



Matériaux à base de phosphates pour le stockage thermique de l'énergie

Abdoul Razac Sane

► To cite this version:

Abdoul Razac Sane. Matériaux à base de phosphates pour le stockage thermique de l'énergie. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2017. Français. NNT : 2017EMAC0010 . tel-03081180

HAL Id: tel-03081180

<https://theses.hal.science/tel-03081180>

Submitted on 18 Dec 2020

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

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Abdoul Razac SANE

le 5 décembre 2017

**Matériaux à base de phosphates pour le stockage
thermique de l'énergie**

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

Directeur(s) de Thèse :

Ange NZIHOU

Membres du jury :

Ange NZIHOU, Professeur, IMT Mines Albi (*Directeur*)

Doan PHAM MINH, Maître de conférences, IMT Mines Albi (*Co-Directeur*)

Claire PEYRATOUT, Professeur, ENSIL-ENSCI Limoges (*Rapporteur*)

Nolwenn LE PIERRES, Maître de conférences, Polytech Annecy-Chambéry (*Rapporteur*)

Xavier PY, Professeur, Université de Perpignan (*Président*)

Rachid BOULIF, Ingénieur de recherche, OCP Casablanca (*Examineur*)

Alain GERMEAU, Directeur de recherche, PRAYON Engis (*Invité*)

Martin PIOTTE, Directeur de recherche, TERREAL Castelnaudary (*Invité*)

Remerciements

La rédaction des remerciements est pour moi une partie importante qui me permet d'exprimer mes sentiments et d'adresser des remerciements à l'ensemble des acteurs qui ont participé de près ou de loin au lancement et au bon déroulement de ce travail de thèse qui a été une étape déterminante de ma vie.

En premier lieu, je tiens à adresser ma profonde reconnaissance envers Monsieur Ange NZIHOU, mon directeur de thèse pour m'avoir donné ma chance et en m'accompagnant tout au long de ces trois années. Votre bienveillance, vos encouragements et vos multiples conseils toujours très justes et bien placés m'ont permis d'apprendre, d'évoluer, de toujours me surpasser et à avoir plus confiance en moi. Vous m'avez également inculqué le sens de la prise de risque qui est le moteur de l'innovation. C'est également grâce à vous et à votre équipe que j'ai découvert le monde des phosphates.

Je tiens également à adresser mes très sincères remerciements à Monsieur Doan PHAM MINH et Monsieur Patrick SHARROCK, mes encadrants avec qui j'ai travaillé au quotidien. J'ai beaucoup appris avec vous ; vous avez toujours été présent quand j'en avais besoin en me donnant de bons conseils toujours très justes. Vous avez toute ma reconnaissance et je ne vous remercierais jamais assez pour ces nombreuses discussions et votre soutien sans faille.

Monsieur Alain GERMEAU et Madame Claudia TOUSSAINT de PRAYON ; Monsieur Rachid BOULIF et Madame Nawal SEMLAL de OCP, je vous adresse toute ma gratitude et mes remerciements les plus distingués pour avoir accepté de financer ces travaux, pour votre confiance, votre disponibilité et la qualité des échanges. Tous les moments passés à vos côtés ont toujours été un réel plaisir.

Monsieur Martin PIOTTE, je ne vous remercierai jamais assez pour m'avoir permis d'utiliser les équipements et la matière argileuse de TERREAL pour la confection de mes matériaux. Je remercie également Jean-François LAMBERT, Frédéric ROCHAS, Djemal AMRINE et tout le personnel de TERREAL pour leur accueil toujours très chaleureux et pour leur engagement pour le bon déroulement du projet. Je suis conscient que cette thèse n'aurait pas eu la même dimension si vous n'aviez pas été avec nous. Merci encore !

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel d'Ecotech Ceram en particulier Antoine MEFFRE et Jean François HOFFMANN pour votre réactivité et votre expertise. J'ai vraiment apprécié travailler avec vous toujours dans la bonne humeur, le respect et le professionnalisme.

Madame Claire PEYRATOUT et Madame Nolween LE PIERRES, je vous remercie de m'avoir fait l'honneur d'être mes rapporteurs. C'est un très grand plaisir pour moi que vous fassiez partie de mon jury de thèse et de constater l'intérêt que vous portez à mes travaux. Je suis honoré de pouvoir bénéficier de vos critiques scientifiques.

Monsieur Xavier PY, je tiens à vous remercier d'avoir accepté examiner mes travaux et d'avoir présidé par la même occasion le jury de ma thèse. Vous avez été la première personne à me parler du stockage thermique de l'énergie il y a six ans quand j'étais étudiant en première année de Master à 2ie à Ouagadougou. C'est un réel honneur pour moi de pouvoir présenter mes travaux devant vous et profiter de vos critiques scientifiques.

Un grand merci à mes stagiaires Théo TELLOUK et Hieu SY PHAM avec qui j'ai eu le plaisir de travailler durant quelques mois.

Je remercie mes collègues et amis « Rapsodeeiens » pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble. Nous étions comme une famille, on se remontait le moral. Je me souviendrai toujours de nos nombreuses discussions, nos soirées où on découvrait certains talents cachés,...

Merci également à tous le personnel de RAPSODEE et de l'ICA en particulier les techniciens pour leur précieuse aide.

Un grand merci à ma tante Odile et à toute sa famille. Vous avez toujours été là pour moi, votre soutien moral et votre gentillesse m'ont permis d'avancer et de garder le moral haut.

Je réserve ces derniers mots et remerciements à ma famille ; à ma mère Aissata SANE / CONGO, à mon père Salifou SANE et à mes trois frères. Sans vous je ne serai certainement pas à ce stade de ma vie. Vous m'avez toujours fait confiance et je vous suis très reconnaissant. Vous m'avez beaucoup soutenu et m'avez toujours accompagné dans mes choix. Même à des milliers de kilomètres vos précieux conseils, vos encouragements et vos bénédictions m'ont toujours remis sur le droit chemin surtout pendant les moments difficiles. Je vous dédie cette thèse, qu'elle soit le gage de mon amour et de ma profonde reconnaissance envers vous.

Abdoul Razac SANE

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Table des figures	ix
Liste des tableaux	xvii
Introduction générale	1
1 Etude bibliographique	5
1.1 Introduction	5
1.2 Stockage de l'énergie	6
1.3 Domaines d'application du stockage thermique de l'énergie	7
1.3.1 Centrales solaires thermodynamiques à concentration	7
1.3.1.1 Fonctionnement d'une CSP	7
1.3.1.2 Différents types de CSP	9
1.3.1.3 Comparaison des différentes technologies	13
1.3.1.4 Limites des centrales solaires	15
1.3.2 Rejets thermiques industriels	15
1.3.2.1 Définition	15
1.3.2.2 Caractéristiques	16
1.3.2.3 Valorisation de la chaleur fatale industrielle	18
1.4 Système de stockage thermique appliqué au CSP	19
1.4.1 Fonctionnement et intérêt d'un système de stockage thermique . . .	19
1.4.2 Classification des systèmes de stockage thermique et critères de conception	21
1.4.3 Méthodes de stockage de l'énergie thermique	22
1.4.3.1 Stockage par la chaleur sensible	22

1.4.3.2	Stockage d'énergie par chaleur latente	25
1.4.3.3	Stockage par voie thermochimique	26
1.4.3.4	Confrontation des différentes méthodes de stockage	27
1.4.4	Focus sur le stockage thermocline	29
1.4.4.1	Stockage DMT : principe de fonctionnement	30
1.4.4.2	Utilisation et grandeurs caractéristiques	31
1.4.4.3	Avantages	31
1.4.4.4	Tendance actuelle	32
1.5	Matériaux de stockage thermique	34
1.5.1	Introduction	34
1.5.2	Critères de choix des matériaux de stockage	34
1.5.3	Matériaux pour le stockage thermique à l'échelle industrielle « les sels fondus »	37
1.5.3.1	Matériaux à changement de phase haute température pour le stockage de la chaleur sensible	40
1.5.4	Autres matériaux	41
1.5.4.1	Les bétons	41
1.5.4.2	Roches naturelles	44
1.5.4.3	Céramiques issues de co-produits ou de déchets	47
1.6	Les céramiques de terre cuite	49
1.6.1	Matrice d'argile	49
1.6.2	Procédé de fabrication	51
1.6.3	Transformations physiques et physico-chimiques pendant la cuisson	52
1.6.3.1	Transformations physico-chimiques	52
1.6.3.2	Frittage thermique	54
1.6.3.3	Evolution des propriétés	56
1.6.4	Les céramiques de terre cuite et le stockage thermique	57
1.7	Phosphates	58
1.7.1	Gisements de phosphate naturel	59
1.7.2	Phosphates de calcium apatitique	60
1.7.2.1	Structure cristallographique des hydroxyapatites	60
1.7.2.2	Comportement thermique	62
1.7.3	Domaines d'application des phosphates	63
1.7.4	Phosphates et le stockage de la chaleur	64
1.8	Position et objectifs de la thèse	65
1.9	Conclusions	66

Matériaux pour le stockage thermique par la chaleur sensible	69
2 Matériaux et méthodes	71
2.1 Introduction	71
2.2 Production des matériaux céramiques	71
2.2.1 Phosphates	71
2.2.2 Matières argileuses	72
2.2.3 Techniques de mise en forme	72
2.3 Matériaux de stockage en phase liquide	77
2.3.1 Phosphates	77
2.3.2 Synthèse des polyphosphates d'alkalis	77
2.4 Caractérisation des matériaux	78
2.4.1 Matériaux céramiques	79
2.4.1.1 Analyses chimiques	79
2.4.1.2 Comportement thermique thermomécanique et stabilité	81
2.4.1.3 Mesure des propriétés thermiques et mécaniques à température ambiante	82
2.4.1.4 Mesure des propriétés thermophysiques et thermomécaniques	85
2.4.1.5 Analyse de la microstructure	89
2.4.2 Matériaux de stockage en phase liquide	93
2.4.2.1 Détermination de la température de fusion	93
2.4.2.2 Evaluation de la stabilité thermique par la spectroscopie infrarouge	93
2.5 Conclusions	93
3 Phosphates liquides pour le stockage thermique par la chaleur sensible	95
3.1 Introduction	95
3.2 Caractérisation des polyphosphates d'alkalis MPO_3	96
3.2.1 Polyphosphate de sodium $(NaPO_3)_n$	96
3.2.2 Polyphosphate de lithium $(LiPO_3)_n$	98
3.2.3 Polyphosphate de potassium $(KPO_3)_n$	99
3.3 Caractérisation des mélanges de polyphosphates d'alkalis	101
3.3.1 Mélanges binaires	101
3.3.1.1 $NaPO_3 - KPO_3$	101
3.3.1.2 $NaPO_3 - LiPO_3$	102
3.3.1.3 $KPO_3 - LiPO_3$	103
3.3.2 Mélanges ternaires $LiPO_3 - KPO_3 - NaPO_3$	105

3.4	Caractérisation de l'acide polyphosphorique	106
3.5	Synthèse / discussions	110
3.6	Conclusions	111
4	Etude des phosphates monolithiques pour le stockage thermique par la chaleur sensible	113
4.1	Introduction	113
4.2	Présentation des phosphates étudiés	113
4.3	Résultats des mises en forme	115
4.4	Comportement thermique et thermomécanique	116
4.4.1	Comportement thermique	116
4.4.2	Comportement thermomécanique	118
4.5	Influence du traitement thermique sur les propriétés thermiques et mécaniques / microstructure	119
4.5.1	Microstructure (taux de porosité/densité/réseau poreux)	119
4.5.2	Propriétés thermiques	121
4.5.3	Propriétés mécaniques	122
4.6	Propriétés thermophysiques	123
4.6.1	Chaleur spécifique	123
4.6.2	Conductivité thermique	125
4.6.3	Stabilité thermique	126
4.7	Comparaison avec d'autres matériaux de stockage	128
4.8	Conclusions	130
5	Mélanges argileux-sable/phosphates	133
5.1	Introduction	133
5.2	Présentation de la matière argileuse, du sable et du mélange de fabrication	134
5.3	Mélanges argileux-sable/TCP	136
5.3.1	Comportement thermique pendant la cuisson	136
5.3.2	Comportement thermomécanique pendant la cuisson	138
5.3.3	DRX et MEBE-EDX	140
5.3.4	Evolution de la microstructure	145
5.3.5	Propriétés thermiques	148
5.3.6	Propriétés mécaniques	150
5.4	Mélanges argileux-sable/MBK	152
5.4.1	Comportement thermique pendant la cuisson	153
5.4.2	Comportement thermomécanique pendant la cuisson	154
5.4.3	DRX et MEBE-EDX	156

5.4.4	Evolution de la microstructure	158
5.4.5	Propriétés thermiques et mécanique	161
5.4.6	Influence de la granulométrie	163
5.5	Mélange argileux-sable/(TCP + MBK)	166
5.6	Effet de la teneur en sable	167
5.7	Synthèse : Influence de la nature des phosphates sur les propriétés ther- miques et mécaniques	169
5.8	Conclusions	171
6	Céramiques à base du mélange argileux-sable/phosphates pour le stockage thermique	173
6.1	Introduction	173
6.2	Caractérisations thermophysiques	174
6.2.1	Dilatation thermique et masse volumique	174
6.2.1.1	Chaleur spécifique	175
6.2.1.2	Diffusivité / conductivité thermique	176
6.3	Caractérisation thermomécanique	178
6.4	Stabilité thermique	180
6.5	Comparaison avec les matériaux de stockage thermique	183
6.6	Conclusions	184
	Tests pilote et modélisation	187
7	Stockage thermique à l'échelle pilote industriel	189
7.1	Introduction	189
7.2	Présentation du pilote de stockage	190
7.2.1	Présentation générale	190
7.2.2	Mode de fonctionnement	191
7.2.3	Instrumentation	192
7.3	Production des matériaux de stockage	193
7.4	Définition des grandeurs caractéristiques	195
7.5	Résultats expérimentaux	197
7.5.1	Conditions initiales	197
7.5.2	Exemple de fonctionnement	198
7.5.2.1	Processus de charge	198
7.5.2.2	Décharge	202
7.5.3	Influence de la température haute (T_H)	204

7.5.4	Influence du débit d'air	206
7.5.4.1	Phase de charge	207
7.5.4.2	Phase de décharge	209
7.5.5	Comparaison des matériaux de stockage	211
7.5.6	Cycles consécutifs de charge et de décharge	212
7.6	Conclusions	214
8	Etude du système de stockage thermique par modélisation	217
8.1	Introduction	217
8.2	Modélisation du stockage thermocline	217
8.3	Etablissement du modèle numérique	220
8.3.1	Hypothèses	220
8.3.2	Modèle thermique	221
8.3.3	Conditions initiales et aux limites	225
8.4	Présentation de l'outil de simulation : Comsol <i>Multiphysics</i> ® 5.2	226
8.5	Analyse qualitative des résultats	227
8.6	Validation du modèle	227
8.6.1	Comparaison des coefficients de transfert volumique	228
8.6.2	Charge avec une température modérée	229
8.6.3	Charge avec une température moyenne	231
8.6.4	Charge avec une température haute	233
8.6.5	Effet de la paroi et des pertes thermiques	235
8.6.6	Décharge	236
8.7	Influence de la taille des particules et de la configuration du réservoir	239
8.8	Conclusions	243
	Conclusion générale et perspectives	245
	Bibliographie	257

Table des figures

1.2.1	Classification des différents types de stockage(Gil <i>et al.</i> , 2010)	6
1.3.1	Schéma de principe d'une centrale solaire thermodynamique avec généra- tion indirecte	8
1.3.2	Principe de fonctionnement (à gauche) et exemple d'une centrale cylindro- parabolique (NOOR I à droite)	10
1.3.3	Principe de fonctionnement (à gauche) et exemple d'une centrale LFR (à droite)	11
1.3.4	Schéma de principe (à gauche) et photo de paraboles (à droite)	11
1.3.5	Schéma de fonctionnement (à gauche) et photo de la centrale Thémis (à droite)	12
1.3.6	Fonctionnement d'une centrale Beam down (à gauche) et photo de l'ins- tallation à Abu Dhabi (à droite) (Farges, 2014; Bergan et Greiner, 2014) .	13
1.3.7	Bilan thermique d'un four à combustible (Boucher, 2016)	16
1.3.8	Gisement de chaleur fatale en France en fonction des niveaux de température	18
1.4.1	Ensoleillement direct et mode de fonctionnement de la centrale Andasol .	21
1.4.2	Illustration des différents systèmes de stockage thermique par chaleur sen- sible(Pelay <i>et al.</i> , 2017)	23
1.4.3	Principe de fonctionnement d'un procédé de stockage par voie thermo- chimique (Pardo <i>et al.</i> , 2014)	26
1.4.4	Principe de fonctionnement d'un stockage thermocline DMT (a) et une photo du pilote développé par alsolen (b)(Alsolen, 2015)	30
1.5.1	Critères de développement des matériaux de stockage de la chaleur sen- sible en fonction de l'état physique des matériaux	36
1.5.2	Evolution de la production d'énergie mondiale par voie solaire concentré jusqu'en 2050 (AIE, 2014)	37
1.5.3	Diagramme de phase du mélange $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ (Coscia <i>et al.</i> , 2013; Nunes <i>et al.</i> , 2016)	37
1.5.4	Température de fusion et chaleur spécifique de quelques sels organiques, inorganiques et métaux (Hoshi <i>et al.</i> , 2005)	41

1.5.5 a) Module de stockage mis en oeuvre par le DLR b) Echangeur de chaleur tubulaire (Laing et Zunft, 2015; Kuravi <i>et al.</i> , 2013; Medrano <i>et al.</i> , 2010)	42
1.5.6 Schéma du plan d'intégration de stockage à la centrale PSA (Medrano <i>et al.</i> , 2010)	43
1.5.7 Images de céramiques issus de la valorisation de déchets industriels (Calvet <i>et al.</i> , 2010; Kere, 2014)	49
1.6.1 Couches T et O des argiles (Kornmann, 2009; Michot <i>et al.</i> , 2011; Nigay, 2015)	50
1.6.2 Différentes étapes du mécanisme de frittage	55
1.7.1 Répartition mondiale de gisement de phosphates (FAO, 2004)	59
1.7.2 Structure cristallographique de l'hydroxyapatite (Elliott, 1994)	61
1.7.3 Représentation simplifiée de la structure de l'hydroxyapatite	61
1.7.4 Quelques substitutions rencontrées dans la structure de l'hydroxyapatite	62
1.7.5 Quelques exemples de biocéramiques à partir d'hydroxyapatite	64
2.2.1 Protocole de préparation de monolithes de phosphate pur MBK	73
2.2.2 Protocole de mise en forme des mélanges argile-sable/phosphates	74
2.2.3 Schéma de l'extrudeuse avec vis sans fin (à gauche) et photo de la machine utilisée (à droite)	75
2.4.1 Ensemble des techniques de caractérisations réalisées en fonction de l'état physique des matériaux	79
2.4.2 Principe de la mesure du module de Young par résonance acoustique.	88
2.4.3 Principe de l'analyse par microtomographie (Maire <i>et al.</i> , 2004; Farrugia, 2013)	92
3.2.1 TG-DSC sous un flux d'air de 5°C/min de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ entre 30 et 1000°C (A) et entre 30 et 800°C, 4cycles de chauffe/refroidissement (B)	97
3.2.2 Spectres d'infrarouge du $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ avant et après des cycles thermiques	97
3.2.3 TG-DSC sous un flux d'air de 5°C/min de LiH_2PO_4 entre 30 et 1100°C (A) et 4cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 900°C (B)	98
3.2.4 Spectres d'infrarouge du LiH_2PO_4 pur et de $(LiPO_3)_n$	99
3.2.5 TG-DSC sous un flux d'air de 5°C/min de KH_2PO_4 entre 30 et 1000°C (A) et 4 cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 900°C (b)	100
3.2.6 Spectres d'infrarouge du KH_2PO_4 initial et de KPO_3	101
3.3.1 Températures de fusion du système binaire $NaPO_3 - KPO_3$ déterminées par TG-DSC de 30 à 850°C (A) et TG-DSC du mélange contenant 50% en moles de KPO_3 , 4 cycles de chauffe/refroidissement(B)	102

3.3.2	Spectres d'infrarouge du mélange contenant 50% en moles de KPO_3 avant et après des cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 850°C sous air	102
3.3.3	Températures de fusion du système binaire $NaPO_3 - LiPO_3$ déterminées par TG-DSC entre 30 à 850°C	103
3.3.4	Spectres infrarouge du mélange contenant 50% en moles de $LiPO_3$ avant et après des cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 850°C sous air	103
3.3.5	Températures de fusion du système binaire $KPO_3 - LiPO_3$ déterminées par TG-DSC (A) et spectres d'infrarouge de l'eutectique après différents traitements thermiques (B)	104
3.3.6	Températures de fusion des ternaires $LiPO_3 - NaPO_3 - KPO_3$	105
3.3.7	A gauche, TG-DSC sous un flux d'air à 5°C/min entre 30 et 700°C du mélange 33,33 $LiPO_3$ -33,33 $NaPO_3$ - 33,33 KPO_3 , 4 cycles successifs de chauffe/refroidissement (A) et 2eme cycle de chauffe (B). A droite, validation de la température de fusion dans un four à 390°C.	106
3.4.1	Cycles de chauffe/refroidissement en ATG sous air de l'acide polyphosphorique	108
3.4.2	Cycles de chauffe/refroidissement en ATG sous azote avec l'acide polyphosphorique	108
3.4.3	Propriétés thermophysiques de l'acide polyphosphorique	109
3.5.1	Comparaison des polyphosphates d'alkalis et de l'acide polyphosphorique avec d'autres matériaux (Chen et Zhao, 2017; Fernandez <i>et al.</i> , 2014; Serrano-López <i>et al.</i> , 2013; Peng <i>et al.</i> , 2013)	110
4.2.1	Distribution granulométrique des phosphates étudiés	114
4.2.2	Images MEBE des phosphates TCP (a) et MBK (b)	115
4.3.1	Résultats des mises en forme par extrusion du TCP et par pressage à sec du MBK	116
4.4.1	Comparaison du comportement des 2 phosphates	117
4.4.2	Analyse TMA appliquée sur les monolithes de phosphates TCP et MBK	119
4.5.1	Taux de porosité et masse volumique de la céramique MBK en fonction de la température de cuisson	120
4.5.2	Distribution de la taille des pores mesurée par la porosimétrie au mercure pour les céramiques MBK et TCP après une cuisson à 1100°C	121
4.5.3	Propriétés thermiques des monolithes MBK et TCP en fonction de la température de cuisson	122
4.5.4	Contrainte de rupture en flexion en fonction de la température de cuisson des monolithes MBK	123

4.6.1	Evolution de la chaleur spécifique d'une céramique MBK frittée à 1100°C pendant une phase de chauffe et refroidissement	124
4.6.2	Evolution de la chaleur spécifique d'une céramique TCP après une cuisson à 1100°C pendant une phase de chauffe	125
4.6.3	Evolution de la conductivité thermique des céramiques MBK après une cuisson à 1100°C pendant trois cycles de chauffe successifs	126
4.6.4	Perte de masse en fonction des cycles thermiques répétés	127
4.6.5	Photos des échantillons avant et après les cycles thermiques	127
4.7.1	Densité énergétique en fonction de la température du quartzite et d'une céramique MBK (Jemmal <i>et al.</i> , 2017)	130
5.2.1	Clichés MEBE d'une fraction d'argile (a) et de sable (b)	135
5.3.1	Photos de plaquettes obtenues après extrusion des mélanges MC et MC/TCP	136
5.3.2	Analyse thermogravimétrique des matériaux MC et MC/TCP	137
5.3.3	Analyse thermomécanique des compositions MC et MC/TCP	140
5.3.4	Diffractionogrammes du matériau MC/16,7TCP pour des cuissons de 600, 800, 1000 et 1100°C	142
5.3.5	Diffractionogrammes des matériaux MC, MC/4,7TCP et MC/16,7TCP après cuisson à 1100°C	143
5.3.6	Cartographie des éléments chimiques sur les céramiques MC et MC/16,7TCP après une cuisson à 1100°C	144
5.3.7	Taux de porosité (a) et masse volumique (b) en fonction de la teneur de TCP et de la température de cuisson	146
5.3.8	Clichés MEBE des céramiques MC (a) et MC/16,7TCP (b) après une cuisson à 1140°C	147
5.3.9	Analyse de la microstructure des céramiques MC et MC/TCP après une cuisson à 1100°C par la microtomographie	148
5.3.10	Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température de cuisson et de la teneur en TCP	149
5.3.11	Evolution de la contrainte de rupture en fonction de la teneur en TCP et de la température de cuisson	151
5.4.1	Photos de plaquettes obtenues après extrusion des mélanges MC et MC/MBK	153
5.4.2	Analyse thermogravimétrique des matériaux MC et MC/MBK	154
5.4.3	Analyse thermomécanique des compositions MC et MC/MBK	155
5.4.4	Diffractionogrammes des compositions MC, MC/4,7MBK et MC/16,7MBK après une cuisson à 1100°C	156

5.4.5	Cartographie des éléments chimiques avec MC (a) et MC/16,7MBK (b) cuites à 1100°C	157
5.4.6	Taux de porosité (a) et masse volumique (b) en fonction de la teneur en MBK pour des cuissons à 920°C et 1100°C	158
5.4.7	Analyse de la microstructure des céramiques MC et MC/MBK après une cuisson à 1100°C par la microtomographie	159
5.4.8	Histogrammes des épaisseurs locales des céramiques MC et MC/16,7MBK après une cuisson à 1100°C	160
5.4.9	Evolution de la conductivité thermique (a) et de la contrainte de rupture (b) en fonction de la teneur de MBK après cuisson à 920°C et 1100°C . .	162
5.4.10	Distribution de la taille des particules de MBK étudié	164
5.4.11	Porosité et masse volumique des céramiques MC/4,7(MBK, MBK1 et MBK2) après une cuisson à 1100°C	165
5.4.12	Conductivité thermique (b) et contrainte de rupture (a) des céramiques MC/4,7(MBK, MBK1 et MBK2)	166
5.7.1	ATG des compositions MC, MC/16,7TCP et MC/16,7MBK	170
5.7.2	Contrainte de rupture (a) et conductivité thermique (b) des céramiques MC/TCP et MC/MBK après une cuisson à 1100°C	171
6.2.1	Dilatation thermique (tirets) et masse volumique (lignes) d'une céramique MC/4,7TCP en fonction de la température	174
6.2.2	Chaleur spécifique des céramiques MC, MC/4,7TCP et MA/5MBK après une cuisson à 1100°C en fonction de la température	175
6.2.3	Diffusivité thermique des céramiques MC, MC/4,7TCP et MA/5MBK après une cuisson à 1100°C en fonction de la température pendant trois cycles de chauffe successifs	176
6.2.4	Conductivité thermique des céramiques MC, MC/4,7TCP et MA/5MBK après une cuisson à 1100°C en fonction de la température pour trois cycles de chauffe	177
6.3.1	Mesure du module de Young en fonction de la température avec MC et MC/4,7TCP après cuisson à 1100°C	178
6.4.1	Perte de masse en fonction des cycles de chauffe/refroidissement successif entre 30 et 1000°C avec MA/5MBK (a) et MC/4,7TCP (b) . . .	181
6.4.2	Cartographie des éléments Ca et P après des cycles de chauffe/refroidissement sous air	182
6.4.3	Diffractogramme des céramiques MC/4,7TCP cuites à 1100°C avant et après 50 cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 1000°C	183

7.2.1	Photos du pilote de stockage thermique	191
7.2.2	Photo du réservoir de stockage thermique	191
7.2.3	Schéma du circuit parcouru par l'air pendant une charge	192
7.2.4	Schéma du circuit parcouru par l'air lors d'une décharge	192
7.2.5	Disposition des thermocouples dans le réservoir de stockage	193
7.3.1	Photos de l'extrudeuse utilisée (a), la filière fixée à la sortie de l'extrudeuse (b) et les matériaux cylindriques crus (c)	194
7.3.2	Photos du four cellule avec le wagon (a) des matériaux après la cuisson (b) et des matériaux après la découpe (c)	195
7.5.1	Profils de température axiale lors d'une charge avec MC/4,7TCP (a) ; température d'entrée, de sortie et taux de charge (b) (335°C, 70kg/h d'air)	199
7.5.2	Evolution de la zone thermocline en fonction du temps de charge	201
7.5.3	Tests de répétabilité pour un processus de charge	201
7.5.4	Profils de température axiale (a) et évolution de la température d'entrée, de sortie et taux de décharge (b)	202
7.5.5	Hauteur de la thermocline pendant la décharge (a) et profils de tempé- rature axiales pour 2 décharges réalisées dans des conditions similaires	204
7.5.6	Profils de température axiales adimensionnées pour trois T_H (334, 531 et 759°C) avec un débit massique d'air de 48kg/h, matériau de stockage : MC/4,7TCP	206
7.5.7	Profils de température (a) et puissance thermique (b) en sortie du réservoir pour différents débits massiques	210
7.5.8	Profils de températures pour trois cycles successifs de charge/décharge avec un coefficient de seuil fixe	213
8.3.1	Schématisation du réservoir thermique et de l'ensemble des phénomènes physiques appliqués	221
8.6.1	Comparaison des coefficients de transfert fluide/solide	229
8.6.2	Comparaison des profils de température axiale du modèle avec les données expérimentales pendant une charge ($T_H = 343^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 74\text{kg/h}$)	230
8.6.3	Evolution de la zone thermocline (a) et température de sortie, taux de charge en fonction du temps (b) ($T_H = 343^\circ\text{C}$, $\dot{m} = 74\text{kg/h}$)	230
8.6.4	Profils de température axiale de l'air obtenus après simulation et mesurés en fonction de la longueur du réservoir ($T_H = 538^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 66\text{kg/h}$)	232
8.6.5	Température de l'air en sortie et taux de charge (a) ; Hauteur de la ther- mocline en fonction du temps (b)	232

8.6.6	Profil de température axiale de l'air obtenu après simulation et mesuré en fonction de la longueur du réservoir (a) et température de sortie de l'air et taux de charge en fonction du temps (b) ($T_H=759^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 48 \text{ kg/h}$)	234
8.6.7	Profils de température axiale de l'air et du solide obtenus après simulation et mesurés en fonction de la longueur du réservoir (a) et température de sortie de l'air et taux de décharge en fonction du temps (b) ($T_H= 531^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 56 \text{ kg/h}$)	238
8.7.1	Variation du taux de charge (a) et du temps de percée (b) en fonction de la taille des particules et du rapport L/H	241
8.7.2	Variation du taux de décharge (a) et du temps de percée (b) en fonction de la taille des particules et du rapport L/H	242

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques et comparaison des centrales solaires (Manuel et Zarza, 2007; Zhang <i>et al.</i> , 2013; Agalit <i>et al.</i> , 2015; C, 2003; Ortega <i>et al.</i> , 2008; Pitz-Paal <i>et al.</i> , 2006; EASAC, 2011)	14
1.2	Situation actuelle et perspective pour le solaire à concentration (Pelay <i>et al.</i> , 2017)	15
1.3	Provenance et niveaux de température des rejets thermiques	17
1.4	Etat actuel et perspective dans le stockage thermique appliqué aux CSP (Pelay <i>et al.</i> , 2017)	21
1.5	Comparaison des différents concepts de stockage thermique par chaleur sensible (Pelay <i>et al.</i> , 2017; Peng <i>et al.</i> , 2013; Herrmann <i>et al.</i> , 2004)	24
1.6	Tableau comparatif des différents modes de stockage (Pelay <i>et al.</i> , 2017; Pardo <i>et al.</i> , 2014)	28
1.7	Quelques exemples de systèmes de stockage thermocline DMT (Meier <i>et al.</i> , 1991; Valmiki <i>et al.</i> , 2012; Zanganeh <i>et al.</i> , 2012; Bruch <i>et al.</i> , 2014, 2017; Hoffmann <i>et al.</i> , 2017; Pacheco <i>et al.</i> , 2002; Cascetta <i>et al.</i> , 2015)	33
1.8	Critères à respecter pour le choix d'un matériau de stockage « idéal » selon l'AIE (2008) (Meffre, 2012)	35
1.9	Différents mélanges de sels fondus synthétisés (Ushak <i>et al.</i> , 2015; Chen et Zhao, 2017; Fernandez <i>et al.</i> , 2014)	39
1.10	Propriétés thermo physiques de trois différents béton testés pour le stockage thermique (Martins <i>et al.</i> , 2015)	44
1.11	Propriétés thermiques et mécaniques de quelques roches naturelles (Tiskatine <i>et al.</i> , 2017)	46
1.12	Exemples de céramiques issus de la valorisation de coproduits industriels (Meffre, 2012; Kere, 2014)	48
1.13	Transformations physico-chimiques des minéraux argileux et non argileux pendant la cuisson (Kornmann, 2009; Alprandi, 1989; Carroll <i>et al.</i> , 2005).	53
1.14	Réactions de déshydroxylation des kaolinites et des illites	54

2.1	Ensemble des mises en forme effectuées par extrusion	76
2.2	Sels de phosphates commerciaux composant le système M (K, Li, Na) PO_3	77
2.3	Caractéristiques pour les mesures de la conductivité thermique par Hot Disk	83
2.4	Caractéristiques des essais de flexion 3-points	84
2.5	Caractéristiques et conditions de mesures de la diffusivité thermique par LFA	86
2.6	Caractéristiques et conditions de mesures de la chaleur spécifique par DSC 404 F1	87
2.7	Mesures du module de Young par la résonance acoustique.	89
2.8	Paramètres expérimentaux des analyses par la microtomographie	92
3.1	Caractéristiques de l'acide polyphosphorique	107
3.2	Comparaison entre l'acide polyphosphorique et le « solar salt »	111
4.1	Présentation des phosphates de l'étude	114
4.2	Tableau comparatif des propriétés thermophysiques des matériaux de sto- ckage par chaleur sensible	129
5.1	Composition élémentaire de l'argile, du sable et du mélange de fabrication	134
5.2	Masse volumique absolue et phases cristallines de la terre argileuse, du sable et du mélange de fabrication	135
5.3	Composition des différents mélanges étudiés (MC/TCP)	136
5.4	Tableau récapitulatif des pertes de masse totale pour les matériaux MC et MC/TCP	138
5.5	Phases cristallines identifiées pour les compositions MC, MC/4,7TCP et MC/16,7TCP après une cuisson à 1100°C	142
5.6	Comparaison de la conductivité thermique et de la résistance mécanique des céramiques MC/TCP par rapport à celles des céramiques MC après une cuisson à 1100°C et 1140°C	152
5.7	Composition des différents mélanges étudiés (MC/MBK)	152
5.8	Pertes de masse intermédiaires et totales des matériaux MC et MC/MBK	153
5.9	Comparaison des performances des céramiques MC/MBK par rapport à MC	163
5.10	Compositions étudiées à partir du mélange MC/4,7MBK	164
5.11	Comparaison des performances des céramiques MC/4,7MBK par rapport à MC après une cuisson à 1100°C	166
5.12	Compositions étudiées à partir du mélange argileux-sable/TCP + MBK	167
5.13	Compositions étudiées avec des différentes teneur en sable	168

5.14	Comparaison des performances des céramiques MA/MBK par rapport à MC après un cuisson à 1100°C	169
6.1	Comparatif des modules de Young des céramiques MC et MC/4,7TCP au chauffage et au refroidissement pour le cycle N°1	179
6.2	Ecart des modules de Young entre le 1 ^{er} et le 3 ^{eme} cycle pour les céramiques MC et MC/4,7TCP après une cuisson à 1100°C	180
6.3	Tableau comparatif des matériaux de stockage thermique	185
7.1	Caractéristiques des composants du réservoir de stockage	190
7.2	Propriétés du lit et propriétés thermophysiques de l'air et des matériaux	198
7.3	Résumé des résultats obtenus à différents $T_{cut-off/chg}$ pendant la phase de charge (335°C, 70 kg/h)	200
7.4	Résumé des résultats obtenus à différents $T_{cut-off/diss}$ pendant la phase de décharge (335°C, 70 kg/h)	203
7.5	Influence de la température haute sur les grandeurs caractéristiques pendant une charge avec le matériau MC/4,7TCP	205
7.6	Résultats des tests de charge à des températures modérées, moyennes et hautes avec des débits d'air chaud différents	207
7.7	Résultats des tests de charge avec des débits différents à des températures moyennes et modérées en utilisant le matériau MC	208
7.8	Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du débit massique pendant la décharge	209
7.9	Analyse qualitative de l'influence du débit massique d'air	211
7.10	Conditions des tests réalisés et résultats obtenus pour la comparaison des matériaux	212
7.11	Bilan des résultats pour les tests de cyclage thermique	214
8.1	Nombres de Nu utilisés pour le calcul du coefficient de transfert volumique	223
8.2	Paramètres géométriques et propriétés thermophysiques utilisés pour les calculs numériques	227
8.3	Tableau comparatif des grandeurs caractéristiques (expérimentation et modélisation)	231
8.4	Tableau comparatif des grandeurs caractéristiques - 538°C et 66kg/h (expérimentation et modélisation)	233
8.5	Tableau comparatif des grandeurs caractéristiques - 759°C et 48kg/h (expérimentation et modélisation)	235
8.6	Influence de la paroi sur les grandeurs caractéristiques	236

8.7	Tableau comparatif des grandeurs caractéristiques pour une décharge - 531°C et 56kg/h (expérimentation et modélisation)	239
8.8	Taux de charge en fonction de la taille des particules et du rapport L/H .	240

Introduction générale

Le monde est en perpétuelle croissance, la population mondiale augmente exponentiellement et il y a une forte industrialisation des pays émergents. Tout cela associé à l'amélioration globale du train de vie entraîne une forte demande énergétique qui est de plus en plus importante. L'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit une augmentation de l'ordre de 30% de la demande énergétique mondiale d'ici 2040 (AIE, 2016), soit un taux d'accroissement moyen annuel de l'ordre de 1,5%. L'industrialisation des pays émergents entraîne le développement et une croissance importante des industries lourdes tels que l'acier, la céramique, le verre et autres. Aussi, il y a un fort accroissement de la demande énergétique à l'échelle des ménages et pour les transports. En somme, les besoins d'énergie concernent l'électricité, la chaleur et les transports.

Actuellement, cette demande est satisfaite à plus de 80% par les énergies fossiles plus particulièrement le pétrole, le charbon et le gaz naturel (AIE, 2017). La part du pétrole dans la consommation d'énergie mondiale est estimée à 31,8%, celle du charbon atteint 28,1% et la part du gaz naturel est estimée à environ 21,6% (AIE, 2017). Même si les estimations des réserves sont sujettes à discussions, il est évident que ces sources d'énergie ne sont pas illimitées.

L'énergie électrique à l'heure actuelle est principalement générée par les centrales conventionnelles utilisant les énergies carbonées (66,3%) . La part du nucléaire est faible à l'échelle mondiale mais à l'échelle de la France, elle est la principale source d'énergie électrique ; elle génère 78% de l'électricité consommée(AIE, 2016).

La combustion massive des ressources énergétiques fossiles a un impact considérable sur le changement climatique. Sans modification du mode de consommation et de production d'énergie, les projections climatiques prévoient un réchauffement moyen du climat de 6,4°C d'ici l'année 2100 (Tissot-colle et Jouzel, 2013) ; principalement dû aux émissions de gaz à effet de serre (GES). Ce changement affecterait gravement certaines variables climatiques : précipitations, vents, cyclones tropicaux, fusion des glaciers, montée du niveau de la mer, etc.

Concernant le nucléaire, il a été longtemps considéré comme une source fiable de pro-

duction d'électricité à bas prix et à faible émission en CO_2 . De nos jours, ces arguments sont mis sur la table à cause des risques d'accidents, la gestion des déchets radioactifs, etc. Par exemple, en France, des efforts considérables sont menés dans le sens de la réduction de la part du nucléaire dans la consommation électrique de 78% en 2015 à 50% à l'horizon 2025 (AIE, 2016).

Ce constat est à l'origine d'un engagement à l'échelle mondiale pour le développement des énergies renouvelables (EnR) pour une société sobre en carbone. Il s'agit de l'énergie solaire, l'éolien, l'énergie hydraulique, la biomasse, l'énergie géothermique. En 2015, la part des EnR dans la production d'électricité à l'échelle mondiale était de l'ordre de 23,1% (REN21, 2016) et selon l'AIE elle contribuerait à près de 40% dans la production d'électricité d'ici 2050 (AIE, 2010). Aussi, la transition vers un système énergétique soutenable doit inclure la gestion raisonnée, l'accroissement de l'efficacité énergétique des systèmes de conversion et la bonne gestion du système énergétique global incluant les EnR.

Le solaire à concentration (CSP) est une technologie qui est en forte expansion depuis ces dernières décennies. C'est un moyen prometteur pour générer de l'électricité tout en respectant l'environnement et la dynamique actuelle est favorable au déploiement en masse de cette technologie. Cependant, l'énergie solaire présente par sa nature un caractère intermittent. Sa disponibilité est souvent en déphasage avec la demande des consommateurs.

Le stockage thermique est indispensable au bon fonctionnement des CSP. Son intégration entraîne une nette amélioration du facteur de capacité et du rendement globale de la centrale ainsi qu'une adéquation entre la production et la demande. Plusieurs technologies de stockage thermique existent et sont liées aux installations CSP. La plus mature est le système de stockage en chaleur sensible à 2 cuves de sel fondu qui présente plusieurs limites liées à des coûts élevés, des limites de température d'utilisation et de disponibilité. Dans une autre optique, le stockage thermique représente un concept innovant pour la récupération des chaleurs perdues dans les industries et selon le US Department Of Energy (DOE), il existe un grand gisement de chaleur industrielle perdue à différentes températures (souvent plus de 1000°C) qui sera de plus en plus important dans le futur. Ce constat est pleinement partagé à l'échelle de la France comme le souligne l'ADEME (ADEME, 2015).

Il est alors évident que le système de stockage à 2 cuves ainsi que les sels fondus ne seront donc plus adaptés. Les enjeux actuels sont fortement axés vers le développement de systèmes de stockage utilisant une cuve avec des matériaux de stockage pouvant fonctionner à haute température.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit va dans cette direction. Il s'inscrit dans

le cadre d'un projet de collaboration (nommé STEMPHOS) entre le centre de recherche RAPSODEE, CNRS et deux partenaires industriels qui sont : l'Office Cherifien des Phosphates (OCP) et PRAYON. Ce sont des leaders mondialement reconnus dans la chimie des phosphates. Ils produisent et exportent une large gamme de phosphates sous forme de minerai brut ou de phosphates de synthèse pour des applications dans des domaines variés tels que les engrais, l'alimentaire, la pharmacie, l'énergie, l'environnement, etc.

Le projet STEMPHOS vise à étudier l'utilisation des phosphates comme matériaux de stockage thermique par la chaleur sensible pour une utilisation dans les CSP ou pour la valorisation des énergies perdues à haute température. Ce travail a entraîné plusieurs autres collaborations notamment avec TERREAL (l'un des leaders dans les produits en terre cuite) pour la matière première argileuse et la fabrication des céramiques d'argile-sable/phosphates avec des procédés industriels. EcoTech Ceram a aussi été impliqué dans ces travaux particulièrement dans la partie des tests de stockage à l'échelle pilote.

Ce projet a également permis d'effectuer des visites d'une usine de fabrication de briques en terre cuite ainsi qu'une CSP en fonctionnement avec un système de stockage à 2 cuves de sel fondu. Il s'agit de l'ensemble des installations du programme NOOR basé à Ouarzazate au Maroc.

Organisation du manuscrit

La thèse est composée de huit chapitres.

Le chapitre 1 présente une étude bibliographique sur des recherches scientifiques et industrielles sur différents points autour des CSP, des rejets thermiques des sites industriels, du stockage thermique de l'énergie et des matériaux pour le stockage. Il s'agit du fonctionnement général des CSP, des caractéristiques des rejets thermiques industriels, des systèmes de stockage thermique en particulier celui par la thermocline. Une discussion sur les matériaux de stockage est également présentée. Ensuite, le chapitre est concentré sur les céramiques de terre cuite et les différentes familles de phosphates : leurs compositions, leurs propriétés, leurs procédés de fabrication, leurs gisements et ce chapitre se termine par une présentation des objectifs de la thèse.

Dans le chapitre 2, sont présentés les matériaux et méthodes utilisés pendant la thèse. Ce chapitre explique comment les différents matériaux solides et liquides à base de phosphates ont été développés. Les différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de la thèse permettant d'évaluer les performances des différents matériaux sont également présentées.

Le chapitre 3 présente les résultats sur le développement des phosphates liquides pour le stockage thermique par la chaleur sensible. Les travaux présentés dans ce chapitre

comprennent d'une part, l'étude des phosphates d'alkalis monométalliques ainsi que des mélanges binaires et ternaires de polyphosphates ; d'autre part, l'étude des propriétés thermophysiques de l'acide polyphosphorique. Pour la première fois, des matériaux phosphates liquides ont été développés et étudiés.

Le chapitre 4 concerne les céramiques élaborées à partir des phosphates purs. Premièrement, une étude sur la mise en forme des phosphates est effectuée. Ensuite, le comportement thermique et thermomécanique de ces céramiques est étudié. L'étude de l'influence de la température de cuisson sur la microstructure et les propriétés thermophysiques est ensuite réalisée. Finalement, la stabilité thermique de ces céramiques est évaluée et comparée à d'autres matériaux de stockage.

Le comportement des mélanges argileux-sable/phosphates fait l'objet du chapitre 5. L'influence des paramètres comme la composition, la nature des phosphates (synthétique et minéral brut), la granulométrie des phosphates, et la température de cuisson a été étudiée. Une étude sur la relation entre la composition, la microstructure et les propriétés physico-chimiques, thermiques, mécaniques, et thermomécaniques a été réalisée.

Le chapitre 6 est dédié au comportement thermophysique, thermomécanique des céramiques retenues dans le chapitre 5. Une étude de la stabilité thermique est également effectuée, le but était de démontrer les différents avantages de ces céramiques par rapport aux autres matériaux de stockage thermique.

Le chapitre 7 présente les résultats expérimentaux obtenus lors des tests de stockage thermique à l'échelle pilote industriel. Tout d'abord, le pilote de stockage est présenté, concernant sa configuration et son fonctionnement. Ensuite, la production des matériaux pour les tests pilotes est présentée puis les paramètres d'évaluation de la performance du système sont définis. Le système de stockage est de type thermocline, les matériaux de stockage sont des céramiques à base de matière argileuse-sable/phosphates et l'air est utilisé comme fluide caloporteur. L'influence de différents paramètres comme la température d'entrée et le débit du fluide caloporteur ont été étudiées sur les phases de charge et de décharge. Aussi, le rendement global du système a été déterminé en effectuant des cycles consécutifs de charge et de décharge.

Le chapitre 8 concerne la modélisation du système de stockage réalisée sur COMSOL-Multiphysics en utilisant un modèle 1D. Ce modèle décrit les échanges conductifs, convectifs et radiatifs entre l'air, les matériaux solides et la paroi à haute température. Il a été confronté aux résultats expérimentaux et les tendances obtenues ont été discutées.

Le manuscrit se termine par les conclusions générales, les perspectives et la liste des références. Aussi, la liste de l'ensemble des tableaux et des figures est disponible.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Introduction

*L'*état de l'art qui suit est subdivisé en 6 parties :

- En premier lieu, seront présentées d'une manière générale les différentes technologies de stockage de l'énergie.
- La deuxième partie sera focalisée sur les applications du stockage thermique de l'énergie. Les centrales solaires thermodynamique (CSP) ainsi que les rejets thermiques industriels seront présentés. L'étude présente l'état actuel, les prévisions et les besoins en stockage.
- Dans la troisième partie seront discutées les différentes méthodes et technologies de stockage thermique. L'étude se focalise ensuite sur le stockage thermocline.
- Cela nous permet dans la quatrième partie d'introduire les matériaux de stockage de la chaleur sensible, les critères de sélection, les matériaux utilisés et les perspectives. Cela permettra de cerner les enjeux et les améliorations que nous pourrons apporter tout au long de cette thèse.
- Une cinquième partie présentera la matrice argileuse et les céramiques de terre cuite. La composition de la matrice argileuse, le procédé de fabrication industriel, les phénomènes physico-chimiques et le frittage thermique seront expliqués.
- La compréhension des enjeux dans le domaine du stockage nous permettra enfin dans une dernière partie d'effectuer des rapprochements avec les phosphates. Les propriétés des phosphates seront présentées ainsi que leurs différents domaines d'application.

Un résumé des objectifs de la thèse sera formulé et une conclusion reprenant les points clés de cet état de l'art viendra clôturer ce chapitre.

1.2 Stockage de l'énergie

Le stockage de l'énergie joue un rôle très important dans la gestion de l'énergie. D'une manière générale, le stockage d'énergie consiste à conserver une certaine quantité d'énergie sous une forme donnée afin d'être réutilisée ultérieurement en fonction des besoins.

Le stockage d'énergie présente plusieurs avantages parmi lesquels on peut citer (Dincer et Rosen, 2002; Lefebvre et Tezel, 2017) :

- La réduction du coût de l'énergie.
- La production d'une énergie durable.
- La réduction de la taille et l'utilisation plus efficace des équipements.
- La réduction de la part des énergies carbonées.
- L'amélioration de l'efficacité énergétique.
- La protection de l'environnement.

On peut regrouper les technologies de stockage d'énergie en 5 grandes catégories comme le montre la figure 1.2.1(Hou *et al.*, 2011; Dincer et Rosen, 2002). Ce sont :

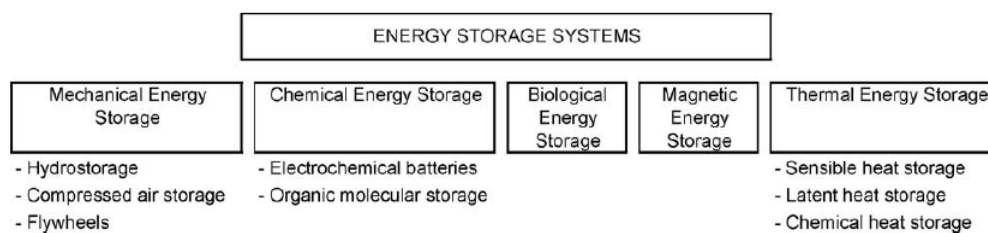


FIGURE 1.2.1 – Classification des différents types de stockage(Gil *et al.*, 2010)

Le stockage d'énergie mécanique : il englobe les techniques consistant à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique ou gravitaire (Dincer et Rosen, 2002).

On distingue trois méthodes de stockage :

(a) *Le stockage gravitaire* (station de transfert d'énergie par pompage turbinage) qui sont des centrales hydroélectriques existant depuis plus d'un siècle et représentant près de 99% des capacités de stockage à grande échelle dans le monde (Steffen, 2012; Kere, 2014).

(b) *Le stockage d'électricité par air comprimé* communément appelé CAES (Compressed Air Energy Storage) connu et utilisé à grande échelle depuis maintenant plus de 30 ans (Kere *et al.*, 2012) . Il consiste à transférer pendant les périodes creuses, de l'air comprimé dans une cage dimensionnée à cet effet. Cette énergie est utilisée ultérieurement pour alimenter une turbine pendant les périodes de forte demande en passant préalablement dans une chambre de combustion.

(C) *les volants d'inertie* permettent de stocker temporairement l'énergie sous forme de rotation mécanique.

Le stockage d'électricité sous forme chimique : il est représenté particulièrement par les batteries (Na-S, Lithium ion, Redox Vanadium). Ils sont basés sur une réaction chimique réversible qui permet de transférer des électrons entre une anode et une cathode par l'intermédiaire d'un électrolyte (Zhai *et al.*, 2011; Dincer et Rosen, 2002; Hou *et al.*, 2011).

Le stockage d'énergie magnétique et biologique : il est utilisé dans des applications bien spécifiques.

Le stockage d'énergie sous forme de chaleur : cette forme de stockage peut servir pour la production d'électricité quand il est à haute température, ou pour réchauffer les bâtiments ou refroidir des composants électroniques quand il est à basse température (Dincer et Rosen, 2002).

C'est avec le dernier type de stockage que nous travaillons dans cette thèse.

La partie suivante est consacrée à la présentation des différentes applications du stockage thermique de l'énergie.

1.3 Domaines d'application du stockage thermique de l'énergie

Cette partie présente deux domaines d'application du stockage thermique de l'énergie :

- Les centrales solaires thermodynamiques à concentration (CSP)
- Les rejets thermiques des industries

Aujourd'hui, le seul domaine d'application réel est le solaire à concentration.

1.3.1 Centrales solaires thermodynamiques à concentration

1.3.1.1 Fonctionnement d'une CSP

Les centrales solaires thermodynamiques recouvrent l'ensemble des techniques permettant de transformer l'énergie radiative du soleil en chaleur à température élevée puis en électricité (Pavlovic *et al.*, 2012; Tian et Zhao, 2013; Py *et al.*, 2013; Barlev *et al.*, 2011). Comme le montre la figure 1.3.1, une centrale solaire thermodynamique se compose de trois parties.

- Le premier bloc est le champs solaire. Il est constitué du système de captation solaire composé de réflecteurs et de concentrateurs. Cette partie permet de capter

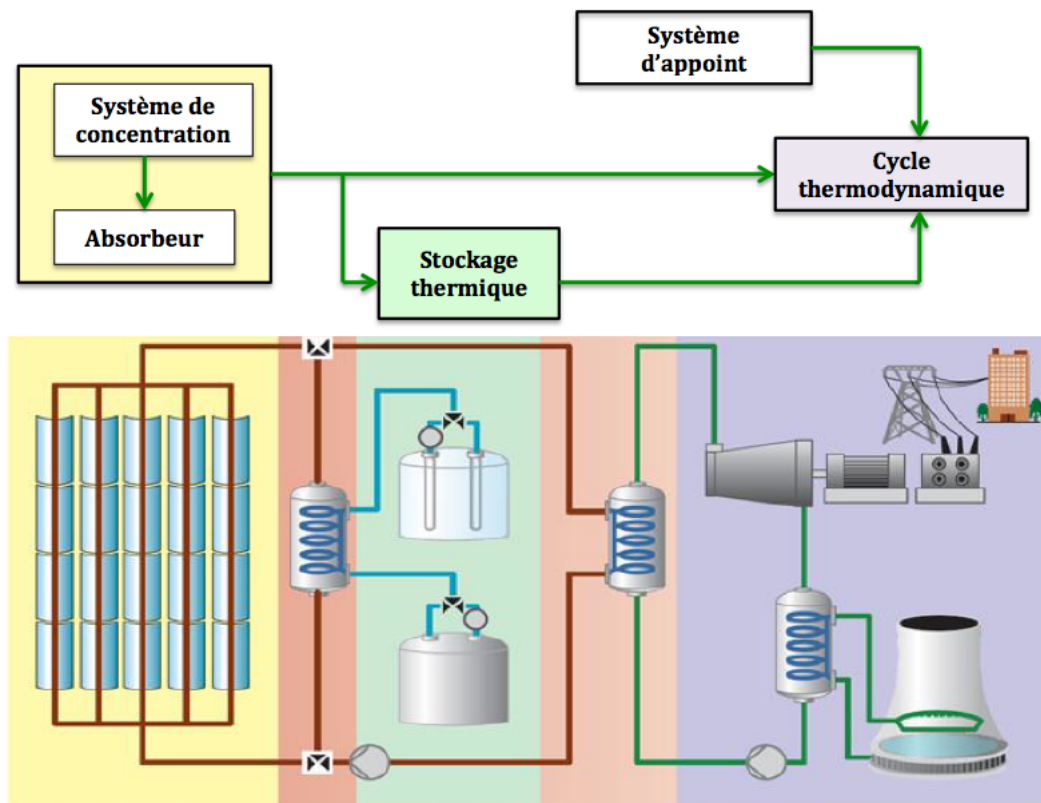


FIGURE 1.3.1 – Schéma de principe d'une centrale solaire thermodynamique avec génération indirecte

les radiations solaires directes et de les concentrer sur un récepteur dans lequel circule le fluide caloporteur qui s'échauffe et qui change de phase ; il aura donc accumulé de la chaleur.

- La deuxième partie est le système de conversion thermodynamique composé principalement de deux éléments : une turbine qui transforme l'énergie thermique contenue dans le fluide de travail en énergie mécanique et un alternateur qui transforme cette énergie mécanique en électricité. L'électricité produite peut être utilisée à plusieurs fins dont l'intégration au réseau de distribution d'électricité.
- Généralement, un système de stockage thermique et/ou un système d'appoint est/sont installé(s) afin d'améliorer les performances du CSP ; c'est à dire sa durée de fonctionnement annuel en lissant la courbe de consommation et en limitant les intermittences de la ressource solaire. Ce bloc constitue la troisième partie d'une centrale.

D'une manière générale, les centrales thermodynamiques fonctionnent suivant deux modes dits direct et indirect. Lorsque le fluide qui circule dans le champs solaire est le même que celui qui actionne la turbine, elle sera en mode directe et dans le cas d'une génération indirecte, le fluide caloporteur circulant dans le champs solaire échange sa

chaleur avec un fluide de travail qui actionne la turbine (Kuravi *et al.*, 2013).

1.3.1.2 Différents types de CSP

Comme montré dans la partie précédente, trois blocs sont nécessaires pour produire de l'énergie électrique grâce au rayonnement solaire.

Seul le rayonnement direct provenant du soleil est exploitable pour la production d'électricité car le rayonnement diffus est difficilement focalisable. Les centrales solaires thermodynamiques ne peuvent donc fonctionner et être efficace que si le ciel est dégagé avec un grand nombre d'heure d'ensoleillement. Plusieurs technologies sont proposées depuis plusieurs années en fonction de la technique de concentration du flux solaire.

D'une manière générale, deux grands principes de concentration existent (Tian et Zhao, 2013) :

- **Concentration linéaire** : La concentration s'effectue sur de grandes longueurs de tube circulaire ou à surface plane dans lequel circule un fluide caloporteur. Ces tubes se trouvent sur la ligne focale des réflecteurs concentrant le flux solaire. Cette technologie nécessite le suivi du soleil sur au moins un axe. Ce type de concentration regroupe les centrales cylindro-paraboliques et linéaires fresnels.
- **Concentration ponctuelle** : Elle s'effectue sur un récepteur central. Le dispositif suit le soleil suivant deux axes en azimut et en hauteur. Ce type de concentration regroupe les centrales à tour, les concentrateurs paraboliques et les centrales « beam down ».

Centrales cylindro-paraboliques

Les centrales thermodynamiques utilisant les capteurs cylindro-paraboliques sont les plus répandus et les plus pérennes. Depuis la première crise pétrolière ans les années 1970, le cylindro-parabolique a suscité un fort intérêt dans le milieu scientifique et industriel (Fuqiang *et al.*, 2017). Actuellement, plus de 71% des centrales installées utilisent ce type de capteurs (Tian et Zhao, 2013). Les températures atteintes sont comprises généralement entre 290 et 550°C (Kuravi *et al.*, 2013; Pardo, 2013) pour un facteur de concentration entre 70 et 80. Les miroirs réflecteurs ont chacun une largeur d'ouverture d'environ 6m et une longueur totale entre 100 et 150m (Fernandez-Garcia *et al.*, 2010; Tian et Zhao, 2013). La centrale Andasol (50MWe) en Espagne, est la première à être construite en Europe et représente un exemple de centrale utilisant cette technologie au même titre que la première centrale du Maroc (NOOR I) inaugurée en février 2016. La figure1.3.2 illustre le principe de fonctionnement.



FIGURE 1.3.2 – Principe de fonctionnement (à gauche) et exemple d'une centrale cylindro-parabolique (NOOR I à droite)

Capteurs linéaires de fresnel

Comme le montre la figure 1.3.3, les concentrateurs à réflecteurs linéaires de fresnel (LFR) sont constitués de miroirs plans qui suivent la course du soleil selon un axe . Le flux solaire est concentré selon une ligne focale fixe située au dessus des miroirs. Le recep- teur est généralement composé d'un absorbeur et d'un réflecteur secondaire qui concentre le rayonnement (Tian et Zhao, 2013; Pavlovic *et al.*, 2012). La forme parabolique du col- lecteur est reproduite par une succession de miroirs plans moins couteux que les miroirs paraboliques. Cette technologie a pour autres avantages la réduction du coût d'infrastruc- tures métalliques et les économies réalisées par un nettoyage simplifié des miroirs plans. De nos jours, seulement moins de 12% des centrales thermodynamiques utilisent cette technologie et principalement à l'échelle pilote (Tian et Zhao, 2013). Comme précédem- ment, un fluide caloporteur circule dans le tube et les températures peuvent atteindre 300°C.

