $x = 0.05$ m (), $x = 0.4$ m () et $x = 0.75$ m ()	163
Figure 127 Proportion d'enthalpie transitoire en fonction de la température adimensionnelle de sortie pour les essais à ressource constante DS2, échelon de débit FRS, oscillations de débit FRO et oscillations de température TO	164
Figure 128 Répartition de l'enthalpie entrante (gauche) et profil thermique dans la veine en fin de charge (droite), pour les essais à ressource constante DS2, échelon de débit FRS, oscillations de débit FRO et oscillations de température TO	164
Figure 129 (a) Température de sortie en fonction du temps, phase de décharge pour les essais DS2), FRS, FRO et TO, (b) Température de sortie adimensionnelle en fonction du temps pour les essais DS2, FRS), FRO et TO)	165
Figure 130 Efficacité de cycle pour des températures de sorties adimensionnées en décharge de 0.8 (), 0.5 () et 0.2 (), en fonction de la température adimensionnelle de sortie du système en fin de charge	166
Figure 131 Rendements de stockage pour les essais DS (), FRS (), FRO () et TO () en fonction de la température de sortie adimensionnée en décharge.....	167
Figure 132 Profils thermiques à chaque fin de demi-cycle de charge (Ch) et de décharge (Di), essais SCC (haut) et HCC (bas)	170
Figure 133 Taux de charge en fin de charge () et de décharge (), essais SCC (à gauche) et HCC (à droite).....	171
Figure 134 Rendement de stockage et efficacité de cycle, pour chaque cycle, pour les essais SCC (gauche) et HCC (droite).....	172
Figure 135 Evolution des températures dans les isolants au cours du temps, $x=0.75$ m, essai SCC ..	172
Figure 136 Profils thermiques dans la veine, à la fin de chaque demi-cycle pour les essais RLP (haut) et RSP (bas).....	174
Figure 137 Taux de charge en fin de charge () et de décharge (), essais RLP (à gauche) et RSP (à droite).....	175
Figure 138 Rendement de stockage et efficacité de cycle, pour chaque cycle, pour les essais RLP (gauche) et RSP (droite)	176
Figure 139 Système de stockage EcoStock.....	176
Figure 140 Puissance de charge d'un EcoStock en fonction de la vitesse superficielle et extrapolation des essais du pilote V2	177
Figure 141 Chaleurs spécifiques et capacités thermiques volumiques en fonction de la température pour les 4 échantillons, ainsi que pour l'alumine.....	204
Figure 142 Diffusivité thermique en fonction de la température, pour 6 échantillons.....	205
Figure 143 Périmètre d'analyse pour la production de pièces d'alumine frittée, depuis l'extraction de la bauxite jusqu'au frittage.....	207
Figure 144 Périmètre d'analyse pour la production de briques de construction frittées, depuis l'extraction de l'argile jusqu'au frittage	207
Figure 145 Variation du nombre de Biot avec le débit, pour une température de 600°C.....	213

Figure 146 Epaisseur relative de thermocline en fonction de la température de sortie, charges DS2, FRS, FRO et TO.....	214
Figure 147 Epaisseur relative de thermocline en fonction de la température de sortie, décharges DS2, DAP, DAD (à gauche) et DS2, FRS, FRO, TO (à droite)	215

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Gammes de températures des rejets terminaux gazeux de différents procédés (Brückner et al. 2015; U.S. Department of Energy 2008).....	10
Tableau 2 Gains d'efficacité d'un four à gaz en fonction des températures du four et de l'air comburant (U.S. Department of Energy 2008; United States Environmental Protection Agency 1998)	18
Tableau 3 Propriétés physiques de quelques fluides de transfert à leur niveau de température de fonctionnement typique (Esence 2017)	26
Tableau 4 Caractéristiques de stockages régénératifs expérimentaux à caloporteur air et lit de particules en vrac (Esence 2017).....	33
Tableau 5 Propriétés physiques de quelques solides de remplissage (Esence 2017).....	35
Tableau 6 Propriétés de quelques roches, à 20°C (Nahhas 2017)	39
Tableau 7 Propriétés de quelques céramiques, à 20°C (Centre d'Animation Regional en Matériaux Avancés 1999; Luo et al. 2014; Poirier 2014).....	40
Tableau 8 Propriétés de quelques céramiques issues de sous-produits, développées au laboratoire PROMES (Dejean 2014; Hoffman 2015; Kéré 2014; Meffre 2013)	41
Tableau 9 Composition élémentaire simplifiée de mâchefers bruts (International Solid Waste Association 2006)	52
Tableau 10 Composition chimique de différents mâchefers	59
Tableau 11 Méthodes de broyage et granulométries des poudres utilisées par quelques auteurs.....	60
Tableau 12 Production et valeurs moyennes de différentes céramiques (données de 2000-2003, EU-15) (European commission 2007)	71
Tableau 13 Composition des échantillons de mâchefers : Fluorescence X + TG-DSC.....	76
Tableau 14 Composition chimique du mâchefer CA 0-40 (ICP-AES).....	78
Tableau 15 Composition de l'argile SD, analyse ICP-AES	80
Tableau 16 Résumé des protocoles de broyage	84
Tableau 17 Grandeurs granulométriques pour les différents lots de poudres.....	85
Tableau 18 Table des facteurs utilisés pour le plan d'expérience	91
Tableau 19 Table des modalités.....	91
Tableau 20 Table des essais : conditions de cuissons et formulations réalisées	92
Tableau 21 Observations des corps cuits (Plan d'Expérience)	93
Tableau 22 Propriétés des échantillons obtenus lors du plan d'expérience.....	97
Tableau 23 Densité et pertes au feu des différents échantillons.....	99
Tableau 24 Table des formulations, cylindres extrudés.....	113
Tableau 25 Masses volumiques des corps verts extrudés secs.....	113
Tableau 26 Echantillons sélectionnés pour les analyses	114
Tableau 27 Masses volumiques des échantillons cylindriques recuits	114
Tableau 28 Absorption d'eau des échantillons : valeurs moyennes et dispersion (Ecart-type/Moyenne)	116
Tableau 29 Proposition de quantification relative des phases détectées dans différents échantillons (formulations et cuissons différentes)	120
Tableau 30 Résumé des propriétés des meilleurs échantillons obtenus, pour les deux modes de mise en forme	122
Tableau 31 Matériau de stockage	128
Tableau 32 Coefficients de la fonction polynomiale pour le calcul du Cp de l'alumine en fonction de la température, d'après Auerkari (Auerkari 1996).....	132

Tableau 33 Coefficients du polynome du Cp de l'air, d'après le Bureau des Standards US (Hilsenrath et al. 1955).....	133
Tableau 34 Coefficients de dilatation des billes et briques (données constructeur).....	138
Tableau 35 Matériau structural. Du fait de la masse utilisée, ces matériaux représentent une capacité de stockage thermique non-négligeable devant celle des billes	139
Tableau 36 Matériau isolant	139
Tableau 37 Conditions opératoires de l'essai DS2	153
Tableau 38 Conditions opératoires des essais DS	157
Tableau 39 Conditions opératoires : influence du débit de décharge sur les performances du stockage	158
Tableau 40 Table des conditions opératoires, essais avec une ressource thermique dégradée.....	161
Tableau 41 Table des conditions opératoires, essais multicycles	169
Tableau 42 Durées de charge et de décharge en fonction du cycle, pour les essais SCC et HCC	173
Tableau 43 Echantillons sélectionnés pour les analyses Cp=f(T)	204
Tableau 44 Estimation des flux énergétiques associés à la production d'alumine.....	209
Tableau 45 Estimation des flux énergétiques associés à la production de briques.....	210
Tableau 46 Estimation des flux énergétiques associés à la production de céramiques de mâchefer	210
Tableau 47 Indicateurs d'impacts MidPoint, par tonne de matière produite	211

Références

- ADEME. 2015a. *Ademe Déchets Edition 2015 - Chiffres Clés*.
- . 2015b. *La Chaleur Fatale Industrielle*.
- . 2015c. *La Chaleur Fatale Industrielle - Connaitre Pour Agir*.
- Afrin, Samia, Jesus D Ortega, Vinod Kumar, and Desikan Bharathan. 2013. "A Computational Analysis: A Honeycomb Flow Distributor with Porous Approximation for a Thermocline Thermal Energy Storage System." In *ASME 2013 7th International Conference on Energy Sustainability*, , 1–7.
- Aïm, R.Ben, and P.Le Goff. 1968. "Effet de Paroi Dans Les Empilements Désordonnés de Sphères et Application à La Porosité de Mélanges Binaires." *Powder Technology* 1(5): 281–90.
- Aloisi, M. et al. 2006. "Sintered Glass Ceramic Composites from Vitrified Municipal Solid Waste Bottom Ashes." *Journal of Hazardous Materials* 137(1): 138–43. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406002779>.
- Aloisi, M., A. Karamanov, and M. Pelino. 2004. "Sintered Glass-Ceramic from Municipal Solid Waste Incinerator Ashes." *Journal of Non-Crystalline Solids* 345: 192–96.
- AMORCE. 2012. *Etat Des Lieux de La Gestion Des mâChefers En France*.
- Anderson, Ryan, Liana Bates, Erick Johnson, and Jeffrey F. Morris. 2015. "Packed Bed Thermal Energy Storage: A Simplified Experimentally Validated Model." *Journal of Energy Storage* 4: 14–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2015.08.007>.
- Anderson, Ryan, Samira Shiri, Hitesh Bindra, and Jeffrey F. Morris. 2014. "Experimental Results and Modeling of Energy Storage and Recovery in a Packed Bed of Alumina Particles." *Applied Energy* 119: 521–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.030>.
- Anovitz, Lawrence M., and James G. Blencoe. 1999. "Dry Melting of High Albite." *American Mineralogist* 84(11–12): 1830–42.
- Appendino, P., M. Ferraris, I. Matekovits, and M. Salvo. 2004. "Production of Glass–ceramic Bodies from the Bottom Ashes of Municipal Solid Waste Incinerators." *Journal of the European Ceramic Society* 24(5): 803–10. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221903002644>.
- Arandes, J. M., M. J. Azkoiti, and J. Bilbao. 1985. "Simulation of Isothermal Catalytic Fixed-Bed Reactors Operated in Successive Reaction-Regeneration Cycles." *The Chemical Engineering Journal* 31(3): 137–44.
- Arickx, S., T. Van Gerven, and C. Vandecasteele. 2006. "Accelerated Carbonation for Treatment of MSWI Bottom Ash." *Journal of Hazardous Materials* 137(1): 235–43.
- Auerkari, Pertti. 1996. "Mechanical and Physical Properties of Engineering Alumina Ceramics." *Technical Research Centre of Finland* 1792: 26.
- Barbieri, L., a. Corradi, I. Lancellotti, and T. Manfredini. 2002. "Use of Municipal Incinerator Bottom Ash as Sintering Promoter in Industrial Ceramics." *Waste Management* 22: 859–63.
- Barbieri, L et al. 2008. "Structure, Chemical Durability and Crystallization Behavior of Incinerator-Based Glassy Systems." *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(2–9): 521–28. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309307011027>.
- Barbieri, Luisa, Anna Corradi, and Isabella Lancellotti. 2000. "Bulk and Sintered Glass-Ceramics by Recycling Municipal Incinerator Bottom Ash." *Journal of the European Ceramic Society* 20(10):

1637–43.