Concentrateurs paraboliques

Ayant la même forme que les paraboles de réception satellites, les capteurs parabo- liques fonctionnent de manière autonome et suivent la course du soleil selon deux axes en concentrant le flux solaire sur un point focal (figure1.3.4). Au point focal, existe une enceinte fermée remplie de gaz qui s'échauffe sous l'effet de la concentration du rayonne- ment solaire. L'échauffement du gaz entraine un moteur du type stirling. Le rapport de concentration de ce système est souvent supérieur à 2000 et la température au récepteur peut atteindre 1000°C avec des pressions de travail de l'ordre de 200 bars (Meffre, 2012; Kuravi *et al.*, 2013). Cependant, la température est limitée par le moteur, entre 700 et 850°C en fonction de la technologie utilisée. De nos jours, moins de 4% des installations

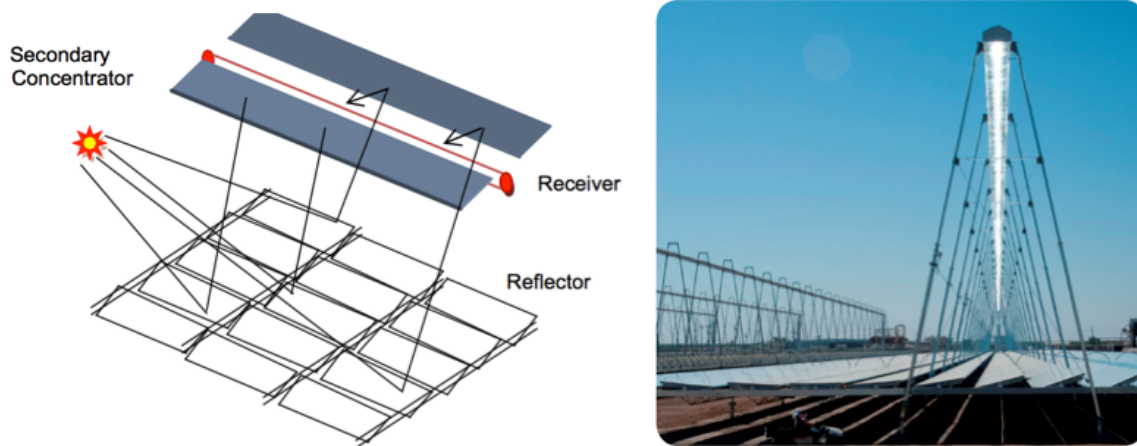


FIGURE 1.3.3 – Principe de fonctionnement (à gauche) et exemple d'une centrale LFR (à droite)

solaires thermodynamiques utilisent cette technologie. Les centrales existantes utilisant cette technologie sont principalement basées aux USA (Maricopa Solar).

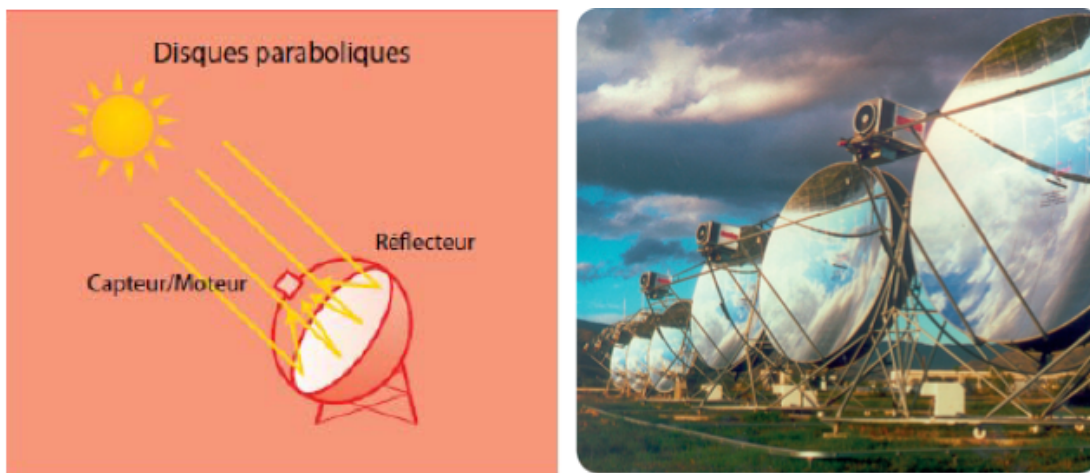


FIGURE 1.3.4 – Schéma de principe (à gauche) et photo de paraboles (à droite)

Centrales à tour

Les réflecteurs des centrales à tour sont des héliostats qui suivent la course du soleil sur deux axes (Py *et al.*, 2013). Le rayonnement solaire est ensuite concentré au sommet d'une tour ayant un récepteur qui permet de chauffer le fluide caloporteur. Les centrales à tour ont été développées pour des installations destinées à une production à grande échelle, avec de fortes puissances et travaillant à de hautes températures. Le facteur de concentration est compris entre 300 et 1000 permettant d'atteindre des températures comprises entre 600 et 1000°C (Poulikkas *et al.*, 2010). Nombreuses sont les centrales fonctionnant à

ce jours à l'échelle industrielle et utilisant ce type de technologie (approximativement 13%). Parmi les premières centrales à voir le jour on peut citer : Solar One (10 MWe, Californie, États Unis) ou encore THEMIS (2,5 MWe, Pyrénées Orientales, France) testée comme pilote pour la production d'électricité entre 1983 et 1986 par EDF et le CNRS (figure 1.3.5) et qui sert généralement comme référence à l'échelle de la France. D'autres centrales comme PS10 et PS20 , Gemasolar sont en fonctionnement et d'autres sont en projet de construction comme NOORIII au Maroc qui aura une capacité de 150MW.

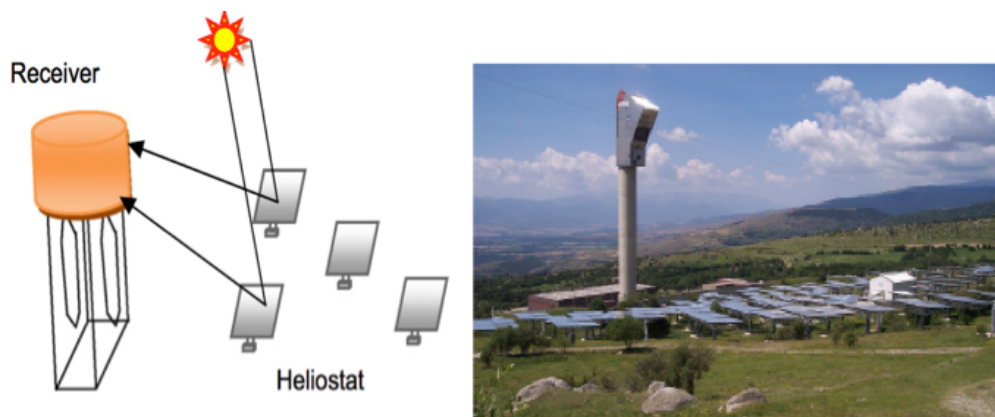


FIGURE 1.3.5 – Schéma de fonctionnement (à gauche) et photo de la centrale Thémis (à droite)

Centrales beam down

C'est une nouvelle génération de centrale qui est en pleine expérimentation. Le principe de fonctionnement est le même qu'une centrale à tour sauf qu'elle utilise une technique à double réflexion pour capter les rayons du soleil (figure 1.3.6). Le concept se base sur la fixation d'un miroir réflecteur en hauteur en lieu et place de la tour classique. Son rôle est de renvoyer le rayonnement du champs d'héliostats vers le récepteur qui se trouve au sol. De ce fait, aucune installation thermique ne se trouve en hauteur. Cette innovation entraine une réduction considérable du coût de l'installation par rapport à une tour conventionnelle (entre 30 et 50%)(Tamaura, 2009, 2010; Segal et Epstein, 1999; Hasuike, 2009). Cependant, même si cette technique est compétitive avec les centrales à tour, elle est utilisée seulement à l'échelle pilote. Une installation de ce type a été construite à Masdar (Abu Dhabi) développée par le Tokyo Institute of technology (Tamaura, 2009).

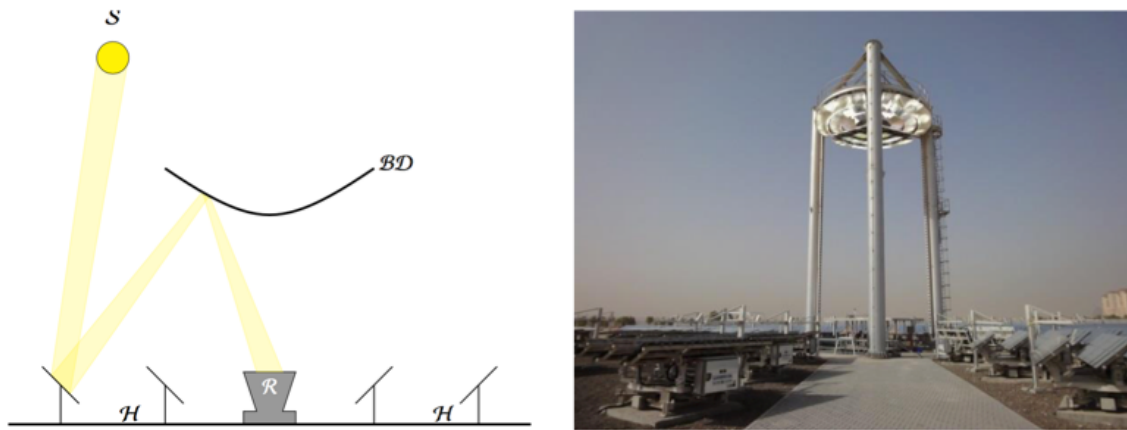


FIGURE 1.3.6 – Fonctionnement d'une centrale Beam down (à gauche) et photo de l'installation à Abu Dhabi (à droite) (Farges, 2014; Bergan et Greiner, 2014)

1.3.1.3 Comparaison des différentes technologies

Le tableau 1.1 présente une comparaison entre les différentes technologies de centrales solaires à concentration sur les paramètres principaux que sont : le facteur de concentration, les températures opératoires, le rendement solaire, le facteur de capacité annuel et la facilité d'intégration du stockage thermique. Ce tableau regroupe également les avantages et inconvénients de chaque technologie ainsi que les perspectives d'amélioration. Le rendement solaire représente la puissance électrique générée en fonction de la puissance incidente. Il prend en compte toutes les pertes enregistrées au cours de la production de l'électricité.

Comme on peut le voir dans le tableau 1.1, les technologies à concentration ponctuelle offrent une meilleure concentration dû à la focalisation des rayons vers un point fixe, ce qui permet d'atteindre de très hautes températures (1000°C) et par conséquent un rendement solaire élevé. Par contre, jusqu'à nos jours, les puissances installées sont faibles par rapport aux technologies de concentration linéaire qui présentent un faible facteur de concentration pour des températures de fonctionnement aux alentours de 400°C .

Le tableau 1.2 présente un résumé sur la situation actuelle et les perspectives dans le domaine du solaire à concentration. Jusqu'à nos jours, près de 69% des centrales sont à usage commerciale, 13% en démonstration et 18% en R&D. ***Retenons que jusqu'à présent, la technologie mature appliquée à l'échelle industrielle utilise les capteurs cylindro-paraboliques. Cependant, la tendance actuelle est favorable au développement des centrales à tour et donc à la production de chaleur à haute température. Aussi, il y'a une dynamique forte vers l'amélioration de la puissance des installations et de la réduction de l'hybridation.***

	Concentration ponctuelle		Concentration linéaire	
	Centrale à tour	Parabole	Cylindroparabolique	LFR
Puissance (MW)	10-200	0,01-0,025	10-300	10-200
Facteur de concentration	300-1000	>1300	70-80	>60
Température opératoire(°C)	Haute	Très haute	Moyen	Relativement faible
	600-1000	120-1500	20-400	50-300
Rendement solaire(%)	23-35	30	14-20	18
Facteur de capacité annuel	55 (avec 10h de stockage)	25-28	25-28 (sans stockage) 29-43 (7h de stockage)	22-24 (sans stockage)
Intégration du stockage	Possible avec un faible coût de stockage	Difficile	Possible	Possible
Maturité	Commercial	Démonstration	Commercial	Echelle pilote
Avantages	Efficacité thermodynamique élevée	— Occupe peu d'espace — Efficacité thermodynamique élevée	— Coût d'installation relativement faible — Grand retour d'expérience	— Coût d'installation relativement faible
Inconvénients	— Espace occupé — Coût d'installation élevé — Pertes de chaleur élevées	— Coût d'installation élevé — Faible retour d'expérience	— Espace occupé — Faibles températures opératoires	— Faibles températures opératoires
Perspectives d'amélioration	Très significatif	Limité	Limité	Significatif

TABLE 1.1 – Caractéristiques et comparaison des centrales solaires (Manuel et Zarza, 2007; Zhang *et al.*, 2013; Agalit *et al.*, 2015; C, 2003; Ortega *et al.*, 2008; Pitz-Paal *et al.*, 2006; EASAC, 2011)

	Situation actuelle	Futur
Développement des CSP	— 69% à l'échelle commerciale — 13% pilote — 18% R&D	— Plus de centrales commerciales — Proportion stable de pilotes
Technologie	Cylindro parabolique et centrales à tour les plus utilisées	— Domination des centrales à tour — Plus de centrales cylindro parabolique
Puissance moyenne produite	33MWe	Puissance plus grande, environ 126MWe
Hybridation	Présence significative (77%)	Réduction de l'hybridation

TABLE 1.2 – Situation actuelle et perspective pour le solaire à concentration (Pelay *et al.*, 2017)

1.3.1.4 Limites des centrales solaires

Quelque soit la position géographique et la période de l'année, l'énergie solaire possède des caractéristiques inhérentes. Elle est caractérisée par une intermittence du rayonnement solaire, la discontinuité et la faible densité énergétique due à des perturbations temporaires. Les intermittences peuvent être prévisibles, c'est le cas par exemple des fluctuations journalières ou saisonnières; ou non prévisible (passage nuageux, etc.). Ainsi, l'indisponibilité ponctuelle de la source solaire peut entraîner un désaccord avec la demande. Dans le cas des CSP, la solution comme dite dans la section précédente pourrait être l'intégration d'un appoint de combustible, généralement du pétrole ou du charbon, qui permet de compenser l'absence d'énergie solaire. Actuellement, près de 77% de CSP utilisent ce système d'appoint (tableau 1.2) mais à long terme, ce n'est pas une solution durable (Pelay *et al.*, 2017).

La solution la plus pertinente est donc l'intégration des systèmes de stockage thermique qui sont de plus en plus utilisés dans les nouvelles centrales en construction et en projet.

1.3.2 Rejets thermiques industriels

1.3.2.1 Définition

Les rejets thermiques peuvent être de la chaleur fatale ou des hautes températures à la sortie d'installations spécifiques. La chaleur fatale ou chaleur de récupération est la chaleur

générée par un procédé ou une industrie qui n'en constitue pas la finalité première et qui n'est pas récupérée (Boucher, 2016). Elle est générée lors du fonctionnement de procédés dans les domaines suivants entre autres :

- Les raffineries
- Les sites de production d'électricité (centrales nucléaires et thermiques)
- Les sites tertiaires tels que les hôpitaux, les data centers, etc.
- Les sites d'élimination comme les usines d'incinération des ordures ménagères

En France, l'industrie représente 21% de la consommation nationale d'énergie finale. Environ 30% de la consommation énergétique industrielle est perdue sous forme d'énergie fatale chaque année (CANAL, 2016).

Il est cependant primordiale d'identifier les formes et les gammes de températures disponibles afin de pouvoir cibler l'intérêt pour la récupération.

1.3.2.2 Caractéristiques

Les combustibles d'origine fossile représentent aujourd'hui la principale source d'énergie. En France, près de 60% de l'énergie consommée par l'industrie est d'origine fossile suivi de l'énergie électrique à hauteur de 30% et 6% seulement pour les énergies renouvelable (Boucher, 2016).

En 2012, la consommation de combustible dans l'industrie était de 310TWh. Une grande partie (271TWh) étant destinée à usage énergétique dont 190 TWh (70%) servent à l'alimentation des fours et des séchoirs (Boucher, 2016; EDF, 2016). Ce sont donc les plus grands consommateurs industriels. Comme exemple, le bilan thermique en régime permanent d'un four à combustible est présenté par la figure1.3.7.

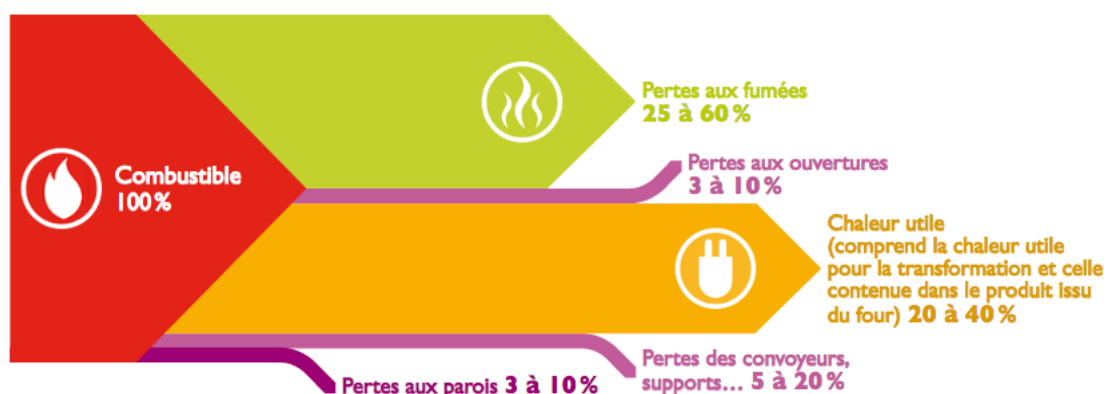


FIGURE 1.3.7 – Bilan thermique d'un four à combustible (Boucher, 2016)

Lors du fonctionnement d'un four, uniquement 20 à 40% de l'énergie utilisée constitue la chaleur utile pour la transformation des produits ; soit 60 à 80% de chaleur potentiellement

recupérable. Environ 25 à 60% des pertes de chaleur se retrouvent à la sortie sous forme gazeux et 11 à 40% sous forme diffuse (perte de chaleur aux parois, aux ouvertures, etc.).

On retrouve également dans certains cas, des rejets sous forme liquide. D'une manière générale, les rejets thermiques en fonction de leurs provenance auront des niveaux de température différents.

	Agro-alimentaire, papier-carton, chimie		Industrie de métaux, verre, ciment, tuiles et briques
Rejets			
Liquides	Eaux usées résiduel-tertiaire Eaux de refroidissement (fours à induction, etc.)	Eaux de refroidissement (fours pièces à hautes températures, moules de fonderie, etc.) Purges de chaudières Condensat de vapeur	-
Diffus	Défauts d'isolation, ouvertures (principalement des fours et séchoirs)		-
	-	Refroidissement de produits : céramiques, biques, métaux, etc.	-
	-	-	Chaleur émise par rayonnement
Gazeux	Air chaud : compresseur, séchage, refroidissement de pièces Buée	Vapeurs de procédé	Gaz de combustion : fours, chaudière, turbines, incinérateur, etc.)

TABLE 1.3 – Provenance et niveaux de température des rejets thermiques

Le tableau 1.3 représente les caractéristiques des rejets thermiques et leurs origines. La gamme de température est comprise entre 30 et plus de 500°C. Comme attendu, les hautes températures sont identifiées dans les rejets gazeux principalement dans les industries de sidérurgies, de céramiques, de fonderie, d'aluminium, de fabrication de briques, tuiles, etc. Ces sources de chaleur se retrouvent essentiellement dans les gaz de combustion (fours, turbines, incinérateurs, etc.), par rayonnement aux parois des procédés ou à l'issue du refroidissement des produits. Les rejets thermiques basse température constituent également un gisement intéressant. Ils existent sous la forme liquide et gazeuse.

La figure 1.3.8 montre le gisement disponible à l'échelle de la France en fonction des niveaux de température (ADEME, 2015).

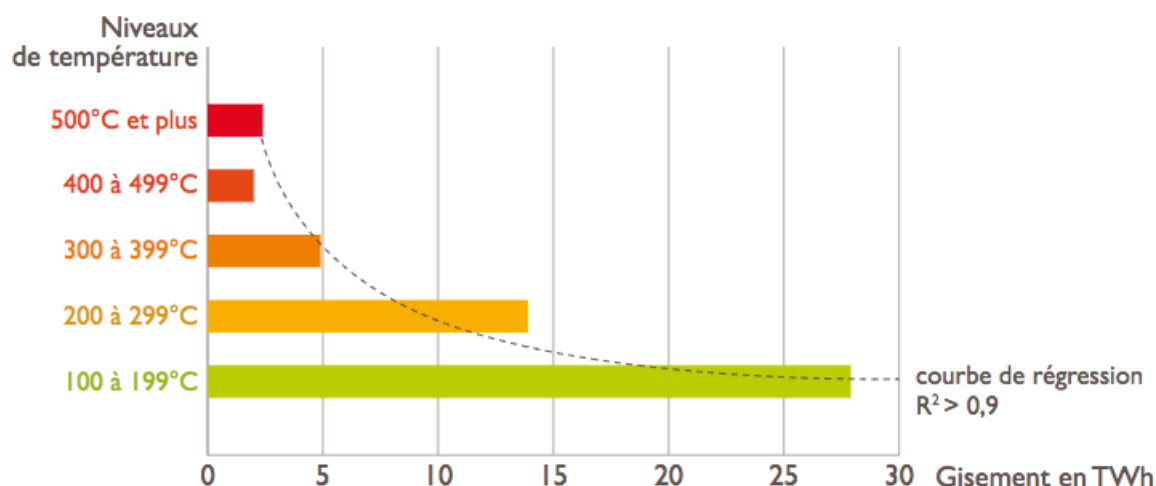


FIGURE 1.3.8 – Gisement de chaleur fatale en France en fonction des niveaux de température

Ce gisement est de l'ordre de 51TWh/an soit 16% de la consommation de combustible (ADEME, 2015). Il provient :

- Des fumées de fours (40% soit 20,4TWh/an)
- Des buées de séchoirs (32% soit 16,3TWh/an)
- Des fumées de chaudière (28% soit 14,3TWh/an)

Il est par ailleurs important de remarquer que la moitié du gisement de chaleur fatale se situe dans des gamme de température entre 100 et 200°C. Environ 27% de la chaleur est disponible entre 200 et 300°C tandis les hautes températures (>300°C) occupe seulement 18% du gisement total.

Pour des températures >500°C seulement environ 2,3TWh/an serait disponible sous forme gazeux. Les gammes de températures générées par les industries sont comparables aux températures produites par certaines centrales solaires thermodynamiques et peuvent donc être stockées dans des systèmes de stockage thermique adaptés. Certaines fumées à la sortie de procédés spécifiques (fours pouvant fonctionner à plus de 1000°C) sont récupérable et constituent un gisement de chaleur haute température.

Cependant, remarquons que la présence de polluants (particules, molécules chimiques corrosives etc.) dans les fumées en sortie, la faible densité énergétique et le caractère intermittent de la source de chaleur peuvent constituer des freins pour la valorisation.

1.3.2.3 Valorisation de la chaleur fatale industrielle

La récupération et la valorisation des chaleurs perdues dans l'industrie est un levier incontournable pour la réduction de la consommation d'énergie industrielle. Comme indiqué précédemment, le gisement d'énergie thermique perdue à haute température (>500°C)

s'élève à environ 2,3TWh/an (ADEME, 2015).

Le stockage peut être utilisé pour rendre exploitable une source de chaleur discontinue en la restituant à puissance constante (CANAL, 2016). En effet, la discontinuité d'un gisement de chaleur représente une barrière pour son utilisation directe auprès du consommateur final. Par exemple, le stockage permettrait d'accumuler la chaleur intermittente perdue lors du fonctionnement d'un four et au moment venu, libèrera une énergie thermique stable.

1.4 Système de stockage thermique appliqué au CSP

1.4.1 Fonctionnement et intérêt d'un système de stockage thermique

Les efforts dans le domaine de la recherche pour le solaire à concentration, ont permis de réduire de manière considérable les coûts grâce aux gains de productivité, en élargissant les plages de fonctionnement tout en réduisant l'impact environnemental (Gil *et al.*, 2010; Cabeza *et al.*, 2015). Une réduction des coûts de production d'électricité par la voie du solaire thermique n'est possible qu'en intégrant le stockage thermique. Il permet de combler le déphasage qui existe entre la demande et la production en stockant de l'énergie lorsqu'elle est en excès et en la restituant plus tard.

Le principal objectif recherché en intégrant un système de stockage aux CSP est d'optimiser la production électrique afin de répondre à différentes utilisations, de lisser la courbe de production journalière et de découpler la production d'électricité à la source solaire afin de délivrer une énergie stable aux consommateurs.

Le stockage thermique peut alors, être conçu pour deux applications majeures : La production d'énergie d'appoint et la production d'énergie de masse. Deux échelles de temps apparaissent :

- Le stockage à court temps généralement inférieur à 1 heure : Ce type de stockage aussi appelé stockage de protection ou stockage tampon, a pour objectif de maintenir la production d'électricité constante pendant les passages nuageux. Il permet de réduire le nombre de phases de démarrage et d'arrêt des turbines qui devrait permettre d'éviter la production d'électricité de mauvaise qualité et de faible valeur marchande (Reilly et Kolb, 2001).
- Le stockage de masse supérieur à 1 heure a pour objectif d'optimiser la production électrique en optimisant le fonctionnement des turbines, en adaptant au maximum

la production à la demande et en augmentant la capacité de la centrale. Ce type de stockage intervient lors d'une intermittence prévisible en isolant le bloc électrique du champ solaire dont la puissance extraite dépend fortement des conditions climatiques. La chaleur stockée est restituée pour alimenter le bloc électrique à son régime nominal.

Ceci dit, plusieurs types de pilotage d'une unité de stockage thermique sont admissibles selon les variations journalières de l'ensoleillement et de la demande en électricité.

Le facteur de capacité compare la production nette d'électricité à celle qu'elle aurait pu produire en pleine puissance pendant le même temps. Elle représente l'efficacité de la centrale thermodynamique. On comprend donc que sans système de stockage, ce facteur de capacité sera faible. Le stockage thermique permet de prolonger la période de fonctionnement de la centrale afin d'augmenter le facteur de capacité et de réduire le coût du kWh électrique produit (Barnes et Levine, 2011). Ceci dit, le stockage longue durée (3 à 15h) est bénéfique aux CSP ; ce qui explique la forte volonté actuelle de mettre en place des systèmes de stockage avec un nombre d'heure de fonctionnement $>3h$ (Pelay *et al.*, 2017) (tableau1.4).

La figure 1.4.1 présente une courbe d'ensoleillement type et des cycles de travail d'une CSP (Herrmann et Geyer, 2002). Il s'agit de la centrale Andasol qui est basée en Espagne et qui est en opération depuis 2008. Elle est l'une des plus puissantes en Europe. Elle produit une puissance nominale de 50 MWe avec une efficacité globale de 37,5%. Elle est dotée d'un système de stockage de 880MWh utilisant 28000 tonnes de mélange de sels de nitrate communément appelé « solar salt ». Le stockage thermique fonctionne à des températures comprises entre 292 et 384°C pendant une durée de 7,5h.

Un fonctionnement normal sans stockage se ferait entre 7h du matin et au grand maximum 19h ; ce qui nous amène à un temps de production net de 11h environ. Lorsque le stockage d'énergie est intégré comme dans le cas présenté, la puissance émise par le champs solaire en journée alimente le cycle de puissance et en même temps le stockage. Lorsqu'il est saturé aux alentours de 15h, la puissance du champs solaire est uniquement utilisée pour alimenter la turbine et une certaine quantité de l'énergie est perdue, cela jusqu'au coucher du soleil. A partir de 18h, avec la diminution de l'énergie solaire, la puissance préalablement stockée par le système de stockage est restituée. Cela permet de maintenir constante la production d'électricité jusqu'à 1h du matin et ainsi d'allonger le temps de fonctionnement à 18h soit 7h de plus que sans stockage. Cet exemple illustre bien l'importance du système de stockage dans une centrale de production d'électricité. Par contre, un effort de dimensionnement doit être fait afin de pouvoir exploiter au maximum l'énergie produite.

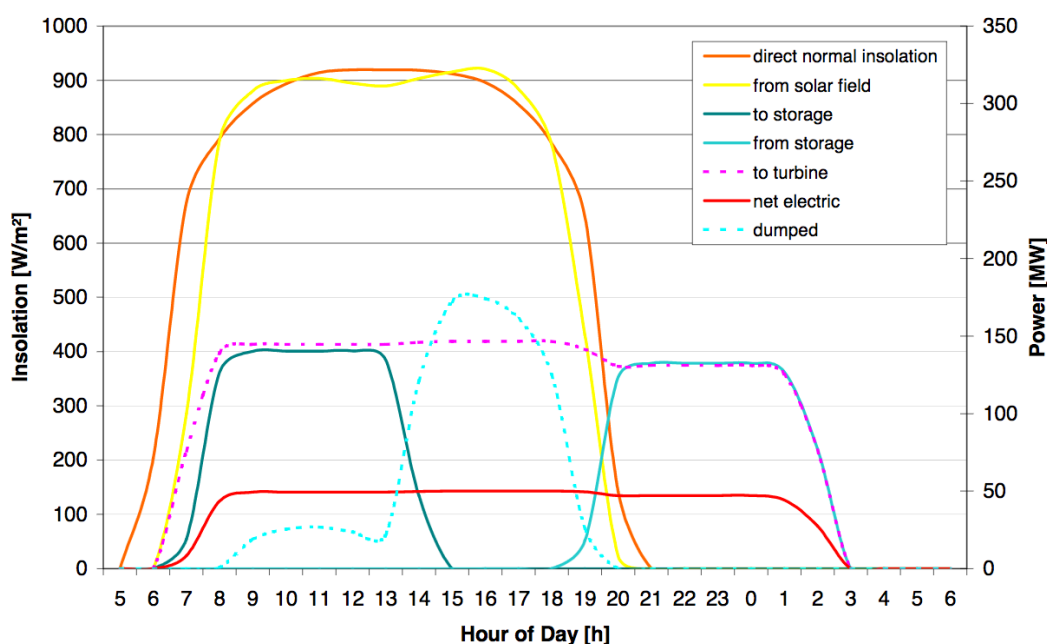


FIGURE 1.4.1 – Ensoleillement direct et mode de fonctionnement de la centrale Andasol

	Etat actuel	Tendance pour le futur
Stockage	47% des CSP ont un stockage thermique	Plus d'intégration de stockage (Passage de 47 à 70%)
Capacité de stockage	— Avant 2010 : 3h de stockage — Après 2010 : 7h	Amélioration du temps de stockage à 7,65 h en moyenne (pour les CSP en projet)

TABLE 1.4 – Etat actuel et perspective dans le stockage thermique appliqué aux CSP (Pelay *et al.*, 2017)

L'intégration des systèmes de stockage dans les centrales solaires actuelles est estimée à 47% (Pelay *et al.*, 2017). Cependant, ce taux évoluera à plus de 70% dans le futur (tableau 1.4). Aussi, on remarquera une augmentation du temps de stockage qui passe de 7h à près de 8h.

1.4.2 Classification des systèmes de stockage thermique et critères de conception

Les systèmes de stockage d'énergie thermique peuvent être classés en deux catégories (Gil *et al.*, 2013; Khadiran *et al.*, 2016; Medrano *et al.*, 2010). Ce sont le stockage actif et passif.

Le terme stockage actif est utilisé dans le cas où le matériau de stockage est un fluide

et qu'il est capable de circuler dans la centrale en passant par des échangeurs de chaleur et dans les différents composants constituant le stockage thermique.

Ce type de stockage se subdivise encore en deux grands groupes :

- Le stockage actif direct quand le matériau de stockage est aussi utilisé comme fluide de transfert dans le reste de la centrale.
- Le stockage actif indirect dans le cas où un échangeur est nécessaire pour différencier le fluide utilisé comme matériau de stockage et le fluide de transfert.

A l'opposé, dans le cas d'un système de stockage thermique passif, le matériau de stockage (solide) est fixe. Le fluide de transfert circule au contact du matériau solide en échangeant la chaleur pour permettre la charge et décharge. Pendant l'étape de charge, le fluide de transfert à la sortie du champs solaire transporte la chaleur au matériau et reçoit l'énergie du système pendant la décharge.

Les critères de dimensionnement et de conception d'un système de stockage sont liés à plusieurs facteurs comme la technologie de la centrale, le mode de fonctionnement souhaité et le choix du matériau de stockage qui dépend de la méthode de stockage. Les paramètres clés sont la capacité de stockage ou capacité thermique qui est la quantité d'énergie stockée et restituée, les paramètres économiques et environnementaux.

Plusieurs méthodes de stockage de l'énergie thermique ont été proposées et étudiées. Elles sont présentées ci-après.

1.4.3 Méthodes de stockage de l'énergie thermique

Le stockage de la chaleur est réalisé en exploitant la capacité de stockage de matériaux. Quelqu'en soit la nature du matériau utilisé, la chaleur sera stockée et déstockée à partir d'une l'augmentation et diminution de son l'énergie interne par chauffage et refroidissement. On distingue 3 méthodes de stockage de l'énergie thermique : le stockage par chaleur sensible, chaleur latente et thermochimique.

1.4.3.1 Stockage par la chaleur sensible

Cette méthode de stockage exploite la capacité du matériau à stocker de la chaleur par uniquement l'élévation de sa température suivant l'équation 1.4.1 (Kuravi *et al.*, 2013; Cabeza *et al.*, 2015).

$$E = \int_{T_i}^{T_f} m.C_p.dT \quad (1.4.1)$$

Avec E correspondant à l'énergie stockée (J), m la masse de matériau utilisé (kg), Cp la chaleur spécifique du matériau de stockage (J/kg.K), Tf et Ti représentent respectivement

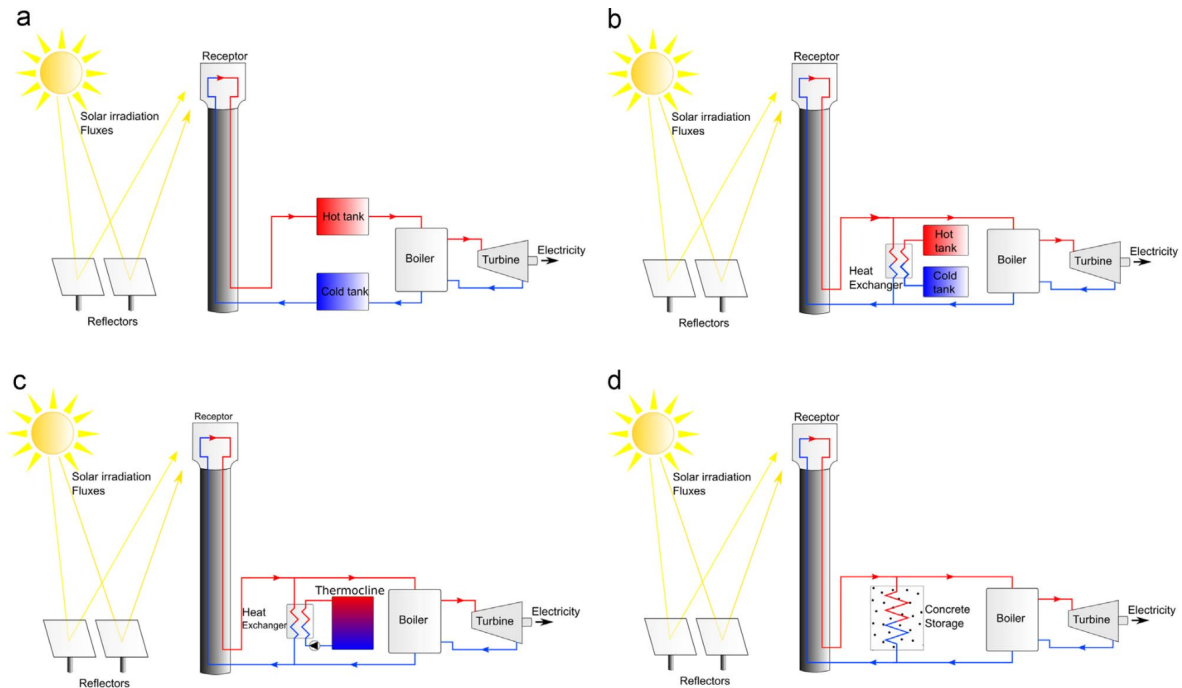


FIGURE 1.4.2 – Illustration des différents systèmes de stockage thermique par chaleur sensible (Pelay *et al.*, 2017)

a- stockage actif direct, b- stockage actif indirect, c- stockage thermocline, d- stockage passif

la température chaude et froide du matériau de stockage pendant l'étape de charge (K).

La quantité d'énergie stockée dépend de la masse du matériau présent, sa chaleur spécifique et aussi l'écart de température admissible. Le stockage par chaleur sensible peut être réalisé avec des matériaux solides ou liquides (Cabeza *et al.*, 2015). Pendant l'étape de charge, l'énergie thermique est envoyée au milieu de stockage qui augmente de température. A la décharge, celui-ci est refroidi et cède donc son énergie précédemment emmagasinée. ***Cette méthode de stockage est donc bénéfique pour des systèmes fonctionnant dans de larges intervalles de température et pouvant atteindre de hautes températures.*** Dans le cas des CSP actuelles, la grande partie fonctionne dans les gammes de températures allant de 100 à 500°C. Néanmoins, les perspectives encourageantes de développement de la filière du solaire à concentration haute température rend cette méthode de stockage prometteuse. Les technologies associées à ce mode de stockage sont : le stockage à deux cuves, le stockage thermocline et le stockage passif dans un milieu solide. La figure 1.4.2 donne un aperçu de ces différentes technologies et tableau 1.5 présente une comparaison avec quelques avantages et inconvénients.

Cocncept	Matériaux de stockage	Technologies	Application	Avantages	Inconvénients
Actif	Direct Sels fondus	Deux cuves	Industrielle	— Pas besoin d'échangeur de chaleur entre le HTF et le matériau de stockage — Bonne séparation du fluide chaud et froid	— Possible solidification des sels fondus pendant utilisation — Coût élevé du sytème et des sels fondus
	Indirect Sels fondus	Deux cuves	Industrielle	— Bonne séparation du fluide chaud et froid	— Possible solidification des sels fondus pendant utilisation
	Solides	Une cuve Thermocline	En dévelop- pement	— Faible coût dû à l'élimination d'une cuve et faible coût du matériau de stockage associé	— Design et contrôle complexe du thermocline — Problème de stratification thermique
Passif	Béton	Stockage passif en milieu solide avec échangeur		— Faible coût du matériau de stockage — unité de stockage simple et compacte — coefficient de transfert élevé	— Impossible de séparer le matériau chaud et froid

TABLE 1.5 – Comparaison des différents concepts de stockage thermique par chaleur sensible(Pelay *et al.*, 2017; Peng *et al.*, 2013; Herrmann *et al.*, 2004)

1.4.3.2 Stockage d'énergie par chaleur latente

Le stockage par la chaleur latente consiste à transmettre de la chaleur au matériau de stockage qui change d'état. Ce changement d'état peut être de la fusion (passage de solide à liquide); de la vaporisation (liquide-vapeur), sublimation (solide-gaz) ou de la cristallisation (solide-solide) et vice versa (Pielichowska et Pielichowski, 2014). La fusion est la plus utilisée pour ce type de stockage. En effet, la transition solide-solide présente une faible enthalpie de changement de phase accompagnée d'un faible changement de volume. Les transitions solide-gaz et liquide-gaz présentent à leur tour, une chaleur latente de changement de phase plus importante mais occupent un volume plus important après le changement d'état. Cela induit la mise en oeuvre de systèmes complexes (Pielichowska et Pielichowski, 2014; Jegadheeswaran et Pohekar, 2009). La transformation solide-liquide entraîne un faible changement de volume de l'ordre de 10% (Nkwetta et Haghghat, 2014) et apparaît donc comme étant économiquement plus fiable pour les systèmes de stockage thermique. Les matériaux utilisés sont communément appelés PCM « Phase Change Material » à cause du changement de phase qui intervient. L'énergie totale stockée par un PCM est proportionnelle à celle stockée par la phase solide, liquide et également au cours du changement de phase; d'où l'équation 1.4.2 (Sharma *et al.*, 2009; Agyenim *et al.*, 2010).

$$E = \int_{T_i}^{T_{fu}} m_s.Cp_s.dT + m.\Delta H + \int_{T_{fu}}^{T_f} m_l.Cp_l.dT \quad (1.4.2)$$

Avec E correspondant à l'énergie stockée (J), m_s et m_l : masse du matériau à l'état solide et liquide qui peuvent être différentes (kg), Cp : capacité calorifique (J/(kg.K)), ΔH : enthalpie de fusion (kJ/kg), T_i, T_f : température initiale et finale (K); T_{fu} : température de fusion (K).

Pendant l'étape de fusion, le matériau stocke une certaine quantité d'énergie définie par sa chaleur latente de fusion. Le changement de phase intervient idéalement à température constante correspondant à sa température de fusion. La majeure partie de l'énergie stockée est comprise dans l'enthalpie de changement de phase. Cela permet de stocker plus d'énergie que le stockage par chaleur sensible. Aussi, l'énergie stockée dépend de la température d'exploitation du matériau.

Le système de stockage thermique par chaleur latente utilise généralement le mode de fonctionnement d'un système passif. Le fluide caloporteur passe dans le stockage thermique pendant la phase de charge et décharge. Le matériau de stockage ne circule pas, il est séparé du fluide caloporteur.

1.4.3.3 Stockage par voie thermochimique

Ce mode de stockage exploite la réversibilité de certaines réactions chimiques exothermiques pour stocker l'énergie. D'une manière générale, les réactions sont de la forme :



La figure 1.4.3 représente le principe de fonctionnement du stockage de la chaleur par voie thermochimique avec les réactions les plus couramment utilisées exploitant une seule espèce chimique de départ. Ce type de réactions peut s'écrire sous la forme suivante :

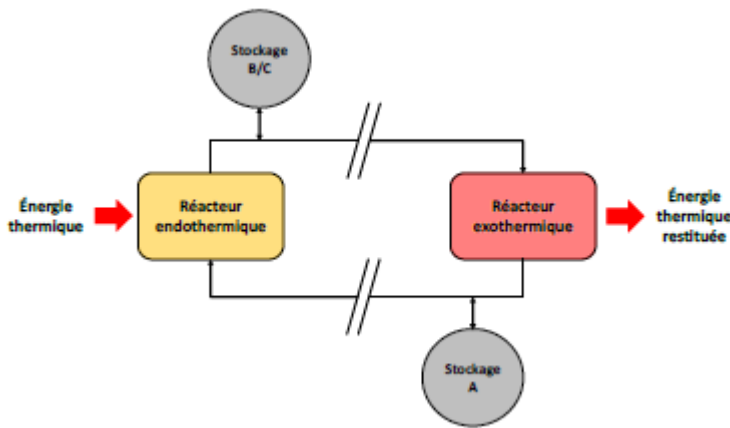


FIGURE 1.4.3 – Principe de fonctionnement d'un procédé de stockage par voie thermo-chimique (Pardo *et al.*, 2014)

Ce type de stockage fait appel à des réactions chimiques réversibles afin que le procédé ne perde pas sa capacité de stockage pendant les cycles (Pelay *et al.*, 2017). Le procédé de stockage utilise deux réservoirs de stockage et deux réacteurs. Lors de l'étape de charge, l'énergie thermique excédentaire provenant du champ solaire alimente le réacteur endothermique contenant l'espèce chimique de départ A. La réaction endothermique est donc déclenchée conduisant à la libération des produits B et C qui sont stockés séparément. Lorsque l'énergie thermique doit être restituée, les deux produits (B et C) sont mis en contact et le produit résultant (A) est restitué. Pour ce type de réaction, l'énergie thermique stockée est donc proportionnelle à l'enthalpie de réaction associée comme le montre l'équation 1.4.5 (Pardo *et al.*, 2014).

$$E = n_A \cdot \Delta H_r \quad (1.4.5)$$

Avec n_A représentant le nombre de moles de A utilisés (mol) et ΔH_r l'enthalpie de la

réaction (J/mol)

1.4.3.4 Confrontation des différentes méthodes de stockage

Le tableau 1.6 compare ces trois modes de stockage selon les critères suivants : la densité énergétique disponible, la température de charge, la maturité, la complexité de la technologie utilisée, la durée de stockage et le retour d'expérience. Une analyse des avantages et inconvénients est également présentée.

	Stockage par chaleur sensible	Stockage par chaleur latente	Stockage thermochimique
Densité énergétique	Faible (15-60 kWh/m ³)	Moyenne (50-100 kWh/m ³)	Élevée (100-500 kWh/m ³)
Température de charge	Haute (température atteinte aux concentrateurs)	Haute (température atteinte aux concentrateurs)	Faible
Transfert de chaleur	Bonne	Faible (faible conductivité thermique)	Faible (faible conductivité thermique)
Durée de stockage	Limitée	Limitée	Théoriquement illimitée
Maturité	Elevée	Faible	Très faible
Complexité du procédé	Peu complexe	Complexe	Très complexe
Retour d'expérience industriel	Oui	Faible	Non
Avantages	— Existe des CSP industrielles — Mise en oeuvre relativement maîtrisée	— Températures de charge et décharge constantes — Bonne densité énergétique	— Stockage d'énergie pendant une longue durée — Densité énergétique élevée
Inconvénients	— Pertes de chaleur avec le temps — Faible densité énergétique — Températures de décharge variable	— Faibles conductivités thermiques — dépôts solides sur les échangeurs — Perte de chaleur avec le temps	— Reversibilité incomplète — Stockage des produits gazeux — Nécessité d'améliorer les transferts de chaleur

TABLE 1.6 – Tableau comparatif des différents modes de stockage (Pelay *et al.*, 2017; Pardo *et al.*, 2014)

En s'appuyant sur les données du tableau 1.6, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- La technologie de stockage par chaleur sensible offre une densité énergétique plus faible par rapport aux deux autres modes (chaleur latente et thermochimique).
- Le stockage par voie thermochimique présente les propriétés les plus intéressantes

notamment la capacité de stockage, de transport de l'énergie théoriquement illimité et la restitution de la chaleur qui a lieu à température constante. Mais son utilisation nécessite des procédés complexes qui sont encore peu maîtrisés pour le moment pour usage à grande échelle.

- Du point de vue complexité du procédé de stockage, maîtrise du système et retour d'expérience, le mode chaleur sensible est le plus intéressant.

1.4.4 Focus sur le stockage thermocline

Ce système de stockage est composé d'un seul réservoir. La séparation des fluides chauds et froids peut être d'ordre physique ou thermique. Un concept de stockage développé par le DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) utilise une barrière isolante, introduite dans le système afin de séparer le fluide chaud du froid. Les propriétés physiques de la barrière lui permet de modifier sa position en fonction de l'étape de charge et de décharge. Cette technologie permet donc d'améliorer l'efficacité du stockage. Cependant, la faisabilité doit être étudiée d'avantage pour une utilisation dans un système à grande échelle. Pour ce qui concerne la séparation thermique, elle est la plus étudiée à nos jours. Un gradient de température est formé au sein du système de stockage et il est stabilisé par effet de flottabilité. Ce gradient est appelé « thermocline ». Cela se passe pendant la charge du système par injection du fluide chaud, ou pendant la décharge (libération de la chaleur stockée). Deux technologies de stockage thermocline sont étudiées (Mira-Hernandez *et al.*, 2014; Pacheco *et al.*, 2002) :

- Le stockage SMT (Single Medium Thermocline) qui n'utilise qu'un seul médium de stockage liquide, généralement les sels fondus ou les huiles thermiques.
- Le stockage DMT (Dual-Media Thermocline) ou stockage thermocline sur lit de roche. Ce système reprend le principe du SMT en remplaçant une partie du fluide de stockage (sels fondus ou huile thermique) par des particules solides.

De nos jours, l'intérêt de la communauté industrielle et scientifique est grandissant pour le stockage DMT par rapport au SMT (Mira-Hernandez *et al.*, 2014). Il présente des avantages économiques et techniques plus importants et rend le stockage plus attractif.

En effet, le passage des matériaux liquides aux matériaux solides qui sont généralement disponibles en grande quantité et à bas prix permet une réduction considérable du coût de stockage et du système global. Le matériau solide de stockage est un milieu poreux à travers lequel se font les échanges. Cela évite les phénomènes d'écoulement non uniforme rencontrés dans le SMT qui peuvent mélanger les zones chaudes et froides. Cependant,

la fatigue mécanique des parois du stockage DMT constitue un inconvénient majeur. En effet, pendant le stockage et déstockage, les parois se dilatent. En se dilatant l'espace créée est occupé par les matériaux de stockage qui ne reprennent pas leurs place initiale pendant le refroidissement. Ce qui entraine des contraintes mécaniques assez élevées pouvant entrainer la rupture (Yang et Garimella, 2013)

1.4.4.1 Stockage DMT : principe de fonctionnement

Avec un seul réservoir thermique, le stockage DMT utilise un gradient de température pour séparer la zone chaude T_H et froide T_b . Les échanges se font à travers un lit de matériau solide et un fluide de transfert de nature liquide (sels fondus ou huile thermique) ou gazeux (air). Quelque soit la nature du fluide utilisé, le fonctionnement du stockage thermique est représenté par la figure 1.4.4 (schéma de principe (a) et un exemple de pilote (b)). La zone thermocline correspond au gradient de température dans le réservoir (figure 1.4.4(a)). Dans cette zone, les températures sont différentes en fonction de la position. D'une manière générale, le système de stockage est composé d'un réservoir isolé avec des diffuseurs situés aux extrémités. Pendant l'étape de charge, un fluide chaud à une température T_H est introduit dans le réservoir. Le fluide passe à travers le lit de matériau solide et le fluide froid en sortie est évacué par le diffuseur de l'autre côté du réservoir. Pendant cette étape, le fluide chaud permet d'élever la température du milieu solide de T_b jusqu'à T_H . Le processus inverse est effectué au cours de la décharge. Le matériau de stockage chargé de la chaleur, échange avec le fluide froid. Le fluide est ainsi chauffé au fur et à mesure de sa circulation à travers le milieu solide. Durant les étapes de charge et décharge, la zone thermocline se déplace entre les deux extrémités du réservoir.

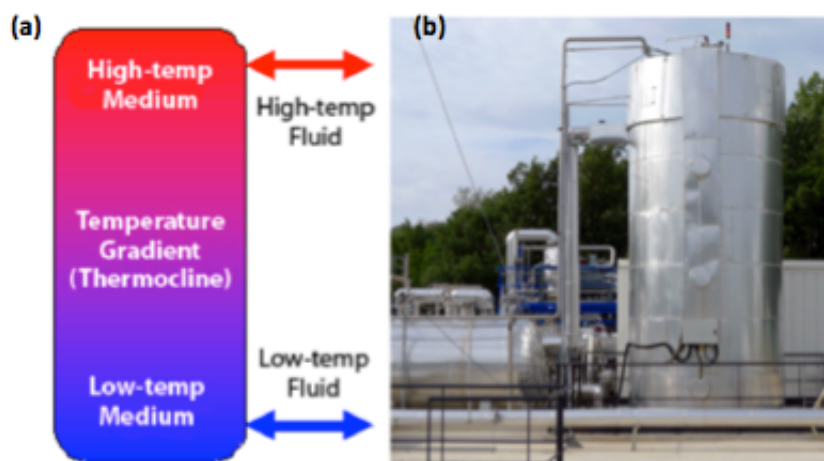


FIGURE 1.4.4 – Principe de fonctionnement d'un stockage thermocline DMT (a) et une photo du pilote développé par alsolen (b)(Alsolen, 2015)

1.4.4.2 Utilisation et grandeurs caractéristiques

Les systèmes de stockage thermique pendant leur utilisation sont soumis à des contraintes aux limites. Ce sont les températures à l'entrée et à la sortie du réservoir qui vont conditionner leur utilisation.

Par exemple, dans le cas d'une intégration à une CSP, le fluide caloporteur en sortie du champ solaire charge le système à un certain niveau évalué par **le taux de charge** (η_{chg}). Cette grandeur représente la quantité d'énergie stockée en fonction de l'énergie maximale admissible dans le réservoir (Zanganeh *et al.*, 2012; Bruch *et al.*, 2017, 2014).

Pendant l'étape de décharge, le réservoir devrait restituer de l'énergie thermique d'une certaine qualité afin d'alimenter le bloc de puissance. Et cela quelque soit les niveaux de température en sortie du champ solaire. Il est évident qu'en fonction de l'état de charge initial du système et des niveaux de températures, la phase de décharge a une durée où la température restituée peut être utilisée par le bloc de puissance. Cette température de sortie du réservoir admissible dans le bloc de puissance est appelée « **température de percée** » et le temps à partir duquel la température en sortie n'est plus utilisable est communément appelé « **temps de percée** ». Le **taux de décharge** (η_{diss}) est aussi une grandeur qui caractérise le comportement du stockage thermocline (Hoffmann *et al.*, 2017).

Durant un déstockage idéal, le fluide de transfert permet de restituer une température identique à la charge T_H . Cela est possible lorsque les pertes thermiques sont négligées et on suppose que les échanges solide/fluide sont parfaits. En réalité, ce n'est jamais le cas. Dans un fonctionnement réel, pendant une décharge, le fluide de transfert sort initialement du réservoir proche de la température chaude et ensuite le profil de température dépendra des conditions d'alimentation et des échanges au sein du lit.

1.4.4.3 Avantages

Un point fort du stockage thermocline est son **faible coût** par rapport aux autres systèmes de stockage existants. En plus de cet argument, d'autres avantages peuvent être énumérés tels que : **la mise en oeuvre facile, le fonctionnement en basse pression, l'adaptabilité au nombre d'heure de stockage souhaité, la flexibilité, le faible risque environnemental et la durée de vie élevée (supérieure à 25 ans)** (Alsolen, 2015). Le passage de deux à une cuve et l'utilisation de matériaux solides à la place des fluides de transfert onéreux contribue à réduire fortement le coût des installations. Le matériau peut occuper une grande partie du réservoir thermique. Plus il l'occupera, plus le coût de l'installation sera en baisse. Selon le laboratoire EPRI (Electric Power Research Institute) (Libby, 2010), le fonctionnement d'un système de sto-

ckage thermique d'une capacité de 1000MWh_t nécessite un volume de réservoir de type DMT de 20600 m^3 alors que dans une configuration à deux réservoirs, un volume total de 32600 m^3 est nécessaire ; soit une augmentation en terme de volume de 58%. Cela entraine dans le cas de l'utilisation d'un stockage DMT à réduire nettement le coût de stockage d'environ 24%, soit une réduction considérable du coût de production électrique. Aussi, certains auteurs comme Pacheco et al. ont démontré que la mise en oeuvre d'un stockage thermocline de type DMT entraine une diminution de l'ordre de 34% de l'investissement financier par rapport à l'installation d'un stockage à deux cuves (Pacheco *et al.*, 2002).

1.4.4.4 Tendence actuelle

Le tableau 1.7 montre des exemples de mise en place des systèmes thermocline DMT à différentes échelles.

La première application réelle à l'échelle industrielle était aux USA dans les années 80 au sein de la centrale solaire thermodynamique Solar One en Californie (Faas *et al.*, 1986). Le réservoir de stockage a un diamètre de 18 m et une hauteur de 13 m pour un volume de stockage de 3306 m^3 . Le lit poreux est constitué de granite et de sable avec une porosité de l'ordre de 40% traversé par le fluide de transfert qui est de l'huile thermique (Caloria HT). Pour des raisons de stabilité thermique la température maximale d'utilisation de la centrale est limitée à 302°C . Outre Solar One, plusieurs autres projets ont été développés à l'échelle pilote en remplaçant l'huile thermique par les sels fondus afin d'augmenter la plage de fonctionnement (Pardo, 2013; Hallet et Gervais, 1977). C'est le cas du stockage développé par Pacheco et al. (Pacheco *et al.*, 2002) qui avait une capacité $2,3\text{ MWh}_{th}$ pour un volume de 40 m^3 . Les sels fondus sont utilisés comme fluide de transfert et les roches naturelles comme milieu solide. Toutefois, pour une application à l'échelle industrielle, il n'existe que des données expérimentales partielles dans la littérature et un faible retour d'expérience.

Il est également intéressant de noter qu'il y a de plus en plus de pilotes fonctionnant avec de l'air comme fluide caloporteur. Cette option offre des gammes de température d'utilisation plus larges et évite l'utilisation de fluides caloporteurs onereux. En plus, l'utilisation de l'air évite des problèmes d'ordre opérationnel. En effet, l'utilisation des sels fondus nécessite l'utilisation de systèmes de préchauffage pour éviter la solidification et la colmatage au sein du réservoir. La première installation utilisant de l'air citée dans le tableau utilise un garnissage de silicate de magnésium pour des températures de fonctionnement aux alentours de 550°C (Meier *et al.*, 1991). Puis, un pilote d'une capacité de stockage de $6,5\text{ MWh}_T$ a été développé en Suisse avec des roches naturelles comme milieu de stockage (Zanganeh *et al.*, 2012) pouvant atteindre des températures maximales de 650°C .

Projet	Lieu	Année	Fluide caloporteur	Milieu solide	Température		Volume cuve m^3	Stockage MWh_{th}	Echelle
					$T_b(^{\circ}C)$	$T_c(^{\circ}C)$			
Solar One	USA	1982	Huile thermique	Granite/sable	224	302	3306	180	Industrielle
IEA-SSPS	Espagne	1985	Huile thermique	Fonte	225	295	100	4	Pilote
Meier et al. Meier et al. (1991)	Suisse	1991	Air	Silicate de magnésium	20	550	0,02	-	
Sandia (Pacheco et al., 2002)	USA	2002	Solar salt	Quartzite +sable	290	390	44	2,3	
Valmiki et al. Valmiki et al. (2012)		2012	Huile synthétique	Galets	22	127	0,05	-	
Zanganeh et al. Zanganeh et al. (2012)	Suisse	2012	Air	Roches naturelles	20	650	20	6,5	Laboratoire
Bruch A. Bruch et al. (2014, 2017)	France	2014, 2017	Huile synthétique	Roche+sable	200	300	2,4	-	
Hoffmann J.F. Hoffmann et al. (2017)	France	2015	Huile de colza	Quartzite	160	210	0,25	0,0083	
Cascetta et al. (Cascetta et al., 2015)		2015	Air	Alumine	25	300	0,5	-	
DLR	Allemagne	2017	Air	Billes en céramique	20	-	>100	4480/an	En projet
Ecstock	France	2017	Air	-	20	1000°C	modulable	1-3	

TABLE 1.7 – Quelques exemples de systèmes de stockage thermocline DMT (Meier et al., 1991; Valmiki et al., 2012; Zanganeh et al., 2012; Bruch et al., 2014, 2017; Hoffmann et al., 2017; Pacheco et al., 2002; Cascetta et al., 2015)

La tendance actuelle vise à développer *des systèmes plus performants et à élargir la gamme des températures* de fonctionnement. Cela explique la dynamique croissante vers l'utilisation de l'air comme fluide caloporteur. C'est le cas par exemple de projets innovants qui voient le jour comme l'ECOSTOCK qui est basé sur le système de stockage thermocline pour valoriser l'énergie issue de rejets thermiques industriels.

Pour assurer le bon fonctionnement d'un système de stockage thermique, le choix des matériaux de stockage apparaît comme une étape primordiale.

La partie suivante est consacrée aux *matériaux de stockage thermique par chaleur sensible*. Elle constitue une partie importante de ce travail de thèse. Elle nous permettra de bien comprendre les enjeux dans le domaine et ainsi de pouvoir cerner les points d'amélioration.

1.5 Matériaux de stockage thermique

1.5.1 Introduction

Le choix des matériaux de stockage est l'un des points clés pour le bon fonctionnement d'un système de stockage thermique quelque soit le concept utilisé ou la source d'énergie. Cette partie s'intéresse au stockage thermique par la chaleur sensible. Les matériaux dédiés peuvent être de nature solide (stockage en phase solide) ou liquide (stockage en phase liquide).

1.5.2 Critères de choix des matériaux de stockage

Le développement de matériaux de stockage innovants et efficaces *pour les systèmes de stockage thermique par chaleur sensible* a depuis plusieurs années intéressé les industriels et les laboratoires de recherche à travers le monde. Afin de focaliser cette dynamique de recherche, les communautés universitaires et industrielles se sont mobilisées dans l'objectif de proposer un cahier des charges unique à respecter pour le développement des matériaux de stockage dits « idéaux ». Cela a été effectué lors des réunions d'experts de l'AIE en 2008 à Bald-Tolz. Les principaux critères retenus sont au nombre de 8 et regroupés dans le tableau 1.8.

N°	Critères de choix des matériaux de stockage		Références indus- trielles
1	Faible coût commercial	Economiques et environnementaux	Sels de nitrate
2	Ecobilan acceptable		
6	Disponibilité en quantité industrielle		
3	Mise en oeuvre aisée	Techniques	
4	Bonne stabilité jusqu'à 1000°C		
5	Capacité de stockage élevée (> à 2,6 MJ.m ⁻³ .K ⁻¹)		
7	Longue durée de vie par rapport à celle d'une centrale (supérieure à 25 ans)		
8	Compatibilité avec les HTF		

TABLE 1.8 – Critères à respecter pour le choix d'un matériau de stockage « idéal » selon l'AIE (2008) (Meffre, 2012)

Ces critères sont d'ordre techniques, économiques et environnementaux. Ils visent spécialement les matériaux de stockage flexibles avec une large gamme d'utilisation. Cela est tout à fait en phase avec le contexte actuel qui vise à valoriser les énergies sous forme de chaleur à diverses températures par le stockage thermique. La dynamique favorable au développement des centrales solaires à tour proposant des températures pouvant atteindre 1000°C requiert des matériaux pouvant résister aux hautes températures tout en présentant une bonne stabilité thermique. Les nouveaux matériaux devront présenter des capacités de stockage élevées afin de réduire au maximum le volume de stockage, avec une longue durée de vie comparable à celle du procédé auquel il est rattaché. Les critères d'ordre économiques concernent le coût final qui doit être le plus faible possible tout en respectant la disponibilité en quantité industrielle. Outre ces critères, la production des nouveaux matériaux devrait être plus respectueuse vis à vis de l'environnement et présenter un ecobilan acceptable.

En fonction de l'état physique des matériaux de stockage (solide ou liquide), plusieurs autres critères rentrent en jeu.

- En ce qui concerne les matériaux monolithiques, en plus des critères discutés ci dessus, la mise en forme apparaît comme un critère de développement important qui peut impacter le coût et la disponibilité en grande quantité. Les nouveaux matériaux solides devraient donc pouvoir être mis en forme d'une manière aisée. Aussi, dans le cas particulier du stockage thermocline DMT, ils doivent être compatibles avec le fluide caloporteur.
- Pour les matériaux liquides, une faible température de fusion ($< 300^\circ\text{C}$) et une bonne stabilité thermique au moins jusqu'à 1000°C sont recherchées afin d'être compétitif.

Une meilleure répartition des critères de développement de nouveaux matériaux (solides et liquides) pour le stockage de la chaleur sensible est présentée par la figure 1.5.1.

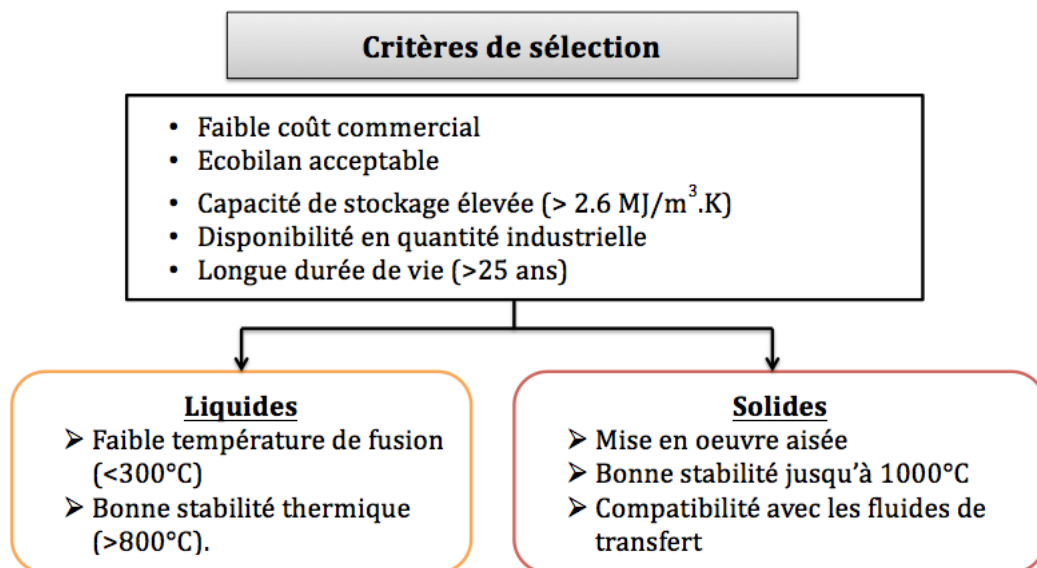


FIGURE 1.5.1 – Critères de développement des matériaux de stockage de la chaleur sensible en fonction de l'état physique des matériaux

La disponibilité est également un critère important en raison des quantités importantes utilisées dans les CSP industrielles. Par exemple, la centrale solaire Adansol qui produit 50MWe utilise près de 28000 tonnes de matériaux pour un stockage de 7,5h ou la centrale NOORI au Maroc qui possède un stockage thermique de 160MW avec 45000 tonnes de matériaux. L'AIE, dans son rapport publié en 2014, estime la part de la technologie solaire à concentration dans la production d'électricité totale à l'échelle mondiale à environ 11% à l'horizon 2050 (AIE, 2014) (figure 1.5.2). Cela correspond à une production électrique de l'ordre de 1000GWe. Cette forte expansion entraine inévitablement une augmentation du besoin en matériau de stockage.

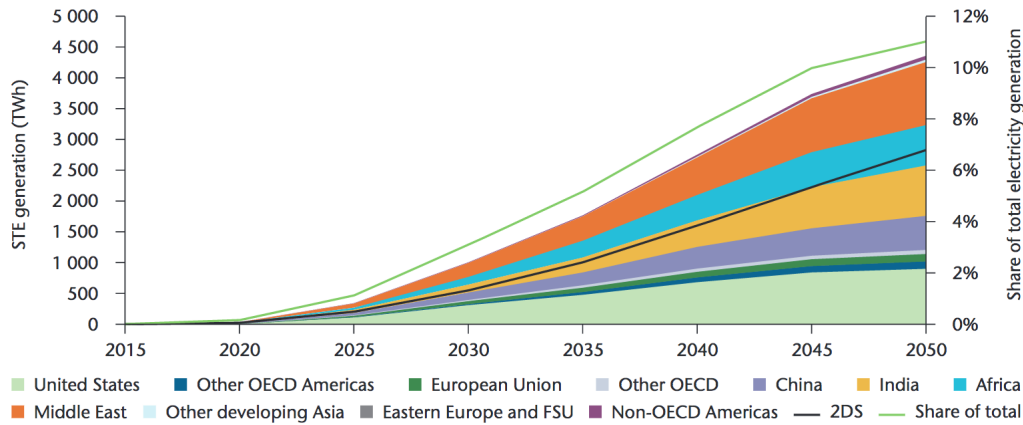


FIGURE 1.5.2 – Evolution de la production d'énergie mondiale par voie solaire concentré jusqu'en 2050 (AIE, 2014)

La partie suivante est dédiée à la présentation de quelques matériaux de stockage thermiques.

1.5.3 Matériaux pour le stockage thermique à l'échelle industrielle « les sels fondus »

Jusqu'à nos jours, seuls les sels de nitrate sont réellement utilisés comme matériaux de stockage à l'échelle industrielle. Il s'agit plus précisément du binaire de nitrate de potassium KNO_3 (40%) et de nitrate de sodium NaNO_3 (60%) (Vignarooban *et al.*, 2015; Fernandez *et al.*, 2014) communément appelé « sels solaire ».

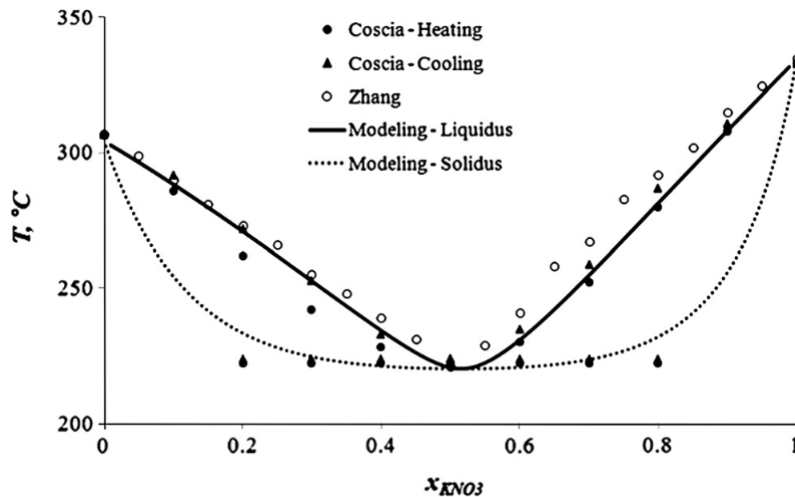


FIGURE 1.5.3 – Diagramme de phase du mélange KNO_3 - NaNO_3 (Coscia *et al.*, 2013; Nunes *et al.*, 2016)

Comme présenté dans la figure 1.5.3, son point de fusion est identifié à 225°C. D'une

manière pratique, il est utilisé entre 265 et 565°C. Il peut également être utilisé comme fluide de transfert (Nunes *et al.*, 2016). C'est le cas par exemple des centrales Solar Two (50MW) aux USA et Andasol (50MW) en Espagne.

Les points forts sont :

- La capacité d'être à l'état liquide à pression atmosphérique.
- L'habilité de rester à l'état liquide dans une large gamme de température, typiquement entre 265°C et 600°C.
- La faible viscosité à haute température (0,003 Pa.s à 300°C) (Vignarooban *et al.*, 2015) comparable à celle de l'eau et qui favorise son utilisation dans le système de stockage.
- La faible pression de vapeur à haute température ce qui réduit considérablement le coût de stockage par la réduction du volume des cuves et des matériaux de construction.
- La densité énergétique supérieure à la norme requise (2,6 MJ/m³.K).
- La chaleur spécifique élevée (1,1 kJ/(kg.K) à 600°C) (Vignarooban *et al.*, 2015).

Outre ces avantages identifiés qui conduisent à leur utilisation dans les centrales commerciales, ils présentent néanmoins les faiblesses suivantes qui ne sont pas négligeables.

- Le conflit d'utilisation avec d'autres domaines d'activité tels que l'agriculture.
- Le coût élevé qui constitue jusqu'à 49% du cout global du système de stockage (Ushak *et al.*, 2015).
- Le risque d'une décomposition à haute température (> 600°C) et des risques environnementaux associés qui peuvent survenir.
- La corrosion occasionnée au contact avec les containers ou les tubes de transport (Vignarooban *et al.*, 2015) qui globalement se situe entre 6 et 15 $\mu\text{m}/\text{an}$.
- La faible conductivité thermique (0,5 W/(m.K) à 600°C) qui a un impact sur la vitesse de charge et de décharge.
- Ressource limitée : la production mondiale de sels de nitrates est d'environ 0,8-1Mt/an provenant essentiellement du Chili (PY, 2013; Sicotte *et al.*, 2009). La production de sels de nitrate est donc clairement insuffisante pour les futurs besoins en stockage.

D'autres mélanges sont envisagés dans l'objectif d'améliorer leurs propriétés pour le stockage thermique.

L'un des mélanges de sels de nitrate prometteur est le mélange 53% KNO₃ + 40% NaNO₂ + 7% NaNO₃, connu sous le nom de Hitec (Peng *et al.*, 2013). Il a été utilisé pour

la première fois comme matériau de stockage dans la centrale à tour THEMIS en France dans les années 1980 (Ushak *et al.*, 2015). Il a des propriétés intéressantes telles que le point de fusion à basse température (140°C), et un Cp élevé de 1,56 kJ/(kg.K). Cependant, son utilisation n'était pas raisonnable vu son état de stabilité thermique (environ 454°C), l'oxydation des nitrites en contact avec l'air cause des problèmes de corrosion. Plusieurs autres travaux de recherche se sont focalisés sur l'étude de divers mélanges (ternaires et quaternaires) avec différents types d'additifs. Les principaux objectifs sont la diminution du point de fusion, l'augmentation de la capacité calorifique et la stabilité thermique (Ushak *et al.*, 2015). Le tableau 1.9 regroupe quelques exemples de mélanges qui ont été étudiés (RW et D.A., 2008; Cordaro *et al.*, 2011; Cordaro et Bradshaw, 2010; Raade et Padowitz, 2011; Raade *et al.*; Galden *et al.*, 2008).

Ca(NO ₃) ₂ (%wt)	NaNO ₃ (%wt)	KNO ₃ (%wt)	LiNO ₃ (%wt)	NaNO ₂ (%wt)	Température de fusion (°C)	Stabilité ther- mique (°C)
100	0	0	0	0	561	-
0	100	0	0	0	315	-
0	0	100	0	0	332	-
0	0	0	100	0	237	-
16	34	50	-	-	190	500
30	24	46	-	-	160	480
42	15	43	-	-	140	460
-	18	70	12	-	200	550
-	28	52	20	-	150	550
-	33	40	27	-	160	550
-	18	52	30	-	120	550
-	20,06	54,1	25,9	-	116	435
-	14,2	50,5	17,5	17,8	99.17	500
36	16	48	-	-	133,6	>500

TABLE 1.9 – Différents mélanges de sels fondus synthétisés (Ushak *et al.*, 2015; Chen et Zhao, 2017; Fernandez *et al.*, 2014)

Comme on peut le remarquer dans le tableau 1.9, les différents additifs utilisés sont le nitrate de lithium (LiNO₃) et le nitrate de calcium (CaNO₃). La première étude du mélange NaNO₃ et KNO₃ avec le LiNO₃ comme additif a été menée en 1964 par Levin et al (Levin *et al.*, 1964) et par la suite, plusieurs autres mélanges ont été testés pour le stockage de l'énergie à grande échelle (Fernandez *et al.*, 2014; Vignarooban *et al.*, 2015). Ces études ont pu conclure que le LiNO₃ contribue à améliorer la stabilité thermique tandis que le CaNO₃ permet de réduire la température de fusion du mélange final. Cependant, le principal problème associé à l'utilisation du LiNO₃ est son prix qui est relativement élevé

et qui conduit à l'augmentation du prix du matériau final. C'est la raison pour laquelle les mélanges avec le lithium comme additif ne sont pas très attractifs. Des mélanges plus complexes sont aussi étudiés (mélanges quaternaires) de nos jours. Cependant, même si ils présentent une faible température de fusion (140°C) ils ne peuvent être utilisés jusqu'à 550°C pendant longtemps. Le CaNO_3 contrairement au LiNO_3 est attractif au niveau prix et est donc prometteur pour le développement de nouvelles formulations de sels pour le stockage thermique de l'énergie.

1.5.3.1 Matériaux à changement de phase haute température pour le stockage de la chaleur sensible

Depuis plusieurs années, plusieurs études ont porté sur l'utilisation de composés organiques comme milieu de stockage thermique (paraffines, acides gras, etc...).

Les avantages de ces matériaux organiques sont : *peu de corrosion, sous refroidissement négligeable, températures de fusion faibles (très souvent en dessous de 100°C)*.

Cependant, les inconvénients majeurs pour leurs utilisations sont : *la faible plage de température de fonctionnement, le risque d'inflammation à haute température, la faible conductivité thermique* (Ferrer *et al.*, 2015; Mohamed *et al.*, 2017). Ils ne sont pas adaptés pour les applications à haute température.

Les produits inorganiques sont potentiellement utilisables pour le stockage de la chaleur à haute température. Ils peuvent être divisés en sels inorganiques, métaux, oxydes ou hydroxydes.

La figure 1.5.4 montre une comparaison de certains sels organiques, inorganiques et hydroxydes.

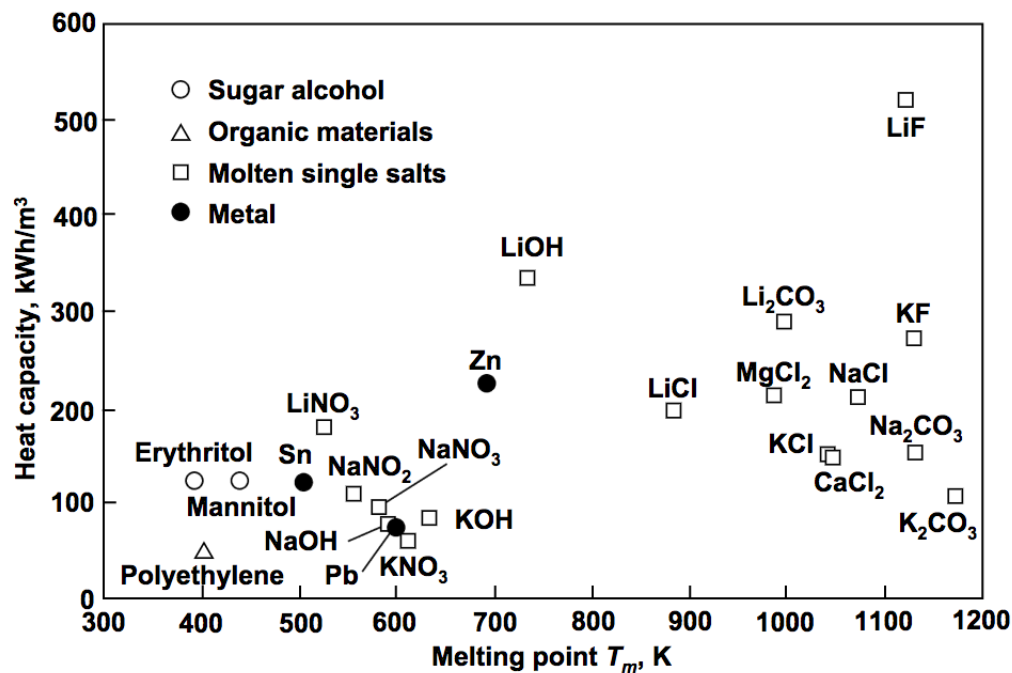


FIGURE 1.5.4 – Température de fusion et chaleur spécifique de quelques sels organiques, inorganiques et métaux (Hoshi *et al.*, 2005)

Les sels inorganiques les plus étudiés à nos jours pour remplacer les sels nitrates sont les sels halogénés, sulfatés et carbonatés. Les sels inorganiques seuls, ne présentent généralement pas de température de fusion favorable. Pour cette raison, les eutectiques issus des mélanges binaires ou ternaires sont étudiés. Les oxydes métalliques et les sels à hautes températures de fusion auraient peu de potentiel d'application en tant que matériau de stockage. Aucune application réelle dans un procédé de stockage n'existe jusqu'à nos jours.

1.5.4 Autres matériaux

1.5.4.1 Les bétons

Face aux limites que présentent les sels fondus, plusieurs alternatives ont vu le jour ; parmi lesquelles l'utilisation du béton. En effet, le béton est l'un des matériaux le plus bon marché, disponible en grande quantité. Il est utilisé dans des systèmes de stockage « actif » (Cabeza *et al.*, 2015).

Depuis les années 1990, les efforts des centres de recherche se sont focalisés sur la caractérisation du béton comme matériau de stockage thermique pour des applications solaire à concentration. Un premier concept utilisant le béton comme matériau de stockage et l'huile comme fluide de transfert circulant à travers des tubes a été mis en place par le DLR (German Aerospace center) dans le projet « Midterm Storage Concepts-Further

Developpement of solid Media Storage System » (Laing *et al.*, 2006). Ce projet a permis de lever quelques verrous technologiques. En effet, face aux sels fondus, ce projet avait pour objectif principal de développer des matériaux efficaces et bon marché pour le stockage de la chaleur sensible et en même temps d’optimiser son utilisation dans un système « actif » avec échangeur de chaleur et de démontrer sa faisabilité en mettant en oeuvre un module test de 350 kW_h (Laing et Zunft, 2015) qui fonctionne à 390°C . Ensuite, un second module d’une capacité de stockage de 474 kWh a été construit et testé à Stuttgart (Allemagne) par le DLR et Ed. Zublin AG. Ce module fonctionnait entre 300 et 400°C et utilisait un béton haute température (Martins *et al.*, 2015).

Le béton utilisé est constitué d’un mélange adéquat entre des agrégats fins et grossier, d’un ciment, d’eau et d’autres additifs chimiques permettant d’obtenir certaines propriétés requises. La provenance et le type d’agrégats utilisés influence également les propriétés finales. Les agrégats repérés et testés sont le gravier, le sable, l’oxyde de fer, le basalt tandis que les liants testés sont le ciment et oxyde d’aluminium, les cendres volantes (John *et al.*, 2013).

Le choix du couple béton/huile de synthèse ne permet pas d’obtenir un système économiquement rentable même si le matériau est bon marché (Martins *et al.*, 2015). La nécessité d’utiliser un échangeur tubulaire (figure 1.5.5 et 1.5.5a) constitué de plusieurs tubes autour desquels est coulé le béton représente plus de la moitié du coût de l’installation (Laing et Zunft, 2015). La figure 1.5.5 représente le module test fini mis en oeuvre par le DLR à l’université de Stuttgart et testé à plus de 600 cycles de charge/décharge entre 2008 et 2012. Il est de dimension $9\text{m} \times 1,70\text{m} \times 1,3\text{m}$ et couvert avec 40 cm de laine minérale pour éviter les pertes thermiques.



(a) Module de stockage mis en oeuvre par le DLR (Laing et Zunft, 2015; Kuravi *et al.*, 2013) (b) Echangeur de chaleur tubulaire (Medrano *et al.*, 2010)

FIGURE 1.5.5 – a) Module de stockage mis en oeuvre par le DLR b) Echangeur de chaleur tubulaire (Laing et Zunft, 2015; Kuravi *et al.*, 2013; Medrano *et al.*, 2010)

Des tests menés par le DLR en 2004 ont consisté à intégrer des modules de stockages optimisés (figure 1.5.5b) à la plateforme solaire du nom de Plataforma Solar de Almeria (PSA) (figure 1.5.5). L'huile minérale est utilisée comme fluide de transfert et les températures de fonctionnement étaient fixées à 390°C (Medrano *et al.*, 2010).

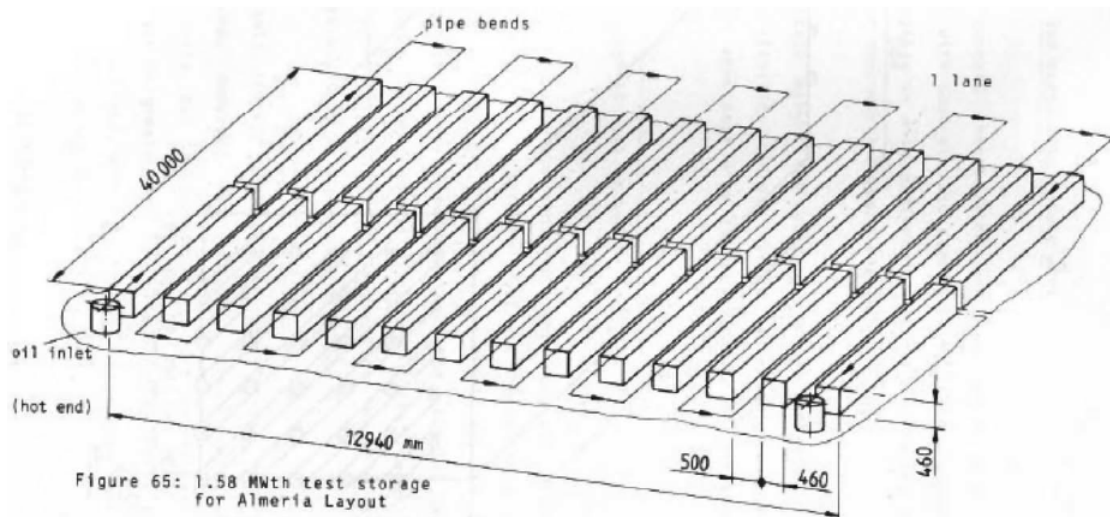


FIGURE 1.5.6 – Schéma du plan d'intégration de stockage à la centrale PSA (Medrano *et al.*, 2010)

Cependant, il existe plusieurs challenges pour l'utilisation du béton à grande échelle (Martins *et al.*, 2015; John *et al.*, 2013) :

- **La durabilité à long terme ou la résistance aux cycles de charge/décharge.** John EE (John *et al.*, 2013) a testé la résistance mécanique de 26 compositions de béton face à 30 cycles thermiques répétés entre 300 et 600°C sous air. Il a pu conclure que la résistance mécanique du béton peut diminuer jusqu'à 40% en fonction de la composition, ce qui limite sa durée de vie. La durée de vie est estimée aux alentours de 10 ans ce qui ne séduit pas les investisseurs vue la durée de vie des CSP (30 ans) (Meffre, 2012).
- **La température maximale admissible est environ 400°C** ce qui rend cette technologie inapte aux centrales à haute température.
- **Le coût généré par l'introduction du système de transfert de chaleur.** Compte tenu de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le béton et le métal, des décohésions peuvent survenir entraînant une réduction des performances thermiques et mécaniques de l'ensemble du système et son instabilité à long terme.
- **Les propriétés thermophysiques** relativement faibles qui limitent les transferts thermiques.

Malgré ces défis à relever, le béton est encore beaucoup étudié par les laboratoires pour des applications de stockage thermique. Plus récemment (2015), la société NEST A.S a proposé un béton commercial nommé *Heatcrete*[®] plus performant pour des applications dans le solaire à concentration (Martins *et al.*, 2015; Nils *et al.*, 2017). Il a servi à la construction de 4 modules de stockage de $250kW_{th}$ chacun (soit un stockage de 1MWh) qui seront intégrés à une centrale solaire à Abu Dhabi. Le tableau présente une comparaison de deux différents bétons testés pour utilisation à l'échelle industrielle.

Propriétés	BétonDLR ¹	Heatcrete ^{®2}
Densité (kg/m^3)	2250	2364
Chaleur spécifique (kJ/kg.K)	0,66	0,75
Conductivité thermique (W/m.K)	1,2	2,2
Craquage thermique	Plusieurs fissures	Micro-fissures

¹valeurs obtenues à 400°C ; ²valeurs obtenues à 340°C

TABLE 1.10 – Propriétés thermo physiques de trois différents béton testés pour le stockage thermique (Martins *et al.*, 2015)

1.5.4.2 Roches naturelles

On distingue à la surface du globe trois types de roches : les roches ignées (magmatiques ou endogènes), les roches métamorphiques et les roches sédimentaires (Foster, 1985; Allen *et al.*, 2014).

- ***Roches métamorphiques*** : Elles proviennent des roches sédimentaires ou ignées qui ont subi des modifications minéralogiques à cause de l'augmentation de la température, de la pression et de la déformation de la croûte terrestre sous l'effet du métamorphisme (Foster, 1985). L'augmentation de la température entraîne une recristallisation et une formation de nouveaux minéraux à partir d'un processus de diffusion entre les grains (Foster, 1985). On distingue deux types de métamorphismes, le métamorphisme de contact et le métamorphisme régional. Le métamorphisme de contact se passe autour de l'intrusion magmatique entraînant une augmentation de la température et une modification de la texture. Quant au métamorphisme régional, il est lié aux déformations tectoniques au cœur des chaînes de montagne sous l'effet des hautes pressions et des hautes températures (Hoffmann, 2015). Comme exemples de roches appartenant à ce groupe on peut citer le gneiss, le marbre, le schiste et le quartzite (Iosif Stylianou *et al.*, 2016).
- ***Roches sédimentaires*** : Ces roches couvrent approximativement 66% de la surface terrestre et proviennent d'une sédimentation qui se dépose sous forme de couches (Foster, 1985). Les roches sédimentaires existent sous trois formes différentes en fonction de la provenance des sédiments : les roches détritiques, chimiques et bio-

logiques (Tarbuck et Lutgens, 2005). Les roches détritiques sont issues de la destruction des roches ignées, métamorphiques ou sédimentaires existantes telles que le grès, le schiste etc. Les roches sédimentaires chimiques sont formées lorsque des minéraux solubles sont dissous dans l'eau entraînant la précipitation d'une solution de sels minéraux (Allen *et al.*, 2014). Quant aux roches sédimentaires biologiques, elles sont formées à partir de sédiments d'origines organiques provenant de l'activité humaine, des animaux ou des plantes. Tous ces sédiments sont transportés par le vent et l'eau et déposés sous forme de couches de manière irrégulière formant les roches sédimentaires. Le caractère variable du processus de transport et de dépôt a un impact non négligeable sur les propriétés de ces roches. En effet, il existe une variation de taille de grain et de composition dans les différentes couches. Aussi, les roches peuvent être poreuses, entre 1 et 5,7% (Vosteen et Schellschmidt, 2003) ; souvent jusqu'à 30% (Foster, 1985).

- **Roches ignées** : Ce type de roche est formé quand le magma ou de la lave se refroidit et devient solide (Allen *et al.*, 2014). On distingue deux grands groupes : les roches intrusives ou plutoniques et les roches extrusives ou volcaniques. Les roches ignées de types intrusives sont des roches de profondeurs résultants du refroidissement lent et de la cristallisation du magma. Les roches volcaniques sont issues d'un refroidissement rapide en surface (Allen *et al.*, 2014; Foster, 1985). Globalement, les roches ignées proviennent toutes de la cristallisation de roches fondues. Le granite est la roche ignée de type plutonique la plus connue et le basalte la roche volcanique la plus fréquente (Tarbuck et Lutgens, 1984). D'une manière générale, les roches plutoniques et volcaniques peuvent être de compositions similaires mais leurs textures varient (Hoffmann, 2015) à cause de la différence de vitesse de cristallisation.

Propriétés des roches naturelles pour le stockage de la chaleur sensible et leurs limites

Les roches naturelles constituent une piste intéressante pour le stockage thermique par chaleur sensible compte tenu des critères établis par l'AIE. Comme les bétons, les roches naturelles offrent l'avantage d'une disponibilité en quantité industrielle. En plus, elles possèdent des propriétés thermophysiques (conductivité thermique, chaleur spécifique, densité énergétique) et mécaniques intéressantes (Allen *et al.*, 2014).

Le tableau 1.11 présente quelques roches naturelles potentielles pour le stockage de la chaleur sensible avec leurs familles, leurs densités, conductivités thermiques et chaleurs spécifiques ainsi que leurs résistances en compression maximales (Tiskatine *et al.*, 2017; Iosif Stylianou *et al.*, 2016; Allen *et al.*, 2014; Robertson, 1988; Waples et Waples, 2004).

Roche	Famille	ρ	Cp	$\rho \cdot Cp$	λ	σ
		kg/m^3	$kJ/(kg.K)$	$MJ/(m^3.K)$	$W/(m.K)$	MPa
Andesite	Ignée	2600-2700	0,815	2,12-2,16	2,8	183-400
Basalt	Ignée (extrusif)	2300-300	0,700-1,230	1,60-3,71	1,2-2,3	67-400
Calcaire	Sédimentaire	2300-2800	0,683-0,908	1,58-2,50	2,0-3,0	30-250
Diabase	Ignée (intrusive)	2790	0,731-0,860	2,04-2,4	2,1	-
Dolérite	Ignée (intrusive)	2700-2900	0,870-0,900	2,30-2,61	2,2-3,0	100-350
Gabbro	Ignée (intrusive)	2900-3000	0,600-1	1,72-3,03	1,5-2,6	150-350
Gneiss	Métamorphique	2700	0,770-0,979	2,08-2,64	2,7-3,1	48-300
Granite	Ignée	2600-2700	0,600-0,950	1,56-2,517	2,6-3,1	100-350
Grès	Sédimentaire	2200-2600	0,694-0,950	1,49-2,50	1,7-2,9	20-260
Marbre	Métamorphique	2600-2700	0,800-0,883	2,08-2,36	2,3-3,2	50-200
Quartzite	Métamorphique	2500-2600	0,623-0,830	1,55-2,19	2,9-5,7	150-300
Schiste	Métamorphique	2600-2800	0,790-1,100	2,08-3,08	2,1-3,0	60-400
Silex	Sédimentaire	2600	0,740	1,92	3,5	-
Stéatite	Métamorphique	2700-3000	0,980-1,068	2,62-3,18	2,5	10,1

TABLE 1.11 – Propriétés thermiques et mécaniques de quelques roches naturelles (Tiskatine *et al.*, 2017)

La composition minérale, les impuretés, la différence d'âge géologique et l'origine sont des paramètres qui influencent les propriétés thermophysiques et mécaniques comme on peut le remarquer dans le tableau 1.11 (Iosif Stylianou *et al.*, 2016). On peut voir que pour chaque roche appartenant à une famille donnée, il y a des écarts assez considérables de densité énergétique, de conductivité thermique et de résistance mécanique. Cela constitue un problème majeur pour une utilisation dans le stockage thermique.

La conductivité thermique des roches selon le tableau 1.11 varie entre 1,2 et 5,7 W/(m.K) à la température ambiante et selon certains auteurs ce paramètre peut varier entre 0,2 et 10 W/(m.K) (Iosif Stylianou *et al.*, 2016; Robertson, 1988). Aussi, la conductivité thermique de la grande majorité des roches naturelles diminue avec la température toujours en relation avec la composition minéralogique. Des recherches ont prouvé que les roches à faible teneur en silice (SiO_2) présentent des valeurs de conductivité thermique faibles (Allen *et al.*, 2014). Le quartzite et le silex par exemple sont essentiellement composés de silice. Ils ont une conductivité thermique élevée (respectivement 5,7 et 3,5 W/(m.K)) tandis que le basalt, riche en calcium et magnésium et pauvre en silice, a une conductivité thermique entre 1,2 et 2,3 W/(m.K).

La résistance mécanique en compression des roches est aussi très variée, entre 10 et 400

MPa. Cette différence en terme de résistance mécanique est due à la granulométrie de la matière ainsi qu'à la composition minéralogique (Brace, 1961). Les roches présentant des grains fins ont une microstructure apte à l'obtention d'une résistance mécanique élevée. Aussi, la résistance mécanique augmente habituellement avec la teneur en quartz et les roches composées de quartz sont les plus rigides (Ozkahraman *et al.*, 2004). Toutefois, la résistance mécanique est aussi liée à la porosité des roches et au coefficient d'expansion thermique (Price, 1960; Smorodinov *et al.*, 1970). La contrainte de rupture diminue avec l'augmentation de la température par l'apparition de fissures due à une différence d'expansion des cristaux constituant la structure globale (Wong, 1982).

La principale limite des roches naturelles réside dans leurs mauvais comportements à haute température (>600). Tiskatine et al. ont étudié une large variété de roches naturelles et ont pu conclure que toutes les roches ne sont pas adaptées pour un fonctionnement à haute température (600°C) (Tiskatine *et al.*, 2017). Des roches comme le schiste, le granite et le calcaire se décomposent tandis que les roches volcaniques comme le basalte, l'andésite et la rhyolite résistent à ces températures mais ne pourraient pas résister à long terme. D'autres études (Jemmal *et al.*, 2017, 2016) limitent la température d'utilisation des roches métamorphiques comme le quartzite et le gneiss à moins de 600°C pour assurer un bon fonctionnement.

L'utilisation des roches naturelles dans le stockage à haute température semble être un challenge. Egalement, même si elles sont assez disponibles, leurs utilisations adéquates dans un système de stockage de type thermocline demande une forme particulière et homogène ce qui n'est pas souvent facile à obtenir. Aussi, l'obtention d'une composition minéralogique homogène pourrait être un challenge vu les grandes quantités nécessaires.

1.5.4.3 Céramiques issues de co-produits ou de déchets

Afin de pouvoir répondre aux besoins croissants en matériaux de stockage, une nouvelle dynamique est née depuis les années 2000 autour de l'utilisation des déchets et des co-produits industriels pour la fabrication de céramiques dites de seconde génération. Cette approche est menée principalement par le CNRS PROMES en collaboration avec des industries ou d'autres centres de recherche. Elle consiste à donner une nouvelle vie aux déchets en les utilisant comme matériaux dans le stockage de la chaleur. Les principaux déchets étudiés sont : l'amiante, les laitiers de sidérurgie et les cendres volante (PY, 2011; Calvet *et al.*, 2010). Pour le moment, ces études sont focalisées sur la faisabilité et la préparation des céramiques sous plusieurs formes différentes adaptées au stockage thermique à l'échelle laboratoire. Les propriétés thermophysiques et le coût de quelques céramiques issues des co-produits sont regroupés dans le tableau 1.12. La figure 1.5.7 présente quelques images de céramiques obtenues à partir des déchets par le PROMES .

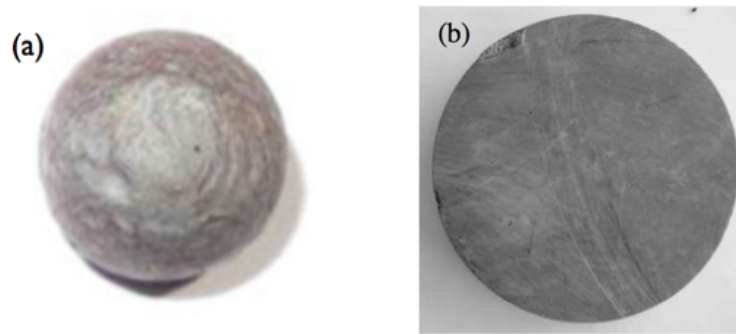
Matériaux	Tmax (°C)	ρ kg/m^3	Cp $kJ/kg.K$	$\rho.Cp$ $kJ/m^3.K$	λ $W/m.K$	CTE $10^{-6}/K$	σ^{**} MPa	Coût eur/tonne
Laitier de sidé- rurgie	1000	2980	0,5-0,8	1494-2391	1-1,7	-	-	-
<i>Cofalit</i> ® (déchet amian- tés)	1000	3120	0,8-1,034	2496-3226	2,1-1,4	8,8	100	8-10
CFA (cendres volantes)	1000	2600	0,735- 1,300	1911-3380	1,3-2,1	4	-	10-1200
Sels fondus*	565	1899	1,485	2840	0,54	-	-	625

* : valeur à 350°C

** : Résistance en compression

TABLE 1.12 – Exemples de céramiques issus de la valorisation de coproduits industriels (Meffre, 2012; Kere, 2014)

Cependant, les principales limites de ce concept résident dans la méthode de mise en forme qui demande l'utilisation d'équipements spéciaux qui coûtent très chers. En effet, les céramiques sont obtenues à partir d'une fusion des déchets à haute température (aux alentours de 1500°C) qui sont ensuite coulés dans un moule puis refroidis suivant une cinétique donnée. Les procédés de fusion utilisés dans la plupart des cas sont : la torche plasma, l'arc électrique ou le chauffage par effet joule. Ces différentes méthodes sont assez matures mais entraînent une consommation énergétique très élevée et impliquent d'autres émissions de gaz à effet de serre dans l'environnement. Une autre approche visant à utiliser l'énergie solaire concentrée pour la fusion a été explorée. Mais cela reste encore à l'échelle laboratoire. La forme des matériaux reste un facteur important à maîtriser pour optimiser les échanges au sein d'un réservoir de stockage. Des tests de faisabilité ont été effectués autour de la géométrie finale des céramiques. Plusieurs formes ont été testées : sphériques, plaques planes, plaques plissées ou ondulées, anneaux de raschig. Mais jusqu'à nos jours aucun de ces matériaux n'a été testé dans un pilote de stockage à cause du procédé de mise en forme encore complexe.



(a) : CFA
(b) : Cofalit®

FIGURE 1.5.7 – Images de céramiques issus de la valorisation de déchets industriels (Calvet *et al.*, 2010; Kere, 2014)

1.6 Les céramiques de terre cuite

1.6.1 Matrice d'argile

La terre argileuse est un composé naturel complexe de par sa composition et sa diversité. Selon un schéma très simplifié, elle peut être définie comme un mélange de minéraux argileux et d'autres minéraux non argileux tels que le quartz, la calcite et d'autres oxydes variés.

Les minéraux argileux se distinguent au sein d'une terre argileuse par la dimension de leurs particules. Ils apparaissent sous forme de feuillets inférieurs à $2\mu m$ et représentent la fraction fine du sol. Ils appartiennent à la famille des phyllosilicates (Baize, 2000). Les différents types de minéraux argileux résultent de différents agencements des couches de formes tétraédriques (T) et octaédriques (O) caractérisant la structure minéralogique des silicates d'aluminium (figure 1.6.1) (Michot *et al.*, 2011; Grim, 1962; Carroll *et al.*, 2005). Les empilements de ces 2 couches sont à l'origine de la structure en feuillet des argiles.

Une couche tétraédrique (T) comme présenté dans la figure 1.6.1 (a) est composée de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour d'un atome central de silicium. La couche octaédrique (O) est composée d'octaèdres d'ion d'hydroxyles OH^- avec au centre, un ion aluminium Al^{3+} (figure 1.6.1 (b)).

Suivant l'arrangement des couches, on distingue quatre grandes familles d'argile. Ce sont : la kaolinite, l'illite, les smectites et les chlorites (Nesse, 2016).

- Kaolinite : Il s'agit d'un composé simple à deux couches O-T. Pour associer les couches, un atome d'oxygène de la couche T est remplacé par un ion hydroxyle de la couche O. L'ensemble de ces couches superposées constitue un feuillet. La

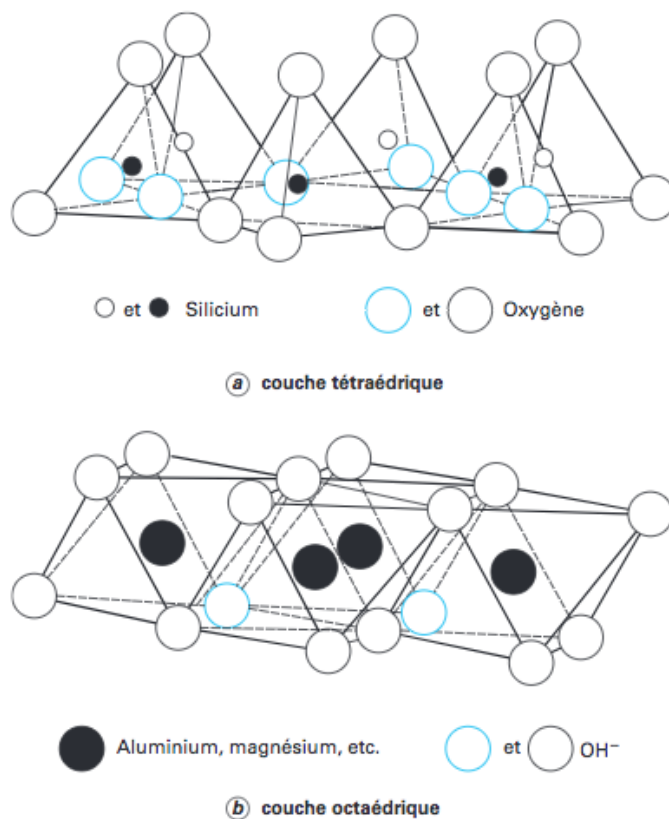


FIGURE 1.6.1 – Couches T et O des argiles (Kornmann, 2009; Michot *et al.*, 2011; Nigay, 2015)

composition chimique est $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$. L'épaisseur du feuillet est constante de $7,2 \text{ \AA}$ et il est neutre (Nesse, 2016; Kornmann, 2009). Il n'y a pas d'absorption ni d'échange cationique.

- Illite : Les minéraux argileux de cette famille d'argile sont composés de trois couches agencées sous la forme « TOT ». La couche octaédrique est encadrée par deux couches tétraédriques où des atomes de silicium sont substitués par des atomes d'aluminium. Le déficit de charge causé par cette substitution est régulé par des ions K^+ qui sont absorbés dans l'espace interfoliaire (Brindley, 1980). L'épaisseur de la structure est constante à $10 \text{ \AA}$ et les particules ont une faible affinité à l'eau et sont peu gonflantes (Nigay, 2015).
- Smectite : Il s'agit d'une argile à trois couches comme les illites TOT avec différents niveaux de substitutions et de charge. Les atomes d'aluminium sont substitués par du magnésium et du fer (Murray, 1999). Une compensation du déficit en charge est assurée par les cations Ca^{2+} et Na^+ . Une formule chimique tenant compte des différentes substitutions s'établit sous la forme $(Ca, Na)_{0,3}(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (Nigay, 2015). Les smectites se caractérisent par leurs capacités d'échange cationique

élevées. L'argile est gonflante et l'unité structurale varie entre 10 et 21 Å (Kornmann, 2009).

- Chlorite : Les feuillets d'argile appartenant à cette famille sont également composés de 3 couches. Ici, la couche absorbée pour assurer l'équilibre électrique est à base d'ion Mg^{2+} hydratés. La capacité d'échange est très limitée et la structure est stable (14,1Å).

Dans un gisement argileux, les argiles sont rarement déposées pures, mais sont mélangées à d'autres éléments non argileux comme le limon, le sable, du gravier et souvent de la matière organique. L'ensemble forme la terre argileuse. Les propriétés de la terre argileuse intéressant le secteur céramique reposent sur la plasticité qui dépend naturellement du gisement argileux. Les minéraux argileux appartenant à la famille des kaolinites et illite sont les plus ciblés pour la fabrication des céramiques (Alprandi, 1989).

D'une manière générale, dans l'industrie de la terre cuite, le mélange argileux de production est réalisé principalement à partir d'une matrice d'argile d'une ou de plusieurs carrières à laquelle est rajouté un dégraissant afin d'obtenir la plasticité requise.

Le dégraissant est généralement du sable de composition et de granulométrie contrôlée (entre 0,1 et 1mm) (Kornmann, 2009).

1.6.2 Procédé de fabrication

Une céramique de terre cuite commerciale se réalise dans une usine avec des procédés de fabrication quasi-similaires.

Plusieurs étapes sont nécessaires (Kornmann, 2009; Nigay, 2015) :

- **Extraction de la terre argileuse au sein de la carrière concernée** : Un gisement de terre argileuse se présente sous forme de couches superposées aux propriétés différentes. En fonction de la position d'extraction et de la période de l'année, différents types de terre argileuse peuvent être extraits. Cela explique qu'une campagne d'extraction se déroule pendant une période courte.
- **Concassage, broyage et humidification** afin d'obtenir un état d'humidité (entre 10 et 20%) et une granulométrie adéquate.
- **Stockage de la terre argileuse** dans des silos pendant une durée de quatre semaines environ afin d'homogénéiser l'humidité.
- **Dosage avec du dégraissant**, généralement du sable inerte. Le dosage de sable se fait en fonction du gisement exploité. Il facilite le séchage en évitant des fissures et atténue le retrait pendant la cuisson.
- **Laminage du mélange argile-sable-eau** qui assure une homogénéité supplémentaire des composés et permet d'obtenir une granulométrie souhaitée inférieure

à 1,5mm. Cette granulométrie permet d'assurer la bonne consistance des produits en sortie.

- ***Malaxage et humidification*** qui consiste à corriger l'humidité du mélange en sortie.
- ***Façonnage*** : les deux procédés utilisés dans l'industrie sont principalement l'extrusion pour les briques ou le pressage pour les tuiles.
- ***Séchage suivant un protocole bien précis.***
- ***Cuisson.***

Toutes ces étapes sont maîtrisées aujourd'hui ainsi que les technologies employées. Aussi, les usines de production sont nombreuses et sont déployées partout dans le monde. Dans le contexte actuel du stockage thermique où la tendance est croissante face au développement des matériaux de type céramique, ces usines peuvent être un tuyau intéressant pour le développement de matériaux de stockage thermique pour une utilisation à l'échelle industrielle.

1.6.3 Transformations physiques et physico-chimiques pendant la cuisson

1.6.3.1 Transformations physico-chimiques

Plusieurs transformations physico-chimiques ont lieu au cours de la cuisson d'un matériau à base d'argile. Ces transformations dépendent du type d'argile (kaolinite, illite, etc.) et des différents minéraux non argileux présents dans le mélange de fabrication.

Le tableau 1.13 rassemble quelques transformations physico-chimiques rencontrées en fonction de la plage de température.

Température (°C)	Transformations physico-chimiques	
<i>Chauffe</i>		
	Action sur les minéraux argileux	Actions sur les autres composants
Jusqu'à 200	Dégagement de l'eau résiduelle d'interposition	-
200 à 450	-	Décomposition de matières organiques ; transformation des hydroxydes de fer en oxydes
450 à 650	Départ d'eau de constitution, destruction de la structure originelle des argiles	Changement de forme cristallographique du quartz
650 à 1050	Début de formation des eutectiques à bas points de fusion dans les systèmes $Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O$ ou K_2O	Décomposition des carbonate de calcium, dégagement de CO_2 et apparition de la chaux
1050 à 1200	Formation de spinelle Fusion progressive des éléments fondants, apparition de flux visqueux, formation de la mullite et d'aluminosilicates de calcium	-
<i>Refroidissement</i>		
>750°C	Cristallisation des nouveaux composés	-
Ambiante	-	Changement de forme du quartz vers 570°C

TABLE 1.13 – Transformations physico-chimiques des minéraux argileux et non argileux pendant la cuisson (Kornmann, 2009; Alprandi, 1989; Carroll *et al.*, 2005).

Une température de cuisson inférieure à 450°C n'entraîne qu'une déshydratation des feuillets d'argile par un dégagement d'eau résiduelle de séchage. Lorsque le mélange de fabrication utilisé contient de la matière organique, elle se décompose et les hydroxydes de fer sont transformés en oxydes.

Une déshydroxylation des minéraux argileux existe dans la plage de température allant de 450 jusqu'à 650°C. Ce mécanisme entraîne le détachement des groupements hydroxyles

Familles	Températures	Réactions chimiques
Kaolintie (Carroll et al., 2005)	450-550°C	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2(H_2O)$
Illite (Earnest, 1991; Nigay, 2015)	500-600	$K(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10} [(OH)_2, H_2O] \rightarrow K(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{12} + 2H_2O$

TABLE 1.14 – Réactions de déshydroxylation des kaolinites et des illites

qui assurent la cohésion entre les différentes couches T et O entraînant donc une modification de la structure minéralogique. Le tableau 1.14 montre les équations de déshydroxylation associées aux minéraux argileux appartenant à la famille des kaolinites et des illites.

La perte en eau de constitution des minéraux argileux provoque une ouverture des couches octaédriques et la libération d'éléments chimiques. Jusqu'à 1050°C, les éléments chimiques présents réagissent ensemble pour former des eutectiques et donner place à de nouveaux composés chimiques. Aussi, il y a généralement une décomposition des carbonates dans cette plage de température entraînant un dégagement de CO_2 et une formation de chaux.

Une fusion progressive des éléments fondants contenus dans les argiles comme les feldspaths a lieu entre 1050 et 1200°C. Cela se manifeste par une apparition de flux visqueux généralement accompagné par la formation de mullite ($Al_6Si_2O_{13}$) et d'autres aluminosilicates comme la spinelle Al-Si ($Si_3Al_4O_{12}$).

Il n'y a aucun phénomène particulier pendant l'étape de refroidissement ; juste une cristallisation des éléments fondus et un changement de forme cristallographique du quartz vers 570°C.

1.6.3.2 Frittage thermique

Le principal mécanisme intervenant pendant la cuisson d'un matériau de terre cuite est le frittage thermique. C'est le mécanisme qui conduit à la consolidation de la céramique sous l'action de la chaleur (Bernache-Assollant, 1993; Alprandi, 1989). Cette consolidation est généralement accompagnée par une modification de la microstructure qui peut se traduire par une réduction du taux de porosité. Des liaisons solides se forment par diffusion de matière entraînant l'obtention d'un squelette dense.

Un schéma simplifié du mécanisme de frittage est représenté par la figure 1.6.2.

La force motrice à l'origine du frittage est un excès d'énergie de surface au sein d'un

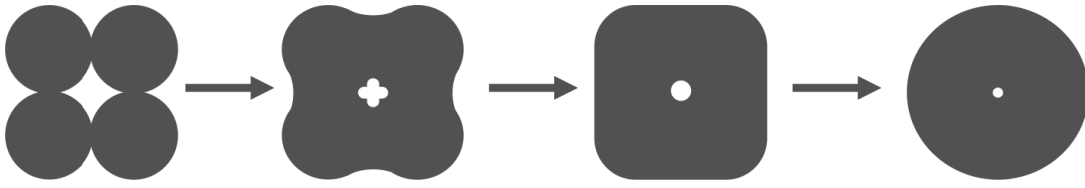


FIGURE 1.6.2 – Différentes étapes du mécanisme de frittage

corps poreux (Bernache-Assollant, 1993). Une céramique crue à base d'argile a une énergie de surface excessive qui se réduit fortement en fonction de l'état de cuisson jusqu'à se stabiliser selon le mécanisme présenté par la figure 1.6.2.

On peut distinguer plusieurs étapes (Bernache-Assollant, 1993) :

- La première étape est la ***formation de ponts***. Ce stade a lieu lorsque les particules commencent à s'unir par la formation de ponts par transfert de matière. L'établissement de ce squelette engendre une consolidation élémentaire du matériau mais jusqu'à ce moment, on n'a pas de retrait macroscopique.
- ***Densification et croissance des grains*** : Au fur et à mesure que le frittage se poursuit, on peut observer une croissance des grains tandis que les particules commencent à perdre leurs identités. La formation des ponts progresse de telle façon qu'elle produit une structure dans laquelle les particules ont tendance à arrondir les arêtes et à former une structure poreuse. A ce stade, il s'agit d'une porosité continue ouverte. On atteint ainsi environ 80 à 90% de la densité théorique (Bernache-Assollant, 1993; Nigay, 2015), valeur au delà de laquelle débute la formation de porosité fermée. L'effet macroscopique de cette phase est le retrait du matériau céramique.
- Le stade final du frittage ***étrangle les cavités poreuses*** qui ont tendance à prendre une forme sphérique ; cela jusqu'à une disparition plus ou moins complète.

La structure en couche des minéraux argileux entraîne une proximité entre les particules et favorise une formation de joints de grains. Le transport de matière à partir des interfaces entraîne un rapprochement des particules et une densification. La présence de calcaire dans la terre argileuse dans certains cas entraîne le dégagement de CO_2 pendant le frittage. Ce dégagement augmente la pression de la phase gazeuse et peut influencer le mécanisme de densification (Nigay, 2015). La consolidation effective des céramiques de terre cuite s'effectue après cette étape de décarbonatation. C'est l'une des raisons pour laquelle la température de cuisson dans les installations industrielles est généralement supérieure à $900^\circ C$ (Munoz V. *et al.*, 2016).

1.6.3.3 Evolution des propriétés

Les propriétés caractéristiques des céramiques de terre cuite sont :

- La résistance mécanique,
- La conductivité thermique.

Ces propriétés sont pilotées par la microstructure, plus précisément par le taux de porosité qui dépend de la température de cuisson (Kim *et al.*, 2002; Horai et Simmons, 1969; Nigay *et al.*, 2017; Lecomte-Nana *et al.*, 2011). En effet, comme discuté dans la partie précédente, la cuisson entraîne une densification de la matière (frittage thermique) qui s'accompagne par une modification de la porosité des matériaux avec un ensemble de réactions physico-chimiques.

Les travaux effectués par Ven-Gen Lee et al. montrent l'effet de la température sur le développement des propriétés mécaniques des céramiques de terre cuite (Lee et Yeh, 2008). Ils ont montrés qu'il existe un lien entre la température de cuisson appliquée et la résistance mécaniques. Entre 900 et 1000°C, il n'y a pas de modification majeure de la microstructure des céramiques d'argile alors qu'entre 1000 et 1200°C, il y a une baisse de la porosité qui entraîne une augmentation drastique de la résistance mécanique. Dans le même sens, il a été montré que les températures favorables à l'obtention de meilleures résistances mécaniques sont entre 950 et 1200°C (Sutcu et Akkurt, 2010; Teixeira *et al.*, 2008; El Mahllawy, 2008). A plus de 1200°C, de la mullite est formée et constitue la principale phase chimique. Elle est dissoute dans une masse fondue et le comportement mécanique de la céramique est dégradé même si elle présente une densité élevée et une faible porosité. D'autres auteurs (Aras, 2004; Balkyavichus *et al.*, 2003) ont étudié l'influence des transformations physico-chimiques sur les propriétés mécaniques. Leurs études montrent que la cuisson joue un rôle déterminant dans la formation des phases visqueuses dans la structure qui influence les propriétés physiques des céramiques et leurs résistances mécaniques.

D'une façon générale, la résistance mécanique et la conductivité thermique des céramiques sont liées. L'augmentation de l'un entraîne l'autre. Concernant la conductivité thermique, plusieurs études expérimentales et des études par modélisation ont permis de mettre en évidence l'influence de la porosité des céramiques sur la propriété (Pia *et al.*, 2016; Huai *et al.*, 2007; Carson *et al.*, 2005; Smith *et al.*, 2013). Il est évident que la réduction du taux de vide augmente la contribution du squelette solide et la chaleur est transmise plus rapidement.

Il ressort qu'il est possible d'obtenir des céramiques de terre cuite avec différentes propriétés thermiques, mécaniques et physiques contrôlées par la température de cuisson.

1.6.4 Les céramiques de terre cuite et le stockage thermique

Pour une application dans le stockage thermique, les céramiques de terre cuite doivent répondre à certaines exigences. En effet, les propriétés thermophysiques et thermomécaniques des céramiques sont très importantes. La conductivité thermique, la résistance mécanique, la capacité thermique et la stabilité thermique sont des critères décisifs. En plus, la mise en forme aisée et la disponibilité en quantité industrielle sont à respecter.

Pour ce qui concerne les propriétés thermophysiques et thermomécaniques, elles sont obtenues sur les céramiques après la cuisson. L'étape de cuisson doit être maîtrisée pour obtenir des céramiques avec de bonnes propriétés thermiques, mécaniques et physiques (masse volumique).

La conductivité thermique doit être suffisamment grande pour assurer une bonne dynamique du stockage (Ali et EL-SHARKAWY, 1990) et la résistance mécanique élevée pour pouvoir résister aux contraintes qui leurs seront appliquées pendant l'utilisation dans un système de stockage. La couche inférieure devrait supporter la charge que lui soumettra les couches supérieures. Concernant la capacité thermique ($\rho.Cp$), des valeurs élevées sont recherchées (Hänchen *et al.*, 2011). Pour répondre à ces exigences, les céramiques doivent être frittées à des températures favorables au développement de ces différentes propriétés qui sont liées.

D'autre part, la stabilité thermique ainsi que le comportement thermomécanique des céramiques sont des éléments importants qui donnent des indications sur la durabilité et la résistance face à des cycles thermiques dans des gammes de températures de fonctionnement données. L'expansion volumique pendant la chauffe ne doit pas être très grande afin de limiter les zones mortes dans le stockage.

Jusqu'à présent, les principaux travaux dans le domaine de la céramique de terre cuite résident dans le développement de matériaux biosourcés à partir d'argile et de déchets d'origine organiques ou inorganiques (Munoz V. *et al.*, 2016). Des brevets existent proposant des produits innovants à partir de matériaux argileux mais uniquement pour une utilisation dans le domaine de la construction (xiao, 2015; Wu, 2015; Yuan, 2004; HUANG, 2016; Suetsugu *et al.*, 2004; Qing *et al.*, 2007). À notre connaissance, la dynamique vers l'utilisation des céramiques de terre cuite dans le stockage thermique est très faible.

Les déchets organiques incorporés dans les céramiques se décomposent pendant la cuisson et permettent de réduire la conductivité thermique. Les déchets inorganiques servent de dégraissant à la place du sable. Plusieurs inorganiques sont répertoriés dans la littérature. Il s'agit de la chamotte, de la poudre de briques déjà cuites, des poussières de pierres concassées, des cendres volantes de centrales thermiques alimentées au charbon, des laitiers granulés de hauts fourneaux, mâchefer,.. D'autres additifs inorganiques sont souvent

rajoutés pour modifier la couleur : calcaire, MnO_2 , carbonate de baryum, etc. (Boltakova *et al.*, 2017; Kornmann, 2009).