- Battisti, Luca. 2016. "Data Acquisition, Analysis and Energy Efficiency Models for Heat Recovery in Industry." University of Trento.
- Battisti, Luca, Marco Cozzini, and David Macii. 2016. "Industrial Waste Heat Recovery Strategies in Urban Contexts: A Performance Comparison." In *2016 IEEE International Smart Cities Conference (ISC2)*.
- Batuecas, E., C. Mayo, R. Díaz, and F. J. Pérez. 2017. "Life Cycle Assessment of Heat Transfer Fluids in Parabolic Trough Concentrating Solar Power Technology." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 171(June): 91–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.032>.
- Bayón, Rocío, and Esther Rojas. 2013. "Simulation of Thermocline Storage for Solar Thermal Power Plants: From Dimensionless Results to Prototypes and Real-Size Tanks." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 60(1): 713–21.
- . 2014a. "Analytical Description of Thermocline Tank Performance in Dynamic Processes and Stand-by Periods." *Energy Procedia* 57: 617–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.078>.
- . 2014b. "Analytical Function Describing the Behaviour of a Thermocline Storage Tank: A Requirement for Annual Simulations of Solar Thermal Power Plants." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 68: 641–48.
- Bayuseno, A. P., and W. W. Schmahl. 2010. "Understanding the Chemical and Mineralogical Properties of the Inorganic Portion of MSWI Bottom Ash." *Waste Management* 30(8–9): 1509–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.010>.
- Beasley, Donald E, and John a Clark. 1984. "Transient Response of a Packed Bed for Thermal Energy Storage." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 21(9): 1659–69.
- Becquart, Frederic, Fabrice Bernard, Nor Edine Abriak, and Rachid Zentar. 2009. "Monotonic Aspects of the Mechanical Behaviour of Bottom Ash from Municipal Solid Waste Incineration and Its Potential Use for Road Construction." *Waste Management* 29(4): 1320–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.019>.
- Bethanis, S., C. R Cheeseman, and C. J Sollars. 2002. "Properties and Microstructure of Sintered Incinerator Bottom Ash." *Ceramics International* 28(8): 881–86. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202000688%5Cnhttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202000688/pdf?md5=33fc08d0b87b776ddcd1825e5926bbdc&pid=1-s2.0-S0272884202000688-main.pdf>.
- Biencinto, Mario, Rocío Bayón, Esther Rojas, and Lourdes González. 2014. "Simulation and Assessment of Operation Strategies for Solar Thermal Power Plants with a Thermocline Storage Tank." *Solar Energy* 103: 456–72.
- Biganzoli, Laura et al. 2012. "Mass Balance and Oxidation of Aluminium Scraps Fed into Incineration Furnaces." *Waste Management* 32(12): 2266–72.
- Bourtsalas, A. et al. 2014. "Production of Pyroxene Ceramics from the Fine Fraction of Incinerator Bottom Ash." *Waste Management* 45: 217–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.016>.
- Bourtsalas, Anthanasios. 2015. "Processing the Problematic Fine Fraction of Incinerator Bottom Ash into a Raw Material for Manufacturing Ceramics." Imperial College London.
- BP. 2017. *BP Statistical Review of World Energy June 2017*.

- Bröns-Laot, Gwénaëlle. 2002. "Evaluation Environnementale de La Valorisation de mâChefers d'incinération d'ordures Ménagères En Remplissage de Carrière." INSA.
- Brown, BM, MN Strasser, and RP Selvam. 2012. "Development of a Structured Thermocline Thermal Energy Storage System." *WREF (World Renewable Energy Forum) 2012*: 1–8. [http://ases.conference-services.net/resources/252/2859/pdf/SOLAR2012_0074_full paper.pdf](http://ases.conference-services.net/resources/252/2859/pdf/SOLAR2012_0074_full%20paper.pdf).
- Brückner, Sarah et al. 2015. "Industrial Waste Heat Recovery Technologies: An Economic Analysis of Heat Transformation Technologies." *Applied Energy* 151: 157–67. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261915004584>.
- Bykov, Yu V., K. I. Rybakov, and V. E. Semenov. 2001. "High-Temperature Microwave Processing." *Journal of Physics D: Applied Physics*.
- Cárdenas, Bruno, and Noel León. 2014. "Latent Heat Based High Temperature Solar Thermal Energy Storage for Power Generation." *Energy Procedia* 57(81): 580–89. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214015793>.
- Cascetta, Mario, Giorgio Cau, Pierpaolo Puddu, and Fabio Serra. 2015. "A Study of a Packed-Bed Thermal Energy Storage Device: Test Rig, Experimental and Numerical Results." *Energy Procedia* 81: 987–94. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610215028064>.
- . 2016. "A Comparison between CFD Simulation and Experimental Investigation of a Packed-Bed Thermal Energy Storage System." *Applied Thermal Engineering* 98: 1263–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.019>.
- Centre d'Animation Regional en Matériaux Avancés. 1999. *Les Céramiques Industrielles*.
- Cerame Unie. 2012. *The Ceramic Industry Roadmap: Paving the Way to 2050*. [http://www.keramverbaende.de/ez/Medien/docs/CU Ceramic Roadmap to 2050_dps.pdf](http://www.keramverbaende.de/ez/Medien/docs/CU_Ceramic_Roadmap_to_2050_dps.pdf)<http://cerameunie.eu/topics/cerame-unie-sectors/cerame-unie/ceramic-industry-roadmap-paving-the-way-to-2050/>.
- CFTR. 2006. *Mise En Application de La Nouvelle Norme : Grave Non Traitée NF EN 13285*.
- Cheeseman, C. R. et al. 2003. "Ceramic Processing of Incinerator Bottom Ash." *Waste Management* 23(10): 907–16.
- Cheeseman, C. R., A. Makinde, and S. Bethanis. 2005. "Properties of Lightweight Aggregate Produced by Rapid Sintering of Incinerator Bottom Ash." *Resources, Conservation and Recycling* 43(2): 147–62.
- Chen, Haisheng et al. 2009. "Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review." *Progress in Natural Science* 19(3): 291–312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>.
- Chiang, Yi Wai et al. 2012. "Synthesis of Zeolitic-Type Adsorbent Material from Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash and Its Application in Heavy Metal Adsorption." *Catalysis Today* 190(1): 23–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.002>.
- Comission, European. 2007. "Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry." (August): 161.
- Croquesel, Jeremy. 2015. "Etude Des Spécificités Du Frittage Par Micro-Ondes de Poudres d' Alumine Alpha et Gamma To Cite This Version :"
- Daizo, Kunii, and Suzuki Motoyuki. 1967. "Particle-to-Fluid Heat and Mass Transfer in Packed Beds of Fine Particles." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 10(7): 845–52.
- Dehnad, K. 1989. *Quality Control, Robust Design, and the Taguchi Method*.

- Dejean, Guilhem. 2014. "Valorisation de Laitiers Sidérurgiques Comme Matériaux de Stockage Thermique Pour Procédés Énergétiques Durables. Application Au CSP et Au CAES." UPVD.
- Desrues, T., J. Ruer, P. Marty, and J. F. Fourmigué. 2010. "A Thermal Energy Storage Process for Large Scale Electric Applications." *Applied Thermal Engineering* 30(5): 425–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.10.002>.
- Desrues, Tristan. 2011. "Stockage Massif d'Électricité Sous Forme Thermique."
- Dorai, F. et al. 2012. "Packing Fixed Bed Reactors with Cylinders: Influence of Particle Length Distribution." *Procedia Engineering* 42: 1335–45.
- Duprat, Françoise, and Guadalupe Lopez Lopez. 2001. "Comparison of Performance of Heat Regenerators: Relation between Heat Transfer Efficiency and Pressure Drop." *International Journal of Energy Research* 25(4): 319–29. <http://doi.wiley.com/10.1002/er.681>.
- Edwards, Jacob, and Hitesh Bindra. 2017. "An Experimental Study on Storing Thermal Energy in Packed Beds with Saturated Steam as Heat Transfer Fluid." *Solar Energy* 157(August): 456–61. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.08.065>.
- El-Behery, Samy M., A.A. Hussien, H. Kotb, and Mostafa El-Shafie. 2016. "Performance Evaluation of Industrial Glass Furnace Regenerator." *Energy* 119: 1119–30. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544216317054>.
- Erdim, Esra, Omer Akgiray, and Ibrahim Demir. 2015. "A Revisit of Pressure Drop-Flow Rate Correlations for Packed Beds of Spheres." *Powder Technology* 283: 488–504.
- Erkman, Suren. 2004. *Vers Une Écologie Industrielle*.
- Esence, Thibaut. 2017. "Étude et Modélisation Des Systèmes de Stockage Thermique de Type Régénératif Solide / Fluide (PhD Thesis)." Université Grenoble Alpes, France.
- European commission. 2007. *Document de Référence Sur Les Meilleures Techniques Disponibles - Fabrication Des Céramiques*.
- European Commission. 2009a. *Document de Référence Sur Les Meilleures Techniques Disponibles - Efficacité Énergétique*.
- . 2009b. *Gestion Des Résidus et Stériles Des Activités Minières*.
- European IPPC Bureau. 2006. "Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration." *Integrated Pollution Prevention Control*: 638.
- Fasquelle, T., Q. Falcoz, P. Neveu, and J. F. Hoffmann. 2018. "A Temperature Threshold Evaluation for Thermocline Energy Storage in Concentrated Solar Power Plants." *Applied Energy* 212(April 2017): 1153–64.
- Fasquelle, Thomas. 2017. "Modélisation et Caractérisation Expérimentale d'Une Boucle Solaire Cylindro-Parabolique Intégrant Un Stockage de Type Thermocline." UPVD.
- Felinks, Jan et al. 2016. "Particle-Particle Heat Transfer Coefficient in a Binary Packed Bed of Alumina and Zirconia-Ceria Particles." *Applied Thermal Engineering* 101: 101–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.066>.
- Fennis, Sonja A A M, and Joost C Walraven. 2012. "Using Particle Packing Technology for Sustainable Concrete Mixture Design." *HERON* 57(2): 73–102.
- FIVES. 2016. *Waste Heat Recovery: Technologically and Economically Viable Solutions for Industrial Businesses*.