Pour pouvoir être utilisé dans le stockage à l'échelle industrielle, les céramiques doivent pouvoir être produites en très grande quantité de manière aisée. Les usines de production des céramiques de terre cuite existent et peuvent assurer la disponibilité en quantité industrielle. Par ailleurs, d'autres types d'additifs comme les phosphates peuvent facilement être ajoutés à la matrice d'argile pour améliorer les propriétés thermophysiques, thermomécaniques.

La partie suivante présente les phosphates.

1.7 Phosphates

Globalement, les phosphates peuvent être définis comme des composés ayant une liaison $P - O$ (Corbridge, 1990). Ils existent sous diverses formes qui sont :

- Les orthophosphates avec un rapport molaire O/P égal à 4/1.
- Les pyrophosphates ayant un rapport molaire O/P égal à 3,5/1.
- Les polyphosphates (rapport molaire O/P égal à 3/1).

Ils peuvent aussi exister sous forme protonée (acide, par exemple $H_2PO_4^-$) ou déprotonée (PO_4^{3-}).

Il existe donc une famille importante de produits, soit naturels soit synthétiques qui sont formés à partir des anions phosphates en combinaison avec les cations M. M peut être un proton ou un cation métallique.

En fonction du type de phosphate (orthophosphate, pyrophosphate, polyphosphate) et du cation associé avec le phosphate, les matériaux peuvent avoir des points de fusion à des températures variées, permettant d'avoir un large choix de matériaux à adapter aux besoins de stockage thermique d'énergie. Cela constitue un avantage important des phosphates par rapport aux autres matériaux.

Cette thèse est la première à intégrer les phosphates dans les applications de stockage thermique de l'énergie. Face à la diversité des phosphates disponibles, nous avons porté notre choix vers les phosphates de calcium (synthétiques et naturels) d'une part et d'autre part des sels de phosphates sodiques, potassiques et de lithium.

La partie suivante présente les phosphates de calcium, leurs propriétés et leurs principales applications. Cela nous permettra par la suite d'énumérer les points forts vis à vis du stockage thermique.

1.7.1 Gisements de phosphate naturel

Le phosphate naturel est un terme général qui décrit les assemblage de minéraux naturels contenant une concentration élevée de minéraux de phosphates. Il est caractérisé par sa concentration en P_2O_5 . Les phosphates naturels se trouvent dans des roches magmatiques et dans des roches sédimentaires de différents âges. Ces roches peuvent avoir des morphologies différentes. Les principaux gisements sont (FAO, 2004; Slansky, 1975) :

- Les gisements sédimentaires : Ils représentent la plus grande partie des réserves mondiales. Ces gisements apparaissent à différentes époques géologiques. Les plus importants sont situés en Afrique du Nord (Maroc), aux USA et en Chine.
- Les gisements d'origine magmatique dits ignés sont moins nombreux et fournissent près de 12% de la production mondiale. La réserve la plus importante est située dans la péninsule de Kola en Russie. D'autres gisements de ce type peuvent être identifiés au Canada, à Jacupiranga au Brésil ou à Phalaborwa en Afrique du Sud.

En plus de ces 2 types de gisements, les phosphates naturels peuvent être identifiés dans des gisements de type « guano ». Ce sont des gisements superficiels, sous l'influence de la pluie, l'acide phosphorique des oiseaux attaque les calcaires sous-jacents et forme des dépôts de phosphate de calcium. Les réserves de ce type sont presque épuisées ou pas exploitées. La figure 1.7.1 représente la répartition mondiale des gisements de phosphates.



FIGURE 1.7.1 – Répartition mondiale de gisement de phosphates (FAO, 2004)

La grande majorité des sites d'extraction de phosphate sont des mines à ciel ouvert mais on rencontre aussi des exploitations souterraines plus souvent pour les gisements d'origine magmatique. L'exploitation à ciel ouvert se fait le plus souvent à la pelle mécanique. Des

tirs peuvent également être nécessaire pour faciliter l'extraction.

L'une des caractéristiques des phosphates naturels est la présence de minéraux étrangers (impuretés) se trouvant dans les différents gisements. Cependant, les minéraux phosphatés les plus abondants appartiennent au groupe de l'apatite. Les phosphates naturels servent de matières première à l'industrie chimique pour la synthèse d'autres phosphates qui sont des « phosphates de synthèse »

1.7.2 Phosphates de calcium apatitique

Les phosphates de calcium forment une grande famille de composé chimique. Ils sont caractérisés par leurs rapport atomique Ca/P qui peut varier de 0,5 à 2 (Verwilghen, 2006). Ils appartiennent au groupe des apatites.

Les apatites répondent à la formule générale suivante (Trombe et Montel, 1981) :

$$Me_{10}(XO_4)_6Z_2; \text{ où}$$

Me est généralement un cation bivalent comme Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , *etc.*, XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , *etc.*) et Z un anion monovalent (OH^- , F^- *etc.*). Le composé le plus répandu dans la nature est le fluoroapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$), le chloroapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$) et l'hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$). Dans les roches ignées et métamorphiques la fluoroapatite est la plus répandue (Slansky, 1975). Dans le domaine de la biologie, l'hydroxyapatite prédomine.

La suite de notre étude se focalisera sur ce dernier.

1.7.2.1 Structure cristallographique des hydroxyapatites

L'hydroxyapatite répond à la formule $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ avec un ratio Ca/P de 1,67 lorsqu'il est de nature stœchiométrique. Il cristallise comme tout élément appartenant au groupe des apatites dans le système hexagonal et au groupe d'espace $P6_3/m$ avec pour paramètre de maille $a = b = 9,421 \text{ \AA}$ et $c = 6,884 \text{ \AA}$ (Chkir, 2011; Elliott, 1994). Les ions calcium dans la structure cristalline sont repartis sur deux sites différents comme le montre la figure 1.7.2. Plusieurs recherches ont montré la flexibilité de la structure de l'hydroxyapatite (Chkir, 2011; Bengtsson, 2007). Les atomes de phosphore sont en coordination tétraédrique avec les atomes d'oxygène qui sont reliés à 2 types de d'atomes de calcium nommés Ca (I) et Ca (II). On distingue donc deux types de tunnels différents dans la structure de l'hydroxyapatite. Le premier occupé par les atomes Ca(I) liés à 9 atomes d'oxygène, et le second sous forme d'hélice est délimité par les atomes Ca(II) et le tout coordonné par 6 atomes d'oxygène et un groupement OH. La figure 1.7.3 illustre la structure cristallographique simplifiée avec les différents tunnels.

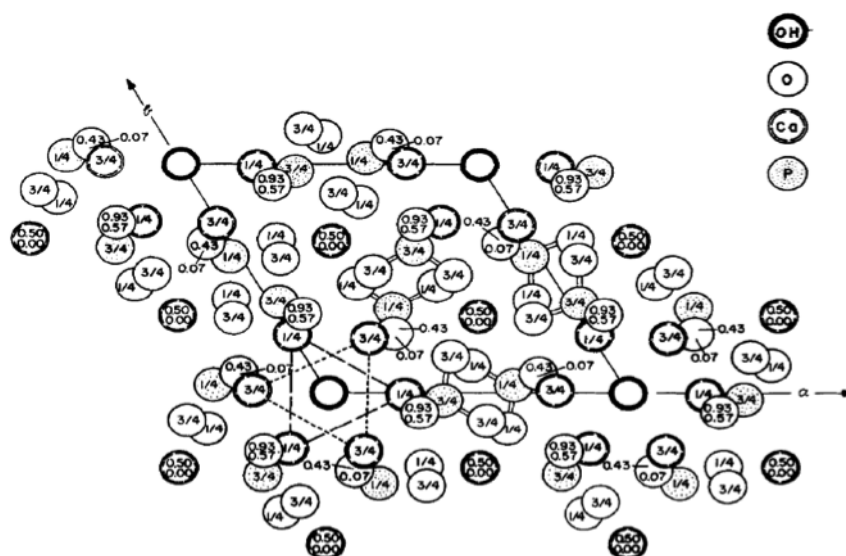


FIGURE 1.7.2 – Structure cristallographique de l'hydroxyapatite (Elliott, 1994)

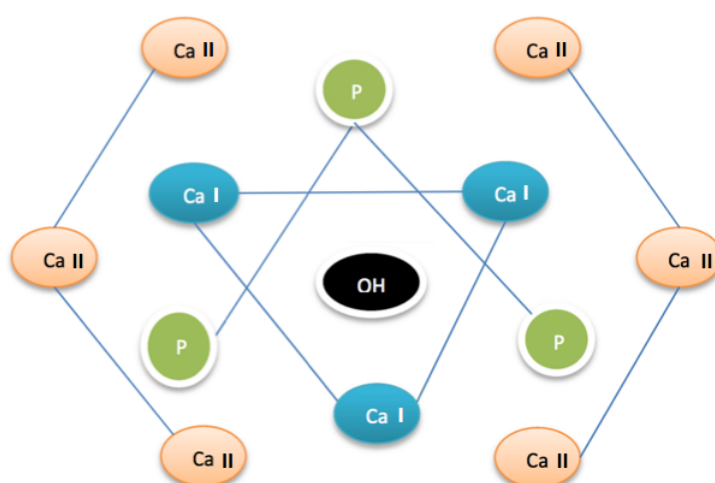


FIGURE 1.7.3 – Représentation simplifiée de la structure de l'hydroxyapatite

L'une des propriétés intéressantes de l'hydroxyapatite est l'habilité qu'a sa structure à accepter de nombreuses substitutions ; ce qui entraîne une variation continue du rapport Ca/P et de la structure . Quelques exemples de substitutions rencontrées sont regroupées dans la figure 1.7.4 (Raynaud *et al.*, 2002; Verwilghen, 2006) :

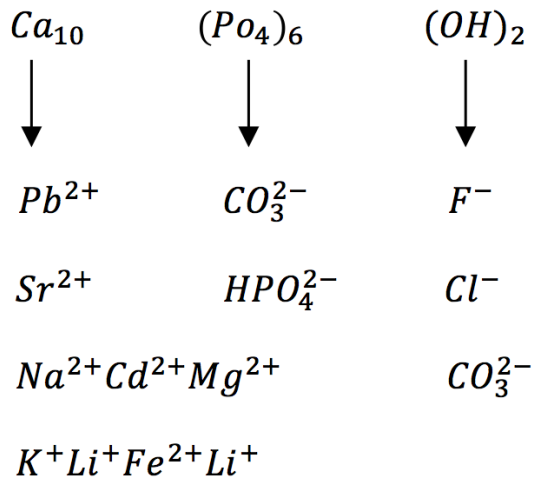
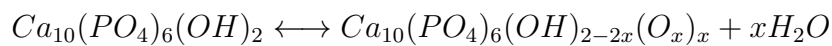


FIGURE 1.7.4 – Quelques substitutions rencontrées dans la structure de l’hydroxyapatite

Comme le montre la figure 1.7.4, les substitutions ne se font pas strictement qu’avec des cations ou anions ayant les mêmes charges électroniques. Ce qui permet par exemple un échange entre des cations divalents (Ca^{2+}) et monovalents (K^+) ou même trivalents (Al^{3+}). Cela est une propriété très intéressante pour le stockage thermique, car elle laisse la possibilité d’effectuer des dopages avec d’autres produits d’origines différentes comme la matrice d’argile ou d’autres phosphates.

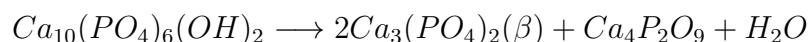
1.7.2.2 Comportement thermique

Beaucoup d’études ont porté sur le comportement thermique de l’hydroxyapatite depuis plusieurs années. L’apatite stœchiométrique par exemple peut contenir 2 à 3% d’eau qui peuvent facilement être éliminé par chauffage sous air jusqu’à 600°C. L’eau libérée pendant le chauffage est de l’eau libre (aux alentours de 100°C) et de l’eau de constitution ou eau apatitique (Lazic *et al.*, 2001). L’eau apatitique se déshydrate selon l’équation suivante (Baillez, 2003; Trombe et Montel, 1981; Lazic *et al.*, 2001) :



Cet équilibre nous permet de dire qu’un chauffage entraîne une élimination de l’eau et déplace l’équilibre; il y a alors la dégradation de l’hydroxyapatite et l’apparition de l’oxyapatite. L’oxyapatite répond à la formule chimique : $Ca_{10}(PO_4)_6O$. Une faible réhydratation peut se faire notamment à une température inférieure à 1000°C pour former un composé contenant des ions hydroxyde et oxyde.

À partir d’une température supérieure à 1200°C, l’hydroxyapatite se décompose pour donner du TCP (Tricalcium Phosphate) β et du phosphate tétracalcique suivant la réaction (Baillez, 2003; Jarcho, 1976) :



Quoi qu'il en soit, la stabilité thermique est prouvée à plus de 1000°C sans décomposition de la structure. Cela est une propriété importante recherchée pour le stockage thermique de l'énergie. Dans ce contexte, le matériau de stockage à base d'hydroxyapatite pourrait résister à de hautes températures et donc offrir un grande plage de fonctionnement avec une bonne stabilité thermique.

1.7.3 Domaines d'application des phosphates

Les domaines d'application des phosphates sont variés. Le premier domaine d'application est l'agriculture. Les phosphates naturels sont utilisés depuis plusieurs années pour la production d'engrais. Cette industrie des engrais représente une forte proportion des activités de l'industrie chimique et constitue de nos jours le principal débouché des phosphates (FAO, 2004; Bertollus et Defranceschi, 2004). Les roches de phosphate sont aussi utilisées dans l'industrie chimique pour la production d'acide phosphorique. Ils sont ensuite utilisés comme additifs alimentaires.

Le biomatériau est également un domaine d'application important des phosphates, en particulier les hydroxyapatites (Veljovic *et al.*, 2011). Cette dernière peut être incorporée dans le corps humain sans qu'il y ait de rejet, on parle de la biocompatibilité et bioactivité (Combes et Rey, 2013). Il est utilisé comme :

- Revêtement des prothèses en titane, chrome et cobalt (genoux ou hanches)
- Ciment pour le comblement osseux
- Revêtement d'implants dentaires
- Implants oculaires
- Complément nutritionnel pour le traitement de l'ostéoporose

Pour arriver à ces fins, des techniques de mises en forme sont appliquées, généralement le frittage naturel à des températures entre 1100 et 1350°C (Combes et Rey, 2013). Cela qui conduit à l'obtention de biocéramique à microstructure contrôlée de diverses formes (figure1.7.5).

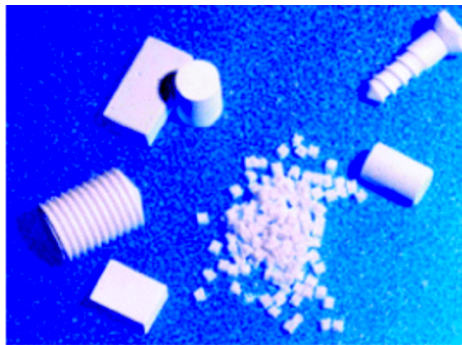


FIGURE 1.7.5 – Quelques exemples de biocéramiques à partir d’hydroxyapatite

Grâce à ses capacités d’échange ionique, l’hydroxyapatite a également un grand potentiel d’application dans le domaine de l’environnement (traitement de l’eau, sols pollués et captage des déchets nucléaires) (Baillez, 2003; Rego de Vasconcelos, 2016; Corami *et al.*, 2008; Elouear *et al.*, 2008; Gomez del Rio *et al.*, 2004; Verwilghen, 2006) :

- Traitement des eaux polluées contenant une quantité plus ou moins importante de métaux lourds.
- Traitement des solides chargés en métaux lourds tels que les sols pollués d’anciens sites industriels ou des cendres volantes d’incinérateurs d’ordures ménagères.
- Stabilisation des déchets radioactifs.
- Récemment l’hydroxyapatite a été étudiée comme matériau pour des applications en catalyse hétérogène (Rêgo De Vasconcelos *et al.*, 2016; Rego de Vasconcelos *et al.*, 2017; Rego de Vasconcelos, 2016).

Les phosphates ne sont pas encore utilisés dans des applications de stockage thermique pour la récupération de chaleur à haute température. La partie suivante montre les avantages par rapport au stockage de la chaleur sensible.

1.7.4 Phosphates et le stockage de la chaleur

Le stockage de la chaleur sensible utilise des matériaux solides ou liquides. Jusqu’à nos jours, à notre connaissance, aucune étude s’est focalisée sur l’utilisation des phosphates pour le stockage de la chaleur. Dans la catégorie des sels inorganiques, même si les données de la bibliographie sont abondantes sur les sels nitrates, carbonates ou halogénés, les sels à base de phosphates ne sont pas encore étudiés. Le retour d’expérience nous permet de lister quelques points qui militent en sa faveur au regard des critères exigeants pour le développement de nouveaux matériaux de stockage :

- La stabilité thermique à haute température ($>1000^{\circ}\text{C}$) sans décomposition.
- Une large famille de composés disponibles sous diverses formes avec des propriétés

variées ; cela permet de toucher toutes les formes de stockage de la chaleur sensible (solide ou liquide).

- Une disponibilité en quantité industrielle avec la présence de plusieurs industries spécialisées dans le domaine.
- Une flexibilité de la structure cristallographique qui permet des dopages avec des familles très variées de produit.

Tous ces points montrent bien que les phosphates sont potentiels pour le stockage thermique par la chaleur sensible à haute température.

1.8 Position et objectifs de la thèse

La dynamique actuelle est favorable à la production de la chaleur à haute température. Il y aura dans l'avenir un plus grand nombre de CSP à tour et le gisement de chaleur fatale industrielle n'est pas négligeable (Pelay *et al.*, 2017). Il faut donc trouver des matériaux spécifiquement pour le stockage de la chaleur à haute température.

L'approche adoptée dans le cadre de cette thèse est assez originale. Elle est basée sur l'utilisation des phosphates dans le stockage d'énergie thermique par chaleur sensible.

La diversité des phosphates permet de suivre deux pistes différentes :

- Le développement de phosphates ayant le même principe de fonctionnement que les sels fondus à base de nitrate. Cela signifie que ces phosphates sont à l'état liquide pendant leurs utilisations. Les principaux objectifs ici sont la synthèse et l'étude de plusieurs mélanges (binaires et ternaires) de polyphosphates d'alkalis $M(PO)_3$ où $M = Na, Li, K$. Les premiers critères d'évaluation pourraient être les températures de fusion (les plus basses possibles) et d'évaporation ou de décomposition (les plus hautes possibles) ainsi que la stabilité au cours des cycles de chauffe et de refroidissement. Aussi il y a des phosphates sous la forme liquide, l'un d'entre eux sera étudié.
- Matériaux céramiques, les objectifs sont : (1) l'étude des céramiques contenant majoritairement les phosphates, mises en forme et la relation structure-propriétés thermophysiques. (2) l'étude du comportement des mélanges argileux-sable/phosphates pendant la cuisson. L'étude permettrait de comprendre la relation entre la composition des céramiques, la microstructure et les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques qui n'existe pas dans la littérature scientifique. Le comportement thermophysique, thermomécanique et la stabilité thermique des céramiques après la cuisson est également à étudier. (3) Evaluer dans un pilote de stockage thermique utilisant le principe de la thermocline, les taux de charges et de dé-

charges à différentes gammes de températures. Le milieu de stockage sera composé des meilleurs céramiques et l'air jouera le rôle de fluide caloporteur. Cette étude permettrait de valider l'utilisation des céramiques à base de mélange argileux-sable/phosphates pour le stockage thermique à haute température.

1.9 Conclusions

Ce chapitre bibliographique subdivisé en plusieurs parties avait pour objectif de présenter un état d'avancement de la recherche industrielle et scientifique sur plusieurs points :

- CSP : Actuellement, les centrales solaires cylindro-paraboliques sont les plus courantes. Cette technologie permet d'obtenir des températures aux alentours de 400°C. Elle est déployée à l'échelle industrielle et est mature. Les perspectives pour l'avenir sont très favorables pour le développement des CSP à tour et plus généralement à l'augmentation de la puissance des installations. Toutefois, les CSP ne peuvent fonctionner convenablement que si il y a un système de stockage thermique. Actuellement, près de 47% des CSP ont un stockage d'une durée qui dépasse rarement 7h. Dans l'avenir, ce pourcentage passera à près de 70% avec des heures de stockage moyennes de 7,65h. Le système de stockage utilisant 2 cuves est la technique prédominante actuellement mais d'autres systèmes comme le stockage thermocline sont de plus en plus étudiés pour les futures installations avec de l'air comme fluide caloporteur.
- Chaleurs fatales : il existe un grand potentiel, cette source de chaleur est disponible à des températures variées pouvant atteindre 1000°C. Cependant, l'énergie récupérable n'est pas toujours stable ; c'est la raison pour laquelle le stockage thermique est nécessaire.
- Matériaux de stockage : les sels fondus sont utilisés à l'échelle industrielle. Ils sont utilisés sous la forme liquide et ont plusieurs points faibles liés à des coûts élevés, des limites de température d'utilisation et de disponibilité. Des sels inorganiques de nature halogéné, sulfaté et carbonaté sont étudiés de nos jours pour remplacer les sels nitrates mais ne présentent pas de température de fusion favorable. D'autres matériaux de type monolithiques sont étudiés : le béton, les roches naturelles et les céramiques à partir de déchets ou de co-produits. Les bétons ne peuvent pas fonctionner convenablement au delà de 400°C, tandis que la plupart des roches naturelles sont limitées à 600°C. Quant aux céramiques de co-produits, elles peuvent fonctionner jusqu'à 1000°C mais elles nécessitent des mises en forme très complexes, elles n'ont jamais été testés dans un pilote pour le stockage de la chaleur.
- La matrice d'argile est complexe ; il existe divers types de minéraux argileux qui

sont mélangés à des éléments inertes pour la fabrication des céramiques de terre cuite. Plusieurs phénomènes physico-chimiques accompagnent le frittage thermique pendant l'étape de la cuisson. Les propriétés thermiques et mécaniques évoluent selon le cycle de cuisson. Toutefois, il est intéressant d'étudier les céramiques de terre cuite pour une utilisation dans le stockage thermique en ajoutant un additif comme les phosphates.

- Les phosphates sont des produits stables thermiquement jusqu'à plus de 1000°C. Le retour d'expérience nous a permis d'identifier plusieurs avantages pour le stockage thermique. Ils peuvent être utilisés sous la forme liquide et solide.

Matériaux pour le stockage thermique par la chaleur sensible

« Oser, le progrès est à ce prix. »

(Victor Hugo)

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

2.1 Introduction

Ce chapitre explique en première partie, comment les différents matériaux de stockage ont été développés. Nous nous intéresserons aux méthodes de fabrication des matériaux à base de phosphates de type céramique suivies par celles mises en oeuvre pour les matériaux pour le stockage en phase liquide.

La deuxième partie présente les différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de la thèse permettant d'évaluer les performances des différents matériaux, et d'expliquer leurs comportements.

2.2 Production des matériaux céramiques

Cette partie concerne les méthodes d'élaboration des matériaux céramiques à base de phosphates pour le stockage en phase solide. Les différentes matières premières utilisées ainsi que les méthodes de mises en forme appliquées sont présentées.

2.2.1 Phosphates

Au début de l'étude, nous avons reçu au total 15 phosphates solides dont 8 sels synthétiques et 7 minerais bruts. Les minerais bruts proviennent de gisements différents tandis que les phosphates synthétiques contiennent des cations métalliques différents (Ca, Na, K, Li). Nous les avons étudié. Des critères d'évaluation tels que la chaleur spécifique, la densité théorique, le comportement thermique, la mise en forme par moulage et la disponibilité nous ont permis de les qualifier.

Nous avons pu en accord avec les partenaires industriels, sélectionner deux phosphates de nature différentes.

Le premier est une hydroxyapatite (TCP 308) commercialisée par PRAYON. Il s'agit d'un phosphate de synthèse appelé ci-après **TCP**.

Le second phosphate est un minerai brut (K09) commercialisé par l'OCP. Ce phosphate naturel provient de la mine de Khoribga au Maroc. Il sera appelé **MBK**.

2.2.2 Matières argileuses

Notre choix s'est porté sur le mélange argileux pour plusieurs raisons :

- Matériau naturel disponible partout dans le monde en quantité industrielle.
- Faible coût.
- Bonne plasticité.
- Utilisée depuis des siècles dans l'industrie de la céramique, donc bon retour d'expérience.
- Unités industrielles existantes et bien maîtrisées partout dans le monde pour la production des céramiques de terre cuite (environ 130 en France).

Nous avons utilisé dans ces travaux, un mélange de fabrication de la Société TERREAL. Ce mélange est utilisé pour la fabrication des briques de terre cuite. Il est composé de 80% de matière argileuse et de 20% de sable. La matière argileuse provient de la carrière de Colomiers et le sable de la carrière de Bordeneuve, tous dans le sud de la France. Un lot extrait au mois d'Avril 2015 a été réservé pour tous les travaux de cette thèse afin d'éviter la variation en composition entre les différentes formulations.

2.2.3 Techniques de mise en forme

a) Technique 1 : pressage à sec

Cette technique a été utilisée pour la mise en forme du phosphate naturel MBK pur uniquement. Elle a été réalisée au sein de la société Cerinnov à Limoge. Cela se passe en deux étapes comme illustré sur la figure 2.2.1.

- Granulation : La poudre céramique est préparée pendant cette étape au moyen d'une assiette granulatrice. Dans un premier temps, une solution d'alcool polyvinyl (PVA) est préparée en dissolvant 6g de PVA en poudre dans 100g d'eau (pourcentage massique : 5,7%). La poudre de phosphate est insérée dans l'assiette granulatrice et le PVA en solution est ensuite introduit au niveau des particules par pulvérisation permettant au final d'obtenir une poudre granulée contenant 0,93% de PVA. Le PVA sert ici de liant. Le mélange est ensuite introduit dans l'étuve afin de pouvoir passer à la deuxième étape, le pressage à sec.

- Pressage à sec : La poudre est introduite dans un moule permettant de réaliser des plaquettes de dimension $150 \times 120 \times 10 \text{ mm}^3$. Le cycle de pressage est le suivant : Montée en pression en 20s, puis palier à 30 tonnes pendant 5 secondes et descente en pression en 5 secondes.

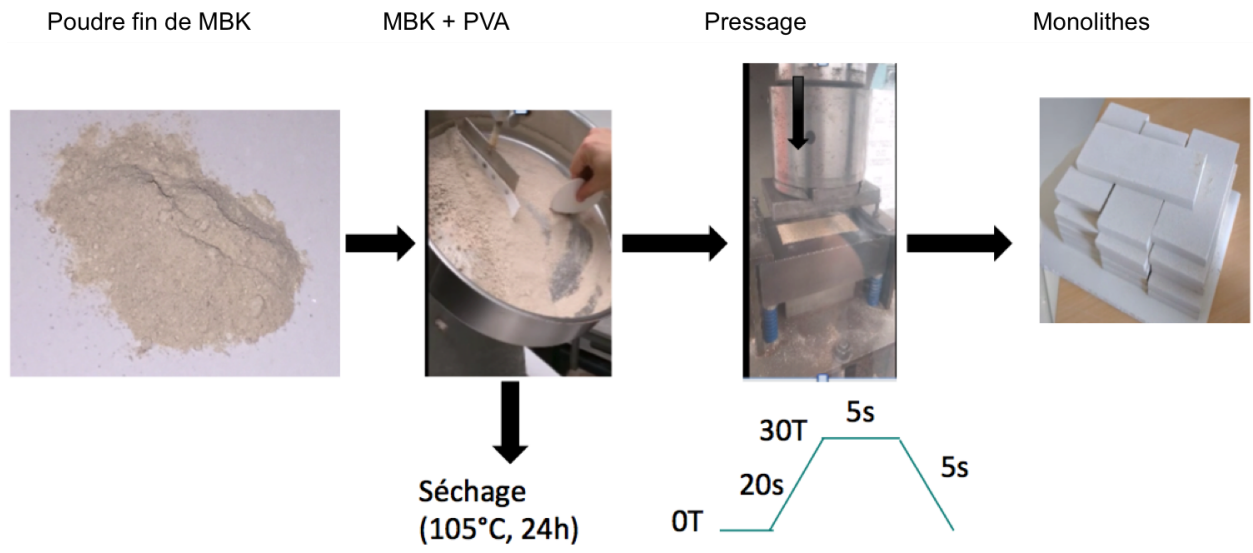


FIGURE 2.2.1 – Protocole de préparation de monolithes de phosphate pur MBK

b) Technique 2 : Extrusion

L'extrusion est une des méthodes les plus simples pour la fabrication de matériaux céramiques à l'échelle industrielle. C'est la principale raison pour laquelle nous avons choisi cette technique. Le procédé utilisé ici est disponible chez TERREAL pour la fabrication des produits de terre cuite conventionnels.

TERREAL est l'un des leaders mondiaux dans le domaine de la production des céramiques de terre cuite. L'entreprise produit une large gamme de produits céramiques et possède plusieurs sites industriels à travers le monde dont 20 en France.

Les essais de mise en forme par extrusion se sont déroulés au sein du Centre de Recherche et de Développement de TERREAL (CRED) basé à Castelnaudary. Ces mises en forme ont suivi plusieurs étapes conformes au protocole industriel (figure 2.2.2).

- La première étape consiste à la préparation des mélanges à sec de la terre argileuse-sable/phosphates.
- Ensuite, le mélange argileux-sable/phosphates sec est introduit dans une malaxeuse où une certaine quantité d'eau est injectée en fonction du pourcentage de phosphate incorporé. Cela permet d'avoir en sortie une pâte plastique qui n'est pas encore homogène. La malaxeuse utilisée est une malaxeuse classique à fouet. La vitesse de rotation appliquée est de 40 tours/min pendant 4 à 6 minutes. La pâte obtenue est

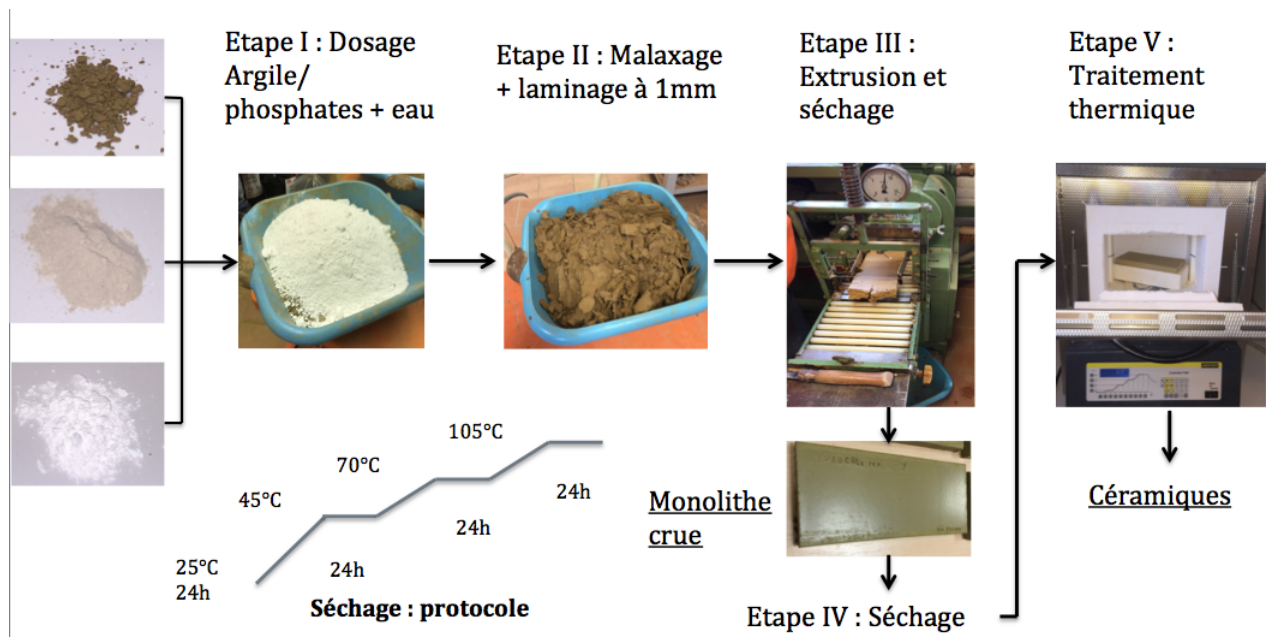


FIGURE 2.2.2 – Protocole de mise en forme des mélanges argile-sable/phosphates

directement introduite dans un laminoir à double cylindre (de la marque VICENTINI) pour un laminage à 1 mm. Cela permet d'obtenir un mélange beaucoup plus homogène et prêt pour l'extrusion. L'humidité du mélange en sortie du laminoir pilote la quantité d'eau utilisée. Dans l'industrie, une humidité entre 15 et 17% est nécessaire pour l'extrusion. Ces valeurs nous ont servi de référence. Cette partie correspond à l'étape II de la figure 2.2.2.

- La troisième étape est l'extrusion. La machine utilisée est une extrudeuse avec une vis sans fin de marque BONGIOANNI. Un schéma simplifié est montré dans la figure 2.2.3. Deux manomètres sont installés. L'un permet d'évaluer le vide après le passage de la matière par la pompe à vide et l'autre la pression en sortie de l'extrudeuse. Avant de commencer toute extrusion, il est indispensable de se caler à une pression en sortie de filière proche de 7,5 bars en utilisant une filière de référence. Cela permet d'assurer une extrusion conforme à celle de l'industrie. Toutes les extrusions ont été ensuite effectuées avec une filière de 13 mm d'épaisseur.
- Les plaquettes en sortie (**17 cm x 7,5 cm x 1,3 cm**) subissent un protocole de séchage progressif qui est similaire à celui utilisé dans l'industrie de la terre cuite (étape IV). Le protocole de séchage appliqué est illustré dans la figure 2.2.2.
- La dernière étape (V) est la cuisson à différentes températures dans un four électrique de marque NABERTHERM, ce qui permet d'obtenir les céramiques.

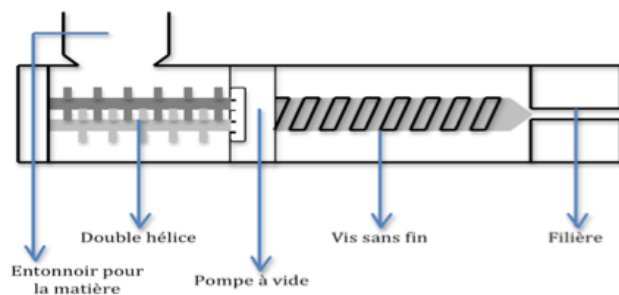


FIGURE 2.2.3 – Schéma de l'extrudeuse avec vis sans fin (à gauche) et photo de la machine utilisée (à droite)

Le tableau 2.1 regroupe les différentes mises en forme effectuées par extrusion avec le mélange d'argile-sable/phosphates dans le cadre de cette thèse.

Matière argileuse (% masse)	Sable (% masse)	TCP (% masse)	MBK (% masse)	Pression extrusion (bars)	Référence
0	0	0	0	9,50	MC
0	0	100	0	-	TCP
78,40	19,60	2	0	9,50	MC/2TCP
76,24	19,06	4,70		9,40	MC/4,7TCP
73,60	18,40	8		10	MC/8TCP
70,40	17,60	12		9,50	MC/12TCP
66,64	16,66	16,70		10	MC/16,7TCP
78,40	19,60	0	2	10	MC/2MBK
76,24	19,06		4,70	10	MC/4,7MBK
73,60	18,40		8	8,50	MC/8MBK
70,40	17,60		12	10	MC/12MBK
66,64	16,66		16,70	11	MC/16,7MBK
76,00	19,00	1	4	9	MC/1TCP-4MBK
		2,50	2,50	9,50	MC/2,5TCP-2,5MBK
		4	1	9,50	MC/4TCP-1MBK
76,24	19,06	0	4,70 ($d_{50} = 70\mu m$)	9,50	MC/4,7MBK (2)
			4,70 ($d_{50} = 170\mu m$)	9	MC/4,7MBK (3)
Sable (% masse)	Matière argileuse (% masse)	TCP (% masse)	MBK (% masse)	Pression extrusion (bars)	Référence
15	80	0	5	11	MA/5MBK
10		0	10	8,80	MA/10MBK
5		0	15	11,50	MA/15MBK
0		0	20	8,50	MA/20MBK
0		0	40	10	MA/40MBK

TABLE 2.1 – Ensemble des mises en forme effectuées par extrusion

2.3 Matériaux de stockage en phase liquide

2.3.1 Phosphates

La plupart des phosphates existe à l'état solide à la température ambiante et à pression atmosphérique. En fonction du cation métallique associé au phosphate, les matériaux peuvent avoir des températures de fusion différentes. Aussi, le mélange de plusieurs sels de phosphates avec des cations métalliques différents peut conduire à un système avec des propriétés variées. Les matières premières utilisées pour élaborer les phosphates liquides sont résumées dans le tableau 2.2. L'acide polyphosphorique existe sous la forme liquide à température ambiante et ses propriétés physico-chimiques et thermiques ont été étudiées sans d'autres modifications. Les phosphates d'alkalis sont quant à eux utilisés pour élaborer des polyphosphates d'alkalis par les réactions de condensation des orthophosphates. En effet, les orthophosphates se déshydratent pour former des pyrophosphates, qui sont plus tard condensés à leur tour pour former des polyphosphates (équations 2.3.1 et 2.3.2) (Elliott, 1994).



Nom	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
Dihydrogénophosphate de sodium dihydrate	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$		
Dihydrogenophosphate de lithium	LiH_2PO_4	>98%	Aldrich
Dihydrogenophosphate de potassium	KH_2PO_4		

TABLE 2.2 – Sels de phosphates commerciaux composant le système M (K, Li, Na) PO_3

A partir des trois sels de phosphates d'alkalis, nous pouvons avoir des polyphosphates monométalliques, des systèmes binaires ou ternaires avec des compositions différentes.

2.3.2 Synthèse des polyphosphates d'alkalis

Systèmes binaires

Nous présentons ici l'exemple de la synthèse du système $LiPO_3 - KPO_3$. Le même protocole a été utilisé pour la synthèse des systèmes binaires $KPO_3 - NaPO_3$ et $LiPO_3 - NaPO_3$.

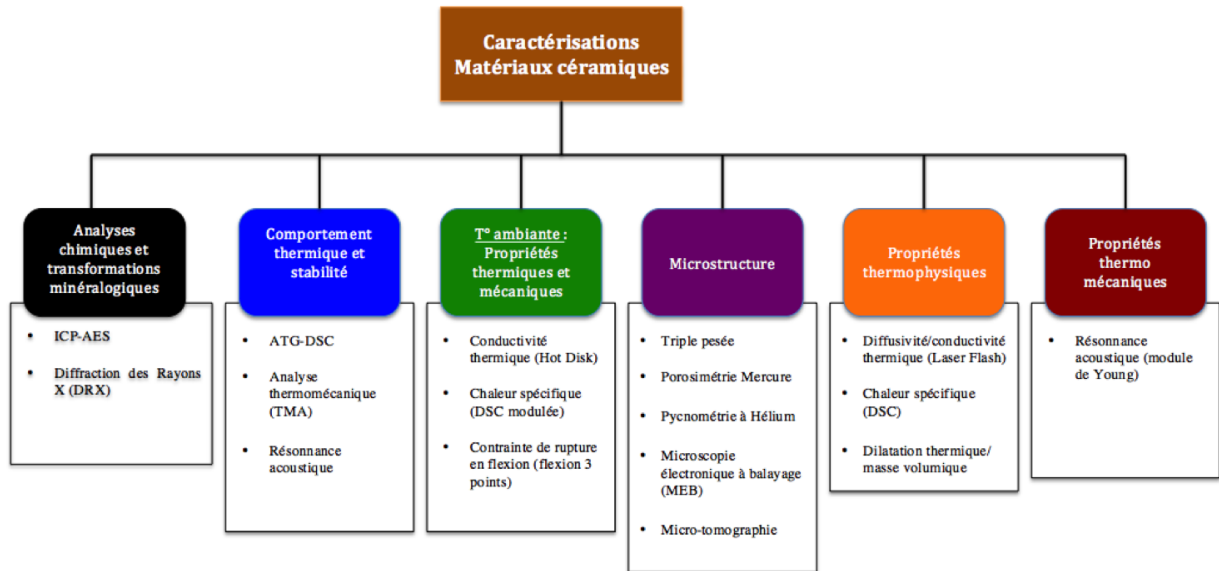
D'abord, les produits chimiques LiH_2PO_4 et KH_2PO_4 sont broyés à température ambiante et à pression atmosphérique jusqu'à obtenir des poudres fines. Des mélanges ont ensuite été préparés avec des compositions bien définies dans des nacelles en alumines ($80 \times 15 \times 10 mm^3$). Pour un mélange donné, il est calciné au four moufle à $700^\circ C$ avec la vitesse de $5^\circ C / min$ sous air. Ensuite, la température est maintenue à $700^\circ C$ pendant 1h. Enfin, l'échantillon est librement refroidi jusqu'à la température ambiante.

Systèmes ternaires

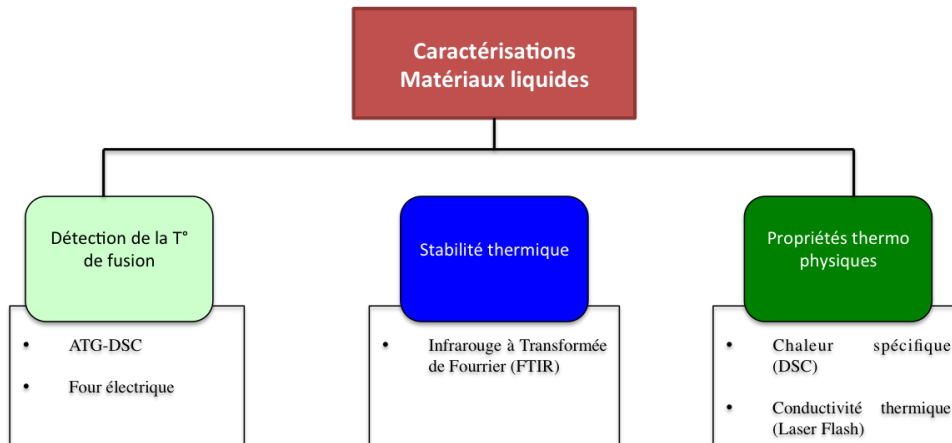
Les systèmes ternaires synthétisés contiennent à la fois les trois métaux alcalins ($KPO_3 - LiPO_3 - NaPO_3$). Le protocole de préparation est le même que celui des systèmes binaires. La seule différence est l'utilisation des trois sels de phosphate (LiH_2PO_4 , $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ et KH_2PO_4) à des rapports molaires bien définis.

2.4 Caractérisation des matériaux

Afin d'évaluer et de comprendre le comportement des matériaux, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. La figure 2.4.1 regroupe les caractérisations utilisées en fonction de l'état physique des matériaux.



(a) Caractérisations de matériaux types céramiques



(b) Caractérisation des matériaux pour le stockage en phase liquide

FIGURE 2.4.1 – Ensemble des techniques de caractérisations réalisées en fonction de l'état physique des matériaux

2.4.1 Matériaux céramiques

2.4.1.1 Analyses chimiques

Spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES)

Cette méthode est généralement utilisée pour les analyses élémentaires. Elle permet de quantifier les différents éléments constituant les matières de base servant à la fabrication des céramiques.

— Principe

L'ICP-AES est une méthode physique d'analyse chimique qui utilise le plasma à couplage inductif pour produire des atomes et des ions excités qui émettent des rayonnements électromagnétiques à des longueurs d'onde caractéristiques des éléments présents. Les échantillons solides doivent être mis en solution, généralement par digestion acide. Cette mise en solution peut être assistée par bombes permettant une montée en température et pression. Une fois l'échantillon mis en solution, il est vaporisé au coeur du plasma induit d'argon. A haute température du plasma, toute substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Les atomes et ions excités émettent des radiations. Les éléments sont identifiés et quantifiés séparément grâce à leurs longueurs d'onde différentes et à l'intensité des émissions (Frayret *et al.*, 2015; Denis, 2011).

— **Dispositif expérimental**

Ces analyses ont été réalisées avec un spectromètre HORIBA Jobin Yvon Ultima 2. Avant d'être analysé, les échantillons ont subi une minéralisation adéquate dans des bombes à 105°C et à la pression atmosphérique.

Diffraction de Rayon X

Dans cette étude, la diffraction de rayon X (DRX), a servi à caractériser la structure cristalline des matériaux céramiques et à détecter les modifications minéralogiques.

— **Principe de fonctionnement**

D'une manière simplifiée, la technique d'analyse par DRX est basée sur l'interaction entre une phase cristalline et un rayon X monochromatique (Gallezot, 1984). L'état cristallin d'un matériau correspond à une organisation ordonnée de la matière qui est constituée de plans atomiques parallèles et équidistants les uns des autres. La distance séparant les deux plans peut être déterminée par le DRX. En effet, quand les rayons incidents interagissent avec la matière, ils sont diffusés par atome et interfèrent entre eux. Les interférences entre les ondes diffusées constituent le phénomène de diffraction. Pour certains angles de déviation du faisceau incident, des rayons X sont détectés, mesurés et forment les pics du diffractogramme. Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.

— **Dispositif expérimental**

Les analyses DRX ont été effectuées sur des échantillons en poudre finement broyées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Philips Panalytical Pro MPD équipé d'un détecteur linéaire X'celerator. Les rayons X sont émis par une source monochromatique de radiation Cu K α (1.543 Å) à 45 kV et 40 mA. Les diffractogrammes sont collectés entre $2\theta = 10^\circ$ et 75° . L'identification des différentes phases cristallines est réalisée avec la base de donnée JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.4.1.2 Comportement thermique thermomécanique et stabilité

Le comportement thermique des monolithes crues ainsi que la stabilité thermique des matériaux céramiques après la cuisson ont été étudiés en utilisant 2 techniques d'analyse présentées ci-dessous.

Analyses thermogravimétrique couplé avec l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD)

Cette analyse permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un programme de température sous une atmosphère contrôlée. Elle est beaucoup utilisée pour l'étude du comportement thermique de solides. Les résultats peuvent être obtenus sous la forme :

- D'une courbe cumulative de la perte de masse de l'échantillon (TG) en fonction du temps et de la température.
- D'une courbe dérivée de la perte de masse (DTG).

Elle est associée dans notre cas à des mesures de changement de chaleur qui permettent également de détecter les températures des différentes transformations. Pour ces analyses thermogravimétriques, un appareil de marque SDT Q600 de chez TA Instrument a été utilisé.

Les analyses ATG-ATD sont réalisées :

- Sur des échantillons de monolithes crus après la mise en forme et le séchage afin d'étudier leurs comportements thermiques entre 30 à 1100°C
- Sur des céramiques (après une étape de cuisson) pour évaluer la stabilité thermique en appliquant des cycles répétitifs de chauffe/refroidissement entre la température ambiante et 1000°C.

Pour chacune de ces analyses, une masse d'échantillon entre 100 et 200 mg est introduite dans un creuset en platine déposé sur une microbalance. Le système est fermé et balayé par un flux d'air (100 mL/min). Ce balayage est conservé tout au long de l'analyse.

Analyses thermomécaniques (TMA)

Cette technique d'analyse permet de suivre les changements dimensionnels d'un matériau de type solide (monolithe ou poudre) en fonction de la température et du temps sous une charge fixe (équation 2.4.1) .

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T \quad (2.4.1)$$

Avec L_0 la hauteur initiale du matériau, ΔL la variation de hauteur, α le coefficient d'expansion thermique et ΔT la variation de la température.

Elle permet donc d'effectuer des relations entre la composition, la structure, le frittage et les conditions de production de plusieurs types de matériaux. Elle peut aussi être utilisée pour caractériser le frittage de produits monolithiques.

Dans le cadre de notre étude, elle permettra :

- Pour des monolithes crues, d'avoir les variations dimensionnelles au cours de la montée en température et de caractériser le frittage.
- De mesurer un coefficient d'expansion thermique ou coefficient de dilatation thermique (α) des matériaux céramiques (après cuisson) pendant la montée en température. On pourra donc évaluer sa stabilité thermique en appliquant plusieurs cycles de chauffe/refroidissement entre la température ambiante jusqu'à 1000°C.

Pour ces analyses, l'appareil utilisé est un SETARAM SETSYS Evolution TMA 1600. Les analyses sont effectuées sur des échantillons monolithiques taillés selon la dimension du creuset (diamètre = 0,6 cm et hauteur = 1,4 cm) et soumis à une charge fixe de 10g. Le système est balayé par un flux d'air (3L/h).

2.4.1.3 Mesure des propriétés thermiques et mécaniques à température ambiante

Les techniques de mesure présentées permettent de caractériser les produits céramiques à température ambiante.

Conductivité thermique

La conductivité thermique représente la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. C'est une propriété importante qui caractérise un matériau de type céramique. Dans notre étude, les mesures de conductivité thermique à la température ambiante ont été faites en utilisant la technique du **disque chaud communément appelé « Hot Disk »**. C'est une méthode simple d'utilisation et qui permet d'avoir directement accès à la conductivité thermique.

— Principe de fonctionnement

Cette technique appartient au groupe de mesure à source plane instationnaire (Transient Plane Source) (Krapez, 2007; He, 2005). Le principe de la mesure se base sur l'utilisation d'une sonde placée entre les échantillons à caractériser. Les échantillons peuvent être sous forme de poudre (dans ce cas un porte échantillon est utilisé) ou sous forme monolithique. La sonde est un élément résistif agissant à la fois comme une source de chaleur mince, latéralement limitée, et comme un capteur de température. Elle est constituée d'un film

de nickel de 10 μm d'épaisseur enrobé d'un film de 25 à 30 μm en kapton ou de 100 μm en mica.

Sur le film métallique, est dessiné un circuit en double spirale. Pendant la mesure, l'augmentation de température dans le capteur est déterminée avec précision par la mesure de résistance. Cette augmentation de température dépend fortement des propriétés de transport thermique du matériau. En surveillant cette augmentation de température pendant un court laps de temps, il est possible d'obtenir des informations précises sur les propriétés thermiques du matériau caractérisé. La taille de l'échantillon détermine la dimension latérale de la sonde à utiliser. Le domaine de température que l'on peut explorer va des températures cryogéniques à environ 500 K pour une sonde revêtue de kapton, et à près de 1 000 K (Krapez, 2007) pour une sonde revêtue de mica. La palette des matériaux qui peuvent être caractérisés par ce moyen est donc très vaste.

— *Dispositif expérimental*

Le dispositif expérimental utilisé ainsi que les conditions de mesures sont regroupées dans le tableau 2.3.

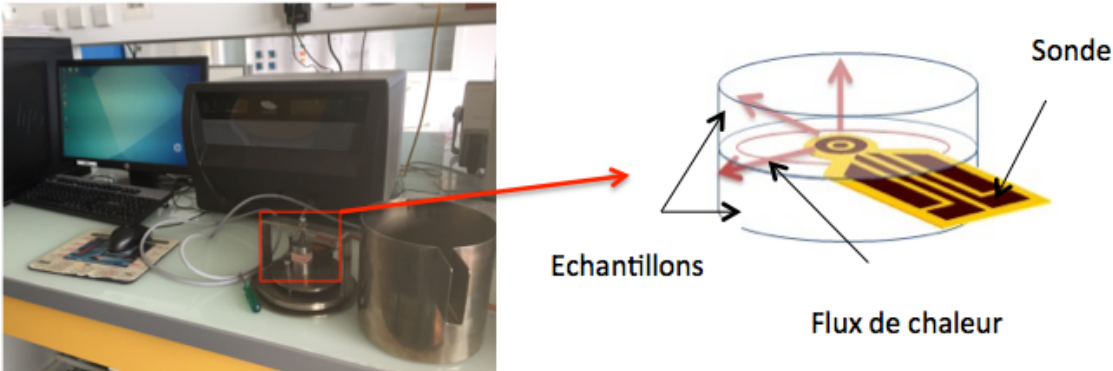
Machine	Type	Hot Disk Thermal Constant Analyser TSP 2500 S
		
Sonde	Type	Kapton
	N°	5465
	câble	red cable ($T_{\text{max}} = 180^\circ\text{C}$)
Conditions des mesures	temps	10s
	Puissance	47mW
Echantillons	Dimensions	30x30x5 mm^3

TABLE 2.3 – Caractéristiques pour les mesures de la conductivité thermique par Hot Disk

Résistance mécanique

La résistance mécanique des matériaux céramiques est mesurée en utilisant la technique de **Flexion 3-points**. L'application de la charge et les dimensions de l'éprouvette sont calibrées afin d'atteindre la rupture. Les caractéristiques des essais sont regroupées dans

le tableau 2.4.

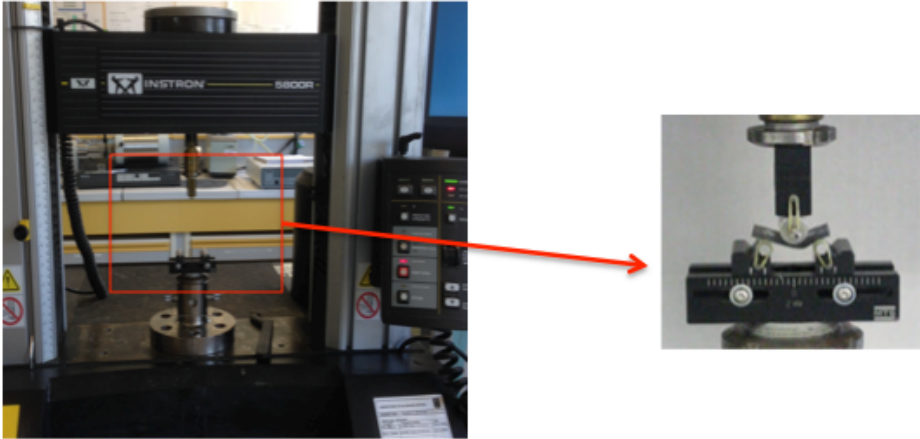
Machine	Type	Instron électromécanique équipée du banc de flexion 3-points
		
Caractéristique des tests	Vitesse de déplacement	2 mm/min
	Cellule	500N
	Diamètre des rouleaux supports	5 mm
	Diamètre du rouleau d'appui central	5 mm
	Ecart entre les rouleaux	40 mm
	Fin de l'essai	Rupture de l'éprouvette
	Température	Ambiante
Eprouvettes	Dimensions	60x15x5 mm ³

TABLE 2.4 – Caractéristiques des essais de flexion 3-points

Les échantillons sont taillés afin d'avoir les dimensions requises pour ces tests.

L'essai réalisé permet d'obtenir la force F appliquée en fonction de la flèche d mesurée au niveau du centre de l'éprouvette. Il est alors possible de calculer la contrainte $\sigma_{flexion}$ (MPa) et la déformation $\varepsilon_{flexion}$ (mm/mm) au niveau de la surface externe de l'éprouvette au milieu de la portée ainsi que le module d'élasticité en flexion $E_{flexion}$ en se basant sur la théorie de l'élasticité des poutres et en supposant que le matériau est homogène (Nigay, 2015; Nigay *et al.*, 2017; Farrugia, 2013).

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2.4.2)$$

$$\varepsilon_{flexion} = \frac{6de}{L^2} \quad (2.4.3)$$

$$E_{flexion} = \frac{L^3 p}{4be^3} \quad (2.4.4)$$

où L représente l'écart entre les appuis, b la largeur moyenne de l'éprouvette, e l'épaisseur moyenne et p la pente de la tangente à la partie linéaire initiale de la courbe de la force en fonction de la flèche (N/mm).

La contrainte en flexion maximale est obtenue à la force maximale correspondant à la formule (2.4.5).

$$\sigma_{max} = f(F_{max}) = \frac{3F_{max}L}{2bh^2} \quad (2.4.5)$$

Ces valeurs de contrainte de rupture maximale permettent la comparaison de la résistance mécanique entre les différentes céramiques que nous développons.

2.4.1.4 Mesure des propriétés thermophysiques et thermomécaniques

Les techniques de mesure présentées ici permettent de mesurer **de manière dynamique** les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux céramiques. On obtient donc les différentes propriétés en fonction de la température.

Diffusivité / conductivité thermique

La diffusivité thermique (mm^2/s) est une propriété spécifique des matériaux caractérisant la conduction de la chaleur d'un matériau. Elle dépend de la température. Dans cette étude la diffusivité est mesurée par la méthode **Laser Flash (LFA)** de la température ambiante jusqu'à 1000°C. Elle permet d'avoir le profil de la diffusivité thermique à haute température et donc d'étudier le comportement thermophysique des matériaux céramiques. Ces mesures ont été réalisées au sein du laboratoire Promes à Odeillo. Quelques caractéristiques de l'appareil et les conditions de mesure sont regroupées dans le tableau 2.5.

Le principe de la mesure consiste à envoyer sur la surface inférieure d'un matériau monolithique un bref pulse d'énergie (Min *et al.*, 2007). Celui-ci est donc chauffé. Le changement de température résultant sur la surface supérieure est alors mesuré avec un détecteur infrarouge. Les portes échantillons sont logés dans un four qui permet de chauffer l'échantillon tout en effectuant les mesures.

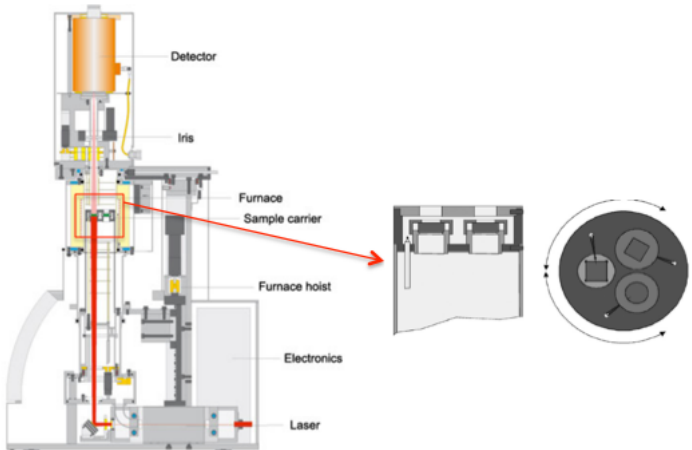
Appareil	Type	MicroFlash Netzsch LFA 457
	Laser	— Energie jusqu'à 18 J/impulsion
		— Temps d'impulsion : 0,3ms
		
Conditions des mesures	Atmosphère	Air
	Vitesse chauffe	5°C/min
	Température	30-1000°C
	Flash	1826V
	Critère de stabilisation	Linéaire (baseline)
	Temps de mesure	
Méthode de calcul	-	adiabatique avec pulse correction ou COWAN
Echantillons	Forme	Carrée
	Dimensions	10x10x1,5mm

TABLE 2.5 – Caractéristiques et conditions de mesures de la diffusivité thermique par LFA

La mesure de la diffusivité thermique permet de déterminer la conductivité thermique grâce à la relation 2.4.6 :

$$\lambda = \rho.Cp.a \quad (2.4.6)$$

où λ représente la conductivité thermique du matériau (W/m/K), ρ la masse volumique (kg/m^3), Cp la capacité calorifique (J/kg/K) et a la diffusivité thermique (m^2/s)

Chaleur spécifique

La chaleur spécifique (C_p) des matériaux céramiques représente l'énergie nécessaire pour augmenter la température d'un matériau d'un Kelvin. C'est une propriété importante pour le stockage thermique de l'énergie. Cette mesure a été effectuée en dynamique par la société Netzsch en Allemagne. Le tableau ci dessous regroupe des informations sur l'appareil utilisé et les conditions de mesure.

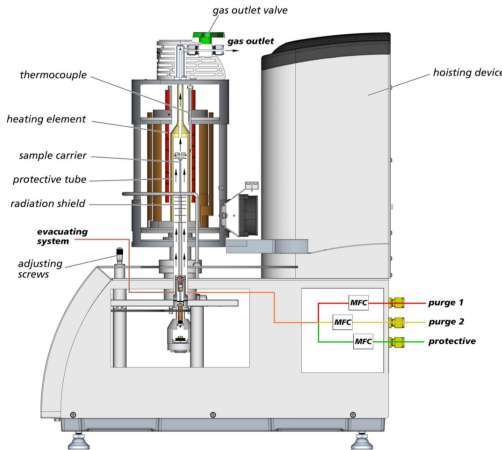
Appareil	Type	DSC 404 F1 Pegasus®
		
Conditions de mesure	atmosphère	Ar (50mL/min)
	Température	30-1000°C
	Vitesse	20K/min
	Creuset	Platine
Echantillons	Forme	Cylindre (d=4mm et H=1,3mm)

TABLE 2.6 – Caractéristiques et conditions de mesures de la chaleur spécifique par DSC 404 F1

Dilatation linéaire / masse volumique

La mesure du coefficient de dilatation thermique des céramiques a été effectuée en utilisant un SETARAM SETSYS Evolution TMA 1600. La variation de la masse volumique en fonction de la température est déduite par la formule suivante :

$$\rho_T = \frac{\rho_0}{(1 + \alpha.T)} \quad (2.4.7)$$

ρ_0 représente la masse volumique à température ambiante, α le coefficient de dilatation linéaire, T la température (°C) et ρ_T la masse volumique en fonction de la température.

Module de Young

La mesure par résonance en fréquence est un moyen non-destructif et rapide pour estimer le module d'élasticité dynamique de matériaux. Elle permet d'une part d'avoir le comportement mécanique des monolithes crues pendant une phase de cuisson et le comportement thermomécanique des céramiques après cuisson. Aussi, cette technique permet d'évaluer la stabilité mécanique des céramiques face à plusieurs sollicitations thermiques. Toutes les mesures ont été réalisées au sein de l'entreprise Aurock à Albi.

— Principe théorique

Le principe de la technique est décrit dans la norme ASTM E1876 (ASTM, 2009). La mesure repose sur la théorie des ondes mécaniques dans les solides. Une impulsion, brève et unique, est donnée à l'échantillon à l'aide d'un marteau. La réponse sonore produite par l'échantillon, consécutivement à ce choc, est écoutée avec un microphone. L'échantillon vibre à sa fréquence de résonance. La fréquence (ou la hauteur du son) sera caractéristique des points d'appui mécaniques de l'éprouvette, de sa géométrie et de ses propriétés élastiques. La figure 1 schématise ce principe.

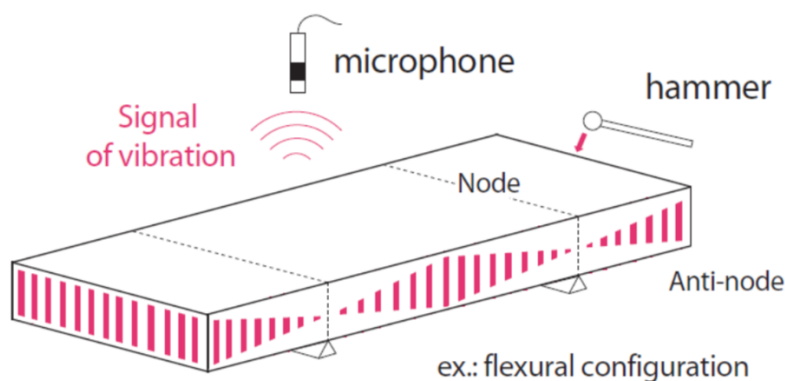
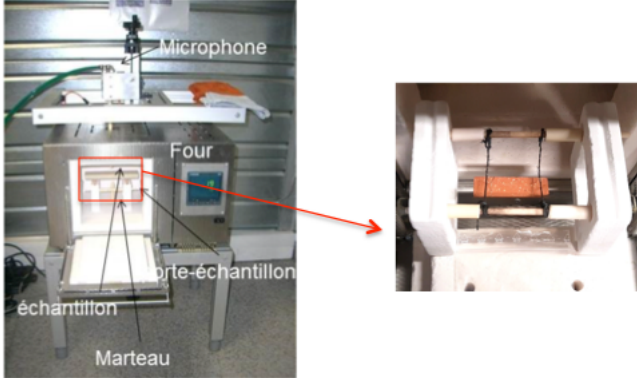


FIGURE 2.4.2 – Principe de la mesure du module de Young par résonance acoustique.

— Dispositif expérimental

Le montage et les conditions de mesure sont regroupées dans le tableau 2.7

Dispositif	Montage	RFDA HT650 (IMCE) avec option jusqu'à 1050 °C avec le four
Microphone	Sensibilité	20 Hz à 50 kHz



Conditions de tests	Températures	30-1050°C
	Vitesse	5°C/min
	Atmosphère	Air
Echantillons	Dimensions	60x15x5 mm ³

TABLE 2.7 – Mesures du module de Young par la résonance acoustique.

2.4.1.5 Analyse de la microstructure

Pycnométrie à Hélium

Les masses volumiques absolues des matériaux céramiques (ρ_{abs}) sont déterminées à l'aide d'un Pycnomètre à hélium Mycomeritic Accupyc 1330. Les masses volumiques mesurées ici excluent la contribution des pores ouvertes et des espaces entre les particules, cela permet d'obtenir la masse volumique réelle de la matière solide. A cause de son faible diamètre atomique (31 pm), l'hélium peut pénétrer dans toutes les gammes de porosité. La masse volumique de l'échantillon est calculée en moyennant les résultats obtenus sur dix mesures effectuées automatiquement par l'appareil. Ces masses volumiques mesurées sur les céramiques permettront d'évaluer le taux de porosité à des températures de cuisson différentes.

Triple pesée

La méthode de la triple pesée permet de caractériser la microstructure. Elle permet de quantifier le taux de porosité (totale, connectée et fermée) et la masse volumique apparente d'un matériau de manière non destructive. Elle repose sur 3 pesées différentes :

- Une pesée dans l'air de l'échantillon sec : m_s

- Une pesée en immersion dans de l'eau : m_i
- Une pesée dans l'air de l'échantillon imprégné de liquide : m_h

La procédure de détermination des 3 masses suit la norme NF P 94-410 (AFNOR, 2001). La dimensions des échantillons est de 20x20x(8-10) mm^3 .

Plusieurs étapes sont réalisées :

- Introduction des échantillons dans un dessiccateur et application d'une dépression à 30 kPa pendant 4h.
- Introduction d'une quantité d'eau jusqu'à immersion partielle.
- Remise en dépression pendant 2h.
- Remplissage jusqu'à immersion totale des échantillons tout en maintenant la dépression pendant 24h.
- Remise en pression atmosphérique des échantillons toujours immergés dans l'eau pendant 24h.
- Effectuer les différentes pesées.

La balance utilisée pour la pesée de la masse sèche et imprégnée est une balance BALCO de précision 0,01 mg. Quand à la masse immergée, elle a été mesurée par une balance SARTORIUS de précision 0,01 mg.

Plusieurs paramètres peuvent être calculés à partir de ces trois masses (AFNOR, 2001)

- Porosité connectée ou ouverte

$$\varepsilon_o = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i} \quad (2.4.8)$$

- Masse volumique apparente

$$\rho_{app} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \quad (2.4.9)$$

- Porosité totale

$$\varepsilon_{totale} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{abs}} \quad (2.4.10)$$

- Porosité fermée ou connectée

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{totale} - \varepsilon_o \quad (2.4.11)$$

Tous ces paramètres dépendent de la température de cuisson des céramiques et de leurs compositions. Ils servent de base de comparaison entre les différentes compositions que nous allons étudier. Dans le calcul de la porosité totale (ε_{totale}), les densités de la matière solide (ρ_{abs}) sont déterminées à partir du Pycnomètre à hélium présenté précédemment.

Les mesures sont réalisées sur au moins 5 échantillons pour chaque composition argile-sable/phosphate. La suppression de l'eau à la surface de l'échantillon est délicate et demande d'être rigoureux pour obtenir une procédure répétable et pour limiter les incertitudes.

Porosimétrie au mercure

Une classification de la taille des pores est faite par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Malvault, 2013; Rouquerol *et al.*, 1994) : microporosité pour une porosité inférieure à 2 nm, mésoporosité pour une porosité comprise entre 2 nm et 50 nm, et macroporosité pour une porosité supérieure à 50 nm.

Cette technique permet de caractériser la structure macro-poreuse des céramiques.

Le principe de l'analyse repose sur la mesure de la quantité de mercure pouvant être insérée dans les pores d'un solide en fonction de la pression exercée. Le mercure étant un liquide non mouillant, une pression doit obligatoirement être exercée pour qu'il pénètre dans la porosité. Plus la pression est grande plus le mercure s'introduit dans les pores de petites tailles et inversement.

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un Porosimètre Quantachrome PoreMaster PM-60-18. Les échantillons sont découpés en forme cylindrique et respectent les dimensions $d=1\text{cm}$ et $H=1,5\text{cm}$. Avant les analyses, tous les échantillons sont séchés à l'étuve à 105°C pendant 24h au moins. A partir de la théorie de Washburn, le diamètre des pores rempli par le mercure est corrélé à la pression exercée (équation 2.4.12, dans le cas des pores cylindriques (Washburn, 1921)). On obtient alors une distribution de la taille des pores (Malvault, 2013).

$$D = \frac{-4\gamma\cos\theta}{P} \quad (2.4.12)$$

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique permet d'observer la surface, la microstructure et la texture d'un matériau à l'échelle micrométrique (μm). Le matériau analysé peut être un monolithe ou une poudre. Couplée à un système de micro analyse par spectroscopie des rayons X à énergie dispersive (EDX), des informations locales sur la composition chimique en surface peuvent être obtenues.

— Principe de fonctionnement

Cette technique d'analyse est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. Cette interaction conduit à une émission d'électrons secondaires, d'électrons retrodiffusés, d'électrons Auger, de rayons X, de photons et de chaleur. Les images collectées au MEB sont généralement reconstituées à partir des électrons secondaires renvoyés sur un détecteur à différentes intensités en fonction de leurs orientations. Ces variations reflètent les données topographiques du matériau. Les électrons retrodiffusés permettent d'obtenir le contraste de couleur des éléments chimiques en surface.

— Dispositif expérimental

Les céramiques ont été analysés à l'aide d'un MEB Philips XL30 ESEM FEG. Avant les analyses, les céramiques sont enrobées avec de la résine et polies afin d'avoir une surface d'analyse bien plate.

Microtomographie

C'est une technique d'imagerie non destructive qui permet d'étudier la microstructure interne de matériaux. La microtomographie permet d'obtenir des images tridimensionnelles à partir d'une série de radiographies X. L'échantillon à analyser est placé dans un faisceau de rayons X d'intensité I_0 . L'intensité transmise I dépend des propriétés d'absorption du matériau traversé. La radiographie obtenue est une projection des informations d'atténuation le long du trajet des photons. Pour obtenir une représentation tridimensionnelle, une série de radiographies est acquise sous différents angles grâce à la mise en rotation de l'échantillon. La figure 2.4.3 présente le principe de fonctionnement.

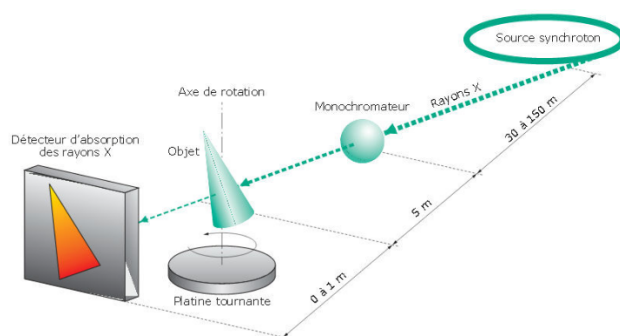


FIGURE 2.4.3 – Principe de l'analyse par microtomographie (Maire *et al.*, 2004; Farrugia, 2013)

Les paramètres expérimentaux qui ont été utilisés pour ces analyses sont regroupés dans le tableau 2.8.

Paramètres expérimentaux	
Source de rayons X	ESRF, ID19
Energie	35 keV
Nombre de projections	3500
Temps de pose	0,06 s
Volume des échantillons analysés	$1,6 \times 1,6 \times 1,3 \text{ mm}^3$

TABLE 2.8 – Paramètres expérimentaux des analyses par la microtomographie

Une fois l'acquisition terminée, les scans en 3D sont traités par une analyse d'image en 3D pour séparer la phase solide des pores. Ainsi les pores peuvent être représentés par différentes couleurs en fonction de leurs tailles.

2.4.2 Matériaux de stockage en phase liquide

2.4.2.1 Détermination de la température de fusion

L'objectif est de pouvoir déterminer la température à laquelle le matériau initialement à l'état solide passe à l'état liquide. Pour cela, nous avons utilisé le couplage d'analyse gravimétrique-Analyse calorimétrique différentielle à balayage (TG-DSC 111) de SETARAM. La TG-DSC permet de suivre simultanément le changement de masse et de la chaleur d'un échantillon solide soumis à un programme de température et une atmosphère bien définie. La masse des échantillons analysés est d'environ 10 mg introduite dans des creusets en platine.

2.4.2.2 Evaluation de la stabilité thermique par la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'infrarouge est une méthode spectroscopique qui traite la région d'infrarouge du champ électromagnétique (longueur d'onde de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1}). Elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Dans notre étude, elle est utilisée pour détecter le changement structural des produits solides avant et après un traitement thermique et donc d'évaluer sa stabilité thermique. L'appareil utilisé est un FTIR68400S (SHIMADZU, Japon).

2.5 Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la présentation de la matière première, de la méthode d'élaboration des matériaux de stockage (liquide ou solide) ainsi que des techniques de caractérisation utilisées pour évaluer leurs propriétés.

- Concernant les phosphates liquides, trois phosphates d'alkalis sont utilisés pour l'élaboration des polyphosphates monométalliques ainsi que des mélanges binaires et ternaires. Les techniques de caractérisation utilisées sont la TG-DSC et le FTIR. En plus, les propriétés thermophysiques d'un acide polyphosphorique seront étudiées avec la LFA (détermination de la diffusivité thermique).
- Dans la partie des matériaux céramiques, les mises en forme par pressage à sec et par extrusion sont utilisées. Plusieurs techniques de caractérisation à température ambiante (DRX, Flexion 3 points, Hot Disk, triple pesée, porosité mercure) et en dynamique (ATG, TMA, LFA, DSC, résonance acoustique) sont utilisées pour déterminer leurs différentes propriétés. Aussi, des techniques d'imageries (MEB, micro-tomographie) sont employées pour étudier la microstructure des céramiques.

Chapitre 3

Phosphates liquides pour le stockage thermique par la chaleur sensible

3.1 Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons montré l'importance du stockage thermique d'énergie. Il est indispensable pour le fonctionnement en continue des CSP. En plus, il existe un grand potentiel pour la valorisation des chaleurs perdues dans les installations industrielles. Jusqu'à nos jours, seuls les sels fondus à base de nitrates d'alkalis sont utilisés comme matériaux de stockage thermique à l'échelle industrielle sous la forme liquide. Ces matériaux montrent plusieurs faiblesses liées à la limite de la température d'utilisation (600°C), le risque de décomposition à haute température, la disponibilité et le coût. Or, la tendance actuelle est favorable à la production et à la récupération de la chaleur à haute température. Il est donc urgent de trouver de nouveaux matériaux de stockage utilisable sous la forme liquide avec de hautes températures d'utilisation. Dans la littérature, plusieurs études sont menées dans ce sens (Cordaro et Bradshaw, 2010; Cordaro *et al.*, 2011). Par contre, aucune étude ne porte encore sur les phosphates.

Dans ce chapitre, nous étudions des phosphates ayant le même principe de fonctionnement que les sels fondus de nitrates qui sont à l'état liquide pour le stockage thermique.

Ces travaux comprennent :

- L'étude des phosphates d'alkalis monométalliques MPO_3 ($M = Na, K, Li$) ainsi que les mélanges binaires et ternaires de polyphosphates.
- L'étude de propriétés thermophysiques de l'acide polyphosphorique.

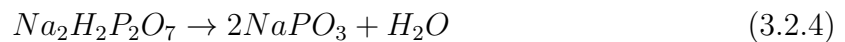
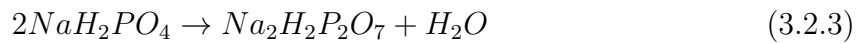
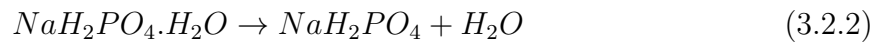
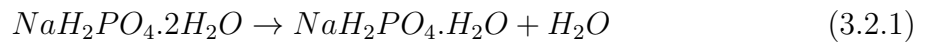
3.2 Caractérisation des polyphosphates d'alkalis MPO_3

Les polyphosphates d'alkalis monométalliques sont formés à partir des phosphates suivants : le dihydrogénophosphate de sodium dihydrate ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$), le dihydrogénophosphate de lithium (LiH_2PO_4) et le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4). Les caractérisations effectuées sont basées sur la détermination du point de fusion, le point d'évaporation ou de décomposition et l'évaluation de la stabilité thermique au cours des cycles de chauffe et refroidissement.

3.2.1 Polyphosphate de sodium $(NaPO_3)_n$

La figure 3.2.1 présente les résultats TG-DSC effectués sur le composé $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ sous un flux d'air entre 30 et 1000°C (A) et entre 30 et 800°C pendant 4 cycles (B).

Le composé $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ subit différentes déshydratations. Cela se passe en plusieurs étapes comme observé sur la figure 3.2.1 (A) ou (B). Entre 30 et 145°C, on observe deux pertes de masse correspondant à une perte d'eau cristalline (équations 3.2.1 et 3.2.2). Deux autres pertes de masses ont lieu entre 190 et 350°C. Elles sont attribuées à la condensation des anions dihydrogénophosphates ($H_2PO_4^-$) pour former le polyphosphate de sodium $(NaPO_3)_n$ (équations 3.2.3 et 3.2.4). Les quatre réactions entraînent une perte de masse de d'environ 34%. Le polyphosphate $(NaPO_3)_n$ produit par la condensation a une température de fusion de 628°C. Ce point de fusion est détecté à la même température pour les deux tests effectués. Par ailleurs, ce produit est stable thermiquement jusqu'à 800°C. Après le premier cycle, on n'observe aucune perte de masse additionnelle. Cependant, l'apparition du pic exothermique sur la figure 1 (A) semble indiquer que ce composé subit une cristallisation à plus de 900°C.



La figure 3.2.2 montre les spectres d'infrarouges du composé $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ avant et après avoir subi des traitements thermiques à 700, 800°C, 1000°C. Pour les solides ayant subi des traitements thermiques, les résultats obtenus montrent des spectres similaires

même après 17 cycles de chauffe/refroidissement, ce qui est synonyme d'une stabilité de la structure chimique.

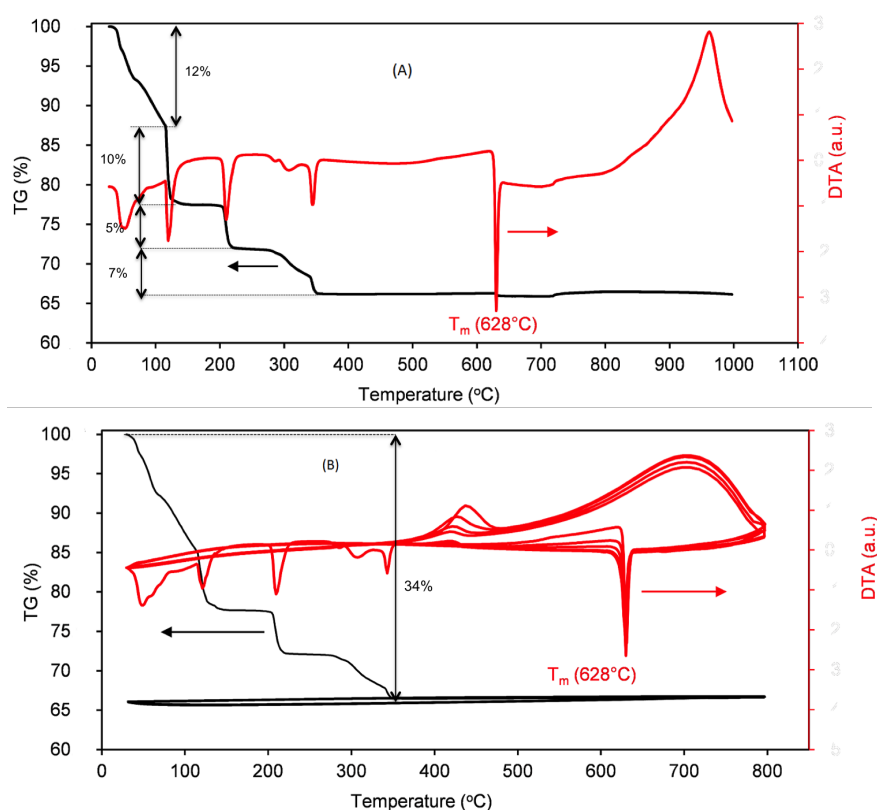


FIGURE 3.2.1 – TG-DSC sous un flux d'air de 5°C/min de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ entre 30 et 1000°C (A) et entre 30 et 800°C, 4cycles de chauffe/refroidissement (B)

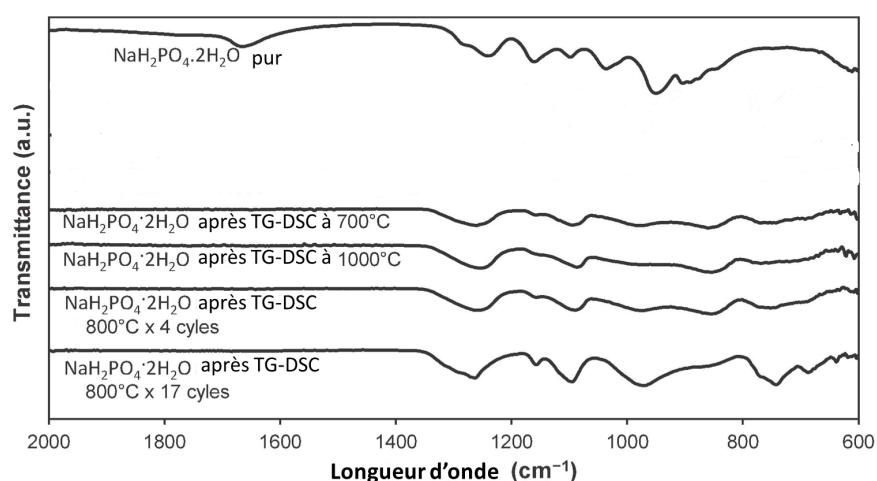


FIGURE 3.2.2 – Spectres d'infrarouge du $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ avant et après des cycles thermiques

3.2.2 Polyphosphate de lithium ($LiPO_3$)_n

La figure 3.2.3 présente les résultats TG-DSC effectués sur le composé LiH_2PO_4 sous un flux d'air entre 30-1100°C (A) et entre 30 et 900°C pendant 4 cycles de chauffe/refroidissement (B).

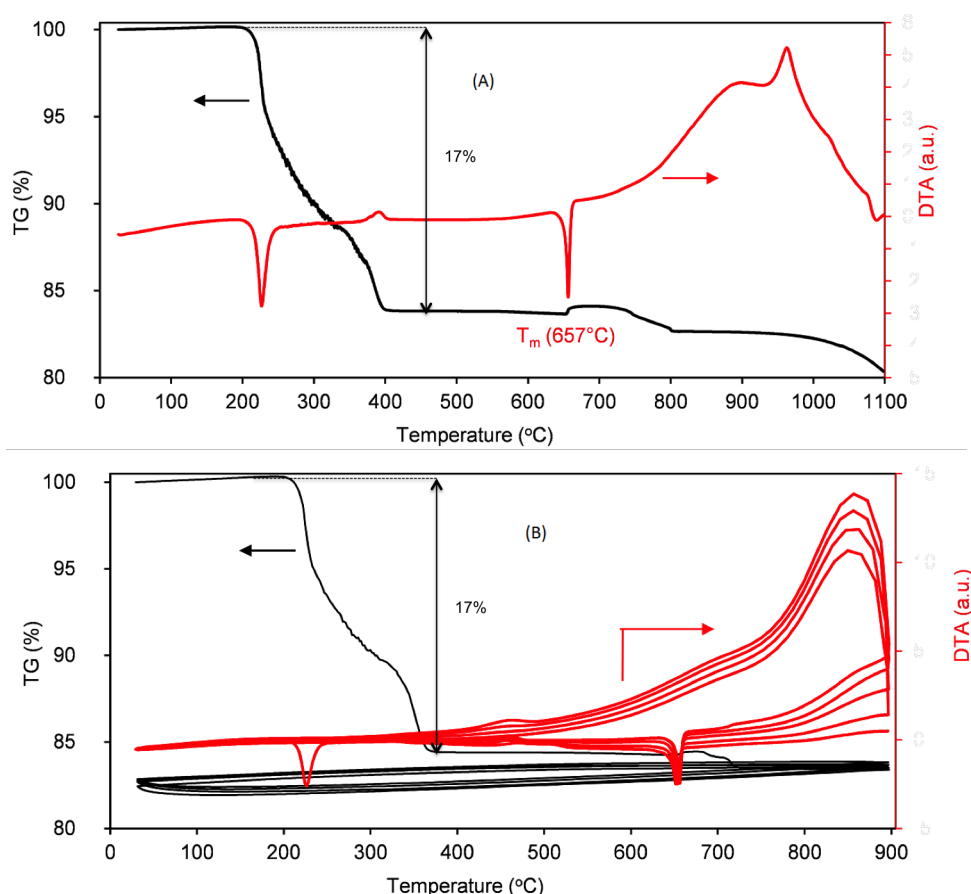


FIGURE 3.2.3 – TG-DSC sous un flux d'air de 5°C/min de LiH_2PO_4 entre 30 et 1100°C (A) et 4 cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 900°C (B)

Jusqu'à 200°C, il n'y a pas de perte de masse. Entre 200 et 415°C, on observe une déshydratation progressive du composé conduisant à une perte de masse d'environ 17%. L'équation 3.2.5 décrit cette réaction. Le composé $LiPO_3$ résultant fond à une température de 657°C. Cette fusion entraîne une perturbation du signal TG comme on peut le constater sur la figure 3.2.3. Cela n'a cependant aucune influence sur la fiabilité de la mesure puisqu'on retrouve les mêmes valeurs de température de fusion sur les deux mesures effectuées. A l'état liquide, le composé $LiPO_3$ est stable jusqu'à environ 900°C avant de subir une cristallisation comme observé sur la figure 3.2.3 (A). Par ailleurs, il a montré une bonne stabilité thermique après 4 cycles de chauffe/refroidissement (figure 3.2.3 (B)). Aucune perte de masse significative n'a été mesurée après le 1er cycle de chauffe. Aussi

on remarque une parfaite juxtaposition des pics de fusion pendant les différents cycles ce qui indique qu'après la fusion le produit resterait stable.



Des analyses FTIR ont été effectuées sur le produit initial LiH_2PO_4 et après des traitements thermiques à 700°C, 1100°C et après 4 cycles de chauffe/refroidissement à 850°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 3.2.4. Tous les produits initialement traités ont des spectres similaires même après un traitement à 1100°C. L'évaporation partielle n'a donc aucun effet sur la structure du composé final qui montre une bonne stabilité thermique de ce polyphosphate.

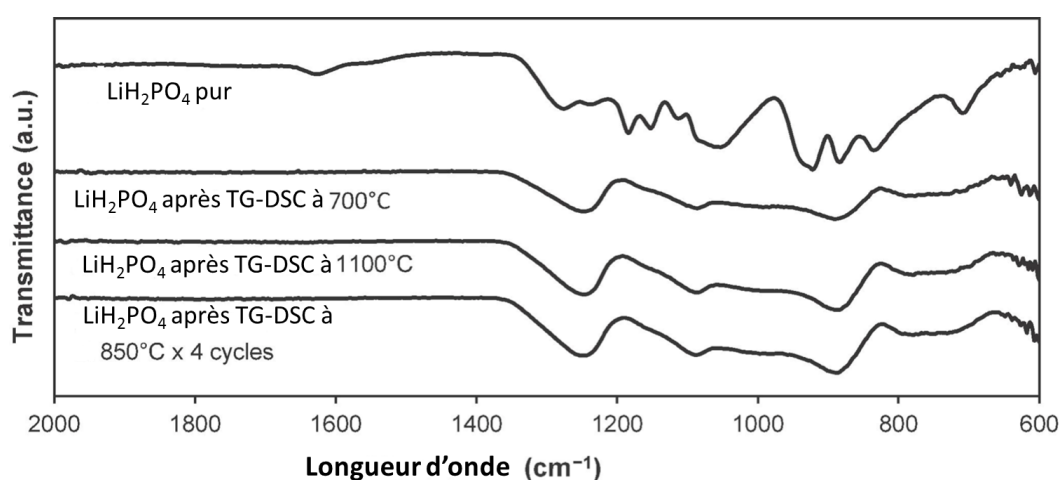


FIGURE 3.2.4 – Spectres d'infrarouge du LiH_2PO_4 pur et de $(LiPO_3)_n$

3.2.3 Polyphosphate de potassium $(KPO_3)_n$

La figure 3.2.5 présente les résultats TG-DSC obtenus avec le composé KH_2PO_4 sous un flux d'air entre 30-1000°C (A) et entre 30 et 900°C pendant 4 cycles (B). La déshydratation de ce composé a lieu entre 210 et 350°C et semble se passer en plusieurs étapes vue la présence de plusieurs pics sur la courbe DTA. La perte de masse totale enregistrée est de 13% en masse et correspond à la réaction de l'équation 3.2.6. Après 350°C, aucune perte de masse additionnelle n'a été observée. Le composé KPO_3 se forme donc à partir de 350°C et fond vers 812°C causant une perturbation du signal TG. Une perte de masse commence au-delà de 900°C qui pourrait correspondre à une cristallisation du KPO_3 .



Les cycles successifs effectués sur le composé KH_2PO_4 confirment l'étape de déshydratation et de formation du KPO_3 . Une fois formé, ce composé présente une bonne stabilité

thermique. Les spectres infrarouges obtenus sur le produit initial et après des traitements thermiques sont présentés dans la figure 3.2.6. Les pics caractéristiques des liaisons P-O sont observés. Par ailleurs, on a des spectres identiques pour les composés après les différents traitements thermiques ce qui veut dire que le composé KPO_3 formé avec une température de fusion à 812°C possède une structure stable jusqu'à 900°C .

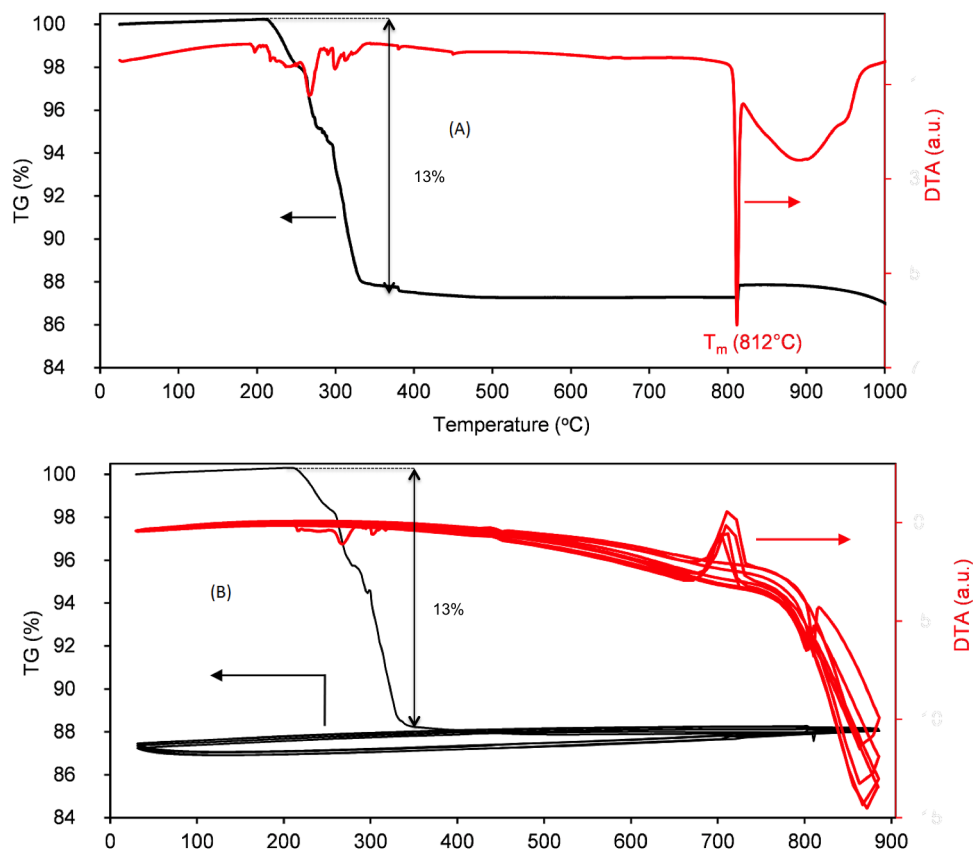
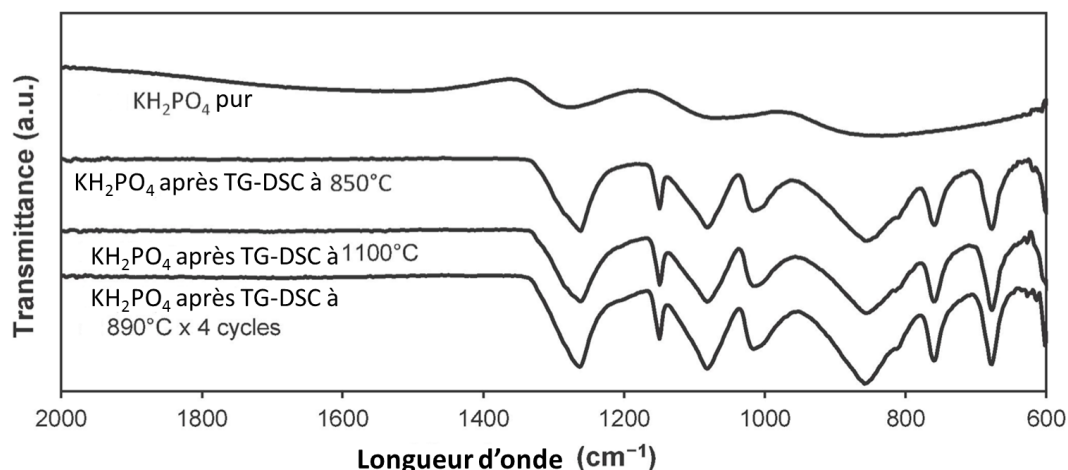


FIGURE 3.2.5 – TG-DSC sous un flux d'air de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de KH_2PO_4 entre 30 et 1000°C (A) et 4 cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 900°C (b)

FIGURE 3.2.6 – Spectres d'infrarouge du KH_2PO_4 initial et de KPO_3

3.3 Caractérisation des mélanges de polyphosphates d'alkalis

Il s'agit de mélanges binaires et ternaires à partir des polyphosphates d'alkalis MPO_3 ($M = K, Li, Na$). Nous cherchons des eutectiques avec les températures de fusion les plus faibles possibles. Un eutectique est un mélange d'au moins deux composés chimiques purs qui fond à une température constante et de manière uniforme. En effet, les polyphosphates monométalliques ont des températures de fusion relativement élevées. Par conséquent, la gamme de températures pour le fonctionnement à l'état liquide est restreinte.

3.3.1 Mélanges binaires

3.3.1.1 $NaPO_3 - KPO_3$

Nous avons synthétisé dix mélanges différents pour ce système binaire. La figure 3.3.1 (A) présente l'ensemble des températures de fusion mesurées en fonction de la composition exprimée en pourcentage molaire. Sur la figure 3.3.1 (A), la température de fusion baisse avec l'augmentation du KPO_3 dans le mélange jusqu'à un rapport molaire de 50%. Un eutectique est donc formé pour une composition avec 50% $NaPO_3 + 50\%KPO_3$ (% molaire). Il a une température de fusion de 545°C. Les compositions contenant plus de 50% molaire de KPO_3 ont des températures de fusion plus élevées. Les résultats des cycles répétés en TG-DSC entre 30 et 700°C sous air sur l'eutectique sont présentés dans la figure 3.3.1 (B). Ces résultats confirment bien la température de fusion et la stabilité thermique de ce composé.

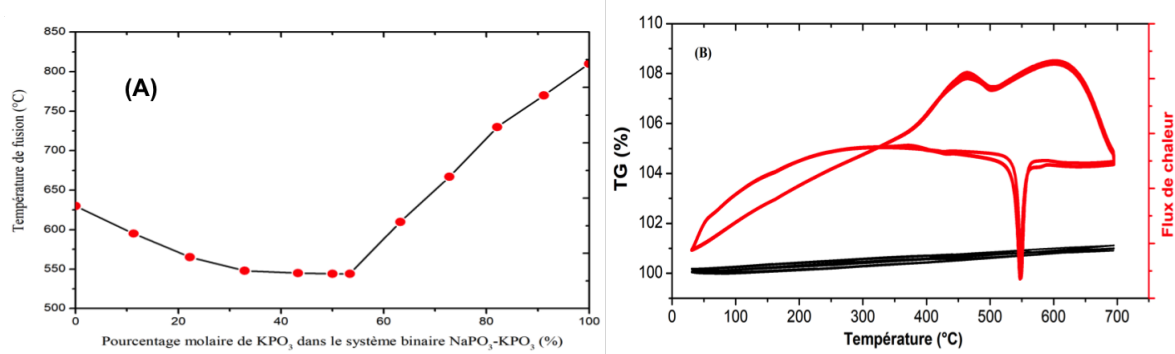


FIGURE 3.3.1 – Températures de fusion du système binaire $NaPO_3 - KPO_3$ déterminées par TG-DSC de 30 à 850°C (A) et TG-DSC du mélange contenant 50% en moles de KPO_3 , 4 cycles de chauffe/refroidissement (B)

La figure 3.3.2 montre les spectres d'infrarouges obtenus après des analyses FTIR sur l'eutectique avant et après 1 et 4 cycles de chauffe/refroidissement en ATG entre 30 et 850°C. On obtient des profils similaires qui confirment la stabilité de la structure de ce composé. Ayant une température de fusion de 550°C, ce composé est potentiellement utilisable jusqu'à 850°C à l'état liquide.

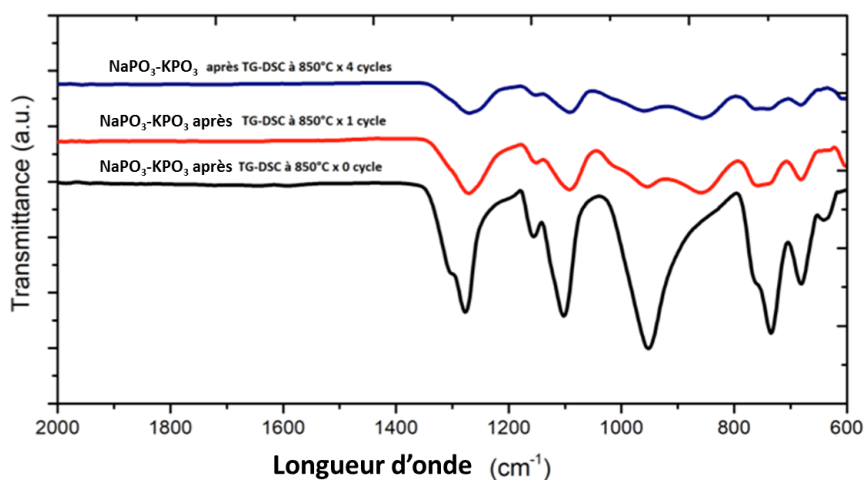


FIGURE 3.3.2 – Spectres d'infrarouge du mélange contenant 50% en moles de KPO_3 avant et après des cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 850°C sous air

3.3.1.2 $NaPO_3 - LiPO_3$

Au total, dix mélanges ont été synthétisés et étudiés. Les températures de fusion mesurées sont rassemblées dans la figure 3.3.3. Le mélange qui présente la température de fusion la plus faible est composé de 50% en mole du composé $LiPO_3$ et 50% en mole de $NaPO_3$. Cet eutectique fond à une température de 445°C.

Une comparaison des spectres d'infrarouge obtenus avant et après des traitements thermiques de l'eutectique est effectuée dans la figure 3.3.4. Ces spectres montrent une bonne stabilité de la structure chimique de l'eutectique obtenu.

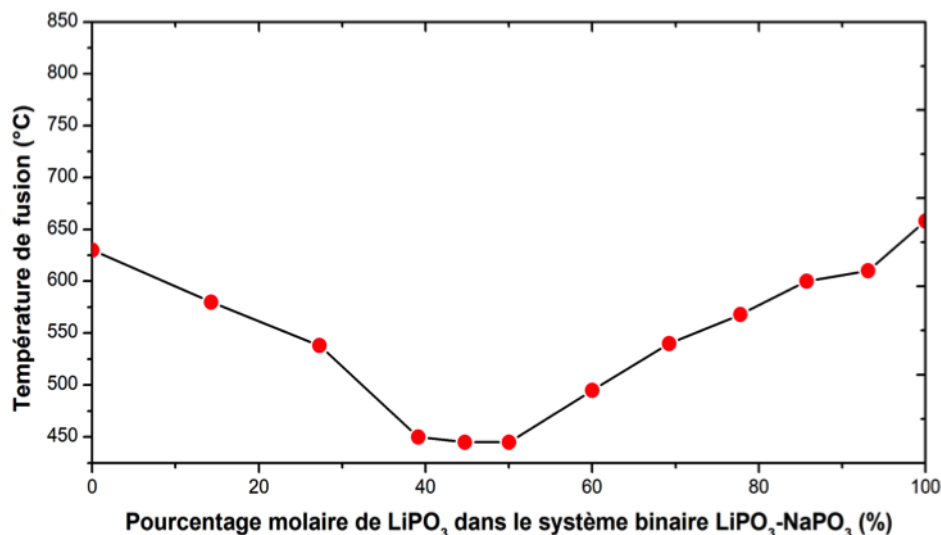


FIGURE 3.3.3 – Températures de fusion du système binaire $\text{NaPO}_3 - \text{LiPO}_3$ déterminées par TG-DSC entre 30 à 850°C

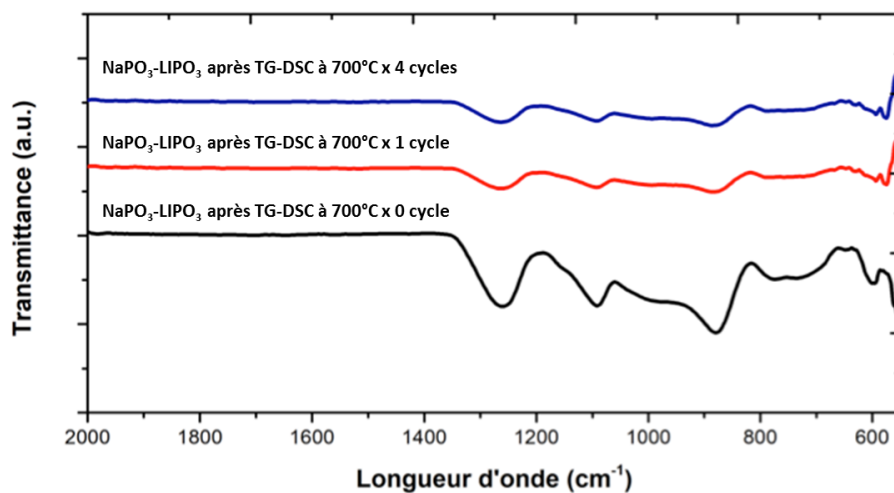


FIGURE 3.3.4 – Spectres infrarouge du mélange contenant 50% en moles de LiPO_3 avant et après des cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 850°C sous air

3.3.1.3 $\text{KPO}_3 - \text{LiPO}_3$

La figure 3.3.5 (A) rassemble les différentes compositions étudiées pour ce système binaire et les différentes températures de fusion mesurées en TG-DSC. La température de fusion des mélanges baisse avec l'augmentation du KPO_3 jusqu'à une teneur en mole de

40% avant d'augmenter progressivement jusqu'à atteindre la valeur de 812°C (température de fusion du KPO_3). Un eutectique est donc formé pour une composition en mole de 60% $LiPO_3$ et 40% KPO_3 . Il fond à une température de 456°C et présente une bonne stabilité thermique jusqu'à 850°C comme le montre les spectres d'infrarouge (figure 3.3.5 (B)) obtenus avant et après des cycles thermiques en ATG.

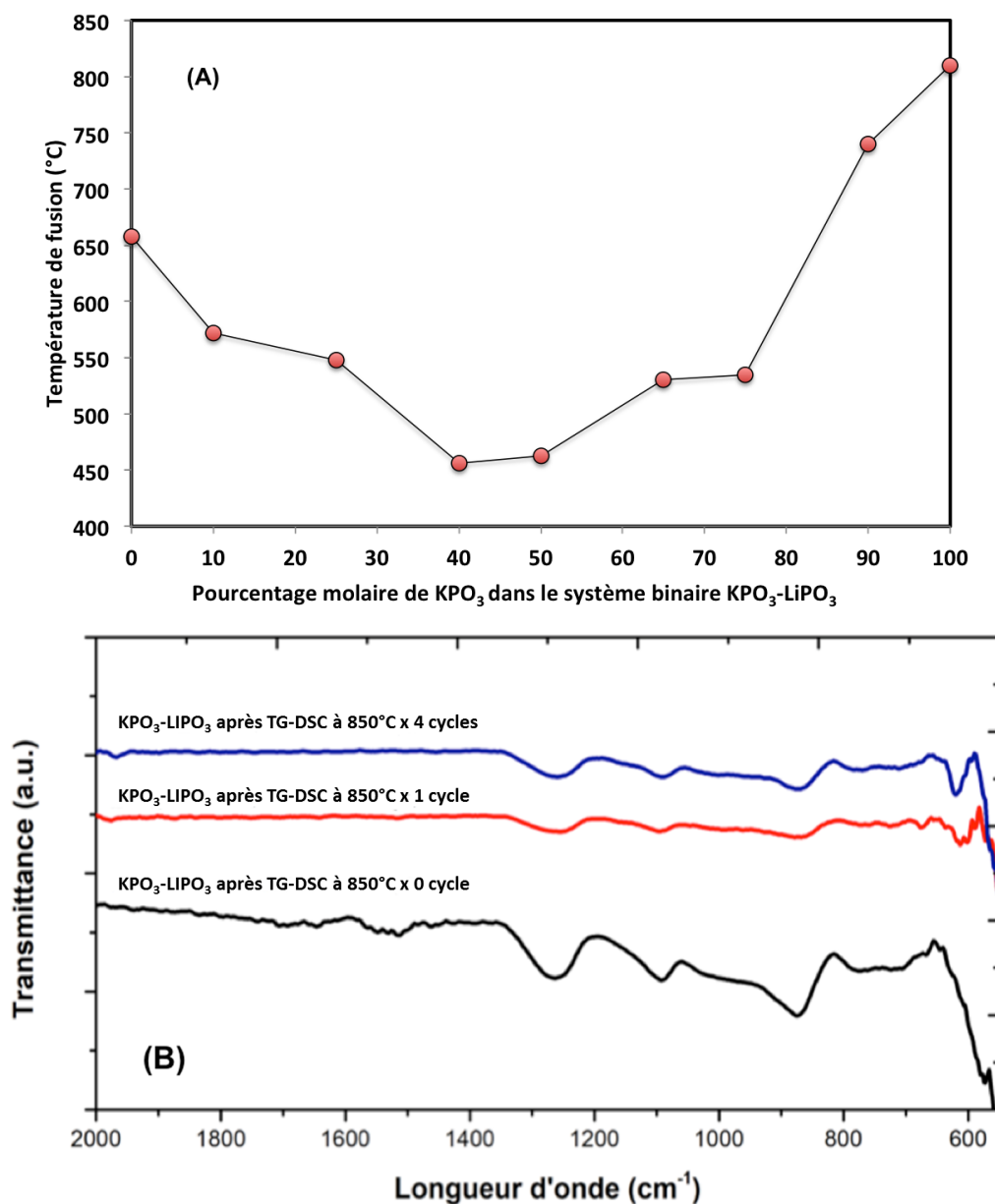


FIGURE 3.3.5 – Températures de fusion du système binaire KPO_3 – $LiPO_3$ déterminées par TG-DSC (A) et spectres d'infrarouge de l'eutectique après différents traitements thermiques (B)

3.3.2 Mélanges ternaires $LiPO_3 - KPO_3 - NaPO_3$

Le diagramme ternaire de la figure 3.3.6 rassemble les différents mélanges que nous avons étudié en pourcentage molaire. Les trois points aux sommets du diagramme représentent les composés MPO_3 monométalliques. Les points sur les bords correspondent aux binaires et les points à l'intérieur correspondent aux ternaires.

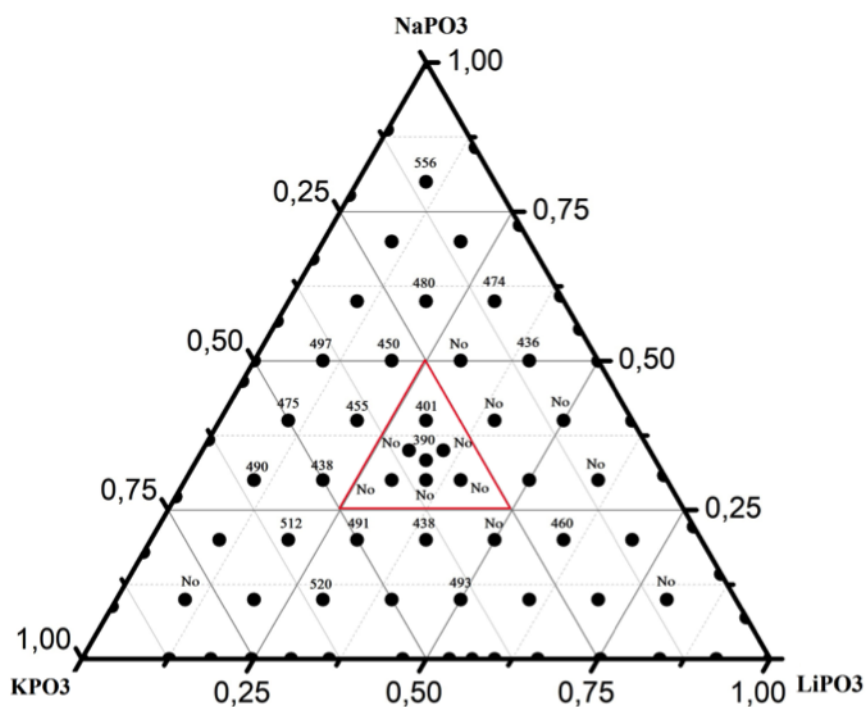


FIGURE 3.3.6 – Températures de fusion des ternaires $LiPO_3 - NaPO_3 - KPO_3$

Il y a deux types de composés : ceux ayant des températures de fusion nettes détectables par TG-DSC (valeurs indiquées à côté des points), et les produits dont la température de fusion n'est pas détectable par TG-DSC (points avec le terme « No »).

Les températures de fusion mesurées vont de 390 à 556°C. Le mélange ternaire 33,33% $LiPO_3$ -33,33% KPO_3 -33,33% $NaPO_3$ a la température de fusion la plus basse vers 390°C. Dans la figure 3.3.7 (A) est montré une analyse TG-DSC effectuée avec ce mélange ternaire sur 4 cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 700°C. Au premier cycle, il y a des réactions de déshydratation jusqu'à 350°C qui entraînent une perte de masse de près de 20%. Cette déshydratation se passe en trois étapes comme le montre la courbe de flux de chaleur. Les pics observés sont cohérents par rapport aux comportements des trois polyphosphates composant le mélange ternaire. À partir de 400°C, le matériau est stable. Il n'y a plus de perte de masse significative jusqu'à 700°C et après les 4 cycles. À partir du 2^{ème} cycle, nous n'identifions pas de manière nette, le point de fusion. Comme montré dans la figure 3.3.7 (B), il y a une perturbation de la courbe de perte de masse vers

390°C qui semble indiquer la fusion du produit. Pour valider cette température de fusion, nous avons introduit le polyphosphate obtenu après le premier cycle de chauffe dans un four à 390°C. Il est devenu liquide comme montré dans la figure 3.3.7 (à droite). Cela prouve la fusion du mélange ternaire 33,33% $LiPO_3$ -33,33% KPO_3 -33,33% $NaPO_3$ à la température de 390°C. Il est donc utilisable entre 390°C et 850°C sous la forme liquide.

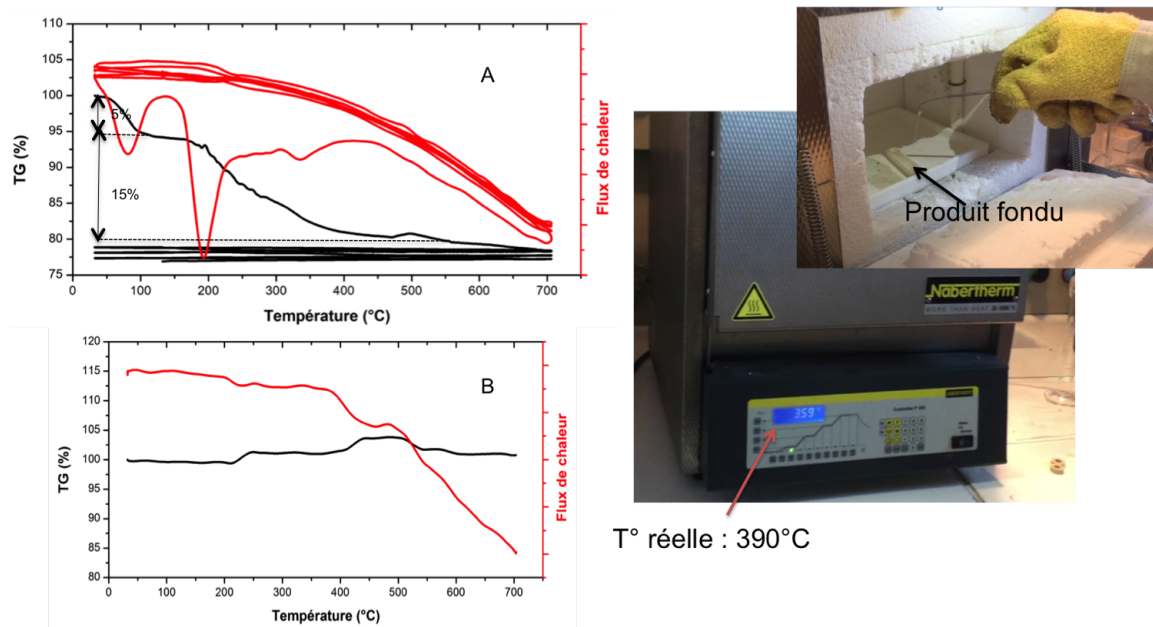


FIGURE 3.3.7 – A gauche, TG-DSC sous un flux d'air à 5°C/min entre 30 et 700°C du mélange 33,33 $LiPO_3$ -33,33 $NaPO_3$ - 33,33 KPO_3 , 4 cycles successifs de chauffe/refroidissement (A) et 2eme cycle de chauffe (B). A droite, validation de la température de fusion dans un four à 390°C.

3.4 Caractérisation de l'acide polyphosphorique

Cette partie est dédiée à la caractérisation de l'acide polyphosphorique. C'est un des produits commercialisés par Prayon. Le tableau 3.1 résume ses caractéristiques.

Photo	
Formule chimique*	$HPO_3.nH_2O$
Etat physique (T°ambiante)	Liquide
Masse volumique(kg/m^3)*	2090
Point d'ébullition ($^{\circ}C$)*	560
pH*	-1,37
% P_2O_5 *	84

* : Données de Prayon

TABLE 3.1 – Caractéristiques de l'acide polyphosphorique

L'acide polyphosphorique a l'avantage d'être à l'état liquide à température ambiante. Il a une concentration en P_2O_5 d'environ 84%, une masse volumique et un point d'ébullition élevés. Nous avons premièrement étudié sa stabilité thermique en effectuant 30 cycles de chauffe/refroidissement sous air, $5^{\circ}C/min$ en ATG entre 30 et $200^{\circ}C$. Les résultats montrent une augmentation de la masse jusqu'à +9,5% par rapport à la masse initiale. Dès le premier cycle, on observe cette augmentation de masse qui débute vers $80^{\circ}C$ et qui se poursuit jusqu'au 22^{ème} cycle. Cela pourrait être dû à des effets d'hydratation ou d'oxydation qui interviennent en présence de l'air puisque des tests similaires effectués sous une atmosphère d'azote entre 30 et $300^{\circ}C$ ont montré une allure différente (figure 3.4.2). Toutefois, à partir du 23^{ème} cycle, le produit est stable. Il n'y a plus de prise de masse additionnelle. Un prétraitement devrait permettre d'éviter cette augmentation de la masse. Aussi, ce produit peut travailler convenablement sous air jusqu'à $200^{\circ}C$ sans se décomposer. Le comportement thermique sous azote est différent. Pendant quelques premiers cycles de chauffe/refroidissement, des pertes de masse successives ont été observées. Cela est probablement dû à la déshydratation de ce produit sous atmosphère inerte.

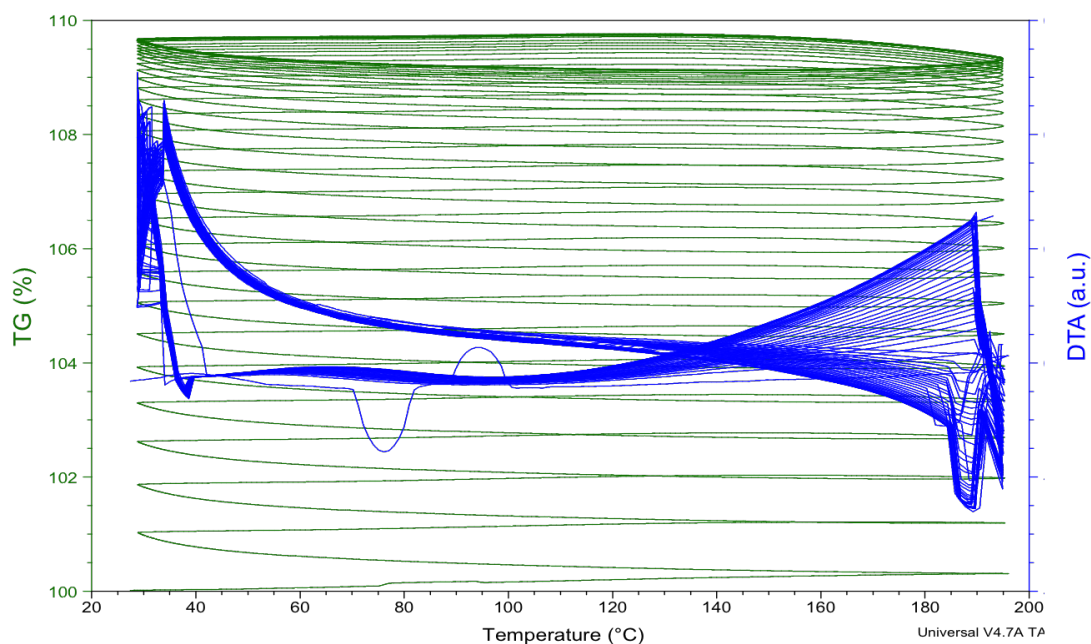


FIGURE 3.4.1 – Cycles de chauffe/refroidissement en ATG sous air de l'acide polyphosphorique

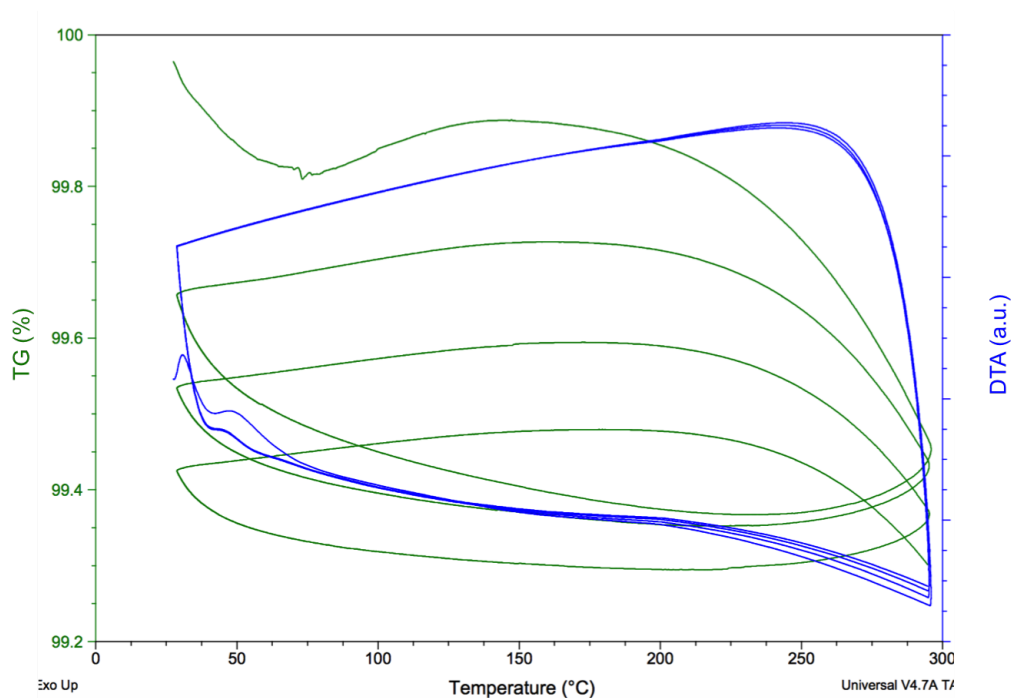


FIGURE 3.4.2 – Cycles de chauffe/refroidissement en ATG sous azote avec l'acide polyphosphorique

Nous avons mesuré les propriétés thermophysiques de l'acide polyphosphorique entre 30 et 150°C. Il s'agit de la chaleur spécifique et la diffusivité/conductivité thermique. Seule les valeurs obtenues entre 30 et 100°C sont présentées ici car des phénomènes d'hydratation

ont lieu pendant la chauffe ce qui perturbe les mesures après 100°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la même figure 3.4.3.