- Fruhstorfer, J, and C G Aneziris. 2014. "The Influence of the Coarse Fraction on the Porosity of Refractory Castables." *Journal of Ceramic Science and Technology* 166.
- Funk, James E., and Dennis R. Dinger. 1994. *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions - Applied to Ceramic Manufacturing*.
- Geissbühler, L. et al. 2018. "Pilot-Scale Demonstration of Advanced Adiabatic Compressed Air Energy Storage, Part 1: Plant Description and Tests with Sensible Thermal-Energy Storage." *Journal of Energy Storage* 17: 129–39. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.02.004>.
- Van Gerven, T. et al. 2005. "Carbonation of MSWI-Bottom Ash to Decrease Heavy Metal Leaching, in View of Recycling." *Waste Management* 25(3): 291–300.
- Grange, B. et al. 2013. "Simulation of a Hybrid Solar Gas-Turbine Cycle with Storage Integration." *Energy Procedia* 49: 1147–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.124>.
- . 2016. "Impact of Thermal Energy Storage Integration on the Performance of a Hybrid Solar Gas-Turbine Power Plant." *Applied Thermal Engineering* 105: 266–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.05.175>.
- Guédez, R., J. Spelling, B. Laumert, and T. Fransson. 2013. "Optimization of Thermal Energy Storage Integration Strategies for Peak Power Production by Concentrating Solar Power Plants." *Energy Procedia* 49(0): 1642–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.173>.
- Haller, Michel Y. et al. 2009. "Methods to Determine Stratification Efficiency of Thermal Energy Storage Processes - Review and Theoretical Comparison." *Solar Energy* 83(10): 1847–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2009.06.019>.
- Hasanbeigi, Ali, Lynn Price, and Nathaniel Aden. 2011. *A Comparison of Iron and Steel Production Energy Use and Energy Intensity in China and the U.S.*
- Hasanuzzaman, M. et al. 2012. "Energy Savings in the Combustion Based Process Heating in Industrial Sector." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(7): 4527–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.027>.
- Heidrich, Craig, Hans-joachim Feuerborn, and Anne Weir. 2013. "Coal Combustion Products : A Global Perspective." In *World of Coal Ash (WOCA)*, Lexington, KY.
- Hilsenrath, Joseph et al. 1955. *Circular of the Bureau of Standards No. 564: Tables of Thermal Properties of Gases Comprising Tables of Thermodynamic and Transport Properties of Air, Argon, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide Hydrogen, Nitrogen, Oxygen, and Steam*.
- Hoffman, Jean-François. 2015. "Stockage Thermique Pour Centrale Solaire Thermodynamique à Concentration Mettant En Oeuvre Des Matériaux Naturels Ou Recyclés." UPVD.
- Hoffmann, J. F., T. Fasquelle, V. Goetz, and X. Py. 2016. "A Thermocline Thermal Energy Storage System with Filler Materials for Concentrated Solar Power Plants: Experimental Data and Numerical Model Sensitivity to Different Experimental Tank Scales." *Applied Thermal Engineering* 100: 753–61.
- . 2017. "Experimental and Numerical Investigation of a Thermocline Thermal Energy Storage Tank." *Applied Thermal Engineering* 114: 896–904.
- Hoffmann, Jean-François. 2015. "Stockage Thermique Pour Centrale Solaire Thermodynamique à Concentration Mettant En Oeuvre Des Matériaux Naturels Ou Recyclés." Université de Perpignan Via Domitia.
- Hollands, K. G.T., H. F. Sullivan, and E. C. Shewen. 1984. "Flow Uniformity in Rock Beds." *Solar Energy*

32(3): 343–48.

Hughes, Randall E., and Barbara L. Bargh. 1982. *The Weathering of Brick : Causes , Assessment and Measurement*.

International Energy Agency. 2010. "Technology Roadmap: Concentrating Solar Power." https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/csp_roadmap.pdf.

International Renewable Energy Agency (IRENA). 2018. *Statistiques de Capacité Renouvelable 2018*.

International Solid Waste Association. 2006. "Management of Bottom Ash from WTE Plants" *Management of Bottom Ash from WTE Plants - An Overview of Management Options and Treatment Methods*.

IPCC. 2012a. *Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation*.

———. 2012b. *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation - Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.

De Jonghe, Lutgard C., and Mohamed N. Rahaman. 2003. "Sintering of Ceramics." In *Handbook of Advanced Ceramics*, , 187.

Kalogirou, Soteris. 2003. "The Potential of Solar Industrial Process Heat Applications." *Applied Energy* 76(4): 337–61.

Karaali, Rabi, and İlhan Tekin Öztürk. 2017. "Efficiency Improvement of Gas Turbine Cogeneration Systems." *Tehnicki vjesnik - Technical Gazette* 24(Supplement 1): 21–27. <http://hrcak.srce.hr/181237>.

Karamanova, E et al. 2008. "Sintering Study of New Ceramic Materials Based on Incinerator Secondary Raw Material and Refractory Clay."

Kellenberger, Daniel et al. 2007. *Life Cycle Inventories of Building Products*.

Kéré, Amélie. 2014. "Stockage d'électricité Par Compression Adiabatique d'air." UPVD.

Kere, Amélie, N. Sadiki, X. Py, and V. Goetz. 2014. "Applicability of Thermal Energy Storage Recycled Ceramics to High Temperature and Compressed Air Operating Conditions." *Energy Conversion and Management* 88: 113–19. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890414007328>.

Khare, S., M. Dell'Amico, C. Knight, and S. McGarry. 2013. "Selection of Materials for High Temperature Sensible Energy Storage." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 115(August): 114–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.009>.

Klein, P., T.H. H. Roos, and T.J. J. Sheer. 2013. "Experimental Investigation into a Packed Bed Thermal Storage Solution for Solar Gas Turbine Systems." *Energy Procedia* 49: 840–49. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610214005451>.

Klein, P., T.H. Roos, and T.J. Sheer. 2015. "Parametric Analysis of a High Temperature Packed Bed Thermal Storage Design for a Solar Gas Turbine." *Solar Energy* 118: 59–73.

Klein, Peter. 2016. "High Temperature Packed Bed Thermal Storage for Solar Gas Turbines." University of the Witwatersrand, Johannesburg.

Kuo, Wen Ten, Chih Chien Liu, and De Sin Su. 2013. "Use of Washed Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash in Pervious Concrete." *Cement and Concrete Composites* 37(1): 328–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.001>.

- Kuravi, Sarada et al. 2013. "Investigation of a High-Temperature Packed-Bed Sensible Heat Thermal Energy Storage System With Large-Sized Elements." *Journal of Solar Energy Engineering* 135(4): 041008.
<http://solarenergyengineering.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?doi=10.1115/1.4023969>.
- Kurup, Parthiv, and Craig Turchi. 2016. "Potential for Solar Industrial Process Heat in the United States: A Look at California." *AIP Conference Proceedings* 1734(2016).
- Lalau, Y., X. Py, A. Meffre, and R. Olives. 2016. "Comparative LCA Between Current and Alternative Waste-Based TES for CSP." *Waste and Biomass Valorization* 7(6): 1509–19.
- Larsson, Rasmus. 2014. "Energy Recovery of Metallic Aluminium in MSWI Bottom Ash Different Approaches to Hydrogen Production from MSWI Bottom."
- Lee, Ki Gang. 2016. "Bloating Mechanism of Lightweight Aggregate with the Size." *Journal of the Korean Ceramic Society* 53(2): 241–45.
- Van Lew, Jon T. et al. 2011. "Analysis of Heat Storage and Delivery of a Thermocline Tank Having Solid Filler Material." *Journal of Solar Energy Engineering* 133(2): 021003.
<http://solarenergyengineering.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1458036>.
- Luo, Zhongyang et al. 2014. "Simulation and Experimental Study on Honeycomb-Ceramic Thermal Energy Storage for Solar Thermal Systems." *Applied Thermal Engineering* 73(1): 622–28.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431114006292>.
- Mahmood, Mariam et al. 2018. "Thermal Energy Storage for CSP Hybrid Gas Turbine Systems: Dynamic Modelling and Experimental Validation." *Applied Energy* 212(September 2017): 1240–51.
https://ac.els-cdn.com/S0306261917318536/1-s2.0-S0306261917318536-main.pdf?_tid=d37435d2-f85a-11e7-95cc-00000aab0f6c&acdnat=1515845644_f3b0d1e53a6e106f5bf5f0b38decf1d4.
- Marrero, Gustavo A., and Francisco J. Ramos-Real. 2013. "Activity Sectors and Energy Intensity: Decomposition Analysis and Policy Implications for European Countries (1991-2005)." *Energies* 6: 2521–40.
- Marti, Jan et al. 2018. "Constrained Multi-Objective Optimization of Thermocline Packed-Bed Thermal-Energy Storage." *Applied Energy* 216(February): 694–708.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.072>.
- Meffre, Antoine. 2013. "Matériaux de Stockage Thermique Haute Température Issus de La Valorisation de Matières Premières Secondaires Inorganiques." Université de Perpignan Via Domitia (UPVD).
- Mehrpooya, Mehdi, Ehsan Tosang, and Ali Dadak. 2018. "Investigation of a Combined Cycle Power Plant Coupled with a Parabolic Trough Solar Field and High Temperature Energy Storage System." *Energy Conversion and Management* 171(January): 1662–74.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.001>.
- Meier, Anton, Christian Winkler, and Daniel Wuillemin. 1991. "Experiment for Modelling High Temperature Rock Bed Storage." *Solar Energy Materials* 24(1–4): 255–64.
- Molina, Sophie. 2018. "Combinaison Huiles/Solides Pour Le Stockage Thermocline - De l'étude Des Matériaux Au Modèle de Stockage Thermique Jean-Pierre Bedecarrats, Professeur Des Universités à l'UPPA." Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Motte, Fabrice, Quentin Falcoz, Emmanuel Veron, and Xavier Py. 2015. "Compatibility Tests between

- Solar Salt and Thermal Storage Ceramics from Inorganic Industrial Wastes." *Applied Energy* 155: 14–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.074>.
- Muchova, Lenka, Erwin Bakker, and Peter Rem. 2008. "Precious Metals in Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash." *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* 9(1–2): 107–16. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-59849099565&partnerID=tZotx3y1>.
- Müller, Urs, and Katrin Rübner. 2006. "The Microstructure of Concrete Made with Municipal Waste Incinerator Bottom Ash as an Aggregate Component." *Cement and Concrete Research* 36(8): 1434–43.
- Muñoz Velasco, P., M. P. Morales Ortíz, M. a. Mendivil Giró, and L. Muñoz Velasco. 2014. "Fired Clay Bricks Manufactured by Adding Wastes as Sustainable Construction Material - A Review." *Construction and Building Materials* 63: 97–107.
- Naghbi, Sanaz, Mohammad Ali Faghihi Sani, and Hamid Reza Madaah Hosseini. 2014. "Application of the Statistical Taguchi Method to Optimize TiO₂ Nanoparticles Synthesis by the Hydrothermal Assisted Sol-Gel Technique." *Ceramics International* 40(3): 4193–4201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.077>.
- Nahas, Tamar. 2017. "Materials and Thermal Storage Systems by Sensible Heat for Thermodynamic Electro-Solar Plants." Université de Perpignan Via Domitia.
- Nijdam, J L. 1995. *Behaviour and Optimization of Packed Bed Regenerators*. ed. Proefschrift Technische Universiteit Eindhoven. Proefschrift Technische Universiteit Eindhoven.
- NREL. 2015. NREL/TP-6A NREL Technical Report *Initial Investigation into the Potential of CSP Industrial Process Heat for the Southwest United States*.
- Oak Ridge National Laboratory. 2014. *Industrial Waste Heat Recovery: Potential Applications, Available Technologies and Crosscutting R&D Opportunities*.
- Okello, Denis, Ole J. Nydal, and Eldad J K Banda. 2014. "Experimental Investigation of Thermal De-Stratification in Rock Bed TES Systems for High Temperature Applications." *Energy Conversion and Management* 86: 125–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.005>.
- Ortega-Fernández, Iñigo et al. 2017. "Parametric Analysis of a Packed Bed Thermal Energy Storage System." *AIP Conference Proceedings* 1850. <https://doi.org/10.1063/1.4984442>.
- Pan, Jill R., Chihpin Huang, Jung Jen Kuo, and Sheng Huan Lin. 2008. "Recycling MSWI Bottom and Fly Ash as Raw Materials for Portland Cement." *Waste Management* 28(7): 1113–18.
- Patel, Sucharita, and B.K. Pal. 2015. "Current Status of an Industrial Waste: Red Mud an Overview." *International journal of latest technology in engineering, management & applied science IV(Viii)*: 1–16.
- Pera, J., L. Coutaz, J. Ambroise, and M. Chababbet. 1997. "Use of Incinerator Bottom Ash in Concrete." *Cement and Concrete Research* 27(1): 1–5. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884696001937>.
- Pihl, Erik, Duncan Kushnir, Björn Sandén, and Filip Johnsson. 2012. "Material Constraints for Concentrating Solar Thermal Power." *Energy* 44(1): 944–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.057>.
- Poirier, Jacques. 2014. "Céramiques Réfractaires Céramiques Réfractaires." *Techniques de l'Ingénieur* 33(0).
- Qiao, X. C. et al. 2008. "Production of Lightweight Concrete Using Incinerator Bottom Ash."

Construction and Building Materials 22(4): 473–80.

- Rafidi, Nabil Elias. 2005. "Thermodynamic Aspects and Heat Transfer Characteristics of HiTAC Furnaces with Regenerators." Royal Institute of Technology.
- Raman, S et al. 1986. "MECHANISMS OF INITIAL SINTERING OF A FINE ALUMINA POWDER." *Journal de Physique*.
- Rambaldi, E. et al. 2010. "The Recycling of MSWI Bottom Ash in Silicate Based Ceramic." *Ceramics International* 36(8): 2469–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.005>.
- RECORD. 2013. *Hiérarchie Des Modes de Gestion Des Déchets Dans La Réglementation - Analyse Critique et Possibilités de Dérogation*.
- Rong, L. W., K. J. Dong, and A. B. Yu. 2014. "Lattice-Boltzmann Simulation of Fluid Flow through Packed Beds of Spheres: Effect of Particle Size Distribution." *Chemical Engineering Science* 116: 508–23.
- Sagara, Kazunobu, and Nobuo Nakahara. 1991. "Thermal Performance and Pressure Drop of Rock Beds with Large Storage Materials." *Solar Energy* 47(3): 157–63.
- Sarbu, Ioan. 2018. "A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage." *Sustainability*.
- Sardeshpande, Vishal, Renil Anthony, U. N. Gaitonde, and Rangan Banerjee. 2011. "Performance Analysis for Glass Furnace Regenerator." *Applied Energy* 88(12): 4451–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.028>.
- Schabbach, L.M. et al. 2011. "Integrated Approach to Establish the Sinter-Crystallization Ability of Glasses from Secondary Raw Material." *Journal of Non-Crystalline Solids* 357(1): 10–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.006>.
- Schabbach, L M et al. 2012. "Post-Treated Incinerator Bottom Ash as Alternative Raw Material for Ceramic Manufacturing." *Journal of the European Ceramic Society* 32(11): 2843–52. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221912000349>.
- Sétra. 2012. *Acceptabilité Environnementale de Matériaux Alternatifs En Technique Routière - Les mâChefers d'incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND)*.
- Shafiee, Shahriar, and Erkan Topal. 2007. *An Overview of Fossil Fuel Reserve Depletion Time*.
- Shahedi Asl, Mehdi, Mahdi Ghassemi Kakroudi, Behzad Nayebi, and Hadi Nasiri. 2015. "Taguchi Analysis on the Effect of Hot Pressing Parameters on Density and Hardness of Zirconium Diboride." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 50: 313–20. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263436814002212>.
- Shahriar, K., K. Oraee, and E. Bakhtavar. 2007. "Effective Factors Investigation in Choice between Surface and Underground Mining." In *VII-Th International Conference SGEM 2007*, Sofia, Bulgaria, 6–8.
- Sharma, Ashish K., Chandan Sharma, Subhash C. Mullick, and Tara C. Kandpal. 2017. "Solar Industrial Process Heating: A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78(December 2016): 124–37.
- Shi, Caijun, Zemei Wu, Kuixi Lv, and Linmei Wu. 2015. "A Review on Mixture Design Methods for Self-Compacting Concrete." *Construction and Building Materials* 84: 387–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.079>.
- Shitzer, A., and M. Levy. 1983. "Transient Behavior of a Rock-Bed Thermal Storage System Subjected to Variable Inlet Air Temperatures: Analysis and Experimentation." *Journal of Solar Energy*

Engineering 105(May 1983).

- Singh, Akhilesh Kumar. 2017. "Study on the Effect of Different Sols on High Alumina Castable Refractory."
- Sohn, H.Y., and C. Moreland. 1968. "The Effect of Particle Size Distribution on Packing Density." *The canadian journal of chemical engineering* 46. <http://mathworld.wolfram.com/PackingDensity.html>.
- Song, Yuanming et al. 2014. "Feasibility Study on Utilization of Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash as Aerating Agent for the Production of Autoclaved Aerated Concrete." *Cement and Concrete Composites* 56: 51–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.006>.
- Strasser, Matthew N., and R. Paneer Selvam. 2014. "A Cost and Performance Comparison of Packed Bed and Structured Thermocline Thermal Energy Storage Systems." *Solar Energy* 108: 390–402. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2014.07.023>.
- Taurino, R. et al. 2017. "New Fired Bricks Based on Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash." *Waste Management & Research* 35(10): 1055–63.
- Techniques de l'ingénieur. 2005a. *Frittage : Aspects Physico-Chimiques - Partie 1 : Frittage En Phase Solide*.
- . 2005b. 33 *Frittage: Aspects Physico-Chimiques - Partie 2: Frittage En Phase Liquide*.
- . 2009. 33 *Matériaux de Terre Cuite - Matières de Base et Fabrication*.
- . 2014. *Les Céramiques Silicatées*.
- Tescari, S. et al. 2015. "Design of a Thermochemical Storage System for Air-Operated Solar Tower Power Plants." *Energy Procedia* 69: 1039–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.203>.
- The brick industry association. 2007. *Specifications for and Classification of Brick*.
- U.S. Department of Energy. 2008. U.S. Department of Energy, Industrial Technologies Program *Waste Heat Recovery: Technology and Opportunities in U. S. Industry*.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2003. *Economic Impact Analysis for the Brick and Structural Clay Products*.
- United Nations. 2015. *Paris Agreement Regarding Climate Change*.
- United States Environmental Protection Agency. 1998. *Wise Rules for Industrial Efficiency*.
- Utlu, Zafer. 2015. "Investigation of the Potential for Heat Recovery at Low , Medium , and High Stages in the Turkish Industrial Sector (TIS): An Application." *Energy* 81: 394–405. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.12.052>.
- del Valle-Zermeño, R. et al. 2015. "Biogas Upgrading Using MSWI Bottom Ash: An Integrated Municipal Solid Waste Management." *Renewable Energy* 80: 184–89.
- Vichaphund, Supawan, and Parjaree Thavorniti. 2010. "Properties of Ceramic Produced from Clay and MSW Incineration Bottom Ash Mixtures." 15(September): 1–5.
- Vu, Dinh Hieu et al. 2012. "Glass–ceramic from Mixtures of Bottom Ash and Fly Ash." *Waste Management* 32(12): 2306–14. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X12002528>.
- WorldSteel Association. 2018. *Steel Industry By-Products*.