La chaleur spécifique varie entre 1,71 J/(g.K) à 25°C jusqu'à 1,94 J/(g.K) à 100°C (figure 3.4.3 (A)). Des mesures de répétabilité ont été effectuées et de très faibles écarts ont été observés. Quant à la conductivité thermique (figure 3.4.3 (B)), elle augmente très faiblement avec la température. On a une valeur de 0,46 W/(m.K) à 25°C et 0,50 W/(m.K) à 100°C.

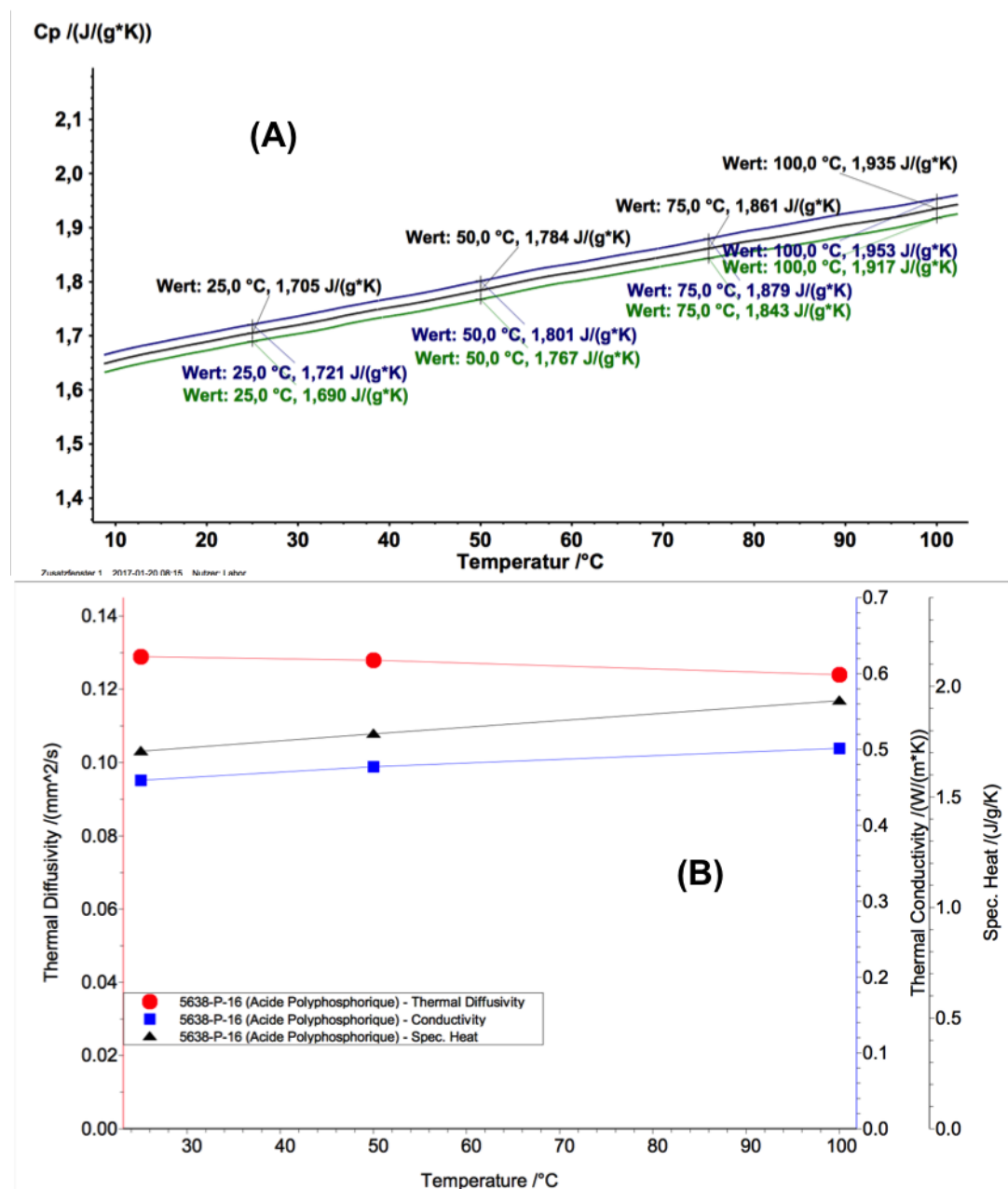


FIGURE 3.4.3 – Propriétés thermophysiques de l'acide polyphosphorique

3.5 Synthèse / discussions

Pour une utilisation dans des systèmes de stockage thermique comme les sels fondus, la température de fusion devrait être faible (inférieure à 250°C comme les sels fondus) avec une large gamme de température de fonctionnement. La figure 3.5.1 montre un comparatif entre les meilleurs polyphosphates d'alkalis, l'acide polyphosphorique et d'autres produits. Les critères d'évaluation sont la température de fusion, la densité énergétique, la gamme de température de fonctionnement, la stabilité thermique. Nous n'avons pas les propriétés thermophysiques des meilleurs polyphosphates d'alkalis (mesures en cours), ils sont donc représentés sous forme de trait à partir de leurs températures de fusion.

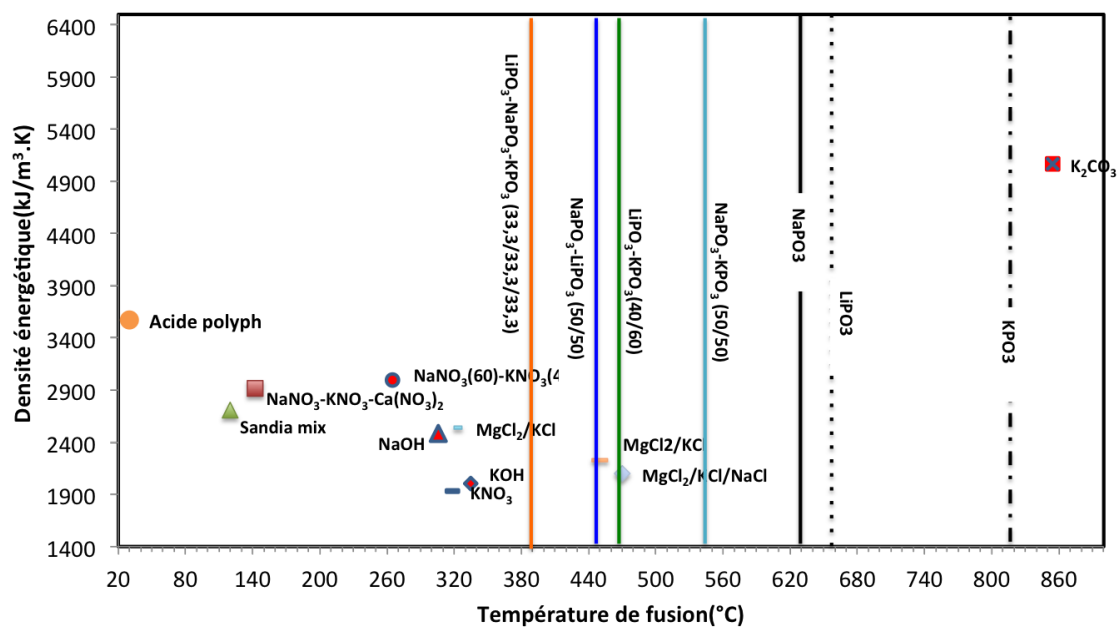


FIGURE 3.5.1 – Comparaison des polyphosphates d'alkalis et de l'acide polyphosphorique avec d'autres matériaux (Chen et Zhao, 2017; Fernandez *et al.*, 2014; Serrano-López *et al.*, 2013; Peng *et al.*, 2013)

- Parmi les phosphates alkalis monométalliques MPO_3 ($M = Na, K, Li$) étudiés, le polyphosphate de sodium ($NaPO_3$)_n est le produit possédant la température de fusion la plus faible (628°C) et peut fonctionner jusqu'à 900°C, soit une gamme de température de fonctionnement de 272°C.
- Parmi tous les composés monométalliques et les mélanges (binaires, ternaires) de polyphosphates d'alkalis, le ternaire $NaPO_3 - KPO_3 - LiPO_3$ (33,33/33,33/33,33) en pourcentage molaire, présente la température de fusion la plus faible. Il peut fonctionner entre 390 jusqu'à 850°C, soit une température de fonctionnement de 460°C.

- Comparé aux sels de nitrate, le mélange ternaire $NaPO_3 - KPO_3 - LiPO_3$ est plus compétitif pour le stockage de la chaleur sensible à haute température. Par rapport à l'eutectique $NaNO_3 - KNO_3$ qui fonctionne théoriquement entre 225°C et 565°C, le ternaire de polyphosphate a l'avantage d'avoir une large gamme de température de fonctionnement qui se situe à des hautes températures. Toutefois, il faut encore étudier d'autres propriétés des polyphosphates comme la viscosité, la conductivité thermique, la chaleur spécifique pour avoir un bilan de comparaison complet.

Pour ce qui concerne l'acide polyphosphorique, il est liquide à température ambiante. En plus, il peut être utilisé jusqu'à 200°C sans décomposition. Par ailleurs, il présente des propriétés thermophysiques et une densité énergétique supérieures au matériau commercial « solar salt » comme montré dans le tableau 3.2. Toutefois, son pH acide nécessite des études supplémentaires sur la compatibilité avec le système de stockage.

Propriétés	Solar salt	Acide polyphosphorique	
Domaine d'utilisation	225 à 600°C	Potentiellement entre T°amb et 200°C	
Masse volumique (kg/m^3)	1899	2090	
Cp (kJ/kg.K)	1,6 (350°C) (Meffre, 2012)	1,705 (25°C) à 1,935 (100°C)	
λ (W/m.K)	0,44 (25°C) à 0,55 (400°C) (Vignarooban <i>et al.</i> , 2015)	0,46 (25°C) à 0,5 (100°C)	
Corrosion	5 μm /an (Vignarooban <i>et al.</i> , 2015)	N/A	

TABLE 3.2 – Comparaison entre l'acide polyphosphorique et le « solar salt »

3.6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié pour la première fois, des phosphates liquides pouvant fonctionner comme les sels fondus pour le stockage thermique par la chaleur sensible. Des phosphates d'alkalis monométalliques MPO_3 ($M = Na, Li, K$) ont été étudiés

ainsi que des mélanges binaires et ternaires. Les critères d'évaluation comme la température de fusion, la température d'utilisation et la stabilité thermique pendant des cycles de chauffe/refroidissement sont utilisés. Les propriétés thermophysiques d'un acide polyphosphorique ont également été mesurées.

- Parmi les polyphosphates étudiés, le mélange le plus performant est le ternaire $NaPO_3 - KPO_3 - LiPO_3$ (33,33% molaire de chaque alkali) qui peut fonctionner entre 390 et 850°C sans se décomposer.
- L'acide polyphosphorique peut fonctionner entre la température ambiante et 200°C sans se décomposer.
- Cette étude devrait être complétée par d'autres mesures comme la viscosité, la chaleur spécifique, la corrosion ou encore la compatibilité avec les composants d'un système de stockage pour une potentielle application dans le stockage de la chaleur sensible à l'échelle industrielle.

Chapitre 4

Etude des phosphates monolithiques pour le stockage thermique par la chaleur sensible

4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les monolithes à base de phosphates purs pour des applications en stockage thermique par la chaleur sensible. Les travaux présentés dans ce chapitre comprennent :

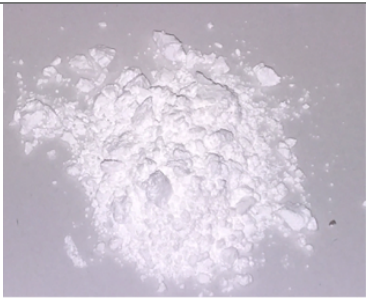
- L'étude sur la mise en forme des phosphates purs.
- L'étude du comportement thermique et thermomécanique.
- L'étude de l'influence de la température de cuisson sur les propriétés thermiques et mécaniques.
- L'évaluation des propriétés thermophysiques des céramiques après cuisson et l'étude de la stabilité thermique.
- Confrontation à quelques matériaux de stockage thermique.

4.2 Présentation des phosphates étudiés

Il s'agit de MBK et TCP comme matières premières. Une étude physico-chimique a été réalisée sur ces matières premières à l'état poudre.

Un résumé de l'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 4.1.

La taille moyenne et la distribution de la taille des particules font partie des propriétés physiques importantes qui peuvent impacter la mise en forme et les propriétés finales

Phosphates (photos)	MBK	TCP
		
S_{BET} (m^2/g)	18	7
$d_{50}(\mu m)$	100	4
$\rho_{réelle}$ (kg/m^3)	3200	3000
Composition chimique* (%mass)	CaO (51,6), P_2O_5 (30,4), Al_2O_3 (0,5), Fe_2O_3 (0,3), K_2O (0,1), NaO (0,7), MgO (0,4), SiO_2 (3,22)	CaO (55,8), P_2O_5 (42,4)

* : Données de OCP et Prayon

TABLE 4.1 – Présentation des phosphates de l'étude

des céramiques. La figure 4.2.1 présente la distribution en taille des particules obtenue par la granulométrie laser avec les deux phosphates. Le phosphate MBK présente une distribution plus étalée (entre 0,15 et 400 μm) avec une taille moyenne de particule (d_{50}) de 100 μm . Au contraire, TCP contient des particules entre 0,10 et 31 μm avec un d_{50} d'environ 4 μm ; ce qui est 25 fois inférieur à celui de MBK. Les images MEBE de la figure 4.2.2 confirme ces résultats. En effet, MBK, est un minerai brut qui a subi des étapes de broyage pour la fabrication de l'acide phosphorique. L'obtention des particules plus fines est possible mais à un coût plus élevé du fait de l'énergie de broyage que cela nécessiterait.

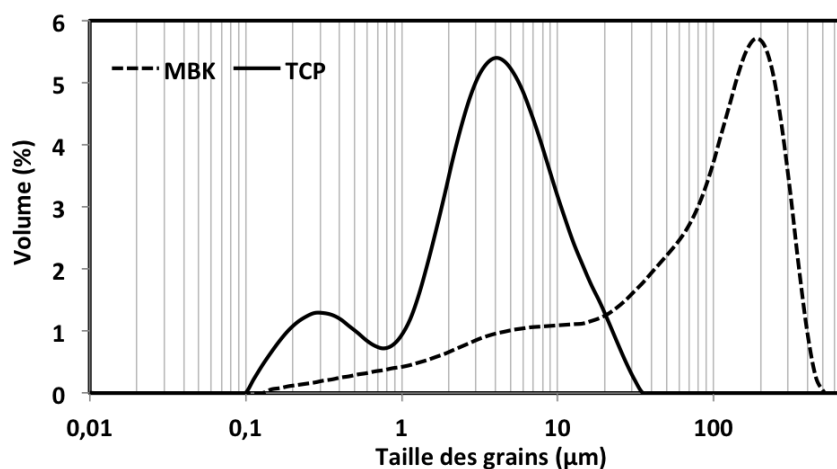


FIGURE 4.2.1 – Distribution granulométrique des phosphates étudiés

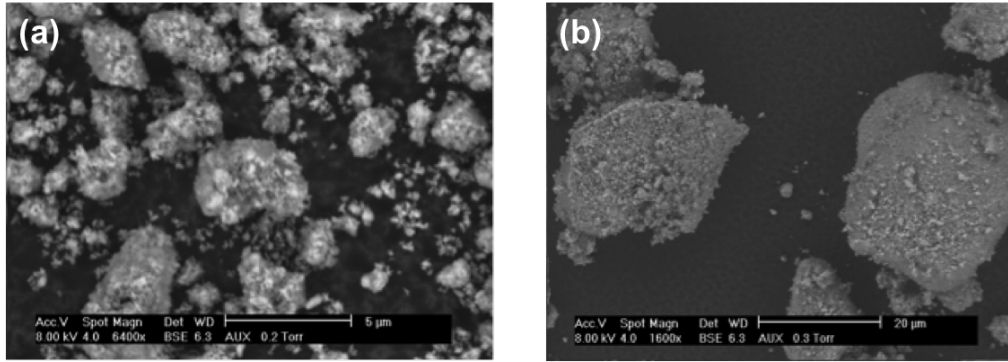


FIGURE 4.2.2 – Images MEBE des phosphates TCP (a) et MBK (b)

En terme de la densité absolue, ils restent relativement proches l'un de l'autre avec une différence de 5,6% en faveur du MBK. La densité absolue est un critère important pour un matériau de stockage. Ces valeurs sont supérieures à celles de certaines roches naturelles ou à certaines vitro-céramiques. Par exemple, par rapport à des matériaux comme le quartzite, le basalt, le gneiss et le laitier de cubilot, MBK a une densité absolue plus élevée respectivement de 21% (Tiskatine *et al.*, 2017), 18% (Tiskatine *et al.*, 2017) , 17,5% et +10%.

Les isothermes d'adsorption-désorption ont permis d'évaluer la surface spécifique en relation avec la texture des deux phosphates. Les courbes obtenues qui ne sont pas présentées ici sont classifiées de type II selon la classification de l'IUPAC (Li *et al.*, 2016). TCP a une faible surface spécifique et est un matériau non poreux. Quant à MBK, il a une surface spécifique plus élevée et l'allure de l'isotherme d'adsorption-desorption montre la présence de macro-pores.

La composition chimique des deux phosphates en pourcentage massique d'oxydes est également présentée. Les éléments majoritaires sont le calcium et le phosphore. D'autres éléments minoritaires sont également présents dans le cas du phosphate naturel : Si, Al, Na, Mg, K, Fe.

Les résultats des analyses DRX effectuées sur ces deux poudres de phosphates *ont* montrés un état cristallin de la structure de ces deux phosphates avec la prédominance de la structure apatitique.

4.3 Résultats des mises en forme

Nous avons utilisé pour la mise en forme deux méthodes : l'extrusion et le pressage à sec.

- Avec l'extrusion : Seul le TCP peut être mis en forme en utilisant près de 38% en masse d'eau dans le mélange. La pression d'extrusion ne dépassait pas 4,5 bars.

Aussi, à cause du manque de plasticité, nous avons observé sur certaines plaquettes des fissures au centre et aux extrémités comme représenté dans la figure 4.3.1 (a) par la flèche. La figure 4.3.1 (b) est un exemple de plaquette que nous avons obtenu après séchage et cuisson. Concernant MBK, la mise en forme par extrusion n'a pas été possible à cause du manque de plasticité.

- Le pressage à sec a été utilisé uniquement pour la mise en forme du phosphate MBK. Nous avons obtenu des plaquettes comme présentées dans la figure 4.3.1(c). Cela montre la compatibilité du pressage à sec pour la mise en forme de MBK.

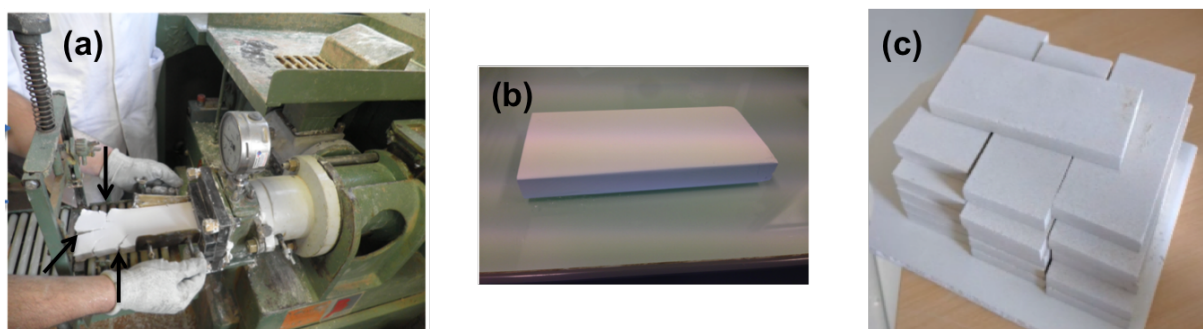


FIGURE 4.3.1 – Résultats des mises en forme par extrusion du TCP et par pressage à sec du MBK

4.4 Comportement thermique et thermomécanique

Cette partie explique les phénomènes intervenants lors de la montée en température des différents monolithes de phosphate pur ainsi que leurs comportements thermomécaniques. Les matériaux analysés sont initialement crus. Les analyses sont effectuées dans les mêmes conditions ; entre 30 et 1100°C sous air avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

4.4.1 Comportement thermique

La figure 4.4.1 montre une comparaison du comportement thermique des deux monolithes de phosphates. On observe des profils différents avec une perte de masse totale plus élevée pour MBK. Elle est d'environ 3,8% pour TCP et 10,7% pour MBK.

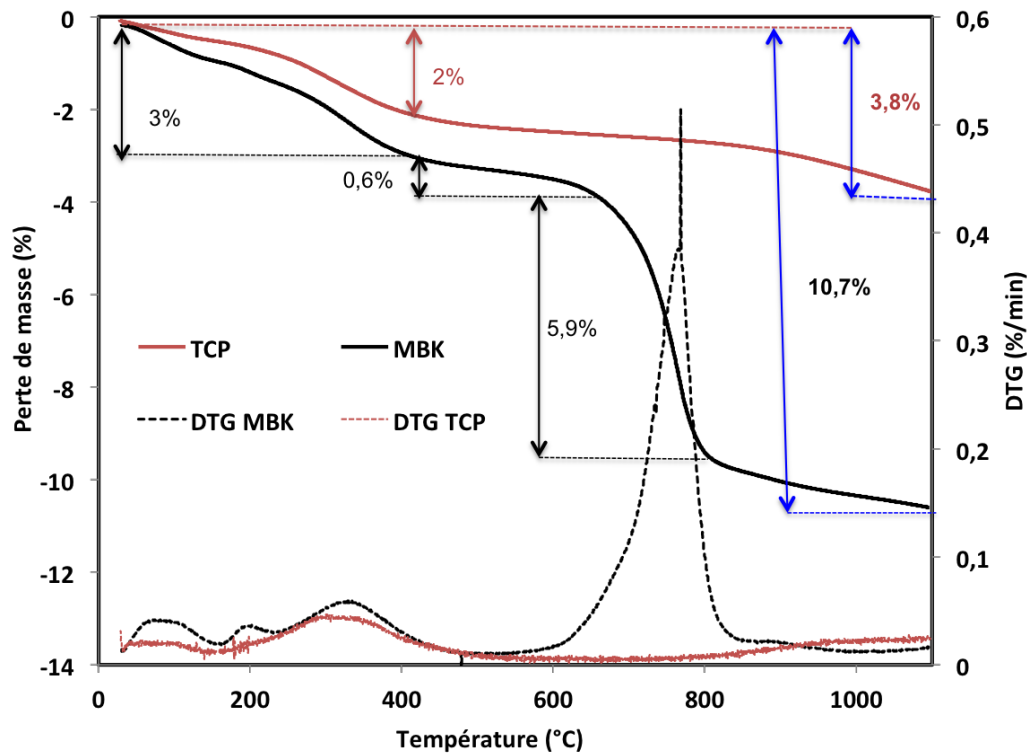
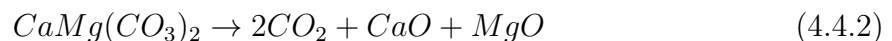
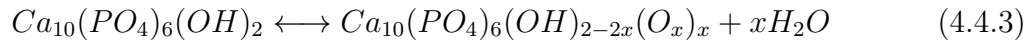


FIGURE 4.4.1 – Comparaison du comportement des 2 phosphates

- Entre 30 et 400°C, une première perte de masse est observée. Elle correspond à une perte d'eau résiduelle de séchage (jusqu'à 100°C) et une perte d'eau de constitution. Les pertes de masses sont évaluées à 3 % et à 2 % respectivement pour MBK et TCP. Le PVA utilisé pour la mise en forme est un polymère, il se dégrade dans cette gamme de température.
- Entre 400 et 600°C, une faible perte de masse est enregistrée pour les deux matériaux. Elle est de 0,6% et 0,44% respectivement pour MBK et TCP. Elles correspondent à une perte d'eau de structure apatitique (équation 4.4.3).
- Une perte de masse significative est observée pour MBK entre 650 et 800°C. Elle est de 5,9% contrairement au TCP qui présente une perte de masse de 0,2%. Plusieurs réactions interviennent. La première est la décarbonatation (equation 4.4.1). La deuxièmement est la décomposition de la dolomite suivant la réaction 4.4.2. Enfin la perte d'eau apatitique continue dans cette plage de température.





- Entre 800 et 1100°C, des pertes de masse d'environ 1,2% et 1,1% sont mesurées respectivement pour MBK et TCP. Cette perte de masse est attribuée à la perte d'eau de la structure apatitique et aussi par la dégradation de la dolomite qui se poursuit jusqu'aux alentours de 850°C.

En résumé, pour un même cycle de cuisson jusqu'à 1100°C :

- Pour le TCP, le principal phénomène est la perte d'eau de structure apatitique.
- MBK, en plus de la perte d'eau apatitique, des réactions de décarbonatation ont lieu entre 650 et 800°C entraînant une perte de masse plus importante.

4.4.2 Comportement thermomécanique

La figure 4.4.2 présente la courbe dilatométrique du TCP et de MBK.

- Pour le TCP, jusqu'à 900°C, aucun retrait n'est enregistré. Cela veut dire que les pertes en eau libre et eau de constitution n'ont pas d'effet sur le comportement thermomécanique. Un retrait d'environ -2,3% est ensuite enregistré entre 950 et 1100°C. Ce phénomène correspond au frittage de la matière qui entraîne la densification du matériau. Un coefficient d'expansion thermique (CTE) peut être calculé à partir du profil enregistré au cours du refroidissement. Ce refroidissement peut dans certains cas être une étape décisive pour la préparation des céramiques. Des phénomènes de cristallisation peuvent intervenir et nuire à la structure. Dans notre cas, le profil linéaire enregistré montre un retrait progressif accompagné d'aucun phénomène particulier. Le CTE est évalué à $4,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ce qui est plus de 2 fois inférieur à celui du béton (Laing et Zunft, 2015).
- Pour le MBK, on observe un faible retrait (+0,1%) entre 30 et 200°C dû à la déshydratation intervenant en début de montée en température. Un profil linéaire est ensuite observé jusqu'à environ 700°C ; aucun retrait n'est enregistré. La courbe dilatométrique montre ensuite entre 700 et 1000°C un retrait significatif de -8% correspondant aux réactions chimiques et au frittage du matériau. On observe cependant, un profil stable entre 1000 et 1100°C. En effet, cette étape est accompagnée de réactions de décarbonatation qui entraînent la perte de matières et la formation de phases cristallines de nature différentes. L'étape de refroidissement montre un profil de retrait quasi linéaire. Le CTE évalué pendant la 2^{ème} chauffe est de $15 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Donc, pour un même cycle de cuisson jusqu'à 1100°C, MBK a un retrait volumique plus important que TCP.

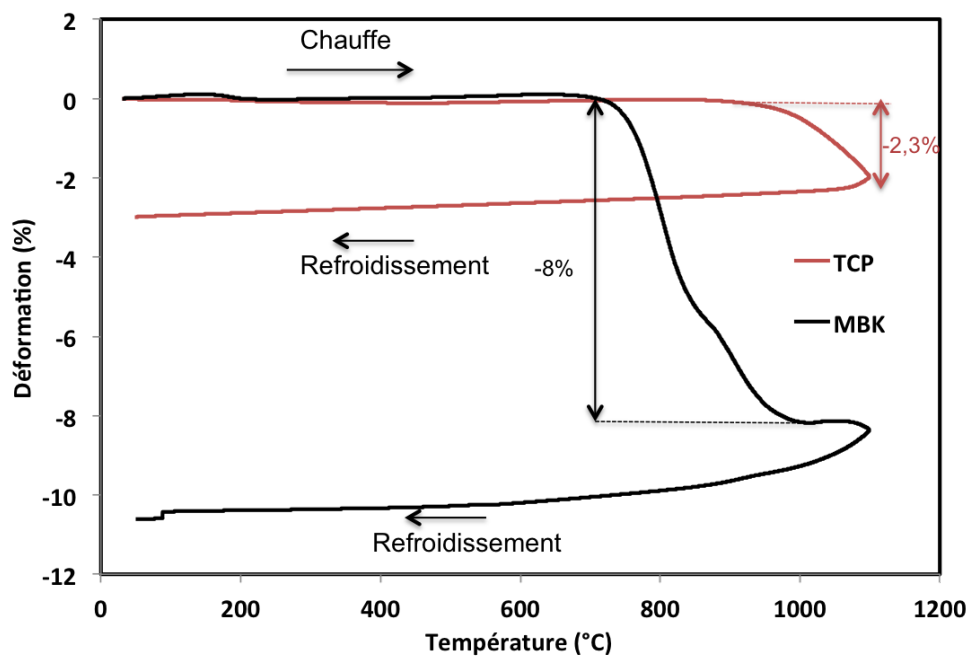


FIGURE 4.4.2 – Analyse TMA appliquée sur les monolithes de phosphates TCP et MBK

4.5 Influence du traitement thermique sur les propriétés thermiques et mécaniques / microstructure

4.5.1 Microstructure (taux de porosité/densité/réseau poreux)

La figure 4.5.1 présente l'évolution du taux de porosité et de la masse volumique des céramiques MBK en fonction de la température de cuisson. Les mesures sont effectuées après le refroidissement et sur 2 à 4 échantillons par température. Après le séchage, le monolithe MBK a un taux de porosité de 43,5% et une masse volumique de 1820 kg/m³. La déshydratation et le départ d'eau de constitution intervenant entre 30 et 400°C entraînent une augmentation du taux de porosité à la hauteur de 7% et la masse volumique n'augmente quasiment pas. La porosité chute ensuite jusqu'à 1100°C pour atteindre sa valeur minimale de 32% après l'étape de frittage accompagnée des réactions de décarbonatation et de dégradation de la dolomite qui interviennent entre 650 et 800°C. Cela représente une décroissance de l'ordre de 22% par rapport au taux de porosité initial. Inversement, la baisse du taux de porosité de la céramique entraîne une augmentation de la masse volumique pour atteindre sa valeur maximale de 2210 kg/m³ à une cuisson à 1100°C ; soit une densité relative (masse volumique apparente/masse volumique théorique) d'environ 68%. Pour TCP, la porosité et la masse volumique sont évaluées seulement après la cuisson à 1100°C. Un taux de porosité de 45,2% et une masse volumique de 1744 kg/m³ (densité

relative de 54,8%) ont été obtenus.

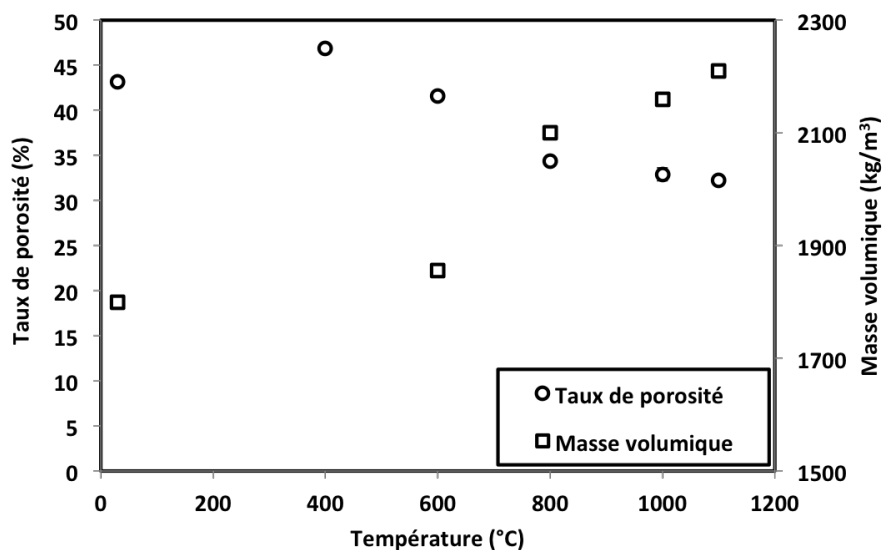


FIGURE 4.5.1 – Taux de porosité et masse volumique de la céramique MBK en fonction de la température de cuisson

La structure poreuse des céramiques à base de phosphates a été étudiée par la porosimétrie au mercure. Pour une cuisson à 1100°C, plusieurs niveaux de porosité sont observés (figure 4.5.2). Ils sont répartis entre 0,1 μm et 215 μm . Pour les céramiques MBK, la première tranche regroupe les pores allant de 0,1 à 5,16 μm ; elle occupe 35,52% en volume de la porosité. La deuxième partie des pores (62,2% en volume) se trouve entre 5,5 et 24,3 μm . La dernière tranche (2,3% en volume) est entre 28,3 et 215 μm . Les céramiques à base de phosphate TCP quant à elles, montrent une structure poreuse différente marquée par une taille de pore regroupée entre 0,1 et 4 μm (98,7% en volume). Cette différence de la nature des pores peut s'expliquer par le comportement thermique et la nature différente des produits précédemment discuté. En effet, la poudre de TCP initiale comprend des particules plutôt homogènes en nature chimique et en état physique (taille et forme). Lors du traitement thermique, il y a peu de pertes de masse par déshydratation et par décarbonatation. Par conséquent, les pores formés sont plutôt homogènes en taille. Au contraire, MBK est un minerai brut contenant des impuretés. Aussi, le PVA a dû être utilisé pour la mise en forme par pressage à sec. La présence de différentes réactions chimiques (déshydratation, décarbonatation, décomposition de PVA...) à différents niveaux de température conduit donc à la formation des pores de tailles variées. Par ailleurs, la différence du volume d'intrusion de mercure entre les deux céramiques d'environ 50% est en accord avec les volumes poreux précédemment observés.

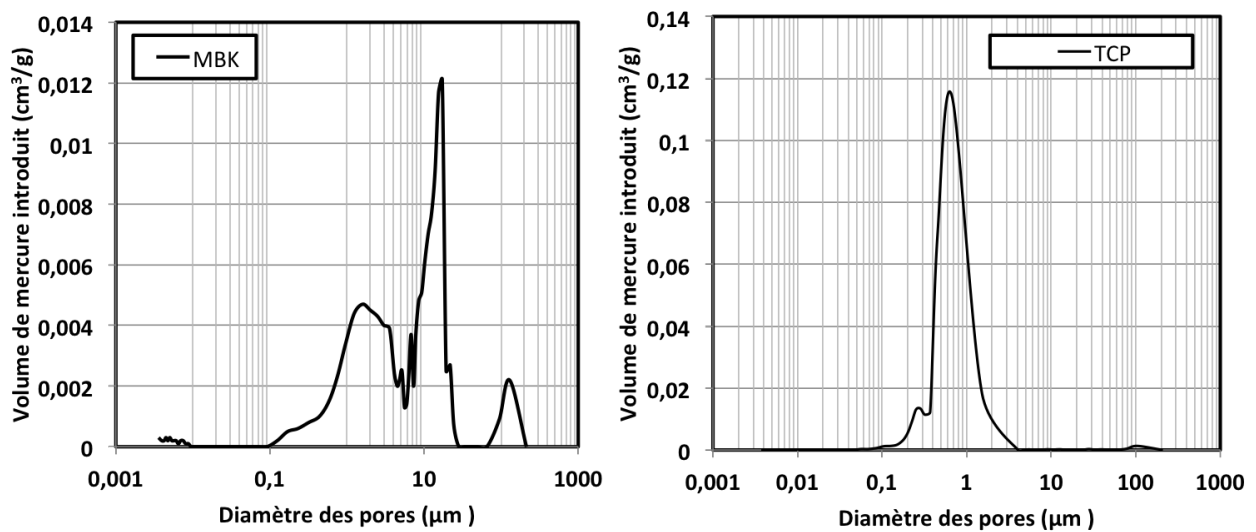


FIGURE 4.5.2 – Distribution de la taille des pores mesurée par la porosimétrie au mercure pour les céramiques MBK et TCP après une cuisson à 1100°C

4.5.2 Propriétés thermiques

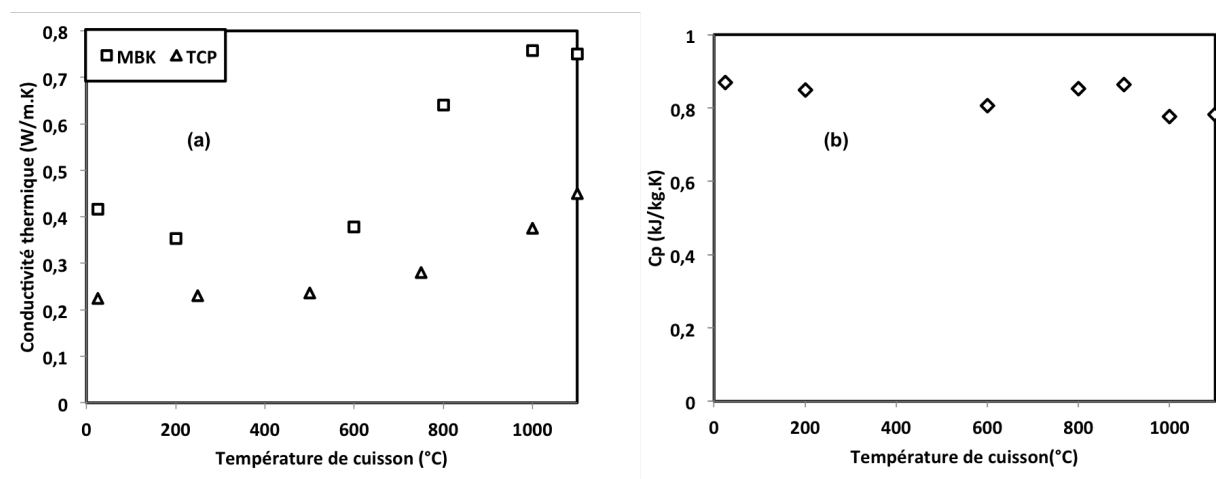
Les propriétés thermiques mesurées sont la conductivité thermique et la chaleur spécifique. Elles sont regroupées dans la figures 4.5.3 en fonction de la température de cuisson. La figure 4.5.3 (a) présente l'évolution de la conductivité thermique des céramiques MBK et TCP. Une comparaison directe entre les deux types de phosphates ne peut être faite vu que la méthode de fabrication est différente.

Sans traitement thermique, les valeurs de conductivité thermique sont faibles. Un écart considérable est observé entre les deux matériaux qui se maintient jusqu'à une température de cuisson de 1100°C. Les céramiques MBK sont nettement plus conducteurs que les céramiques TCP ce qui peut être dû à la présence des éléments métalliques conducteurs dans le MBK comme le fer, l'aluminium,...

Pour le monolithe MBK obtenu par presse, la déshydratation et les pertes d'eau de constitution jusqu'à 600°C entraînent une augmentation du taux de porosité et contribuent ainsi à baisser la conductivité thermique à hauteur de 15% par rapport à celle de la céramique sans calcination. Ensuite, la densification de la matière par le mécanisme de frittage entraîne une augmentation de 100% de la conductivité thermique qui atteint sa valeur maximale de 0,76W/(m.K) à 1100°C. Cela est accompagné par une baisse du taux de porosité du matériau et aussi probablement par l'apparition de nouvelles phases cristallines comme la wollastonite, silicate de calcium, qui ont des conductivités thermiques plus élevées (Horai et Simmons, 1969).

L'évolution de la chaleur spécifique des monolithes de phosphate MBK est montrée

dans la figure 4.5.3 (b). Elle montre une faible diminution de l'ordre de 8,5% pour des températures de cuisson allant de 30 jusqu'à 1100°C. La chaleur spécifique représente la capacité d'un matériau à stocker de la chaleur. Les phénomènes intervenant lors de la cuisson n'ont pas d'impact majeur sur cette propriété. Cependant, la température adaptée pour obtenir des propriétés thermiques favorable est aux alentours de 1100°C.



(a) : Evolution de la conductivité thermique des monolithes MBK et TCP en fonction de la température de cuisson

(b) : Evolution de la chaleur spécifique des monolithes MBK en fonction de la température de cuisson

FIGURE 4.5.3 – Propriétés thermiques des monolithes MBK et TCP en fonction de la température de cuisson

4.5.3 Propriétés mécaniques

La contrainte de rupture en flexion est mesurée à la température ambiante pour différentes températures de cuisson. Les résultats obtenus avec les céramiques MBK dans la figure 4.5.4 montrent une évolution croissante de la résistance mécanique avec la température. Cela est tout à fait en phase avec l'évolution de la microstructure et de la conductivité thermique. En effet, pour des traitements thermiques en-dessous de 800°C, donc avant le frittage, les céramiques présentent une faible résistance mécanique (environ 5,8 MPa en flexion). Cette valeur évolue jusqu'à 14,6 MPa après un traitement thermique à 1100°C. Comparé à une brique en terre cuite commerciale standard cuite à 920°C (Nigay *et al.*, 2017; Nigay, 2015) à la même température, une différence de l'ordre de -20% est observée. Concernant les céramiques à base de phosphate TCP, une très faible résistance en flexion est enregistrée, environ 1,2 MPa ; ce qui les rend automatiquement inapte pour des applications de stockage thermique.

Nous pourrions pour la suite travailler avec des monolithes cuites à 1100°C sur lesquelles

nous évaluerons leurs propriétés thermophysiques.

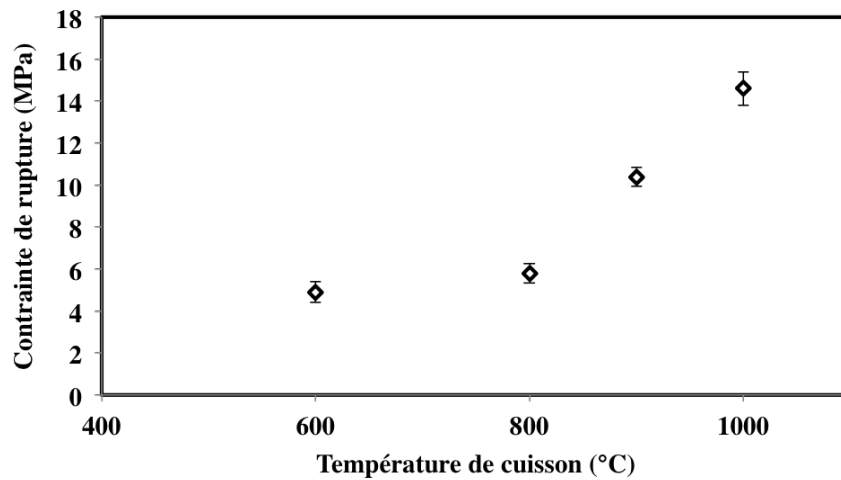


FIGURE 4.5.4 – Contrainte de rupture en flexion en fonction de la température de cuisson des monolithes MBK

4.6 Propriétés thermophysiques

4.6.1 Chaleur spécifique

La figure 4.6.1 présente l'évolution de la chaleur spécifique d'une céramique MBK en fonction de la température pendant un cycle de chauffe de l'ambiante jusqu'à 1000°C suivi d'un refroidissement jusqu'à 200°C. Cette propriété présente une faible hystérésis entre la chauffe et le refroidissement. La chaleur spécifique croît avec la température de 0,74 kJ/(kg.K) à 25°C jusqu'à 1,100 kJ/(kg.K) à 1000°C soit un accroissement de près de 50%. Cela est bénéfique pour des applications de stockage thermique haute température. La quantité d'énergie stockée serait donc croissante avec la température pour la même quantité de matériau utilisée. Aussi, ces valeurs sont comparables à celles de certaines vitrocéramiques comme le *Cofalit*® (PY, 2011) et le béton (Laing et Zunft, 2015). Par exemple, à 800°C, la chaleur spécifique du *Cofalit*® est de 1,03 kJ/(kg.K) alors que celle de la céramique MBK à la même température est de 1,105 kJ/(kg.K), soit 7,3% plus élevée. Les évolutions en fonction de la température sont exprimées à partir des corrélations données par les équations 4.6.1 et 4.6.2 pour une chauffe et un refroidissement (kJ/(kg.K)).

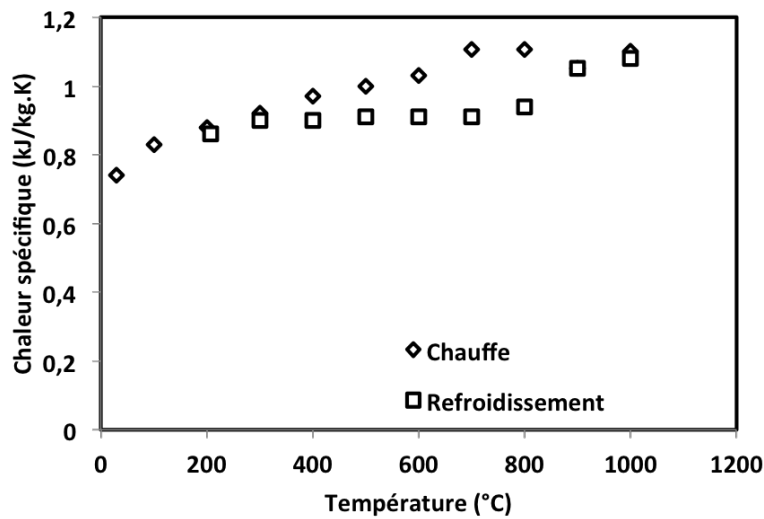


FIGURE 4.6.1 – Evolution de la chaleur spécifique d’une céramique MBK frittée à 1100°C pendant une phase de chauffe et refroidissement

$$Cp_{ch} = -4.10^{-7}T + 8.10^{-4}T + 0.7345, R^2 = 0.97 \quad (4.6.1)$$

$$Cp_{ref} = 1.10^{-9}T^3 - 2.10^{-6}T^2 + 9.10^{-4}T + 0.74, R^2 = 0.94 \quad (4.6.2)$$

La figure 4.6.2 présente l’évolution de la chaleur spécifique d’une céramique TCP frittée à 1100°C en fonction de la température. Les points entre la température ambiante et 400°C sont obtenus par la mesure avec la DSC modulée alors que la courbe continue entre 400 et 1000°C est une extrapolation effectuée pour estimer les valeurs de Cp à haute température. Cette extrapolation se base sur l’équation mathématique obtenue à partir des points expérimentaux entre l’ambiante et 400°C. Les résultats obtenus montrent une croissance de la chaleur spécifique avec la température. Elle augmente de 0,8 kJ/(kg.K) à 25°C jusqu’à 1,14 kJ/(kg.K) à 400°C puis aux alentours de 1,2 kJ/(kg.K) à 1000°C. En comparaison avec les céramiques MBK et le *Cofalit*®, la capacité calorifique des céramiques TCP est plus élevée. Par exemple, à 400°C on note une différence de +17,5% et +15% respectivement.

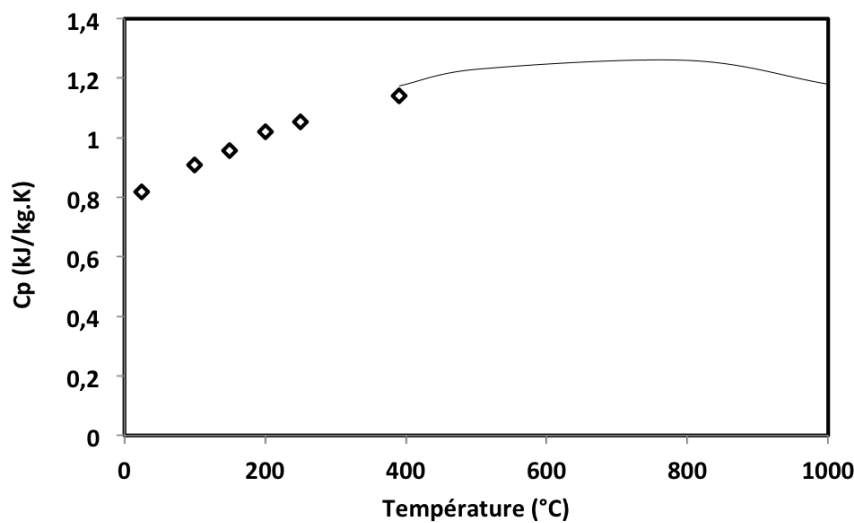


FIGURE 4.6.2 – Evolution de la chaleur spécifique d’une céramique TCP après une cuisson à 1100°C pendant une phase de chauffe

4.6.2 Conductivité thermique

La figure 4.6.3 présente l’évolution de la conductivité thermique d’une céramique MBK frittée à 1100°C. La mesure est faite sur trois cycles successifs de chauffe de la température ambiante jusqu’à 1000°C. On observe des profils similaires pour les 3 cycles montrant une bonne stabilité thermique. À la température ambiante, la conductivité thermique est de 0,72 W/(m.K). Globalement, elle chute avec la température jusqu’à 600°C (-25% par rapport à la valeur initiale) avant de remonter jusqu’à 1000°C pour atteindre la valeur de 0,8 W/(m.K). D’une manière générale, sur de nombreux matériaux, la conductivité thermique est décroissante avec la température. C’est le cas par exemple des vitro-céramiques. Cela est principalement dû à une hétérogénéité de la microstructure constituée d’une matrice principale modifiée par de nombreuses inclusions. Ce caractère microstructural a souvent un effet néfaste sur la conductivité thermique vue la différence de coefficient de dilatation entre les différents constituants de la microstructure. Dans notre cas, nous n’avons utilisé que du phosphate et une faible teneur en PVA (<1%) pour la fabrication des céramiques. Le PVA se dégrade aux alentours de 350°C pendant l’étape de préparation. La microstructure résultante est alors homogène. Ce comportement que nous observons pourrait alors s’expliquer par des phénomènes de dilatation et de modification de la structure.

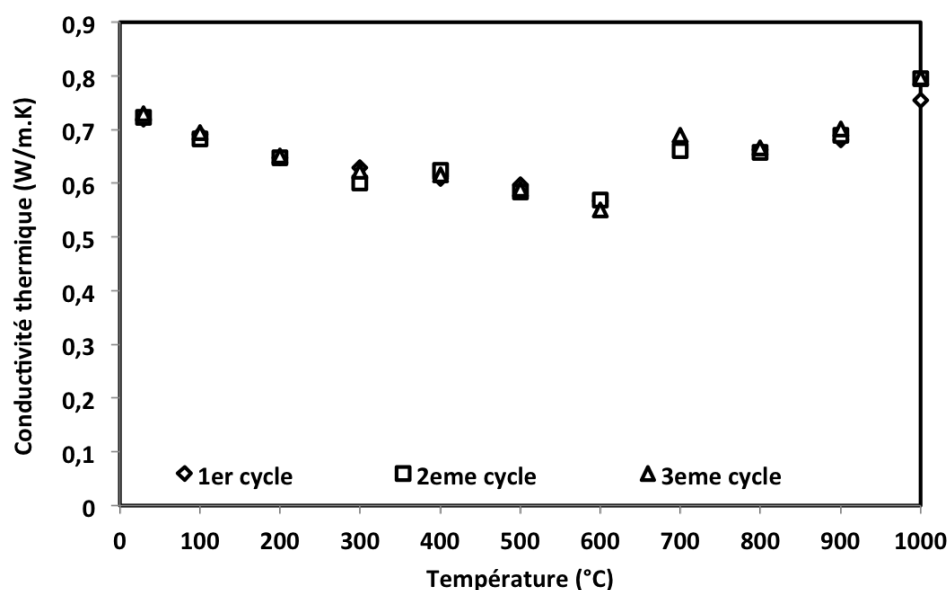
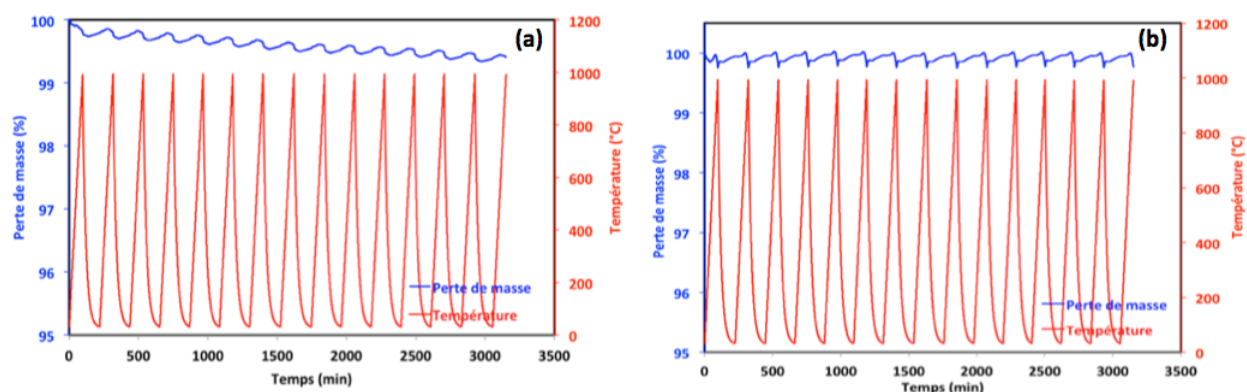


FIGURE 4.6.3 – Evolution de la conductivité thermique des céramiques MBK après une cuisson à 1100°C pendant trois cycles de chauffe successifs

4.6.3 Stabilité thermique

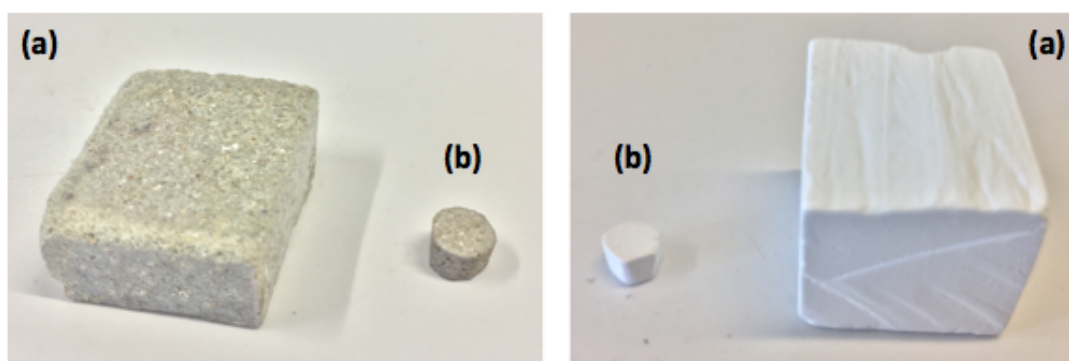
La stabilité thermique à haute température est un des avantages des phosphates. Elle a été testée pour les céramiques MBK et TCP après une cuisson à 1100°C par l'analyse thermogravimétrique. Plusieurs cycles de chauffe/refroidissement sont répétés sur des échantillons d'environ 200 mg avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous air. Cette technique est habituellement utilisée pour l'évaluation de la stabilité thermique (Jemmal *et al.*, 2017). Une perte de masse significative indiquerait une dégradation ou une modification de la nature physico-chimique ce qui peut entraîner des changements de la microstructure et donc des propriétés thermophysiques.

Les figures 4.6.4 (a) et (b) regroupent les résultats obtenus pour 15 cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 1000°C et des photos des matériaux avant et après les cycles sont illustrées par la figure 4.6.5.



- (a) : Céramique MBK
(b) : Céramique TCP

FIGURE 4.6.4 – Perte de masse en fonction des cycles thermiques répétés



- (a) : Avant les cycles thermiques
(b) : Après 15 cycles (30 à 1000°C)

FIGURE 4.6.5 – Photos des échantillons avant et après les cycles thermiques

Les résultats montrent une très bonne stabilité thermique des céramiques à base de phosphates. Une perte de masse maximale de 0,6% est enregistrée pour la céramique MBK après les 15 cycles et moins de 0,1% pour la céramique TCP. Il est possible que le PVA utilisé pour la mise en forme par pressage à sec s'échappe lentement de la matrice de phosphate au cours des différents cycles thermiques, ce qui explique cette perte de masse de 0,6%.

Toutefois, les résultats obtenus prouvent l'aptitude des matériaux à être utilisés comme matériaux de stockage thermique à haute température. Les variations en dents de scies enregistrées s'expliquent par les déshydratations/hydratations qui surviennent pendant la chauffe et le refroidissement. En examinant grossièrement les matériaux avant et après les cycles thermiques, aucune modification n'est visible, les échantillons ont conservé leurs états (couleur, forme) de départ.

4.7 Comparaison avec d'autres matériaux de stockage

Sur la base des propriétés thermophysiques mesurées précédemment, les céramiques MBK et TCP après une cuisson à 1100°C sont comparées avec d'autres matériaux de stockage thermique. Il s'agit principalement des sels fondus (« solar salt »), du béton, des roches naturelles et des huiles thermiques. Le tableau 4.2 montre cette comparaison.

Les points forts des céramiques MBK par rapport aux autres matériaux sont :

- La température d'utilisation qui est bien supérieure à 1100°C alors que celle du matériau commercial (« solar salt ») est limitée à 565°C. Aussi, le béton peut fonctionner convenablement jusqu'à 400°C et les roches naturelles jusqu'à 600°C. La tendance favorable à la production des hautes températures positionne ces matériaux plus compétitifs.
- La densité énergétique reste compétitive avec le quartzite. Il est aujourd'hui l'un des matériaux les plus étudiés pour le stockage thermocline (Hoffmann *et al.*, 2017; Zanganeh *et al.*, 2012; Pacheco *et al.*, 2002). La figure 4.7.1 montre l'évolution de la densité énergétique en fonction de la température d'un quartzite et d'une céramique MBK. Jusqu'à 400°C, la densité énergétique du quartzite est supérieure à celle de la céramique MBK. Après 400°C, la tendance est inversée. Par exemple, à 600°C, la densité énergétique de la céramique MBK est 10,5% supérieure à celle de la quartzite.
- La bonne stabilité thermique : Avec les Cofalit® ou les alumines, nos céramiques sont les seules pouvant fonctionner jusqu'à 1100°C.

Les points faibles des céramiques à base de phosphates purs sont :

- La faible conductivité thermique, entre 20 et 35% inférieure à celle du béton.
- Le coût reste élevé par rapport au béton et au quartzite.
- La densité énergétique reste plus faible par rapport au béton et aux sels fondus.
- La faible résistance mécanique.
- La compétition avec d'autres secteurs d'activité comme l'agriculture.

Matériaux	T_{max} (°C)	ρ kg/m^3	C_p $kJ/kg.K$	λ $W/m.K$	$\rho.C_p$ $kJ/m^3.K$	Coût eur/kg	Coût $eur.K/KW h_{th}$	CTE $10^{-6}/K$	Données à
Béton DLR(Laing et Zunft, 2015)	400	2250	1,010	1,230	2272,5	0,050	179	11,6	350°C
Béton HT(Ortega et al., 2015)	400	2750	0,916	1	2519	0,080	314	9,3	400°C
Quartzite(Jemmal et al., 2017, 2016)	600	2600	0,830	3,6	2180	0,030	130	N.a	400°C
Solar salt(Serrano-López et al., 2013)	600	1710	1,546	0,550	2643	0,630	1522	-	600°C
Therminol VP1	400	815	2,319	0,100	1890	3,500	5433	-	-
Céramique HT(Meffre, 2012)	>1000	3500	0,866	1,350	3031	4,500	18706	11,8	-
Céramique TCP	>1000	1744	0,8-1,14	0,4	1395-1988	-	-	4,5	30-400°C
Céramique MBK	>1000	2210	0,755-1,100	0,800	1657-2431	0,09	290-430	15	30-1000°C

TABLE 4.2 – Tableau comparatif des propriétés thermophysiques des matériaux de stockage par chaleur sensible

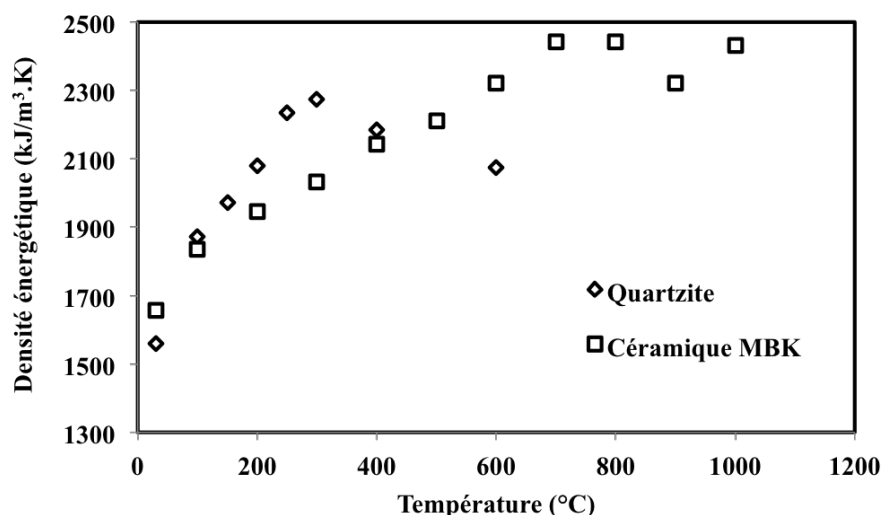


FIGURE 4.7.1 – Densité énergétique en fonction de la température du quartzite et d’une céramique MBK (Jemmal *et al.*, 2017)

4.8 Conclusions

L’étude sur les céramiques à base de phosphates purs a montré que :

- La mise en forme par extrusion peut être appliquée pour la poudre fine de TCP, mais elle n’est pas adaptée pour la poudre plus grossière de MBK.
- La mise en forme de la poudre de MBK est possible par le pressage à sec mais nécessite l’utilisation du PVA comme liant à une teneur de 0,93% en masse.
- Pour un même cycle de cuisson jusqu’à 1100°C, MBK a une perte de masse et un retrait volumique plus élevé par rapport au TCP, dû à des composés carbonatés et du PVA.
- MBK a un taux de porosité plus faible avec une taille de pore majoritairement entre 5 et 30 μm alors que TCP a un taux de porosité plus élevé avec des pores regroupés entre 0,1 et 4 μm .
- L’étude de l’influence de la température de cuisson a montré que plus la température de cuisson est élevée plus les propriétés thermiques et mécaniques sont meilleures. Les céramiques MBK ont montré de meilleures propriétés par rapport au TCP.
- Les céramiques TCP préparées par extrusion ont de faibles résistances mécaniques et ne sont pas adaptées pour le stockage thermique.
- Les céramiques MBK sont compétitives par rapport à d’autres matériaux de stockage thermique. Leurs points forts sont : La température d’utilisation jusqu’à

1100°C avec une bonne stabilité thermique, densité énergétique compétitive.

Cependant, la méthode de fabrication est à améliorer ainsi que les propriétés thermophysiques et mécaniques. Aussi, comme présenté dans le chapitre 1, la principale application des phosphates actuellement est l'agriculture (Bertollus et Defranceschi, 2004). Ils servent pour la production d'engrais utilisés pour la fertilisation des sols. Ils sont aussi utilisés comme additifs pour des produits alimentaires. Il est donc indispensable d'éviter l'utilisation des céramiques de phosphates purs afin de ne pas être en compétition avec ces secteurs d'activités. Pour cela, la dilution des phosphates dans d'autres matrices plus disponibles comme la matière argileuse et le sable est nécessaire.

Le chapitre suivant concerne l'étude du comportement des mélanges argileux-sable/phosphates en relation avec les propriétés thermiques, mécaniques et la microstructure.

Chapitre 5

Mélanges argileux-sable/phosphates

5.1 Introduction

Le cahier des charges dirigeant la dynamique de développement de matériaux pour le stockage thermique montre un intérêt particulier pour les matériaux de stockage pour usage à haute température. En plus, un point important est la mise en forme aisée des monolithes et la disponibilité en quantité industrielle. L'étude des phosphates monolithiques purs a montré une faiblesse dans la phase de mise en forme. Ils présentent de faibles conductivités thermiques et résistances mécaniques en plus de la compétition potentielle avec d'autres secteurs d'activités.

Face à ces contraintes, un concept original a été exploré. Cela consiste à utiliser les phosphates comme additifs au mélange argileux-sable. Le mélange argileux a l'avantage d'être un produit naturel banal avec des propriétés plastiques. Ces mélanges argileux-sable/phosphates avec une quantité d'eau appropriée peuvent être facilement extrudés. Dans la littérature, le comportement des mélanges argileux-sable/phosphates n'a pas encore été étudié.

Les travaux présentés dans ce chapitre comprennent :

- La formulation des mélanges ternaires à partir de matière argileuse-sable/phosphates et la mise en forme par extrusion.
- L'étude du comportement thermique, thermomécanique et des modifications physico-chimiques pendant l'étape de cuisson.
- L'étude de l'influence de la composition des céramiques, la température de cuisson, la granulométrie et la nature des phosphates sur les propriétés thermiques, mécaniques et la microstructure des céramiques.

5.2 Présentation de la matière argileuse, du sable et du mélange de fabrication

Il s'agit du mélange de fabrication argileux utilisé dans cette étude pour la fabrication des céramiques. Ce mélange est composé de terre argileuse (80% en masse) et de sable (20% en masse). Le dosage de ces différents composants du mélange de fabrication est assuré par TERREAL dans ses usines.

La composition élémentaire de la terre argileuse, du sable et du mélange de fabrication a été obtenue à partir du spectromètre à émission atomique (ICP-AES).

	% massique en oxydes d'éléments						
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	MgO
Terre argileuse	16,8	44,7	9,2	9,4	4,6	0,1	1,2
Sable	13,5	59,3	5,6	1,8	2,7	0,7	1,8
Mélange de fabrication	16,2	45,8	8,5	8	4,3	0,2	1,3

TABLE 5.1 – Composition élémentaire de l'argile, du sable et du mélange de fabrication

Les résultats montrent une importante part en aluminium et en silicium pour les deux constituants du mélange de fabrication. D'autres éléments minoritaires sont aussi présents : fer, calcium, potassium, magnésium et le sodium. L'aluminium et le silicium sont les principales composantes des couches octaédriques et tétraédriques qui sont déposées en couches pour former les minéraux argileux. Cela confère à la terre argileuse, une morphologie sous forme de feuillets comme le montre le cliché MEBE (figure 5.2.1 (a)). Quant au sable, il contient une proportion plus importante en silicium. En effet, il est un produit inerte, sans plasticité et composé principalement de quartz. Il est utilisé comme dégraissant afin d'obtenir des matériaux de bonnes qualités après séchage. Un cliché MEBE obtenu sur une fraction du sable (figure 5.2.1 (b)) montre une morphologie quelque peu différente que celle de la terre argileuse. Le mélange de fabrication quant à lui, montre en toute logique une part importante en aluminium et silicium issue de la terre argileuse et du sable avec les mêmes éléments minoritaires. Par ailleurs, cette composition chimique est en accord avec les données de la littérature. En effet, il est indiqué que la plupart des argiles étudiés sont composées majoritairement de SiO_2 (entre 45% à 60%), de Al_2O_3 (entre 10-20%), de Fe_2O_3 (<10%) et de CaO (environ 8%) (Munoz V. *et al.*, 2016).

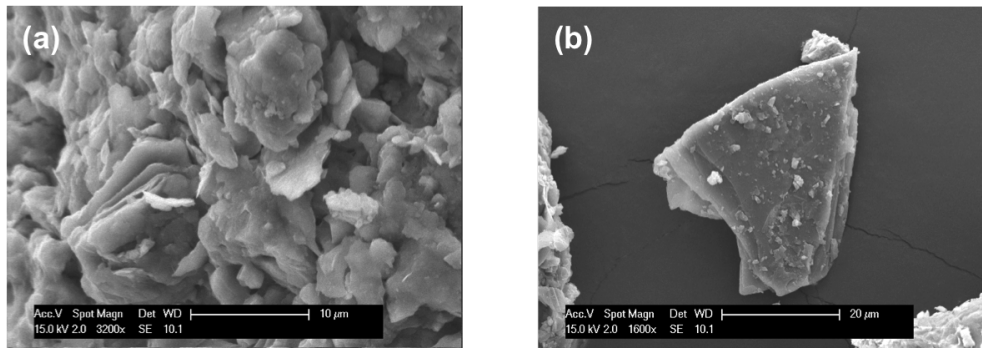


FIGURE 5.2.1 – Clichés MEBE d’une fraction d’argile (a) et de sable (b)

Le tableau 5.2 montre les masses volumiques absolues et les surfaces spécifiques pour la terre argileuse, le sable et le mélange de fabrication. Seuls les résultats DRX du mélange de fabrication sont présentés.

	Terre argileuse	Sable	Mélange de fabrication argile-sable
Masse volumique absolue (kg/m^3)	2700	2650	2694
Phases cristallines identifiées au DRX	-	-	Minéraux argileux : Illite, Kaolinite Autres : Quartz, Feldspath, micas, Muscovite, calcite

TABLE 5.2 – Masse volumique absolue et phases cristallines de la terre argileuse, du sable et du mélange de fabrication

La phase majoritaire observée au DRX est le quartz qui est en accord avec la composition élémentaire présentée précédemment. Les minéraux argileux identifiés sont l’illite et la kaolinite. D’autres minéraux non argileux sont également détectés : le feldspath, le micas, la calcite et la muscovite.

Les masses volumiques absolues des produits en poudre mesurées individuellement sont relativement proches mais restent inférieures à celles des phosphates (jusqu’à -15%). Cependant, ces valeurs sont comparables à celles prises à 20°C de plusieurs roches naturelles (Tiskatine *et al.*, 2017). C’est le cas de certaines roches ignées comme le diabase ($2790 kg/m^3$), le granite (2600 à $2700 kg/m^3$), le tuf ($2700 kg/m^3$) ; des roches sédimentaires comme le grès ($2640 kg/m^3$) ou des roches métamorphiques comme le marbre ($2700 kg/m^3$) ou le quartzite (2500 à $2600 kg/m^3$).

5.3 Mélanges argileux-sable/TCP

Le tableau 5.3 rassemble les compositions à partir du mélange de fabrication et du TCP que nous avons étudiées. Aucune difficulté n'a été relevée pendant ces essais de mise en forme. La rhéologie des différents mélanges a été favorable à l'extrusion, ce qui nous donne en sortie des plaquettes présentant un aspect physique similaire à celles issues du mélange de fabrication standard (figure 5.3.1). Aussi, aucune fissure n'a été relevée après l'étape de séchage à l'étuve selon le protocole industriel.

Matière argileuse (% masse)	Sable (% masse)	TCP (% masse)	Référence
80	20	0	MC
78,40	19,60	2	MC/2TCP
76,24	19,06	4,70	MC/4,7TCP
73,60	18,40	8	MC/8TCP
70,40	17,60	12	MC/12TCP
66,64	16,66	16,70	MC/16,7TCP

TABLE 5.3 – Composition des différents mélanges étudiés (MC/TCP)

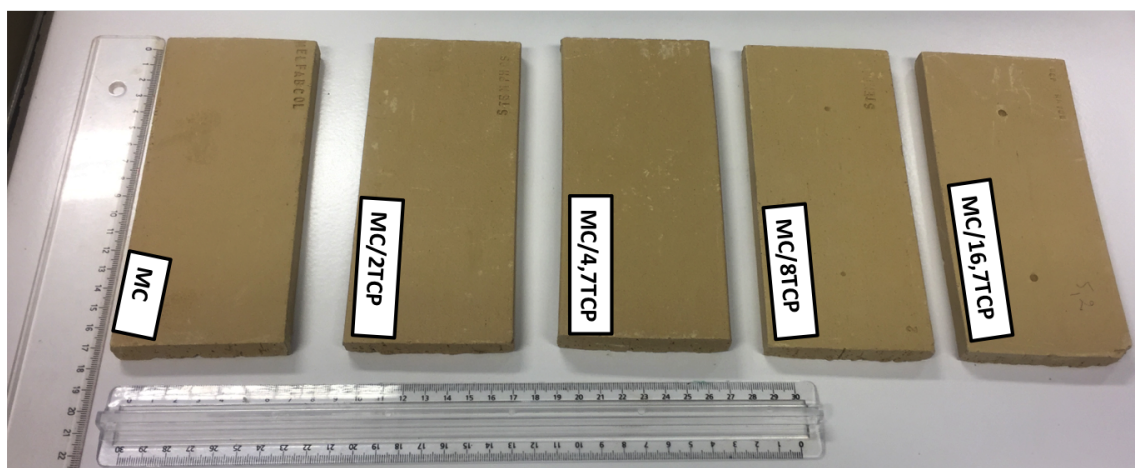


FIGURE 5.3.1 – Photos de plaquettes obtenues après extrusion des mélanges MC et MC/TCP

5.3.1 Comportement thermique pendant la cuisson

Une analyse thermogravimétrique entre 30 et 1100°C a été effectuée sur des échantillons crus prélevés sur des plaquettes MC et MC/TCP après l'étape de séchage. Les résultats

présentés dans la figure 5.3.2 montrent des profils similaires avec peu de variation des pertes de masse. MC/TCP a une perte de masse totale inférieure à MC.

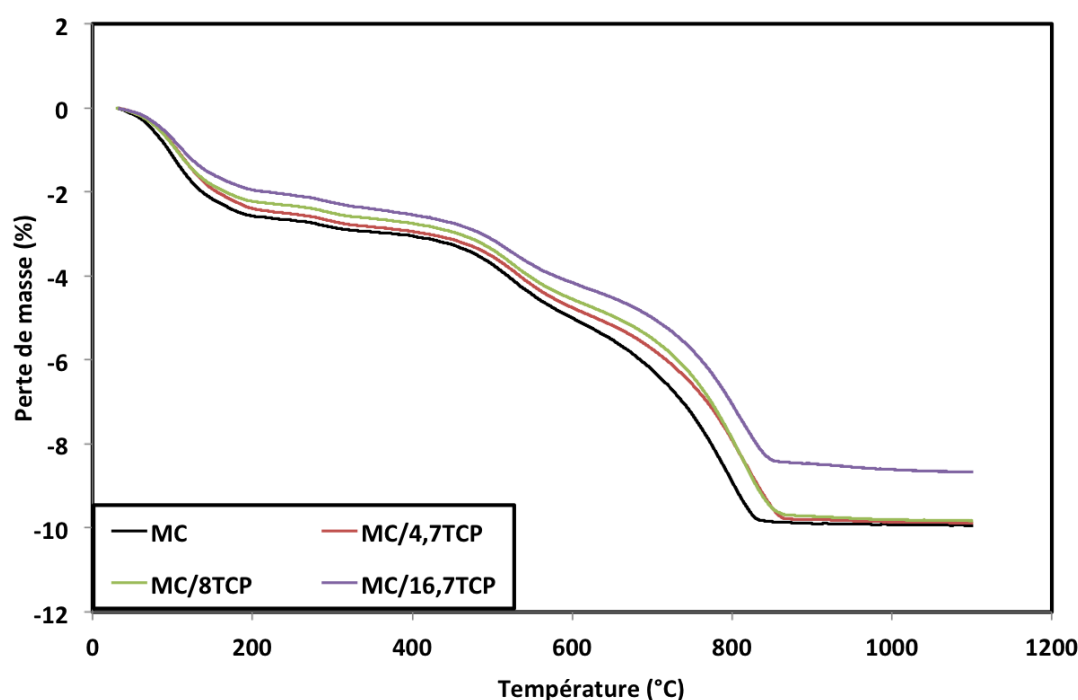
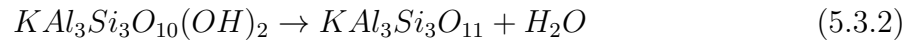
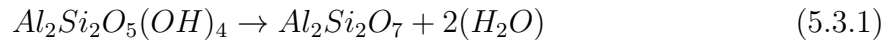


FIGURE 5.3.2 – Analyse thermogravimétrique des matériaux MC et MC/TCP

- Tous les matériaux subissent une déshydratation jusqu'à 100°C. Cela correspond à la libération de l'eau résiduelle de séchage. Cette étape est marquée par une perte de masse de 1,15% pour MC, 0,86% pour MC/4,7TCP et MC/8TCP et enfin 0,74% pour MC/16,7TCP. Ce phénomène se prolonge ensuite jusqu'à 200°C avec une élimination d'eau liée absorbée en surface des feuillets d'argile (Baran *et al.*, 2001). Cela correspond à une perte de masse d'environ 1,50% pour MC et MC/4,7TCP, 1,34% pour MC/8TCP et 1,21% pour MC/16,7TCP. La déshydratation moins importante des compositions MC/TCP est due à la réduction de la teneur en argile dans les mélanges.
- L'élimination d'eau liée se poursuit jusqu'à 450°C entraînant une nouvelle perte de masse de 0,68% pour MC. Les mélanges avec le TCP montrent des pertes de masse plus élevées (0,73% pour MC/4,7TCP et MC/8TCP puis 0,79% pour MC/16,7TCP). Cela est dû à la perte d'eau de la structure apatitique.
- Entre 450 et 850°C, les différents mélanges subissent une nouvelle perte de masse (6,60% pour MC, MC/4,7TCP et MC/8TCP puis 5,65% pour MC/16,7TCP). Plusieurs phénomènes interviennent dans cette gamme de température. Le premier point est la perte en eau de constitution des minéraux argileux (Michot *et al.*, 2011;

Nigay *et al.*, 2017; Jouenne; Gualtieri et Ferrari, 2006; Hajaji *et al.*). Cela se passe conformément aux réactions correspondant aux équations 5.3.1 et 5.3.2 respectivement pour la kaolinite et l'illite (Deng et Li, 2016). Il est donc évident que la réduction de la teneur d'argile entraîne une perte de masse moins importante. Le deuxième point est la perte d'eau apatitique du TCP qui se poursuit dans cette tranche de température. Enfin, des réactions de décarbonatation interviennent vers 650°C (Nigay, 2015; Zouaoui *et al.*, 2017). La différence de perte de masse entre MC et MC/TCP peut également s'expliquer par le fait que dans cette gamme de température, TCP a une faible perte de masse (-0,70% environ (chapitre 4)).



- Entre 850 et 1100°C, une faible perte de masse de 0,1% est enregistrée pour MC ; elle est plus importante pour les compositions MC4,7/TCP, MC/8TCP et MC/16,7TCP. On a respectivement des pertes de masse de 0,37%, 0,33% et 0,29%. Cette différence s'explique par la perte d'eau de structure apatitique du TCP.

Le tableau 5.4 rassemble les pertes de masse des différents matériaux analysés entre 30 et 1100°C. MC/TCP a une perte de masse totale inférieure par rapport à MC. Cette différence est estimée à près de -13% pour la composition avec 16,7% de TCP.

Température (°C)	Perte de masse (% en masse)			
	MC	MC/4,7TCP	MC/8TCP	MC/16,7TCP
30 à 1100°C	-9,95	-9,88	-9,83	-8,67
Différence par rapport à MC (%)		-0,62	-1,17	-12,80

TABLE 5.4 – Tableau récapitulatif des pertes de masse totale pour les matériaux MC et MC/TCP

5.3.2 Comportement thermomécanique pendant la cuisson

Le comportement thermomécanique obtenu entre 30 et 1140°C sur les matériaux MC, MC/4,7TCP et MC/16,7TCP après l'étape de séchage est présenté par la figure 5.3.3. Un palier de 1h est appliqué à 1140°C avant le refroidissement. À la fin du cycle thermique, on observe un retrait volumique plus important en présence du TCP. On a mesuré un retrait de -2,80%, -4,10% et -5,95% respectivement pour MC, MC/4,7TCP et MC/16,7TCP.

Les observations suivantes sont faites :

- Entre 30 et 200°C, le départ d'eau résiduelle de séchage et d'eau liée n'entraîne pas

un retrait des matériaux.

- Entre 200 et 850°C, on remarque une dilatation volumique qui est moins importante pour les compositions MC/TCP. Nous avons mesuré pour MC et MC/4,7TCP, une dilatation de + 0,8% et + 0,72% pour MC/16,7TCP. Cela se passe en plusieurs étapes. Premièrement, l'élimination d'eau de structure des minéraux argileux entraîne la dilatation des matériaux jusqu'à environ 573°C (Lecomte-Nana *et al.*, 2011). Entre 573 et 600°C, le quartz présent dans le mélange de fabrication change de structure ($\alpha \rightarrow \beta$) via une transformation allotropique entraînant un accroissement volumique des matériaux (Zouaoui *et al.*, 2017). Ensuite, de 600 et 850°C l'accroissement volumique se poursuit plus lentement.
- Le frittage débute à partir de 850°C, les matériaux montrent un retrait progressif jusqu'à 950°C. Ce retrait est plus important en présence du TCP. Par exemple, sur cette tranche de température, on a un retrait de -0,45% pour le matériau MC et -0,78% pour MC/16,7TCP soit une augmentation de 74% par rapport à MC.
- Le frittage se poursuit entre 950 et 1140°C et est plus significatif avec le TCP. Sur cette plage de température, on a un retrait de -0,47% pour MC et MC/4,7TCP et -0,62% pour MC/16,7TCP. Cependant, une densification rapide est observée entre 1070 et 1140°C. Cela est certainement lié à la formation de phases visqueuses (Zouaoui *et al.*, 2017).
- Le palier appliqué à 1140°C entraîne un retrait supplémentaire des matériaux. Pendant cette phase, on constate une fois de plus, un retrait plus important des matériaux contenant du TCP. Par exemple, on mesure pour MC/16,7TCP un retrait supplémentaire de -4,47%, ce qui est 2,2 fois supérieur à celui du matériau MC.
- Le refroidissement entraîne un faible retrait des matériaux (-0,7% pour MC et MC/4,7TCP et -0,8% pour MC/16,7TCP). Le coefficient d'expansion thermique calculé sur cette tranche est de $6,7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour les céramiques MC et MC/4,7TCP et $7,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour MC/16,7TCP soit une augmentation de 16,5% par rapport à MC. Cela est certainement lié à la cristallisation de nouveaux composés qui peuvent être formés à cause de la présence du TCP.

Les conclusions suivantes sont faites :

- (1) Plus la teneur en TCP est grande, plus le retrait des céramique est important.
- (2) Jusqu'à 4,7% de teneur en TCP, le CTE des matériaux est similaire au matériau standard puis le CTE augmente avec la teneur de TCP.

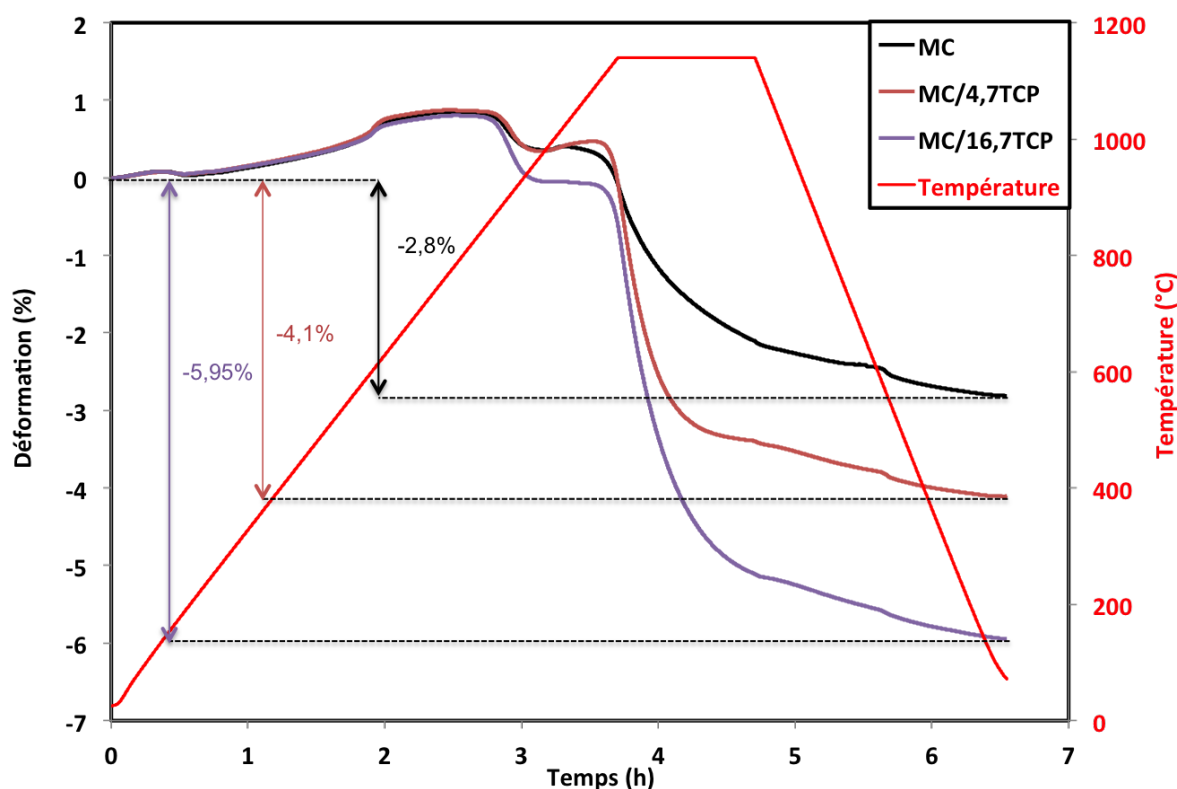


FIGURE 5.3.3 – Analyse thermomécanique des compositions MC et MC/TCP

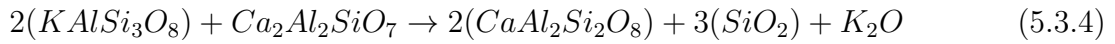
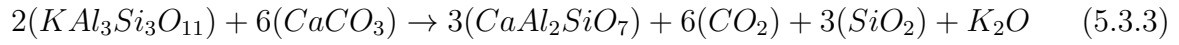
5.3.3 DRX et MEBE-EDX

Les propriétés physico-chimiques des mélanges argileux-sable/TCP ont été étudiées par la méthode DRX afin d'identifier d'éventuelles interactions entre les différents éléments pendant la cuisson. Pour cela, des analyses DRX ont été effectuées sur des échantillons MC/16,7TCP après cuisson à des températures allant de 600 à 1100°C. La figure 5.3.4 montre les résultats obtenus.

- À 600°C, les phases cristallines identifiées sont : l'illite, l'hydroxyapatite, le quartz, le feldspath et la calcite.
- Ces phases cristallines sont conservées jusqu'à 800°C. A cette température, la calcite se décompose.
- Pour une température de cuisson de 1000°C, on observe la formation de nouvelles phases cristallines comme l'hématite (Fe_2O_3), la gehlénite ($CaAl_2SiO_7$), l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) et le calcium fer phosphate ($Ca_{19}Fe_2(PO_4)_{14}$). La gehlénite est formée suivant l'équation 5.3.3 (Nigay, 2015) et l'anorthite à partir d'une réaction entre les feldspaths potassiques et la gehlénite selon la relation 5.3.4 (Nigay *et al.*, 2017). L'hématite quant à elle, est issue de l'oxydation du fer contenu dans le mélange de

fabrication argileux. Cette hématite formée agit avec l'hydroxyapatite vers 1000°C pour former le calcium fer phosphate. Selon certains auteurs (Deng *et al.*, 2015; Deng et Li, 2016), à partir de 1000°C, les feldspaths fondent et l'hématite se retrouve enveloppé dans une phase liquide. A ce moment, la pression partielle autour des particules de Fe_2O_3 est faible ce qui entraine la réaction 5.3.5. La présence de l'hydroxyapatite entrainerait la formation du composé $Ca_{19}Fe_2(PO_4)_{14}$.

- La réaction 5.3.4 se poursuit jusqu'à 1100°C. Les feldspaths sont consommés pour produire de l'anorthite. Les matériaux à cette température de cuisson sont donc composés de quartz, de calcium fer phosphate, d'anorthite, d'hématite et de gehlénite.



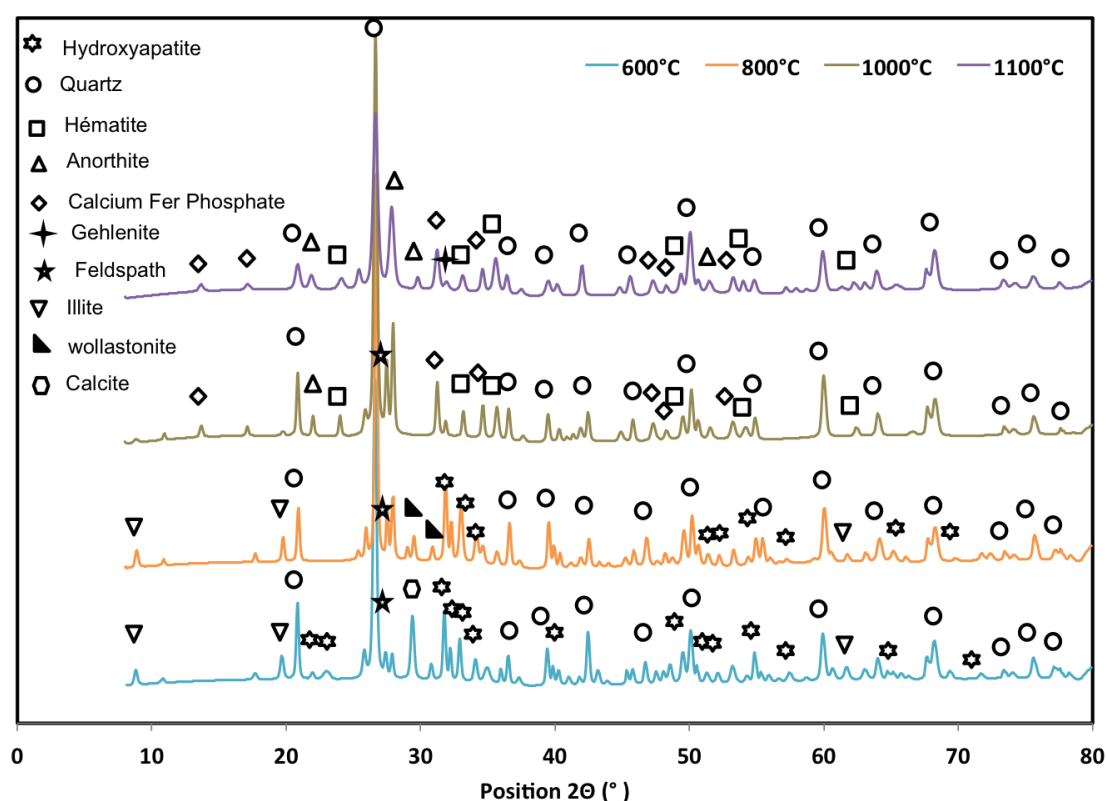


FIGURE 5.3.4 – Diffractogrammes du matériau MC/16,7TCP pour des cuissons de 600, 800, 1000 et 1100°C

Nous comparons dans la figure 5.3.5 les diffractogrammes des matériaux MC, MC/4,7TCP et MC16,7/TCP après une cuisson à 1100°C. Les différentes phases cristallines identifiées sont regroupées dans le tableau 5.5 en fonction des compositions.

Composition	Phases cristallines	Fiches correspondantes
MC	quartz, hématite, anorthite, géhlenite, feldspath, spinelle	01-73-2234, 96-101-1241, 00-20-0020, 96-901-0521, 01-84-0709
MC/4,7TCP	quartz, hématite, anorthite, géhlenite, feldspath, spinelle, calcium fer phosphate	01-73-2234, 96-101-1241, 00-20-0020, 96-901-0521, 01-84-0709, 00-049-1223
MC/16,7TCP	quartz, hématite, anorthite, géhlenite, feldspath, calcium fer phosphate	01-73-2234, 96-101-1241, 00-20-0020, 96-901-0521, 01-84-0709, 00-049-1223

TABLE 5.5 – Phases cristallines identifiées pour les compositions MC, MC/4,7TCP et MC/16,7TCP après une cuisson à 1100°C

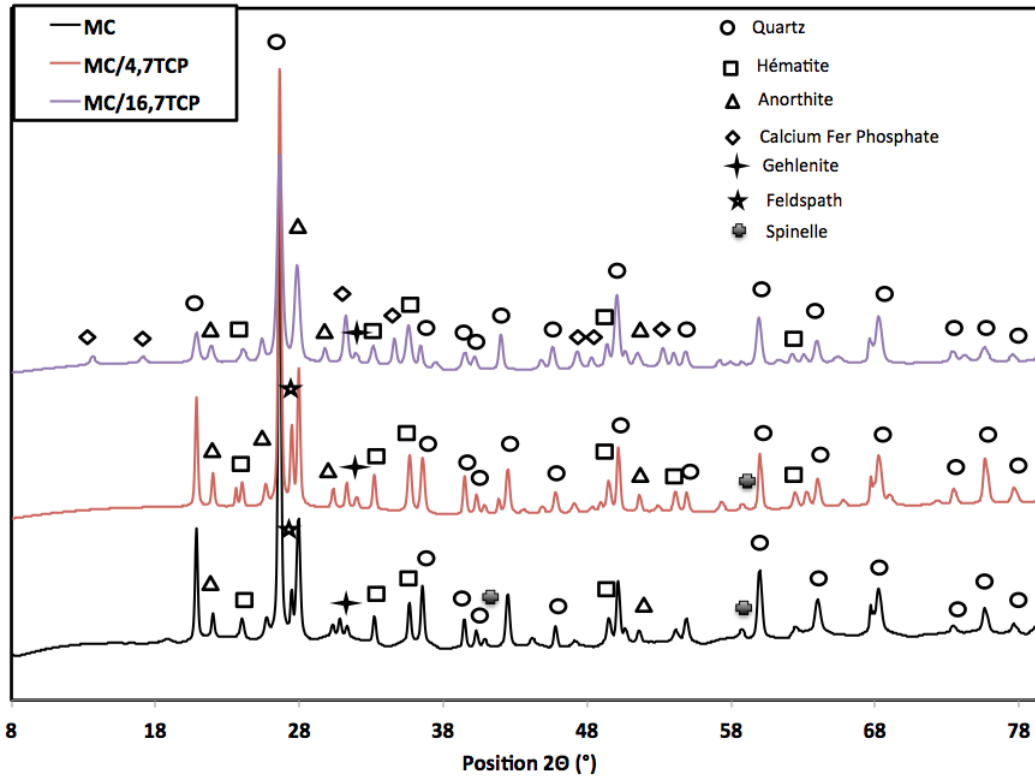


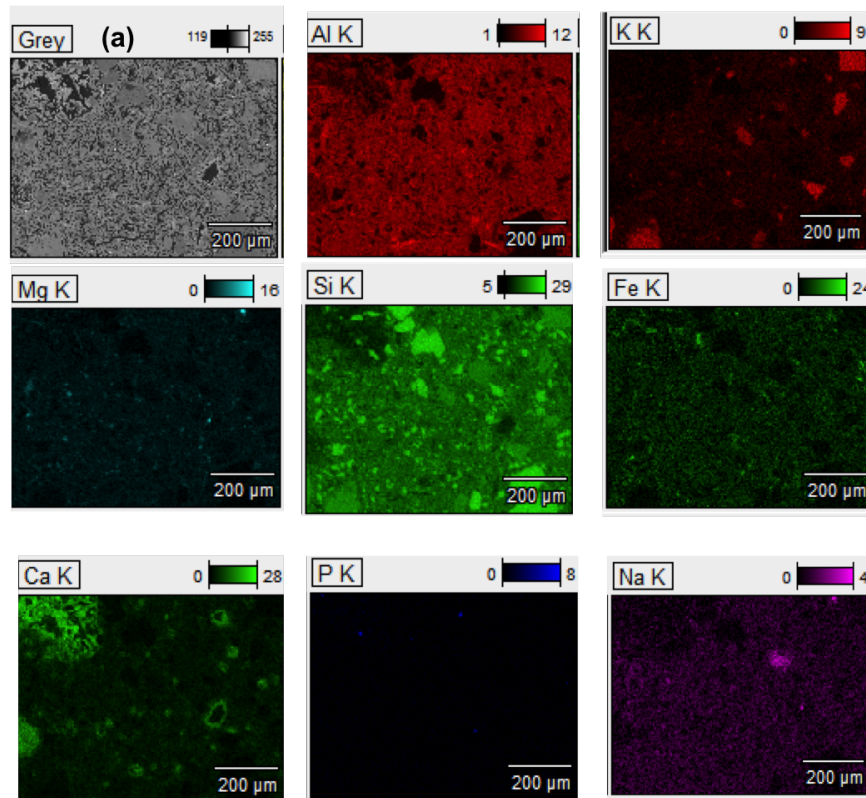
FIGURE 5.3.5 – Diffractogrammes des matériaux MC, MC/4,7TCP et MC/16,7TCP après cuisson à 1100°C

La céramique MC est principalement composée de quartz, d'hématite et d'anorthite. D'autres phases comme le feldspath, la géhlenite et la spinelle ont également été identifiées. La Spinelle est issue d'une reconstitution de la métakaolinite ($Al_2Si_2O_7$) selon l'équation 5.3.6 (Deng et Li, 2016).

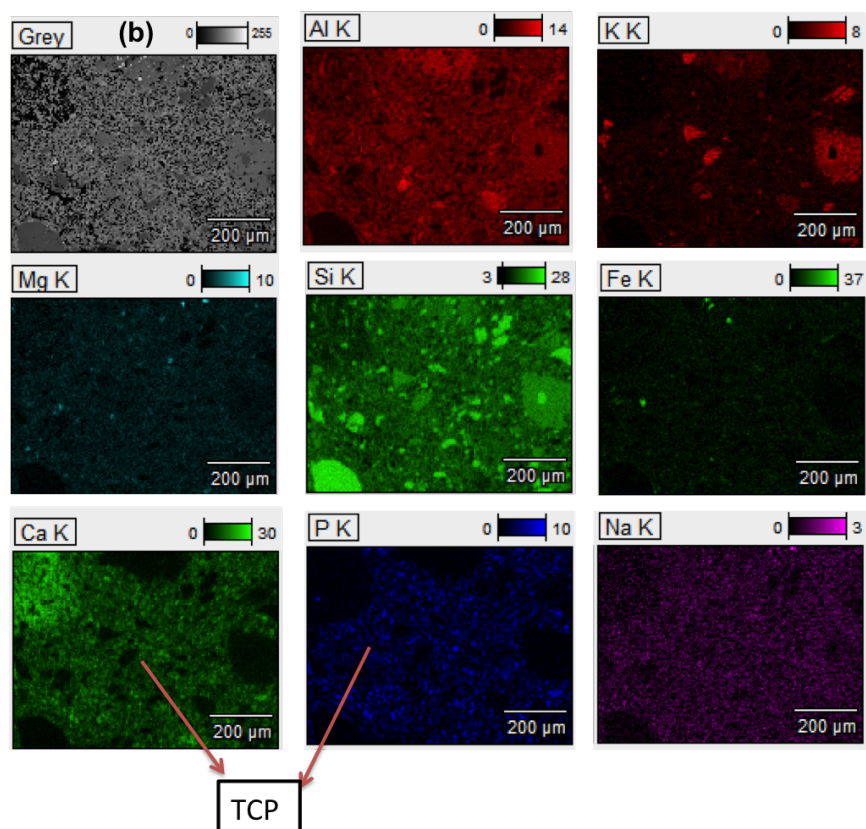


Ces mêmes phases cristallines sont conservées pour des mélanges contenant le TCP. Nous avons identifié en plus, la formation d'une nouvelle phase contenant le calcium, le fer et le phosphore qui intervient vers 1000°C.

La distribution des éléments majeurs est obtenue par MEBE-EDX. Elle est réalisée sur les matériaux MC et MC/16,7TCP après une cuisson à 1100°C. Sur la figure 5.3.6, nous retrouvons dans chaque céramique les éléments principaux de la matière argileuse et du sable comme Si, Al, Ca, Mg, Fe, K. Le phosphore (P) est à l'état de trace dans MC. Par contre, le P et Ca sont clairement observés sur la céramique MC/16,7TCP (figure 5.3.6 (b)). Aussi, il est évident que le phosphore est réparti de manière homogène, donc les particules fines de TCP sont incorporées de manière homogène dans la structure.



(a) Céramique MC cuite à 1100°C



(b) Céramique MC/16,7TCP cuite à 1100°C

FIGURE 5.3.6 – Cartographie des éléments chimiques sur les céramiques MC et MC/16,7TCP après une cuisson à 1100°C

5.3.4 Evolution de la microstructure

— Porosité et masse volumique

Nous avons mesuré le taux de porosité et la masse volumique de toutes les céramiques après trois températures de cuisson différentes (920°C, 1100°C et 1140°C). Pour chaque température, un palier de 1h est appliqué. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 5.3.7 (a) et (b) respectivement pour la porosité et la masse volumique. Elles montrent l'effet de la teneur en TCP et de la température de cuisson.

Pour une même composition, l'augmentation de la température entraîne une baisse du taux de porosité totale et une augmentation de la masse volumique.

Nous constatons une faible augmentation de la porosité en fonction de la teneur en TCP pour une température de cuisson de 920°C. Par exemple, le taux de porosité est de 31,3% pour la céramique MC et 34,5% pour MC/16,7TCP ; soit une augmentation de 10%. À ce stade, le TCP crée de la porosité sans avoir un impact sur la masse volumique des céramiques.

Pour des cuissons à 1100 et 1140°C, toutes les céramiques composées de matrice argileuse-sable/TCP ont des taux de porosité plus faibles que la céramique standard MC. On constate une baisse jusqu'à 4,7% de teneur et après, une très faible augmentation jusqu'à une teneur de 16,7%. Par exemple, une céramique MC/16,7TCP cuite à 1100°C a un taux de porosité de 24% alors qu'on mesure 28% pour MC, soit une baisse de 14,3%.

La baisse de la porosité entraîne une amélioration de la masse volumique en fonction de la teneur de TCP comme le montre la figure 5.3.7 (b). Par exemple, en considérant une cuisson à 1100°C, on a une augmentation d'environ 7,1% et 9,5% de la masse volumique respectivement pour MC/4,7TCP et MC/16,7TCP par rapport à MC.

Des valeurs de densité plus élevées sont obtenues pour une cuisson à 1140°C. En prenant par exemple une céramique MC/16,7TCP après une cuisson à 1140°C, on a une masse volumique de 2235 kg/m^3 ce qui est comparable à celle du béton (Laing et Zunft, 2015; Kuravi *et al.*, 2013). Comparée à une céramique MC, pour la même température de cuisson, cela représente une augmentation de plus de 7,5%. Cela est en accord avec les clichés MEBE présentés dans la figure 5.3.8 montrant les microstructures des céramiques MC et MC/16,7TCP après une cuisson à 1140°C. À la même échelle, la céramique contenant du TCP contient beaucoup moins de porosités visibles par cette technique ; ce qui est en accord avec les mesures effectuées.

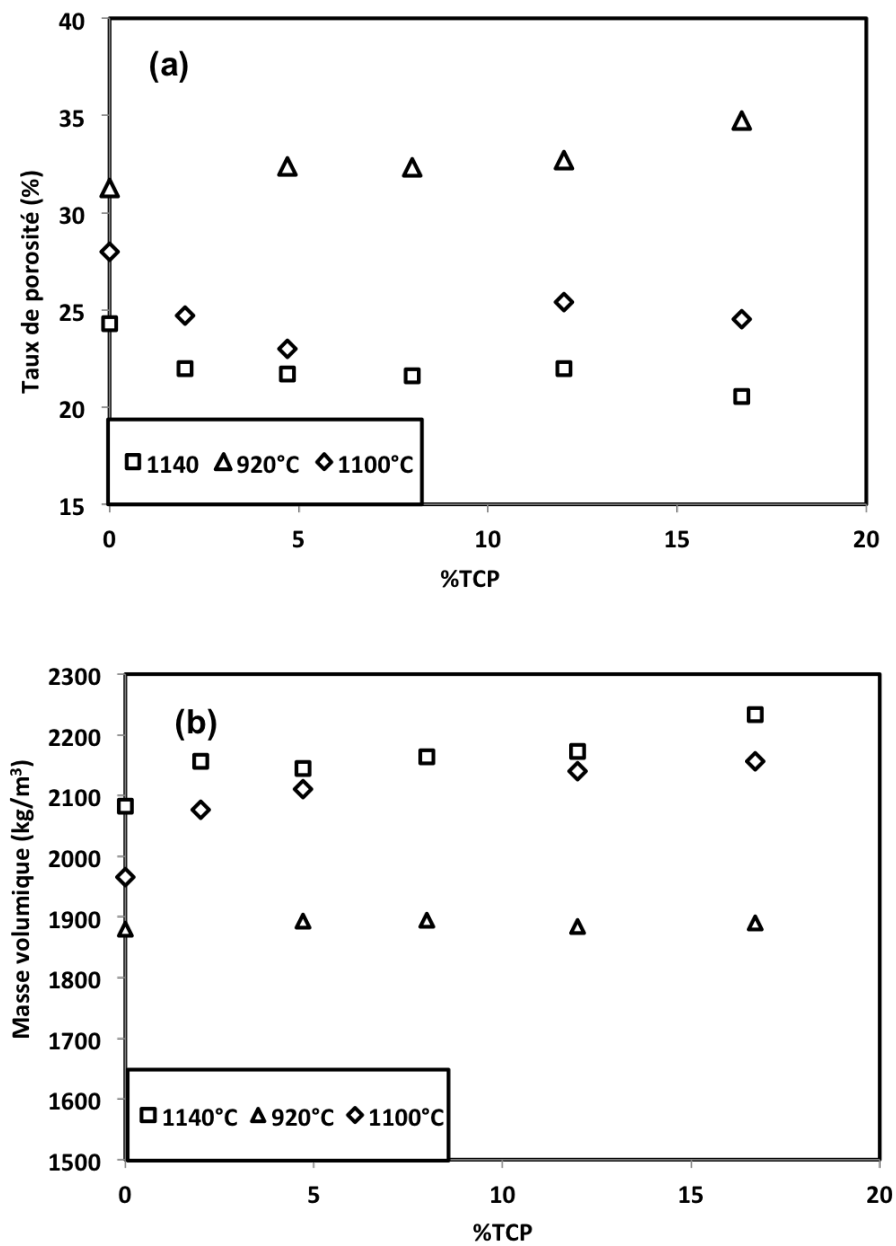


FIGURE 5.3.7 – Taux de porosité (a) et masse volumique (b) en fonction de la teneur de TCP et de la température de cuisson

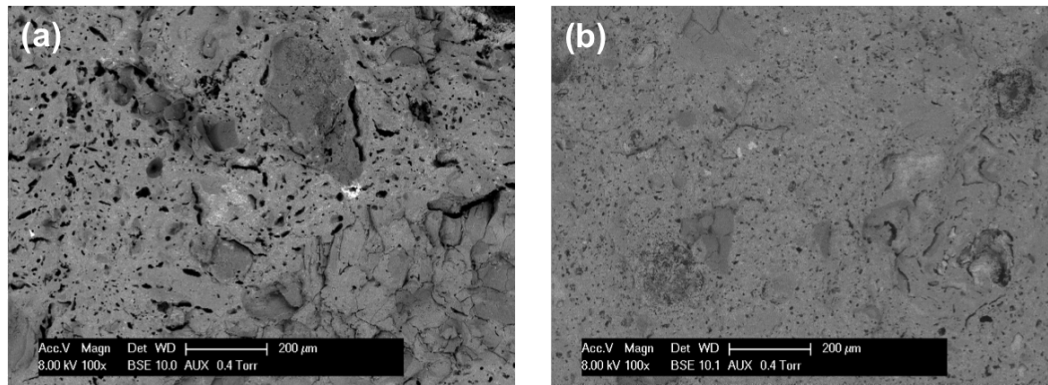
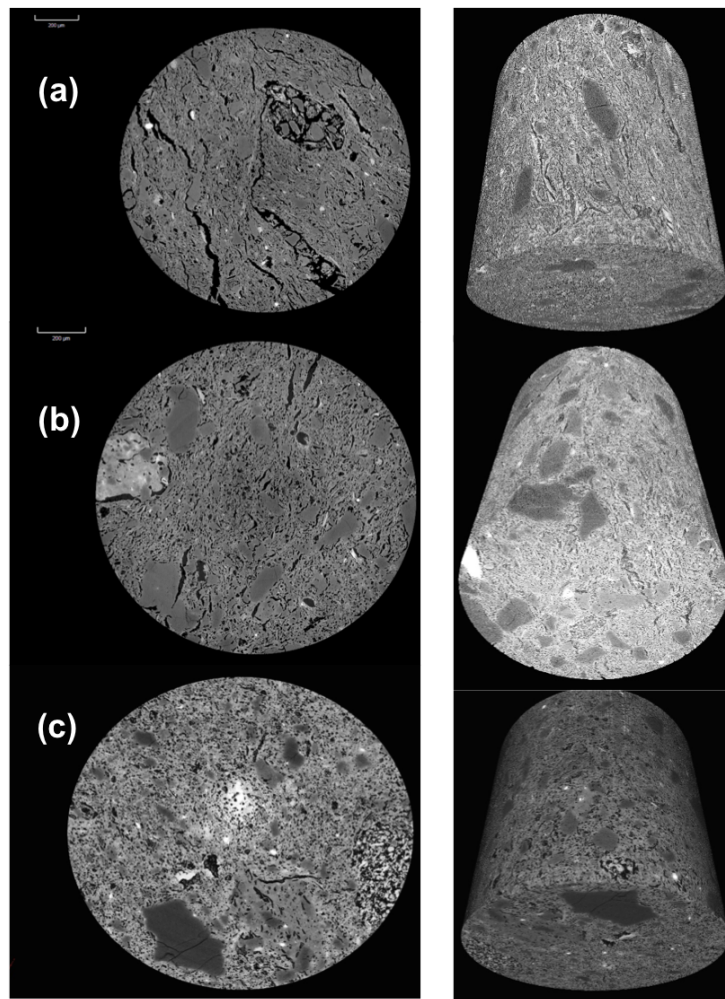


FIGURE 5.3.8 – Clichés MEBE des céramiques MC (a) et MC/16,7TCP (b) après une cuisson à 1140°C

— Texture et distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores entre 0,001 et 302 μm pour les céramiques MC et MC/TCP après une cuisson à 1100°C et un palier de 1h a été étudiée par la porosimétrie au mercure. Les résultats ont montré que les céramiques MC ont des pores regroupés entre 1 et 10 μm tandis que les céramiques MC/TCP ont des tailles de pores plutôt regroupés entre 0,1 et 1 μm . Par exemple, en considérant la fraction des pores entre 0,1 et 1 μm , on a près de 34,7% de la porosité en volume pour MC alors que pour cette même plage on a 90% de la porosité en volume pour MC/16,7TCP. Ce résultat est cohérent avec les observations MEBE présentées précédemment dans la figure 5.3.8 de même qu'avec les observations 3D de la microstructure que nous avons réalisées par la microtomographie avec les céramiques cuites à 1100°C. Ces derniers résultats obtenus sur trois céramiques MC/TCP sont présentés dans la figure 5.3.9. Ces images montrent une réorganisation de la structure poreuse des céramiques. On a une part importante de pores étirés comme des filaments dans le cas de MC. Ce caractère est beaucoup moins marqué pour les céramiques MC/4,7TCP et MC/16,7TCP qui présentent une porosité beaucoup plus homogène, de forme cylindrique et bien distribuée dans la structure.

On peut donc retenir que le TCP diminue le taux de porosité total, augmente la masse volumique et modifie le réseau poreux en favorisant la porosité de la taille entre 0,1 et 1 μm .



(a) : MC
(b) : MC/4,7TCP
(c) : MC/16,7TCP

FIGURE 5.3.9 – Analyse de la microstructure des céramiques MC et MC/TCP après une cuisson à 1100°C par la microtomographie

5.3.5 Propriétés thermiques

Les conductivités thermiques des céramiques ont été mesurées à température ambiante après une cuisson à 920°C, à 1100°C et à 1140°C avec à chaque fois un palier de 1h. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 5.3.10.

On constate que :

- Pour une même composition, la conductivité thermique augmente avec la température de cuisson. Par exemple, les céramiques MC, MC/4,7TCP et MC/16,7TCP après une cuisson à 1140°C ont des conductivités thermiques plus élevées par rapport à celles après une cuisson à 920°C. Ces différences sont évaluées respectivement

à +42%, +54% et +65% par rapport aux valeurs mesurées à 920°C. En effet, l'augmentation de la température entraîne un frittage plus important accompagné par une diminution de la porosité. Ce comportement précédemment observé explique ce résultat.

- Pour une même température, l'augmentation de la teneur en TCP entraîne une augmentation de la conductivité thermique. Pour une température de cuisson de 920°C, toutes les céramiques ont sensiblement la même valeur de conductivité thermique (0,7W/(m.K)). Dans ces conditions, l'incorporation des particules fines de TCP dans le mélange de fabrication argileux n'a pas d'impact sur la conductivité thermique. Pour des cuissons à 1100°C et à 1140°C, on remarque une amélioration significative en fonction de la teneur de TCP. En se positionnant par exemple à 1100°C, la céramique MC a une conductivité thermique de 0,88 W/(m.K). En considérant trois teneurs différentes (4,7%, 8% et 16,7%), cette valeur augmente à respectivement 0,97W/(m.K), 1,05W/(m.K) et 1,02W/(m.K) ; soit une augmentation respective de 11%, 19% et 16%. Dans la littérature, le comportement thermique des céramiques dépend fortement de leurs microstructures principalement le taux de porosité et la taille des pores (Pia *et al.*, 2016; Huai *et al.*, 2007; Carson *et al.*, 2005; Yakub *et al.*, 2012; Zouaoui *et al.*, 2017). La baisse du taux de porosité et la modification du réseau poreux expliquent ces résultats.

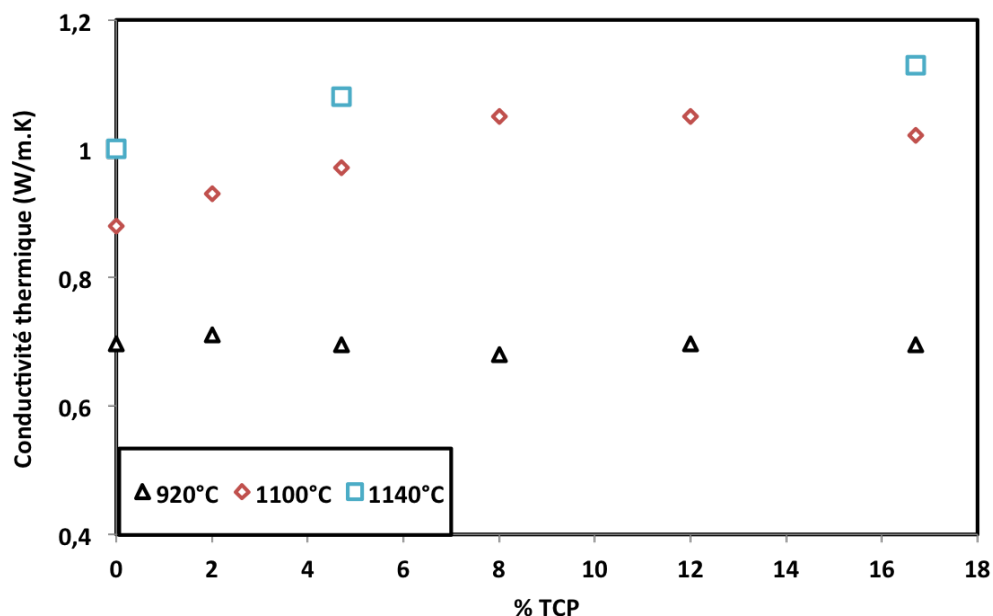


FIGURE 5.3.10 – Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température de cuisson et de la teneur en TCP

5.3.6 Propriétés mécaniques

Comme la conductivité thermique, la contrainte de rupture a été mesurée en flexion sur des céramiques après une cuisson à 920°C, à 1100°C et à 1140°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 5.3.11.

- Pour tous les matériaux étudiés, l'augmentation de la température de cuisson entraîne une amélioration de la résistance mécanique. En comparant les trois matériaux MC, MC/4,7TCP et MC/16,7TCP après une cuisson à 1140°C, on a une amélioration de la contrainte de rupture de l'ordre de 41%, 55% et 78% par rapport à une cuisson à 920°C.
- Toutes les céramiques MC/TCP ont des contraintes de rupture supérieures ou égales à celle de MC. Pour une cuisson à 920°C, on constate une amélioration de la résistance mécanique même si cela reste faible. Par exemple, on a une amélioration de l'ordre de 9% pour la composition MC/4,7TCP par rapport à MC alors qu'ils ont des taux de porosité comparable. Cela est probablement dû à une modification du réseau poreux de la structure. L'influence de la teneur est plus marquée pour les températures de cuisson de 1100°C et 1140°C. Une céramique MC cuite à 1100°C a une contrainte de rupture en flexion d'environ 15,6 MPa. Par rapport aux céramiques MC/2TCP, MC/4,7TCP, MC/12TCP et MC/16,7TCP, on a une augmentation respectivement de 4,3%, 17,7%, 12,6% et 20%. L'amélioration de la résistance mécanique est plus importante à 1140°C. Par rapport à MC, on a une augmentation de 19,2% pour MC/4,7TCP et près de 37% pour MC/16,7TCP. Ce comportement est cohérent avec l'évolution de la microstructure.

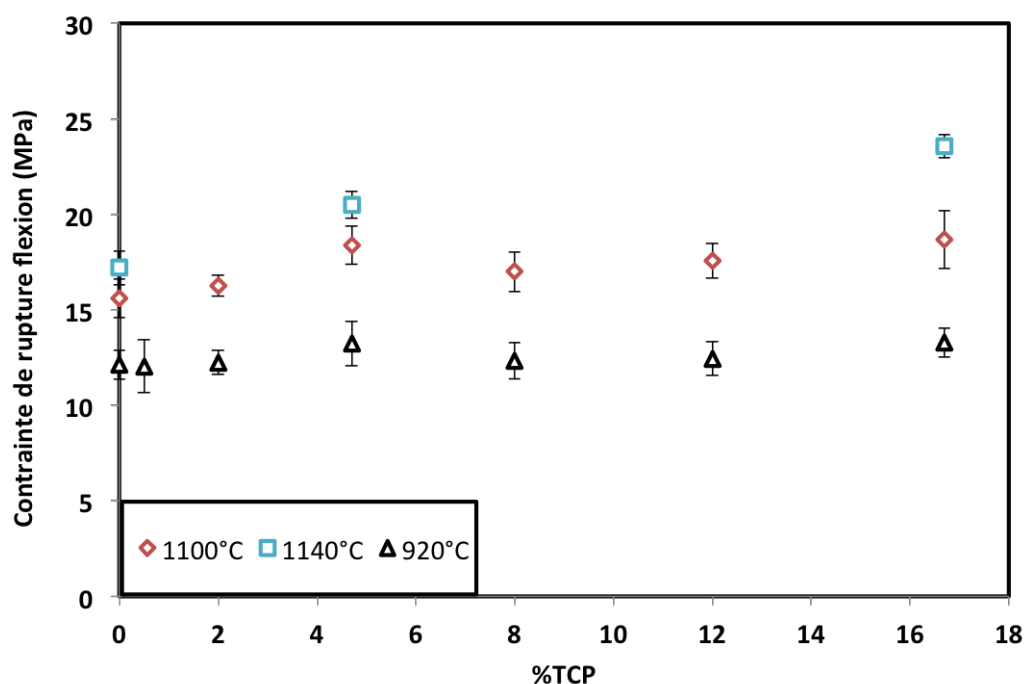


FIGURE 5.3.11 – Evolution de la contrainte de rupture en fonction de la teneur en TCP et de la température de cuisson

Afin de mieux apprécier l'apport du TCP sur les performances des céramiques, les résultats ont été regroupés dans un même tableau (tableau 5.6). Les changements sont exprimés en pourcentage par rapport à des valeurs correspondantes obtenues avec MC. On voit que l'augmentation de la conductivité thermique est accompagnée par une amélioration de la résistance mécanique.