- Yang, Zhen, and Suresh V. Garimella. 2010. "Thermal Analysis of Solar Thermal Energy Storage in a Molten-Salt Thermocline." *Solar Energy* 84(6): 974–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2010.03.007>.
- Zanganeh, G. et al. 2012. "Packed-Bed Thermal Storage for Concentrated Solar Power - Pilot-Scale Demonstration and Industrial-Scale Design." *Solar Energy* 86(10): 3084–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2012.07.019>.
- Zanganeh, G., a. Pedretti, a. Haselbacher, and a. Steinfeld. 2015. "Design of Packed Bed Thermal Energy Storage Systems for High-Temperature Industrial Process Heat." *Applied Energy* 137: 812–22. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261914008010>.
- Zanganeh, Giw, Gianluca Ambrosetti, et al. 2014. "A 3 MWth Parabolic Trough CSP Plant Operating with Air at up to 650 °c." *Proceedings of 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2014*: 108–13.
- Zanganeh, Giw. 2014. "High-Temperature Thermal Energy Storage for Concentrated Solar Power with Air as Heat Transfer Fluid." ETH Zurich.
- Zanganeh, Giw, Mark Commerford, et al. 2014. "Stabilization of the Outflow Temperature of a Packed-Bed Thermal Energy Storage by Combining Rocks with Phase Change Materials." *Applied Thermal Engineering* 70(1): 316–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.05.020>.
- Zavattoni, Simone A., Maurizio C. Barbato, Andrea Pedretti, and Giw Zanganeh. 2015a. "Evaluation of Thermal Stratification of an Air-Based Thermocline TES with Low-Cost Filler Material." *Energy Procedia* 73: 289–96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.691>.
- . 2015b. "Single-Tank TES System - Transient Evaluation of Thermal Stratification According to the Second-Law of Thermodynamics." *Energy Procedia* 69: 1068–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.213>.
- Zheng, Jingmin, Paul F Johnson, and James S Reed. 1990. "Improved Equation of the Continuous Particle Size Distribution for Dense Packing." *Journal of American Ceramic Society* (6): 1392–98.

ANNEXE 1 : Evolution des propriétés thermiques des échantillons de céramique extrudés avec la température

Les propriétés thermiques, plus particulièrement la chaleur spécifique et la conductivité thermique à haute température (>400°) ont été caractérisées tardivement durant le projet. Les résultats de ces analyses sont donc présentés dans cette annexe.

La chaleur spécifique de 4 échantillons issus de cylindres extrudés (Tableau 43) a été caractérisée via un appareil NETZCH modèle DSC 404 F1 Pegasus, avec un creuset Pt-Rh, sous flux d'air (50ml/min), de l'ambient à 1000°C à 10°C/min. Tous les échantillons ont été cyclés 2 fois, afin de confirmer les profils de $C_p=f(T)$.

1115-20-4-1	1120-30-1-1
1115-30-4-1	1120-40-4-1

Tableau 43 Echantillons sélectionnés pour les analyses $C_p=f(T)$

Les chaleurs spécifiques et les capacités thermiques volumiques sont représentées sur la Figure 141. Les évènements détectés par l'analyse DSC sont confirmés, avec un pic exothermique se traduisant par une diminution apparente du C_p , atteignant son maximum à 915°C environ pour tous les échantillons. La teneur en argile ne semble pas avoir d'influence sur cet évènement. En revanche, l'échantillon traité le moins longtemps révèle un évènement d'intensité plus faible. Cet évènement semble lié à une transformation solide-solide, et est également visible et présente une intensité similaire lors du second essai, suggérant une transformation réversible.

Néanmoins, cette transformation diminue significativement la chaleur spécifique et la capacité de stockage volumique dans une fenêtre 800-1000°C. Cet état de fait diminue les performances thermiques de ces matériaux, ce qui est particulièrement visible lorsque ces propriétés sont comparées à l'alumine, qui leur sont 2,5 fois supérieures en termes de capacité thermique volumique. Cette situation est cependant très liée à la densité élevée de l'alumine.

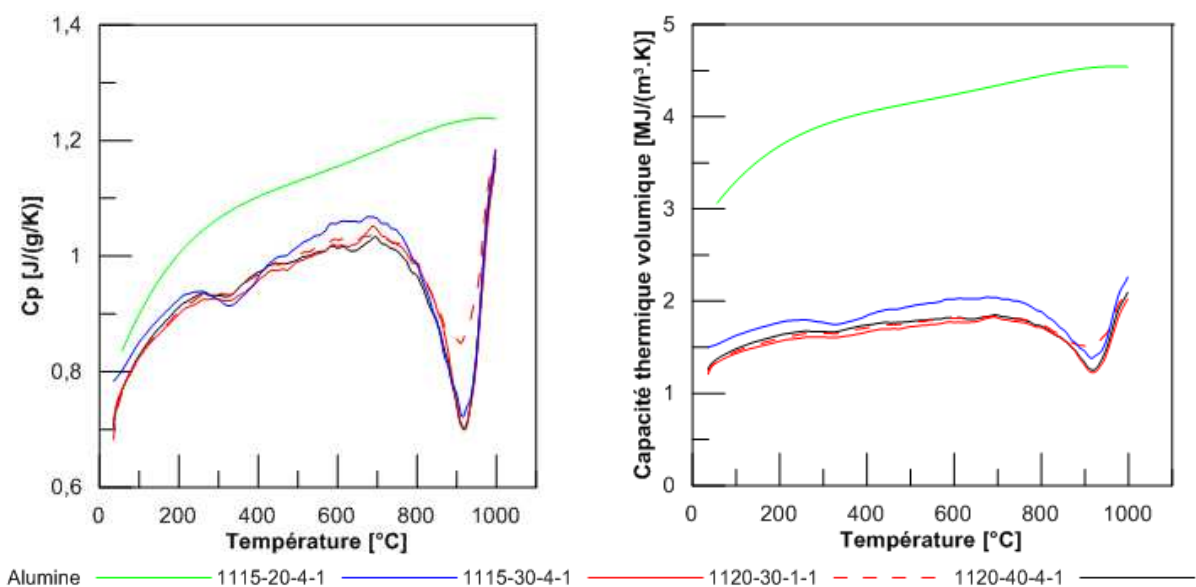


Figure 141 Chaleurs spécifiques et capacités thermiques volumiques en fonction de la température pour les 4 échantillons, ainsi que pour l'alumine

La diffusivité thermique de certains échantillons en fonction de la température a également été analysée, via un dispositif laser flash à 457nm, sur des cycles chauffe/refroidissement de l'ambient à

1000°C, avec une rampe de chauffe de 10°C/min et une rampe de refroidissement de 20°C/minute. Pour les formulations à 20, 30 et 40%ms, les échantillons cuits à deux températures différentes (1100 et 1120°C) ont été analysés (Figure 142). La diffusivité thermique, représentée ici de l'ambient à 1000°C, en chauffe, révèlent des diffusivités faibles, diminuant rapidement avec la température jusqu'à environ 600°C, avant d'augmenter entre 700 et 1000°C. Cette variation peut raisonnablement être attribuée aux fortes variations de chaleur spécifique décrites précédemment. Il apparaît néanmoins que les échantillons cuits à 1120°C présentent des diffusivités thermiques supérieures à celles des échantillons cuits à 1100°C, l'écart étant particulièrement marqué pour les formulations à 40%ms d'argile.

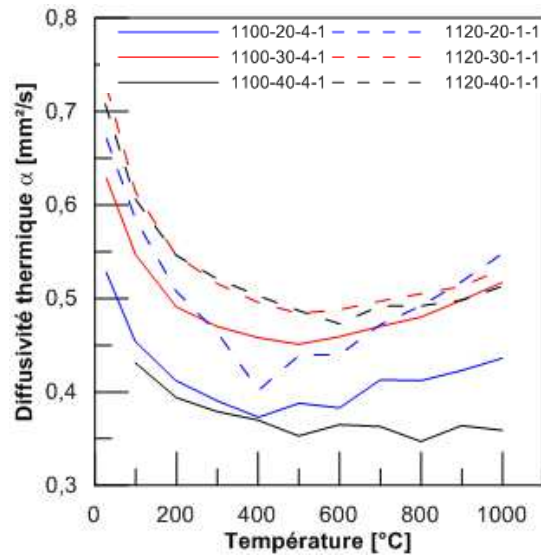


Figure 142 Diffusivité thermique en fonction de la température, pour 6 échantillons

ANNEXE 2 : Evaluation des impacts environnementaux de production

La faisabilité technologique de l'élaboration de céramiques de mâchefer destinées à des applications de stockage thermique thermocline à caloporteur air est validée expérimentalement. Devant la demande estimée pour ces matériaux de stockage thermique et la nécessité de la réduction des impacts environnementaux de production, il apparaît important d'évaluer lesdits impacts de ces céramiques, et de la comparer à des matériaux de référence dans une logique d'Analyse de Cycle de Vie (ACV).

Dans le cadre de ces travaux, nous proposons une première évaluation simplifiée des impacts environnementaux de production de ces céramiques recyclées, dans une approche « Cradle to Gate », focalisée sur les flux requis pour la production. Cette évaluation a été réalisée dans le cadre d'un projet d'étudiants de l'Ecole des Mines d'Alès.

Objectifs, périmètre et unité fonctionnelle

L'objectif est d'évaluer de façon assez simple les impacts environnementaux « midpoint » de la production de céramiques de mâchefer, et de comparer ces impacts à ceux de l'alumine.

Le périmètre d'inventaire pour l'alumine comprend :

- L'extraction de la bauxite et le procédé Bayer
- La calcination des hydroxydes d'aluminium
- Le frittage de la poudre d'alumine

Le périmètre d'inventaire pour les céramiques de mâchefer comprend :

- Le broyage de la grève de mâchefer brut
- Le malaxage avec de l'argile SD et de l'eau
- L'extrusion de la pâte
- Le séchage et le frittage des céramiques de mâchefer

L'unité fonctionnelle choisie est la tonne de produit fini.

Périmètre d'analyse : alumine

Le procédé de production de pièces d'alumine frittée considéré pour l'évaluation des impacts comprend les étapes d'extraction de la bauxite, le broyage ainsi que l'hydroxylation (procédé Bayer) de cette bauxite, puis des étapes de filtration pour obtenir les hydroxydes d'aluminium (séparés des boues rouges, le sous-produit du procédé Bayer), avant la calcination à haute température, permettant l'oxydation des hydroxydes d'aluminium pour former l'alumine Al_2O_3 , qui se présente alors sous la forme d'une poudre fine. Cette poudre est ensuite liée (utilisant des résines ou du PVA) avant d'être mise en forme (compaction uniaxiale ou extrusion), puis frittée à haute température (Figure 143). Chaque étape du procédé consomme différents flux – notamment énergétiques – et produit différents sous-produits.

En ce qui concerne les impacts environnementaux liés aux flux (et non au stocks) utilisés pour la production d'alumine frittée, les bases de données de type Ecolnvent répertorient déjà les impacts liés à l'extraction et la purification de la bauxite, ainsi que ceux liés au frittage. Certains volumes de flux ont été déterminés via des appels directs à des responsables de cette industrie.

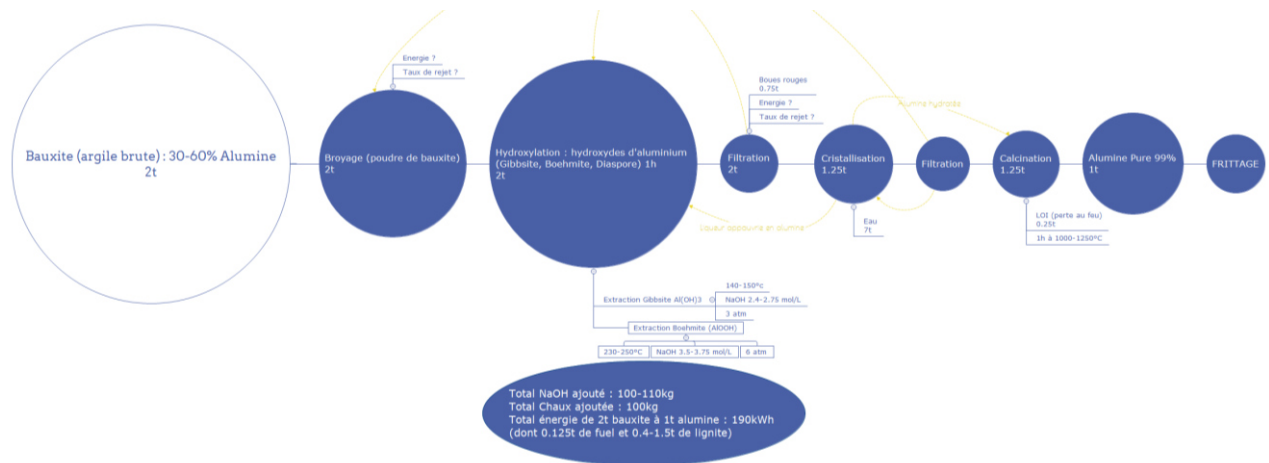


Figure 143 Périmètre d'analyse pour la production de pièces d'alumine frittée, depuis l'extraction de la bauxite jusqu'au frittage

Périmètre d'analyse : briques et céramiques de mâchefer

Les céramiques de mâchefer décrites au long de ce manuscrit ont été développées de façon à ce que leur production soit compatible avec les procédés de l'industrie des briques.

Ainsi, afin d'évaluer les impacts liés à cette production, nous nous sommes basés sur les procédés de production de briques. Les informations disponibles sur ces productions sont néanmoins plus éparpillées que pour l'alumine. Ainsi, une partie non-négligeable des flux ont été estimés via des entretiens avec des acteurs de l'industrie (directeur d'usine, par exemple).

Le remplacement des argiles par des mélanges argile/mâchefer n'est pas sans conséquence, notamment du fait de la température supérieure requise pour le frittage de céramiques de mâchefer. Ces différences ont nécessité de réaliser des approximations sur les surcoûts ou économies en termes de flux requis pour la production de céramiques de mâchefer. Dans le cadre de ces travaux, l'approche cradle to gate implique que les impacts environnementaux liés à l'extraction et la production des matières premières des céramiques de mâchefer sont considérés comme nuls, car affectés aux procédés d'incinération ou de production de quartz.

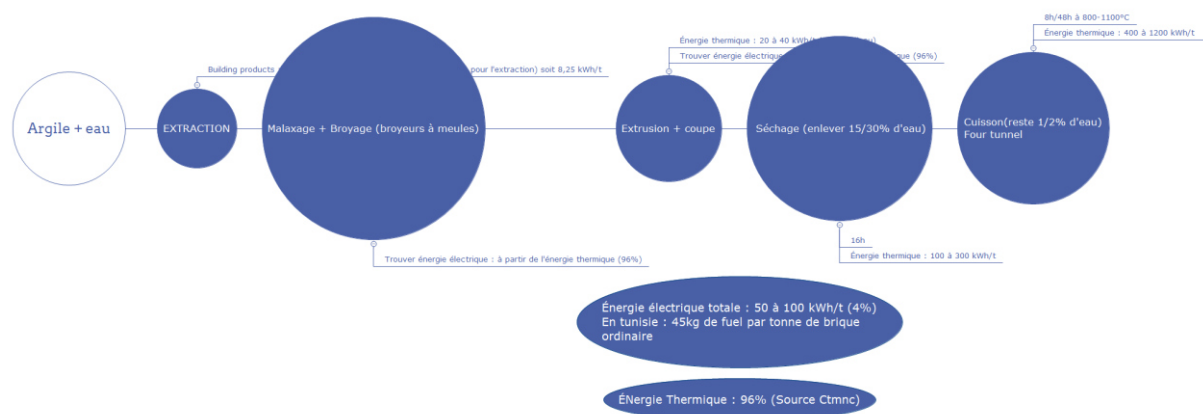


Figure 144 Périmètre d'analyse pour la production de briques de construction frittées, depuis l'extraction de l'argile jusqu'au frittage

Approche retenue et hypothèses

Il n'est normalement pas pertinent de réaliser une analyse de vie sur un matériau encore en développement en laboratoire, en particulier lorsqu'il s'agit de le comparer ensuite avec des matériaux produits à l'échelle industrielle.

De plus, l'approche classique de l'ACV inclue les flux liés à la production, mais également les impacts liés au stock, lui-même rattaché aux équipements (acier des machines, béton des dalles d'une usine...). N'ayant pas accès à ces inventaires, nous nous sommes limités aux flux de production. Les données utilisées proviennent des inventaires de la base EcoInvent3, ainsi que de discussions avec des professionnels des secteurs de l'alumine et des briques de construction.

Considérant que les céramiques de mâchefer ont été développées de façon à pouvoir être produites dans des usines de briques de construction, il a été décidé de supposer que les procédés d'élaboration des céramiques de mâchefer pourront se voir affecter des impacts en relation avec l'industrie des briques.

Nous considérons que les impacts environnementaux liés à la production du mâchefer sont attribuables au procédé d'incinération, et ne sont donc pas pris en compte dans le cadre de cette évaluation.

Les coûts énergétiques liés au broyage du mâchefer (représentant 60-80% de la masse de mélange argile/mâchefer) sont considérés similaires aux coûts de broyage des argiles de l'industrie des céramiques de construction. L'argile SD ne requiert pas de broyage. Etant elle-même un sous-produit de l'industrie d'extraction du quartz, les impacts environnementaux rattachés à son extraction et son traitement sont attribuables à l'industrie du quartz.

Les coûts énergétiques liés à l'extrusion des mélanges argile/mâchefer sont considérés identiques à ceux de l'extrusion des pâtes argileuses de l'industrie des céramiques de bâtiment. Les coûts énergétiques liés au séchage des corps verts argile/mâchefer sont considérés similaires à ceux du séchage des extrudât de l'industrie des céramiques de bâtiment. Cela est d'autant plus vrai que le taux d'humidité des corps verts argile/mâchefer est similaire à celui des argiles de bâtiment. Les besoins énergétiques de l'extrusion des corps verts d'alumine sont considérés égaux à ceux des céramiques de bâtiment.

N'ayant pas accès aux impacts environnementaux liés à la production de plastifiants et lubrifiants, la formulation de céramiques argile/mâchefer considérée dans le cadre de cette évaluation est un mélange à 40%ms d'argile, ne requérant pas l'usage de plastifiants pour l'extrusion. Les coûts énergétiques liés à la cuisson sont difficiles à estimer, les céramiques argile/mâchefer nécessitant une température légèrement supérieure à celle requise pour le frittage des céramiques argileuses de l'industrie du bâtiment. Même si les temps de cuisson des céramiques MIDND sont inférieurs à ceux des briques (1-4h contre 8+ heures), ce point peut être lié à la petite taille des échantillons de céramiques MIDND produits. Ainsi, nous considérerons une cuisson similaire à celle des briques de construction, en prenant le seuil haut de demande énergétique pour tenir compte de la température de cuisson supérieure.

Les éléments suivants sont attendus, et découlent directement du procédé de fabrication :

- Par rapport aux céramiques argileuses de bâtiment, les céramiques de mâchefer présenteront des impacts environnementaux moindres pour l'extraction, et le broyage. Les impacts environnementaux liés au séchage seront identiques, et ceux liés à la cuisson seront légèrement supérieurs.

- Par rapport à l'alumine, les céramiques MIDND présenteront des impacts environnementaux significativement inférieurs. Le procédé de purification de l'alumine (comprenant le procédé Bayer et la calcination), énergivore, consommateur de soude et émetteur d'importants volumes de déchets industriels (boues rouges d'alumine) impliquera des impacts élevés pour cette étape de traitement. La cuisson de l'alumine, réalisée à plus haute température et pour des durées supérieures, impliquera une augmentation des impacts environnementaux par rapport aux céramiques MIDND.

Résultats de l'approche en bilans de flux

Les consommations énergétiques des différentes étapes de production pour ces différentes filières ont été ré-estimées par des entretiens et des « reconstructions » basées sur des chiffres avancés par différents acteurs, la plupart du temps des responsables de site industriel. Les consommations énergétiques estimées sont rapportées dans le Tableau 44, le Tableau 45 et le Tableau 46 pour l'alumine, les briques argileuses et les céramiques MIDND respectivement.

Alumine			
Etape	Consommations	Commentaires	Sources
Extraction	10-20 kWh/t (thermique)	Mine Bauxite ciel ouvert (5-10 kWh/t)	(Shahriar, Oraee, and Bakhtavar 2007)
		2t Bauxite pour 1t Alumine	(European Commission 2009b)
Malaxage/Broyage	215 kWh/t (électrique)	Estimé par « reconstruction »	Entretien : Alteo Gardanne
Hydroxylation (procédé Bayer)	1722 kWh/t (thermique)	Etape regroupant l'hydroxylation, les filtrations et la cristallisation de l'alumine hydratée.	Entretien : Alteo Gardanne
Calcination	1111-1250 kWh/t (thermique)	1000-1250 °C	Entretien : Alteo Gardanne
Broyage final	100 kWh/t (électrique)		Entretien : Alteo Gardanne
Frittage	~ 1320 kWh/t (électrique)	Valeur pour le frittage rapide en four électrique (59MWh/t)	(Bykov, Rybakov, and Semenov 2001; Croquesel 2015)
		Energie d'activation pour le frittage de poudre d'alumine gamma très fine (diamètre de $\approx 100 \text{ \AA}$) : 72 à 82 kJ/mol	(Raman et al. 1986)

Tableau 44 Estimation des flux énergétiques associés à la production d'alumine

Briques			
Etape	Consommations	Commentaires	Sources
Extraction	8,25 kWh/t (thermique)	Prise en compte uniquement du diesel des	(Kellenberger et al. 2007)

		machines d'extraction	
		1t de matière première → 1t de briques	https://www.vandersandengroup.fr/
Malaxage/broyage	50-100 kWh/t (elec) → 64	Extrusion et malaxage/broyage seraient les seules consommations électriques de l'usine	Entretien : Groupe Bouyer Leroux, site de Vergongheon
Extrusion			Conso énergie thermique (cf. séchage + cuisson) représente 96% de la conso totale de l'usine donc la conso électrique ≈4% http://www.ctmnc.fr/pages/tc_fabrication_et_mise_en_oeuvre.php
	20-40 kWh/t (thermique)	Vapeur utilisée pour l'extrusion de briques	Entretien : Groupe Bouyer Leroux, site de Vergongheon
Séchage	100-300 kWh/t (thermique)	20% de la conso cuisson+séchage, estimée à 1550 kWh/t	Entretien : Groupe Bouyer Leroux, site de Vergongheon
Cuisson	400-1200 kWh/t (thermique)	80% de la conso cuisson+séchage, estimée à 1550 kWh/t (8-48h à 800-1100°C)	Entretien : Groupe Bouyer Leroux, site de Vergongheon

Tableau 45 Estimation des flux énergétiques associés à la production de briques

Céramiques MIDND 40%ms argile		
Etape	Consommations	Commentaires
Extraction	0-3,3 kWh/t (thermique)	MIDND = impacts nuls 20-40%ms argile déchet = impacts nuls 20-40%ms extraite : 1,65-3,3 kWh/t
Malaxage/broyage	15-40 kWh/t (elec) → 22 kWh/t (elect)	Energie de broyage des MIDND et de l'argile SD correspond à 60-80% de l'énergie de broyage de l'argile pour les briques en considérant que l'argile SD n'a pas besoin de broyage. Si de l'argile standard est utilisée à la place de l'argile SD → prendre 100% de l'énergie de broyage pour les briques
Extrusion	15-40 kWh/t (elec) → 22 kWh/t (elec)	Mêmes valeurs que pour l'extrusion d'argiles (briques)
	0 kWh/t (thermique)	Vapeur non nécessaire pour l'extrusion
Séchage	300 kWh/t (thermique)	Choix de la borne supérieure pour les consommations séchage/cuisson (1120°C)
Cuisson	1200 kWh/t (thermique)	

Tableau 46 Estimation des flux énergétiques associés à la production de céramiques de mâchefer

Les consommations d'énergie (électrique et thermique au gaz) ont été intégrées au logiciel GaBi, avec un mix énergétique français, puis complétées par les impacts rattachés à la fourniture de matières premières (Bauxite, Soude, Chaux) et à la gestion des déchets (boues rouges), ces deux points étant particulièrement importants pour l'industrie de l'alumine. Ils sont néanmoins bien rapportés dans les bases de données d'EcolInvent.

La compilation des différentes sources permet d'estimer les impacts environnementaux midpoint des céramiques MIDND et de l'alumine. Comme attendu, les impacts environnementaux de l'alumine sont nettement supérieurs à ceux des céramiques MIDND (Tableau 47).

Les indicateurs présentant les plus importants écarts entre les céramiques MIDND et l'alumine sont évidemment liés à la consommation énergétique supérieure de la production d'alumine (Global Warming, Fine Particulate matter formation et fossil resource scarcity) ou à la production des boues rouges d'alumine, principal déchet industriel du procédé Bayer (Freshwater Ecotoxicity, Marine ecotoxicity, Human toxicity). Le fait que les céramiques MIDND soient issues de déchets uniquement permet un écart significatif sur les indicateurs Mineral Resource Scarcity et Land use (extraction en carrière non considérée pour ces céramiques).

Midpoint	Unité	Céramique MIDND (1t)	Alumine (1t)
Global warming	kg CO2 eq	147,8	735,8
Stratospheric ozone depletion	kg CFC11 eq	0,0	0,0
Ionizing radiation	kBq Co-60 eq	84,3	680,0
Ozone formation, Human health	kg NOx eq	0,2	4,2
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	0,2	1,4
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NOx eq	0,2	4,3
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	0,6	5,3
Freshwater eutrophication	kg P eq	0,0	0,3
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB e	0,0	0,4
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB e	1,3	61,7
Marine ecotoxicity	kg 1,4-DBC e	3,3	92,3
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DBC e	3,4	854,4
Human non-carcinogenic toxicity	kg 1,4-DBC e	1314,6	13279,3
Land use	m2a crop eq	0,6	13,3
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	0,4	120,0
Fossil resource scarcity	kg oil eq	216,1	569,7
Water consumption	m3	695,1	4092,7

Tableau 47 Indicateurs d'impacts MidPoint, par tonne de matière produite

Il est cependant important d'apporter les précisions et nuances suivantes :

- La décomposition des composés soufrés du mâchefer n'a pas été prise en compte. Pour un mâchefer contenant environ 1%ms de sulfates, les indicateurs relatifs à la pollution atmosphérique et l'acidification terrestre augmenteront significativement.
- La précision de l'inventaire, que ce soit pour les céramiques MIDND, l'alumine ou les briques peut être considérée insuffisante. Cette évaluation doit être vue comme une première approximation, pour un matériau céramique MIDND encore en développement. En particulier, les consommations énergétiques liées au frittage des poudres d'alumine sont

difficilement estimables, car fortement dépendantes des modes de cuisson choisis, et d'éventuels additifs (fondants).

Néanmoins, il paraît raisonnable de considérer que les impacts environnementaux, considérés par rapport à la tonne de matière, seront toujours significativement inférieurs à ceux de l'alumine, du fait des impacts considérables du procédé Bayer.

ANNEXE 3 : Variations du nombre de Biot

Devant le foisonnement de corrélations, valides dans des domaines restreints, nous avons choisi d'utiliser la même méthode d'évaluation du Biot que Jean-François Hoffmann dans sa thèse (J.-F. Hoffmann 2015), validée par la littérature pour des milieux granulaires air/roches à 800K.

$$Bi = \frac{Nu \lambda_f}{36 (1 - \varepsilon) \lambda_s}$$

Avec Nu le nombre adimensionnel de Nusselt,

ε le taux de porosité du milieu granulaire,

λ_f et λ_s les conductivités thermiques du fluide et du solide

Le nombre de Nusselt est évalué via une corrélation établie par Wakao et Kagui en 1982, et utilisée par J.F. Hoffmann dans ses travaux de thèse.

$$Nu = 6(1 - \varepsilon)[2 + 1.1Re^{0.6}Pr^{1/3}]$$

Avec Re le nombre adimensionnel de Reynolds, Pr le nombre adimensionnel de Prandtl, définis comme suit :

$$Re = \frac{\rho_f d_p u}{\mu_f} \qquad Pr = \frac{Cp_f \mu_f}{\lambda_f}$$

Avec ρ_f , Cp_f , μ_f et u la masse volumique du fluide, sa capacité calorifique, sa viscosité dynamique et sa vitesse et d_p le diamètre de particule.

En considérant une température d'air de 600°C, et les propriétés de l'air et de l'alumine à cette température, dans un lit en vrac de porosité $\varepsilon=0.4$ constitué de billes d'alumine de 2cm de diamètre fonctionnant dans les conditions expérimentale des pilotes V1 et V2, le nombre de Biot est strictement inférieur à 0.1 (Figure 145). L'hypothèse des corps thermiquement minces est donc valable.

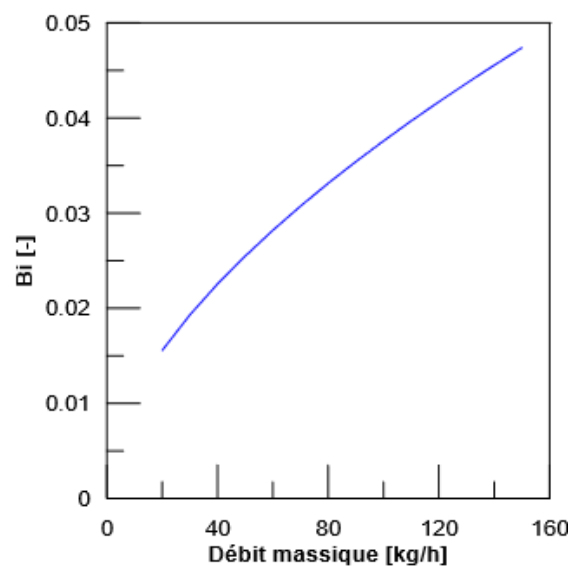


Figure 145 Variation du nombre de Biot avec le débit, pour une température de 600°C

ANNEXE 4 : Hauteurs relatives de thermocline

L'étude étant focalisée sur les performances globales du système, la comparaison des épaisseurs relatives de thermocline n'a pas été présentée dans le corps du document.

Dans le cadre de ces essais, nous avons défini l'épaisseur de thermocline comme la zone validant le critère $0.1 < \beta < 0.9$, considérée sur la fraction du lit pour laquelle $x \in [0.05-1.45 \text{ m}]$.

$$\beta = \frac{T - T_C}{T_H - T_C}$$

La Figure 146 représente l'évolution de l'épaisseur relative de thermocline en fonction de la température adimensionnée de sortie, pour les charges DS2, FRS, FRO et TO. On remarque que les essais DS2, FRS et FRO présentent la même épaisseur maximale de thermocline, atteinte pour $\beta_c = 0.1$. La thermocline est ensuite extraite, conduisant à la diminution progressive de l'épaisseur relative.

TO en revanche, présente une valeur maximale d'épaisseur relative de thermocline légèrement plus faible, et la thermocline est extraite plus facilement. Il semble plus raisonnable de supposer que cela est dû aux oscillations de la température d'entrée plutôt qu'à un comportement différent du système.

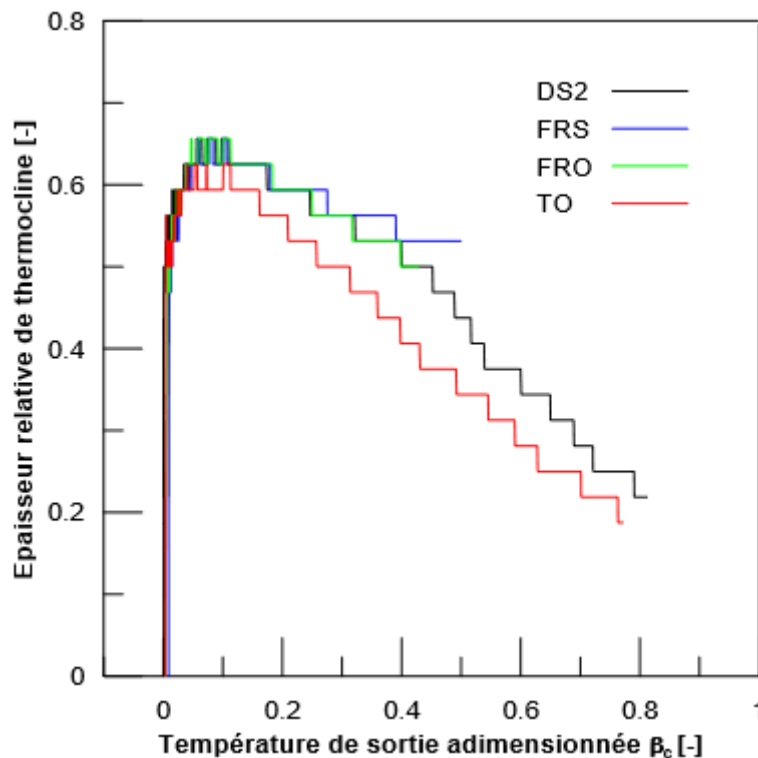


Figure 146 Epaisseur relative de thermocline en fonction de la température de sortie, charges DS2, FRS, FRO et TO

La Figure 147 représente l'évolution de l'épaisseur relative de thermocline des différents essais, en fonction de la température adimensionnée en décharge. On remarque que les débits de décharge différents des essais DS2, DAP et DAD n'ont pas ou peu de conséquences sur l'épaisseur relative de thermocline. Elle atteint son maximum pour $\beta_h = 0.9$, et suit le même profil pour les trois décharges considérées. L'écart maximal entre les courbes étant égal à la résolution de la discrétisation, on peut

les considérer identiques. Le fait que la valeur maximale d'épaisseur de thermocline soit de 63% est intéressant, car cette valeur est très proche des 66% remarqués en charge.

Les variations d'épaisseur relative de thermocline pour les essais DS2, FRS, FRO et TO sont particulièrement intéressantes. Pour des décharges profondes, les courbes convergent et les écarts entre elles sont inférieures à la résolution de la discrétisation. En revanche, les valeurs maximales varient de façon significative entre les différents essais. On constate également que ces valeurs maximales sont d'autant plus grandes que l'épaisseur relative de thermocline l'était en fin de charge, ce qui fait sens, la thermocline ayant été moins extraite durant la charge.

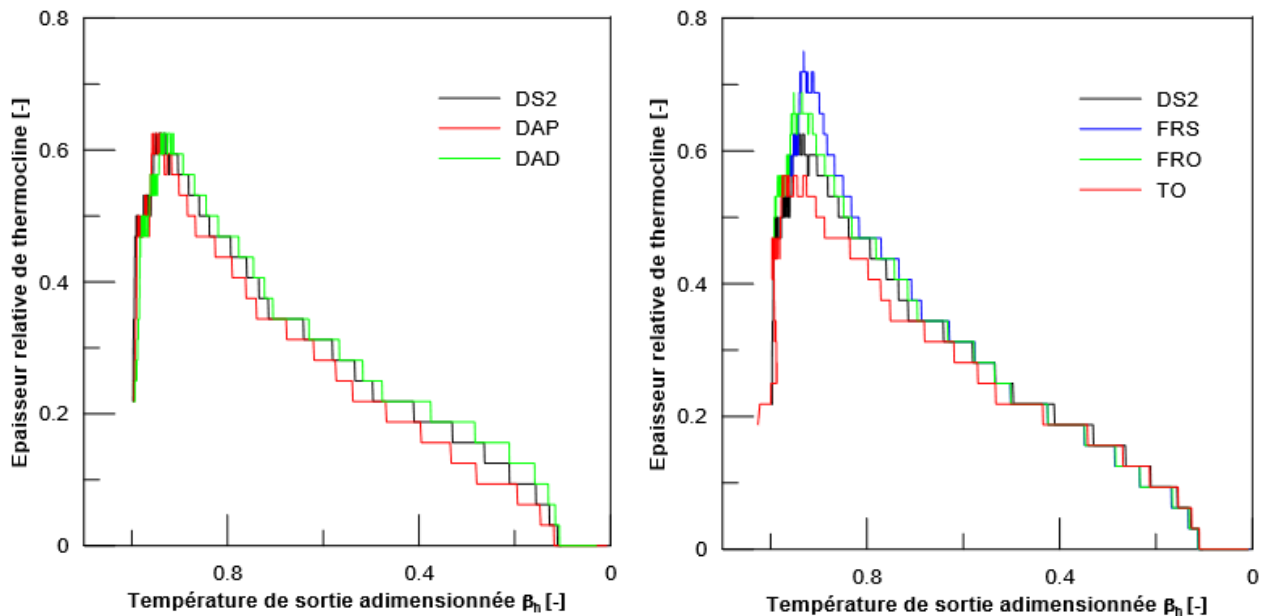


Figure 147 Epaisseur relative de thermocline en fonction de la température de sortie, décharges DS2, DAP, DAD (à gauche) et DS2, FRS, FRO, TO (à droite)

Résumé :

La valorisation de chaleur fatale industrielle en flux gazeux à haute température peut bénéficier de technologies de stockage thermique thermocline, fonctionnant sur la base d'un matériau de stockage céramique et d'un caloporteur gazeux (air). La diversité des gisements de chaleur fatale et des débouchés potentiels met en évidence la nécessité d'un procédé de stockage versatile et robuste. Ce travail de thèse consiste à accompagner le développement de l'entreprise Eco-Tech Ceram, dont les deux activités sont le développement d'une unité de stockage thermique, et le développement de matériaux céramiques issus de sous-produits industriels destinés à une utilisation dans de telles unités. Concernant l'axe stockage, il s'agit de réaliser une validation expérimentale du concept EcoStock via des essais sur des pilotes représentatifs, notamment concernant la sensibilité des performances au débit de décharge, et à la nature de la ressource thermique disponible en charge (débits et températures d'entrées variables).

Concernant l'axe matériau, il s'agit de développer une céramique frittée issue de mâchefer d'incinérateur, et destinée à une utilisation en tant que matériau de garnissage dans un système thermocline à lit en vrac, via une approche expérimentale, dans une démarche d'écologie industrielle et avec l'objectif de diminuer autant que possible les coûts de production et les impacts environnementaux, en calquant les méthodes d'élaboration sur celles des céramiques de bâtiment (briques et tuiles) dont les capacités industrielles sont pré-existantes.

Mots clés: stockage thermique, thermocline, validation expérimentale, chaleur fatale, haute température, céramiques frittées, valorisation de mâchefer d'incinérateur.

Abstract :

The recovery and valorization of high-temperature gaseous waste heat streams can benefit from the development of thermocline thermal energy storage, based on the use of a ceramic material as a solid filler and gases (including air) as heat transfer fluid. The wide diversity of waste heat streams implies developing a versatile and robust system, able to operate in such various conditions.

This thesis aims at supporting the development of the company Eco-Tech Ceram, which focuses on developing a compact thermocline air/ceramic thermal storage unit (named EcoStock), and developing ceramics produced from industrial inorganic byproducts, designed to be used as thermal energy storage material.

Regarding the « thermal storage » topic, this thesis is focused on the experimental validation of the EcoStock concept, through experimental campaigns on a representative pilot-scale system, especially regarding the influence of operating conditions over performances, and the sensitivity of the system's efficiency when discharged at different power level, or charged with low-quality heat streams (varying mass flow rate and inlet temperature during charging phase).

Regarding the « ceramic » topic, this thesis is focused on developing a sintered ceramic based on municipal waste incinerator bottom ashes compatible with high temperature thermocline system, with an experimental approach, taking in consideration industrial potential of such ceramics by making industrial mass production of such material realistic, using already widely available industrial processes from the bricks and tiles industries.

Keywords: thermal storage, thermocline, experimental validation, waste heat, high temperature, sintered ceramics, incinerator bottom ash valorization.