A partir du tableau comparatif et de la contrainte liée à l'utilisation en quantité modérée des phosphates dans les mélanges, une teneur en phosphate de 5% est adéquate.

Référence	Apport λ (%)	Apport σ (%)
Après cuisson à 1100°C		
MC/2TCP	+5,8	+4,3
MC/4,7TCP	+10,5	+17,7
MC/8TCP	+19,5	+9
MC/12TCP	+19,5	+12,6
MC/16,7TCP	+16	+20
Après cuisson à 1140°C		
MC/4,7TCP	+8	+19
MC/16,7TCP	+15	+37

Cuisson à 1100°C : $\lambda_{MC} = 0,88 \text{ W/m.K}$ et $\sigma_{MC} = 15,6 \text{ MPa}$

Cuisson à 1140°C $\lambda_{MC} = 1 \text{ W/m.K}$ et $\sigma_{MC} = 17,2 \text{ MPa}$

TABLE 5.6 – Comparaison de la conductivité thermique et de la résistance mécanique des céramiques MC/TCP par rapport à celles des céramiques MC après une cuisson à 1100°C et 1140°C

5.4 Mélanges argileux-sable/MBK

Le tableau 5.7 rassemble les différents matériaux que nous avons étudiés. L'ajout du phosphate MBK dans le mélange de fabrication n'a aucun impact sur l'extrudabilité des matériaux. La figure 5.4.1 présente des plaquettes obtenues après extrusion et séchage pour des mélanges contenant 4,7; 8 et 16,7% de MBK. Aucune imperfection apparente n'a été observée.

Matière argileuse (% masse)	Sable (% masse)	MBK (%masse)	Référence
78,40	19,60	2	MC/2MBK
76,24	19,06	4,7	MC/4,7MBK
73,60	18,40	8	MC/8MBK
70,40	17,60	12	MC/12MBK
66,64	16,66	16,7	MC/16,7MBK

TABLE 5.7 – Composition des différents mélanges étudiés (MC/MBK)

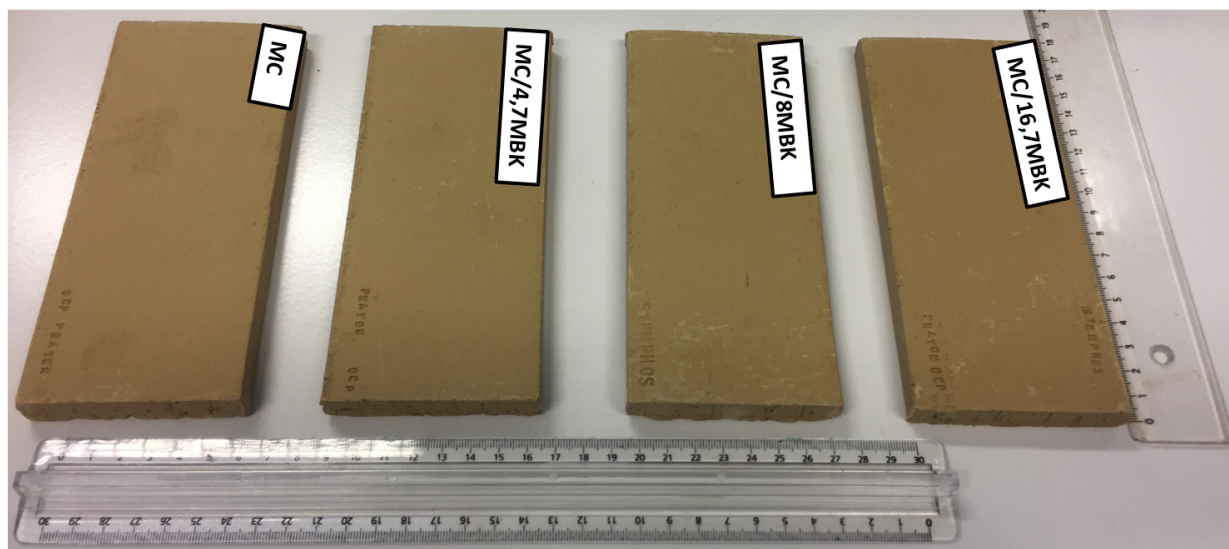


FIGURE 5.4.1 – Photos de plaquettes obtenues après extrusion des mélanges MC et MC/MBK

5.4.1 Comportement thermique pendant la cuisson

La figure 5.4.2 présente les résultats ATG obtenus entre 30 et 1100°C sur des échantillons crus prélevés sur des plaquettes MC et MC/MBK après l'étape de séchage et le tableau 5.8 rassemble les pertes de masse enregistrées. Les pertes de masse totales sont très similaires.

Température (°C)	Pertes de masse			
	MC	MC/4,7MBK	MC/8MBK	MC/16,7MBK
30-100	-1,15	-0,89	-0,92	-0,60
100-200	-1,43	-1,57	-1,44	-1,18
200-450	-0,68	-0,69	-0,73	-0,79
450-850	-6,60	-6,60	-6,69	-6,44
850-1100	-0,10	-0,19	-0,23	-0,26
30-1100	-9,95	-9,94	-10,00	-9,27

TABLE 5.8 – Pertes de masse intermédiaires et totales des matériaux MC et MC/MBK

- Entre 30 et 200°C, on remarque une perte de masse moins importante pour les matériaux MC/MBK par rapport à MC. Cela est dû à la réduction de la teneur d'argile qui contient plus d'eau de surface que le MBK. MC a une perte de masse de 2,58% alors qu'on a des pertes de masse de 2,46%, 2,36% et 1,78% respectivement pour MC/4,7MBK, MC/8K et MC/16,7MBK.
- Entre 200 et 450°C, l'élimination d'eau liée des feuillets d'argile se poursuit. En plus, la perte d'eau apatitique survient pour les compositions MC/MBK. Cela entraîne des pertes de masse légèrement plus élevées. On a par exemple, -0,68% de perte de

masse pour MC et -0,79% pour MC/16,7MBK, soit une augmentation de 16%.

- La perte d'eau de structure des minéraux argileux (kaolinite, illite) et la décarbonatation interviennent entre 450 et 850°C entraînant une perte de masse de 6,6% pour MC. En plus de ces réactions, s'ajoutent la dégradation de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) et le dégagement d'eau apatitique du MBK. Ce qui explique les pertes de masse comparables entre les matériaux MC et MC/MBK pour cette tranche de température.
- Entre 850 et 1100°C, la perte de masse est faible et est principalement due au départ d'eau de la structure apatitique du MBK.

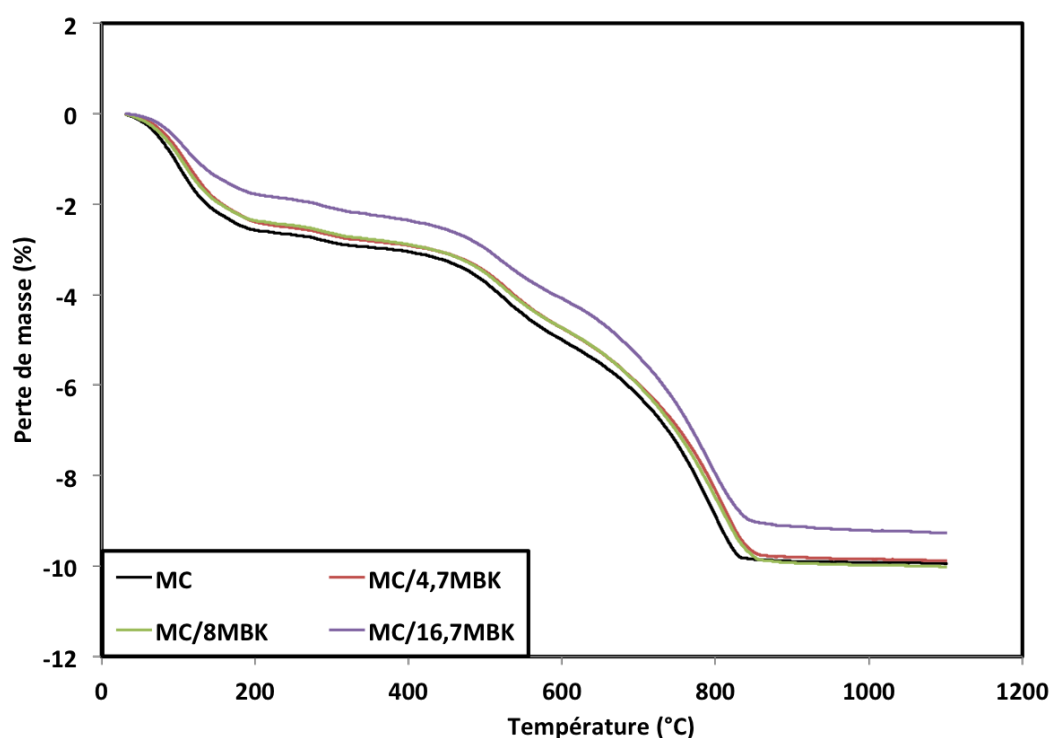


FIGURE 5.4.2 – Analyse thermogravimétrique des matériaux MC et MC/MBK

5.4.2 Comportement thermomécanique pendant la cuisson

La TMA a été réalisée sur les compositions MC, MC/4,7MBK et MC/16,7MBK après l'étape de séchage. La figure 5.4.3 rassemble les résultats obtenus. A la fin du cycle thermique, on mesure un retrait volumique total de -2,80%, -3,87% et -5,20% respectivement pour MC, MC/4,7MBK et MC/16,7MBK. Cela représente respectivement un accroissement de 38% et 86% par rapport à MC par l'ajout du MBK.

Les observations suivantes sont faites :

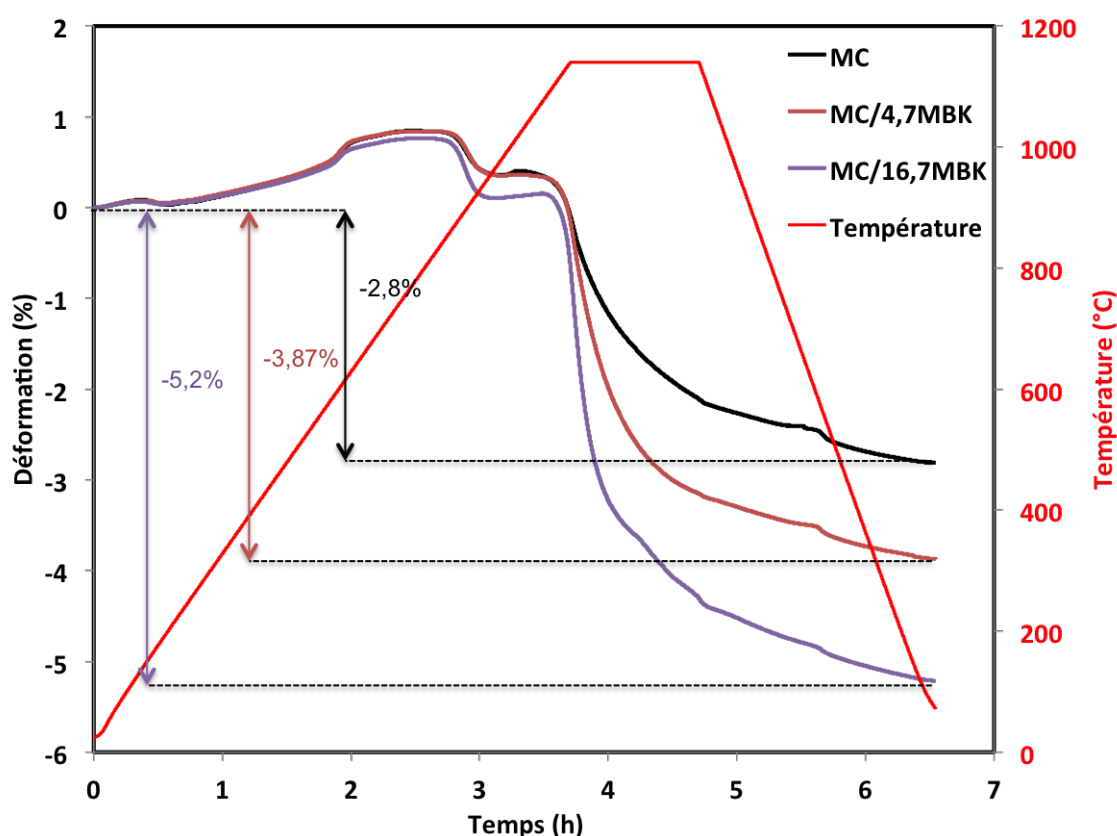


FIGURE 5.4.3 – Analyse thermomécanique des compositions MC et MC/MBK

- Le départ d'eau résiduelle de séchage jusqu'à 200°C n'entraîne pas un retrait des produits.
- La déshydratation des feuillets d'argile entraîne une dilatation des matériaux jusqu'à environ 535°C. Ensuite, le passage au point quartz à 573°C entraîne un retrait des matériaux moins marqué pour le MC/16,7MBK. Le retrait se poursuit jusqu'à environ 850°C. On mesure au total un retrait volumique de + 0,8%, + 0,78% et + 0,71% respectivement pour MC, MC/4,7MBK et 16,7MBK entre 200 et 850°C.
- Le frittage des matériaux commence à partir de 850°C et entraîne un retrait volumique plus marqué en présence du MBK. Par exemple, on a un retrait de -0,6% pour MC/16,7MBK ce qui est 40% plus élevé que celui du MC. Ce retrait devrait être lié aux réactions de décarbonatation comme observé précédemment par ATG.
- Entre 950 et 1140°C, on a un retrait plus important pour les compositions MC/MBK. Par exemple, on mesure -0,53% et -0,77% respectivement pour MC/4,7MBK et MC/16,7MBK. Ces valeurs sont plus élevées de 11 et 62% par rapport à MC. Ce retrait continue pendant le palier de 1h appliqué à la température de 1140°C. Ces retraits atteignent -2,98% et -4,13% pour MC/4,7MBK et MC/16,7MBK soit une

augmentation de 49% et 106% par rapport à MC.

- Nous obtenons pendant le refroidissement les CTE des matériaux MC/MBK. Ils sont plus élevés par rapport au matériau standard MC. Par exemple le CTE de MC/16,7MBK est de $8,6.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, ce qui est + 30% supérieur à MC.

5.4.3 DRX et MEBE-EDX

Des analyses DRX ont été effectuées sur les compositions MC, MC/4,7MBK et MC/16,7MBK après une cuisson à 1100°C . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 5.4.4.

Les différentes phases cristallines constituant MC sont également identifiées dans les matériaux MC/MBK. Il s'agit du quartz, de l'anorthite, de l'hématite, du feldspath, de la gehlenite et de la spinelle. Par ailleurs, la structure apatitique du MBK a été identifiée dans les céramiques MC/MBK. Il n'y a pas de nouvelles phases cristallines dues à l'interaction entre la matrice d'argile, de sable et de MBK détectées par la DRX.

Une cartographie des éléments chimiques a été réalisée sur les céramiques MC et MC/16,7MBK après une cuisson à 1100°C . Les résultats sont présentés dans la figure 5.4.5. Nous retrouvons dans la céramique MC/16,7MBK, les éléments principaux de la matière argileuse et du sable. Nous identifions également les particules de MBK par exemple entourées dans l'image (b). Il est évident qu'ils ne sont pas répartis d'une manière homogène dans la structure en raison de la distribution large de la taille des particules.

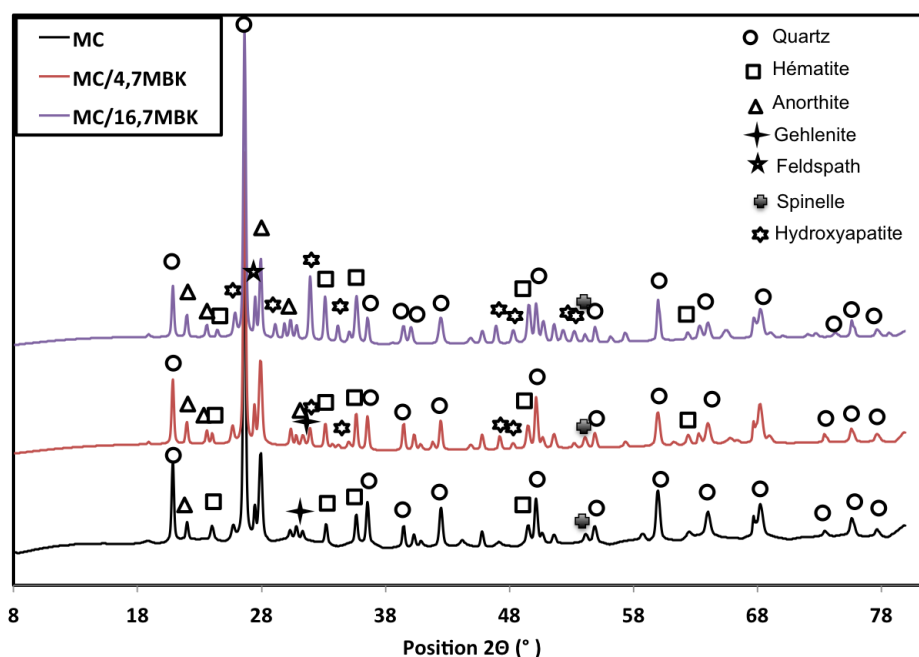


FIGURE 5.4.4 – Diffractogrammes des compositions MC, MC/4,7MBK et MC/16,7MBK après une cuisson à 1100°C

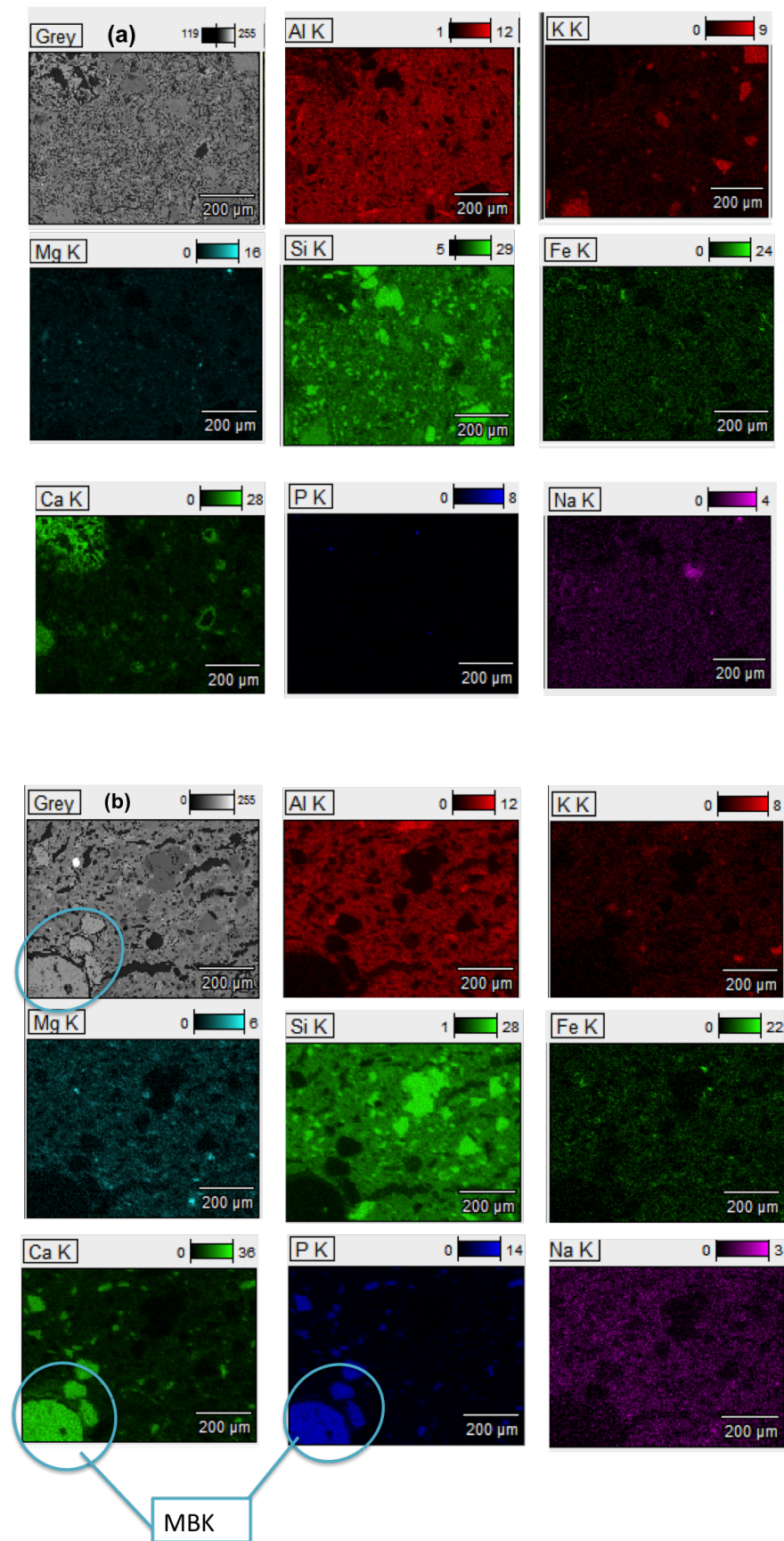


FIGURE 5.4.5 – Cartographie des éléments chimiques avec MC (a) et MC/16,7MBK (b) cuites à 1100°C

5.4.4 Evolution de la microstructure

— Porosité et densité apparente

La figure 5.4.6 montre l'évolution du taux de porosité (a) et de la masse volumique (b) en fonction de la teneur de MBK pour deux températures de cuisson (920°C et 1100°C). Un palier de 1h est appliqué à chaque fois.

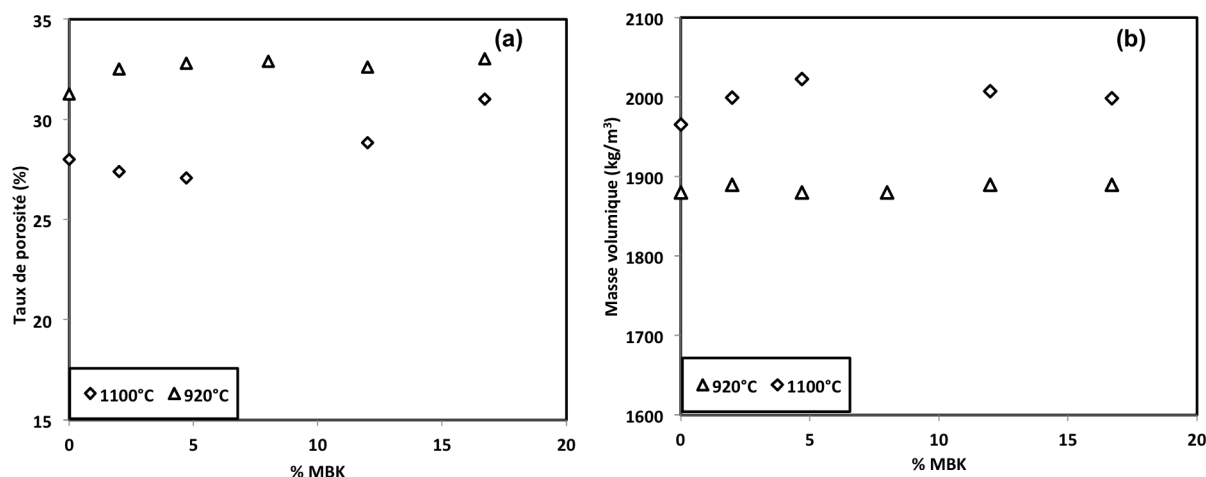


FIGURE 5.4.6 – Taux de porosité (a) et masse volumique (b) en fonction de la teneur en MBK pour des cuissons à 920°C et 1100°C

On remarque que :

- A chaque teneur de MBK ajoutée, lorsque la température augmente, le taux de porosité diminue et la masse volumique augmente. Cela est cohérent avec le comportement thermomécanique présenté précédemment. L'augmentation de la température entraîne un retrait volumique plus élevé.
- A chaque température de cuisson, la porosité augmente avec la teneur en MBK, alors que la masse volumique reste quasiment similaire.

L'effet thermique sur ces deux propriétés (porosité et masse volumique) est plus important à 1100°C qu'à 920°C.

En effet, à 920°C, le taux de porosité des céramiques contenant du MBK est quasiment similaire, qui est légèrement plus élevé que celui de la céramique sans MBK. Cela devrait être dû au dégagement des molécules gazeuses (CO_2 et H_2O) par des réactions de décarbonatation et de déshydratation de la structure apatitique comme observé par l'ATG. La masse volumique reste pratiquement inchangée à 920°C.

À 1100°C, le taux de porosité baisse légèrement avant d'augmenter. En effet, à cette température, le frittage s'accélère comme discuté précédemment par l'analyse TMA. À

des teneurs plus élevées en MBK, la formation des pores par des molécules gazeuses accompagne le frittage thermique entraînant une augmentation du taux de porosité même si on observe un retrait volumique plus important. Concernant la masse volumique, elle augmente jusqu'à 4,7% de MBK car le taux de porosité baisse. Ensuite, elle baisse légèrement entre 4,7 et 16,7% car le taux de porosité augmente.

— *Texture et distribution de la taille des pores*

La distribution de la taille des pores pour les céramiques MC et MC/MBK après une cuisson à 1100°C a été étudiée par la porosité au mercure. Cette étude a montré une modification de la nature poreuse en fonction de la teneur de MBK marquée par une formation de pores de taille $>10\ \mu\text{m}$. Afin de pouvoir bien visualiser cette modification de la texture, nous avons analysé la microstructure en 3D par la microtomographie. Les résultats obtenus pour 3 céramiques sont présentés dans la figure 5.4.7.

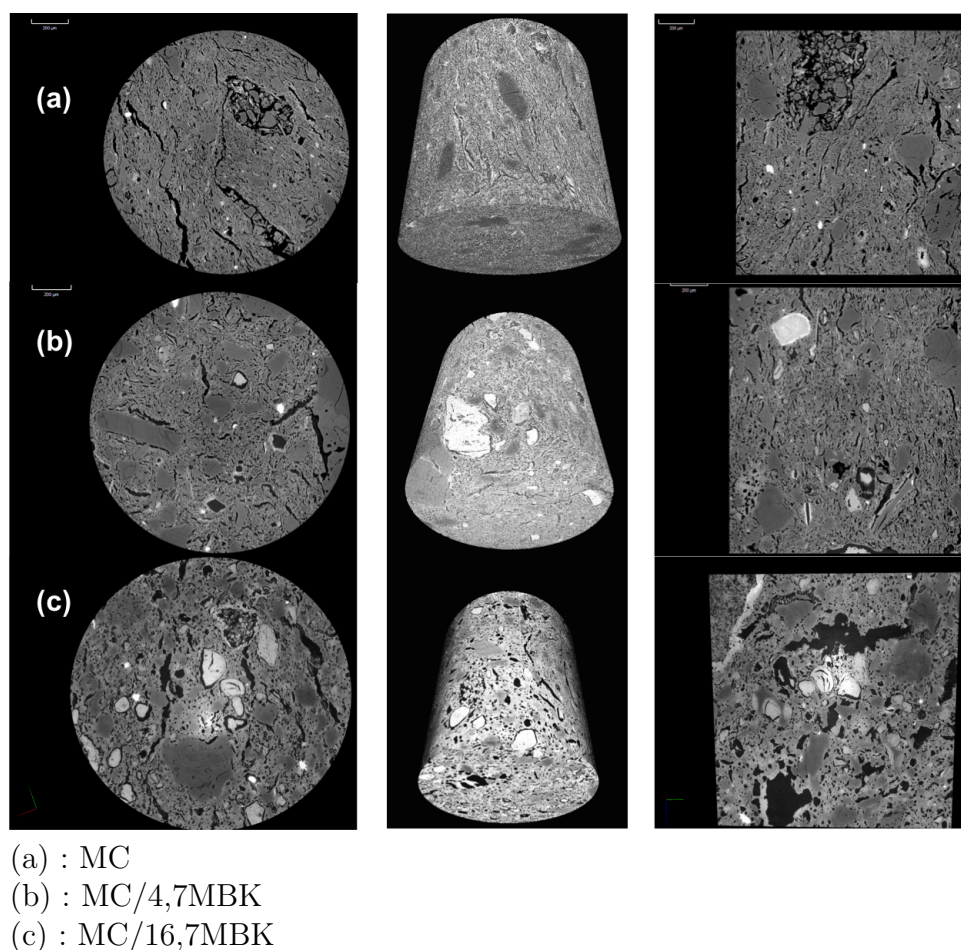


FIGURE 5.4.7 – Analyse de la microstructure des céramiques MC et MC/MBK après une cuisson à 1100°C par la microtomographie

Ces images montrent :

- Une texture très similaire des céramiques MC et MC/4,7MBK. Cette texture est différente lorsque la teneur en MBK est de 16,7%. Par rapport à MC, on observe la formation de pores de plus grandes tailles qui sont hétérogènes en tailles et en formes. Il y a un mélange de pores étirés comme pour MC, mais aussi des pores de la forme sphérique. Un traitement d'image sur les céramiques MC et MC/16,7MBK permet d'avoir accès à la distribution de la porosité en taille dans le volume analysé. Les résultats présentés par la figure 5.4.8 montrent une distribution en taille de pores plus étalée pour la céramique MC/16,7MBK (b) allant de 0,001 à plus de 90 μm avec une importante fraction de porosité de taille supérieure à 10 μm alors que la céramique MC a une taille de pore pour la majorité plutôt regroupée autour de 10 μm . Comme vu précédemment, le dégagement de molécules gazeuses entraîne l'augmentation de la porosité à une teneur de 16,7%. Aussi, ce dégagement entraîne une augmentation de la pression de la phase gaz et une perte de matière ; la conséquence est la formation de porosité de grande taille comme observé dans ces clichés.

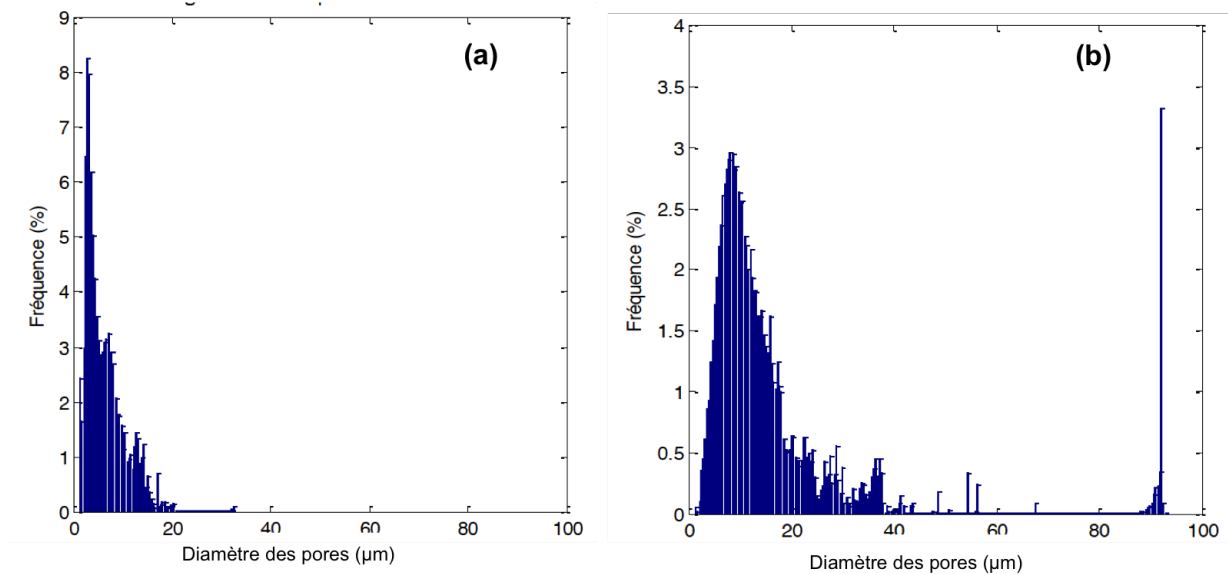


FIGURE 5.4.8 – Histogrammes des épaisseurs locales des céramiques MC et MC/16,7MBK après une cuisson à 1100°C

- Des décohésions inter-faciales entre les particules grossières de MBK et la matrice argileuse-sable qui sont visibles dans l'image (c). En effet, on a mesuré un CTE du MBK seul de $15.10^{-6}/^{\circ}C$ (chapitre 4) alors que la matrice d'argile-sable a un CTE de $6,7.10^{-6}/^{\circ}C$. Il y a donc une différence de dilatation thermique entre la matrice principale qui est composé du mélange argileux-sable et le MBK, ce qui explique les décohésions micrométriques que nous observons.

On peut donc retenir que le MBK à teneur élevée crée de la porosité de forme hétérogène

avec une taille de pores étalée entre 0,1 et 100 μm . Aussi, la taille des particules de MBK utilisé crée des décohésions micrométriques avec la matrice argileuse-sable.

5.4.5 Propriétés thermiques et mécanique

La conductivité thermique et la contrainte de rupture ont été mesurées à température ambiante sur les céramiques MC/MBK après des cuissons à 920°C et 1100°C. Les résultats rassemblés dans la figure 5.4.9 nous permettent d'apprécier simultanément l'influence de la teneur de MBK et de la température de cuisson sur ces deux propriétés. Nous avons également rassemblé dans le tableau 5.9 l'apport du MBK sur ces deux propriétés étudiées pour une température de cuisson de 1100°C. L'apport est exprimé en pourcentage par rapport à MC.

- Pour une même composition, l'augmentation de la température de cuisson améliore la conductivité thermique et la résistance mécanique en accord avec l'évolution de la microstructure.
- Pour une température de cuisson donnée, l'ajout de MBK jusqu'à 4,7% de teneur conduit à une augmentation légère de la conductivité thermique (+ 7% à 1100°C). Ensuite, elle baisse avec l'augmentation de la teneur en MBK. Cela est en accord avec l'évolution du taux de porosité (figure 5.4.6 (a)) et le comportement thermo-mécanique (figure 5.4.3). À 920°C, la contrainte de rupture augmente jusqu'à 4,7% de MBK puis, elle baisse. A 1100°C, elle augmente légèrement jusqu'à 4,7% qui est expliqué par la baisse du taux de porosité. Ensuite, la contrainte de rupture chute à cause de l'augmentation de la porosité, de la modification du réseau poreux et des multiples décohésions entre les particules de MBK et la matrice argileuse-sable. Par exemple, pour une teneur de 16,7%, les propriétés chutent jusqu'à -11% pour la conductivité thermique et -14% pour la contrainte de rupture en flexion.

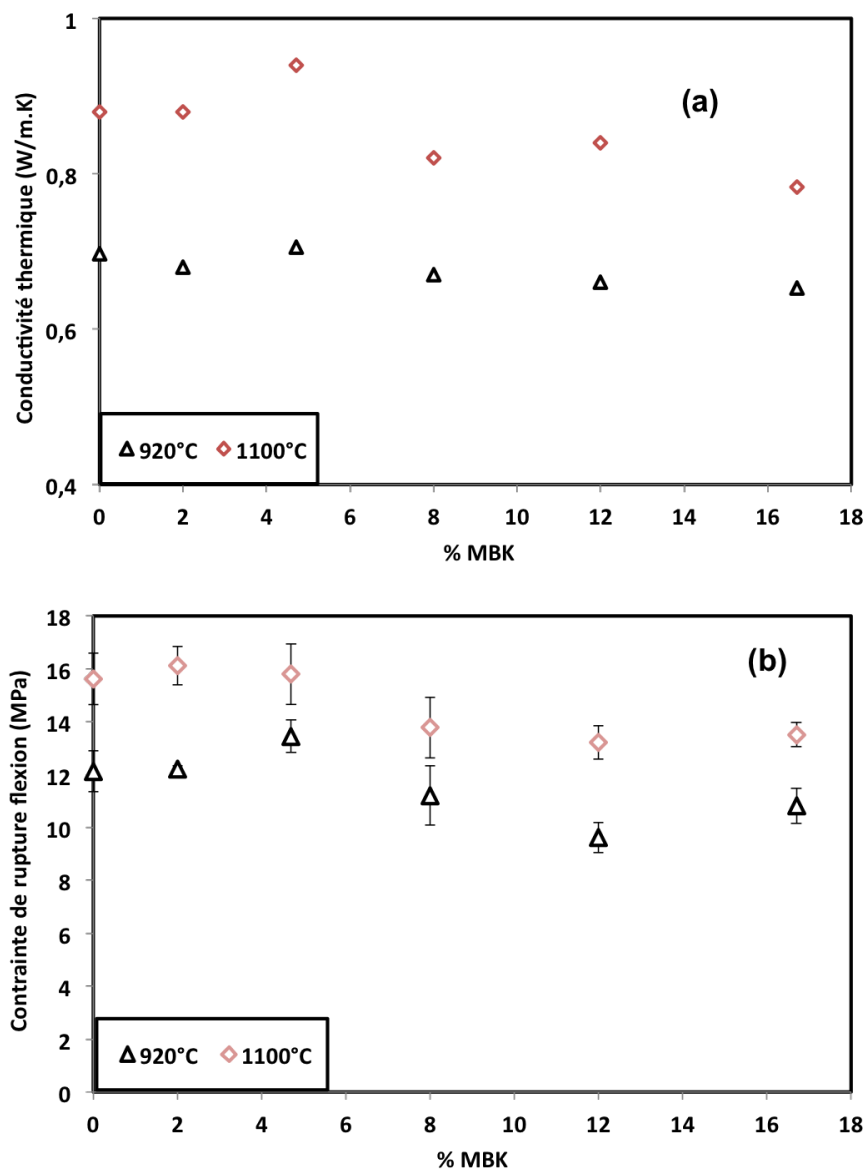


FIGURE 5.4.9 – Evolution de la conductivité thermique (a) et de la contrainte de rupture (b) en fonction de la teneur de MBK après cuisson à 920°C et 1100°C

Référence	Apport λ (%)	Apport σ (%)
MC	0	0
MC/2MBK	+ 0,1	+3
MC/4,7MBK	+ 6,9	+2
MC/8MBK	- 6,8	-12
MC/12MBK	- 6	-15,5
MC/16,7MBK	-11	-14

$\lambda_{MC} = 0,88 \text{ W/(m.K)}$ et $\sigma_{MC} = 15,6 \text{ MPa}$

TABLE 5.9 – Comparaison des performances des céramiques MC/MBK par rapport à MC

Le MBK étant un minerai brut dont la taille des particules peut être contrôlée par broyage, nous avons ensuite étudié l'influence de la taille des particules de MBK sur les propriétés des céramiques.

5.4.6 Influence de la granulométrie

Les sections précédentes montrent que la teneur de 4,7% en MBK est la meilleure parmi les compositions étudiées. Donc, l'étude sur l'influence de la taille des particules de MBK a été faite à 4,7% de teneur.

Trois échantillons de MBK ont été étudiés. Le premier (MBK) est un produit fourni par OCP qui est utilisé dans les usines de fabrication de l'acide phosphorique. Cet échantillon a été utilisé pour toutes les études précédemment présentées. Le MBK1 est obtenu par un broyage supplémentaire du MBK. Le MBK2 vient du même gisement que MBK mais broyé à des tailles plus élevées. La figure 5.4.10 montre une comparaison de la distribution de la taille des particules des trois MBK par la granulométrie au Laser.

MBK et MBK1 sont composés de particules entre 0,14 et 450 μm avec un d_{50} d'environ 100 μm pour MBK tandis que MBK1 a un d_{50} d'environ 70 μm . Quant à MBK2, il contient des particules ayant une taille allant de 0,4 à 516 μm pour un d_{50} de 170 μm . Les compositions et les références des céramiques sont regroupées dans le tableau 5.10.

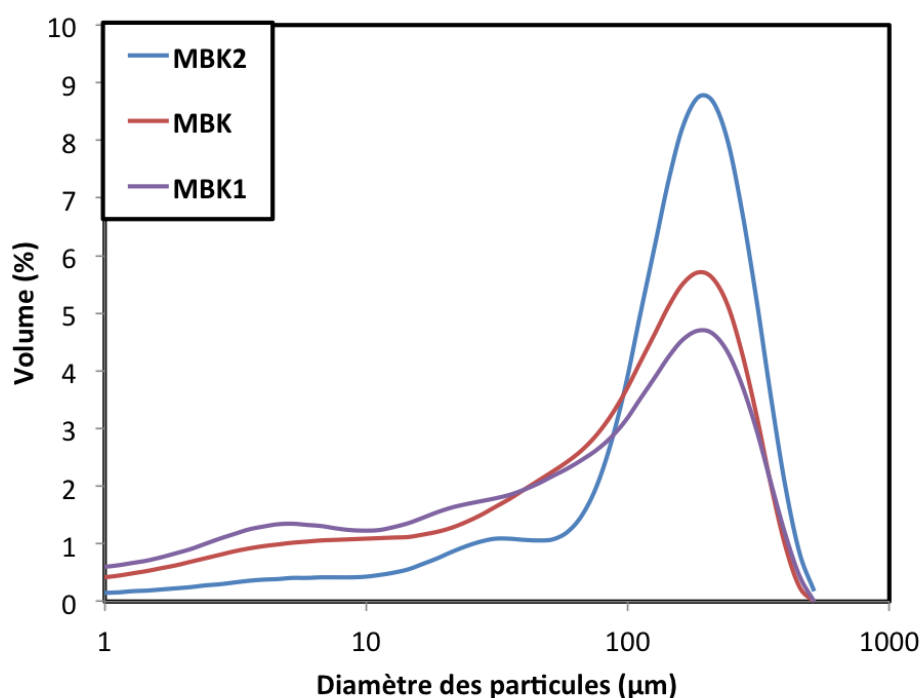


FIGURE 5.4.10 – Distribution de la taille des particules de MBK étudié

Matière argileuse (% masse)	Sable (% masse)	MBK (% masse)	$d_{50}(\mu m)$	Référence
76,24	19,06	4,7	70	MC/4,7MBK1
			100	MC/4,7MBK
			170	MC/4,7MBK2

TABLE 5.10 – Compositions étudiées à partir du mélange MC/4,7MBK

Porosité et masse volumique

Les taux de porosité et les masses volumiques des trois céramiques après une cuisson à 1100°C sont rassemblés dans la même figure 5.4.11. Ces résultats montrent une diminution du taux de porosité et une augmentation de la masse volumique avec la granulométrie du MBK. À partir de la granulométrie du MBK, en réduisant le d_{50} de 30% de 100 à 70 μm , on baisse le taux de porosité à hauteur de 7% et on augmente la masse volumique de 3,8%. Au contraire, toujours en partant de la granulométrie de MBK, en augmentant le d_{50} de 70% de 100 à 170 μm , on a une augmentation de la porosité de 5% et une baisse de la densité d'environ 3,5%. Donc, pour les céramiques MC/MBK, la réduction de la granulométrie de MBK pourrait être une piste pertinente pour l'amélioration des performances mais le coût additionnel de broyage peut entraîner une augmentation du coût final des céramiques.

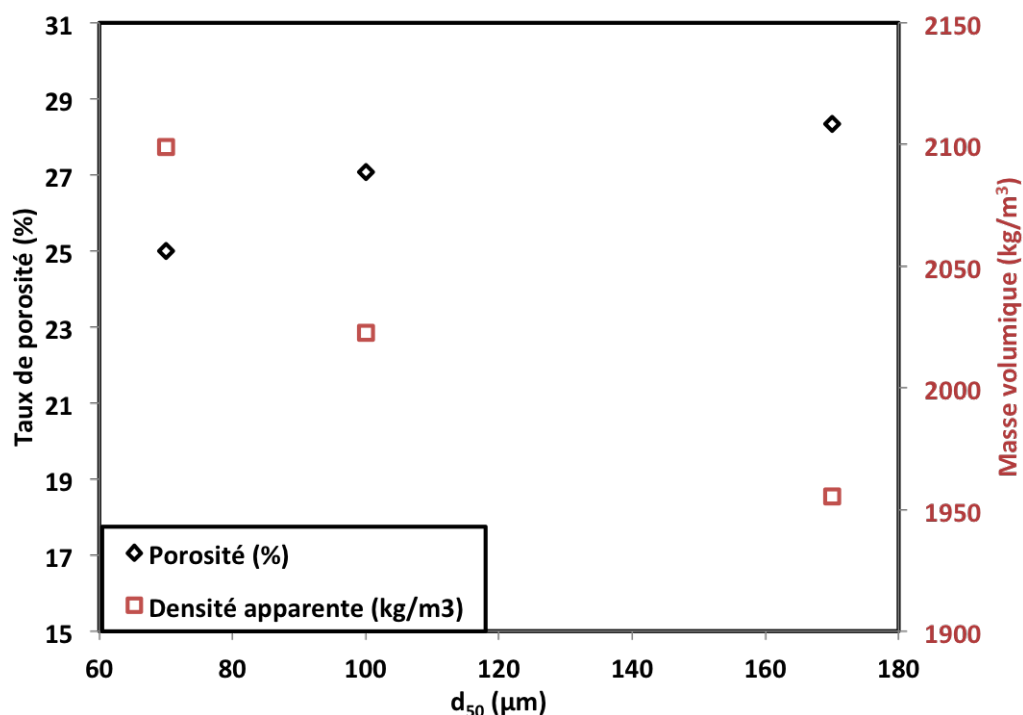


FIGURE 5.4.11 – Porosité et masse volumique des céramiques MC/4,7(MBK, MBK1 et MBK2) après une cuisson à 1100°C

Propriétés thermiques et mécaniques

La figure 5.4.12 présente les résultats obtenus pour des mesures de la conductivité thermique et de la contrainte de rupture sur les céramiques après une cuisson de 920°C et 1100°C. Plus la taille des particules augmente, plus les performances des céramiques baissent. On observe simultanément une baisse de la contrainte de rupture et de la conductivité thermique de la céramique MC/4,7MBK2 après cuisson à 920°C et à 1100°C. Par exemple, à 1100°C, par rapport à MC/4,7MBK, on a une baisse d'environ 17% de la contrainte de rupture et de la conductivité thermique. Pour la même température, en comparant cette même céramique à MC, nous avons comme le présente le tableau 5.9 une baisse de 9% de la conductivité thermique et jusqu'à 16% pour la contrainte de rupture même si ces céramiques ont des porosités proches (28% et 29% respectivement pour MC et MC/4,7MBK2).

En comparant cette fois ci MC/4,7MBK1 à MC, on a une augmentation de la contrainte de rupture et de la conductivité thermique respectivement à hauteur de 6% et 3,5%.

Ces résultats montrent bien l'influence de la taille des particules de MBK sur les propriétés thermiques et mécaniques des céramiques. Donc pour le MBK, il est préférable d'utiliser des poudres plus fines. Compte tenu de la disponibilité du MBK à l'échelle industrielle et les propriétés des céramiques obtenues avec ce minéral, nous continuons notre

étude avec le niveau de broyage de ce MBK.

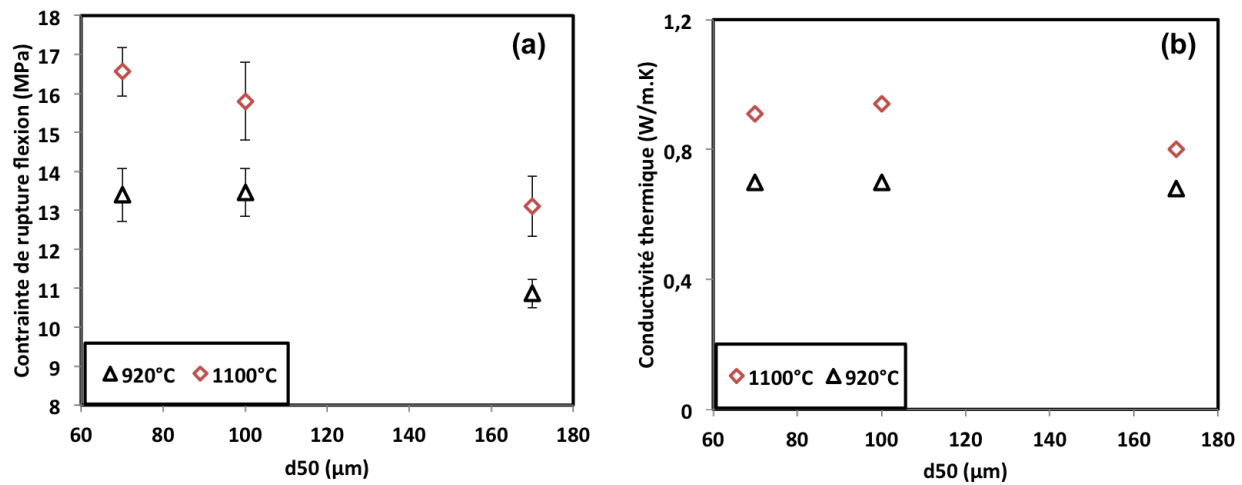


FIGURE 5.4.12 – Conductivité thermique (b) et contrainte de rupture (a) des céramiques MC/4,7(MBK, MBK1 et MBK2)

Référence	Apport λ (%)	Apport σ (%)
MC/4,7MBK	+ 6,9	+2
MA/4,7MBK1	+ 3,5	+ 6
MA/4,7MBK2	- 9	- 16

$\lambda_{MC} = 0,88 \text{ W/(m.K)}$ et $\sigma_{MC} = 15,6 \text{ MPa}$

TABLE 5.11 – Comparaison des performances des céramiques MC/4,7MBK par rapport à MC après un cuisson à 1100°C

5.5 Mélange argileux-sable/(TCP + MBK)

Nous avons également étudié les céramiques obtenues par l'ajout simultané des deux phosphates (TCP et MBK). L'objectif ici est de pouvoir identifier une possible synergie entre les deux phosphates en présence de la matrice argileuse-sable. Pour cela, nous avons travaillé avec une teneur en phosphate de 5%. Le tableau 5.12 rassemble les différentes compositions étudiées et les valeurs de la conductivité thermique et de la contrainte de rupture obtenues

Matière argileuse (% masse)	Sable (% masse)	TCP (% masse)	MBK (% masse)	Référence	$\lambda(W/m.K)$	$\sigma(MPa)$
76	19	1	4	MC/1TCP-4MBK	1	16,70
		2,50	2,50	MC/2,5TCP-2,5MBK	1,03	17,20
		4	1	MC/4TCP-1MBK	1	17,80
76,24	19,06	4,70	0	MC/4,7TCP	1	18,30
		0	4,70	MC/4,7MBK	0,94	15,90
80	20	0	0	MC	0,88	15,60

TABLE 5.12 – Compositions étudiées à partir du mélange argileux-sable/TCP + MBK

On observe que :

- La résistance mécanique diminue lorsque la teneur de MBK dans le mélange augmente. Sans le MBK, la céramique MC/4,7TCP a une contrainte de rupture de 18,3 MPa. Cette valeur baisse avec la teneur de MBK dans le mélange jusqu'à atteindre la valeur de 16,7 MPa pour une teneur de 4% de MBK et 1% de TCP dans le mélange.
- Le mélange des deux phosphates n'a pas d'impact sur la conductivité thermique.
- Il n'y a pas d'effet de synergie entre les deux phosphates dans ces conditions d'étude.

La baisse des performances mécaniques s'explique par l'augmentation des défauts de structure engendrés par les particules grossières de MBK. Le dégagement des molécules gazeuses du MBK entraînerait une augmentation de porosité et une modification du réseau poreux.

Comparé à MC, toutes les céramiques issues du mélange argileux-sable/(TCP+MBK) ont des performances supérieures ; mais celles ci baissent avec l'augmentation de la teneur de MBK dans le mélange. Cette étude a montré l'effet négatif des particules grossières de MBK.

5.6 Effet de la teneur en sable

Le sable est un élément inerte sans plasticité essentiellement composé de quartz. Il est utilisé dans l'industrie de la terre cuite pour avoir un bon séchage des produits. En effet, son utilisation permet d'obtenir dans la matrice argileuse un squelette propice à la déshydratation des matériaux, ce qui empêche les retraits importants pouvant conduire à des fissurations. Comme discuté dans le chapitre 1, plusieurs types de dégraissants sont utilisés à la place du sable pour soit apporter une couleur spécifique ou améliorer les

propriétés.

Dans toutes les compositions testées précédemment, nous avons utilisé un mélange de fabrication dont le rapport massique de sable/terre argileuse est fixé à 20/80. À ce mélange, nous avons ajouté différentes teneurs de phosphates. Lors de l'étude des phosphates purs, il est constaté que les phosphates peuvent avoir des propriétés dégraissantes. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la teneur des phosphates à la place du sable. Pour ces nouvelles compositions, nous avons gardé une teneur fixe en matière argileuse de 80%. Le sable est soustrait et remplacé à teneur égale par le MBK comme le montre le tableau 5.13.

Mélange argileux (% masse)	Sable (% masse)	MBK (% masse)	Référence
80	15	5	MA/5MBK
	10	10	MA/10MBK
	5	15	MA/15MBK
	0	20	MA/20MBK

TABLE 5.13 – Compositions étudiées avec des différentes teneur en sable

Propriétés thermiques et mécaniques

Dans le tableau 5.14, sont rassemblés les valeurs de la contrainte de rupture et de la conductivité thermique mesurées sur les céramiques MA/MBK après une cuisson à 920°C et à 1100°C.

Après une cuisson à 920°C, nous n'avons remarqué aucune modification des propriétés. Toutes les céramiques ont une conductivité thermique de 0,7 W/(m.K) et une contrainte de rupture en flexion d'environ 12,1 MPa. La substitution totale du sable par le MBK n'a pas d'influence sur les performances des céramiques dans ces conditions lorsqu'elles sont comparées à MC.

Pour une teneur en sable donnée, l'augmentation de la température de cuisson entraîne une augmentation de la contrainte de rupture et de la conductivité thermique. Aussi, à température égale, et à teneur égale en matière argileuse, la diminution du taux de sable remplacé par le MBK n'augmente pas les performances des céramiques lorsque la température de cuisson est de 1100°C.

Comme on peut voir dans le tableau 5.14, la substitution de 5% de sable par le MBK conduit à de meilleures propriétés thermiques et mécaniques. On a par rapport à MC, une augmentation de la conductivité thermique de 17% et simultanément une augmentation de la contrainte de rupture d'environ 11,4%. Par ailleurs, on constate que les autres compositions ont des performances quelque peu similaires à MC, même si on a une faible diminution de la conductivité thermique de moins de 4%. En substituant totalement le

5.7 Synthèse : Influence de la nature des phosphates sur les propriétés thermiques et mécaniques

sable par le MBK, on obtient une contrainte de rupture de 15,6 MPa et une conductivité thermique de 0,83 W/(m.K).

La maîtrise de la teneur en sable et en MBK est donc un élément important à suivre. Des études complémentaires basées sur l'analyse de l'évolution de la microstructure et du comportement physico-chimique des mélanges sont nécessaires afin de mieux comprendre les comportements observés.

Référence	Matière argileuse (% masse)	Sable (% masse)	MBK (% masse)	$\lambda(\text{W}/(\text{m.K}))$	$\sigma(\text{MPa})$
MC	80	20	0	0,88	15,6
MA/5MBK	80	15	5	1,03	17,4
MA/10MBK	80	10	10	0,94	16,5
MA/15MBK	80	5	15	0,85	16
MA/20MBK	80	0	20	0,85	15,62

TABLE 5.14 – Comparaison des performances des céramiques MA/MBK par rapport à MC après un cuisson à 1100°C

5.7 Synthèse : Influence de la nature des phosphates sur les propriétés thermiques et mécaniques

Cette section discute l'influence de la nature des phosphates sur les propriétés des céramiques élaborées dans des conditions équivalentes.

La figure 5.7.1 présente les résultats ATG obtenus entre 30 et 1100°C avec les matériaux MC, MC/16,7TCP et MC/16,7MBK après l'étape de séchage. On observe une perte de masse totale moins importante en présence du TCP expliquée par sa faible teneur en impuretés carbonatées et en eau de surface.

La réduction de la teneur d'argile entraîne une déshydratation moins importante jusqu'à 200°C puis la libération d'eau liée et d'eau de structure apatitique intervient jusqu'à environ 450°C. Jusqu'à cette température, la nature des phosphates n'a pas d'influence sur le comportement. L'influence de la nature est marquée de tout évidence entre 650 et 850°C. On a sur cette tranche, une perte de masse de masse de -3,94% pour MC/16,7TCP, -4,53% pour MC/16,7MBK et -4,43% pour MC. Malgré la réduction de la teneur du mélange argileux-sable, la céramique MC/16,7MBK a une perte de masse comparable à MC. La présence d'impuretés dans le MBK comme le carbonate de calcium et de la dolomite explique ce comportement. Le MBK peut être prétraité vers 800°C pour la décarbonatation avant la mise en forme. Cela permet d'éliminer les impuretés. L'utilisation de ces phosphates devrait permettre d'éviter les dégagement gazeux qui peuvent nuire à

la structure.

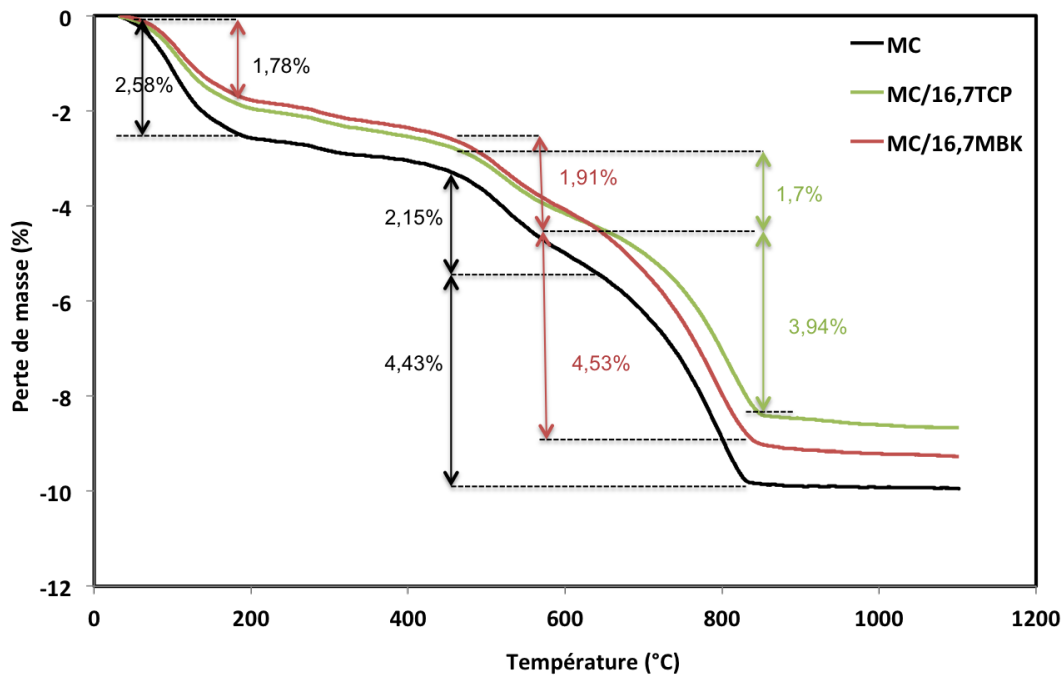


FIGURE 5.7.1 – ATG des compositions MC, MC/16,7TCP et MC/16,7MBK

La figure 5.7.2 montre l'influence de la nature des phosphates sur les propriétés thermiques et mécaniques pour une cuisson à 1100°C. Quelle que soit la teneur en phosphate, l'utilisation de TCP conduit à de meilleures propriétés mécaniques et thermiques que celles du MBK. Cela peut être également dû à la taille plus fine des particules de TCP que celle des particules de MBK. Une analyse de la microstructure a montré une baisse du taux de porosité avec le TCP contrairement au MBK. Par ailleurs, la distribution de la taille des pores montre une modification du réseau poreux selon la nature des phosphates étudiés. Ainsi, les particules fines de TCP distribuées d'une manière homogène dans la structure favorise la formation de pores homogènes de taille entre 0,1 et 1 μm contrairement au MBK qui augmente la taille des pores avec des décohésions avec la matrice argile/sable. Notons toutefois que le TCP a un coût bien plus élevé que le MBK. Le choix de la source de phosphate devrait tenir compte de tous les critères scientifiques, techniques et économiques.

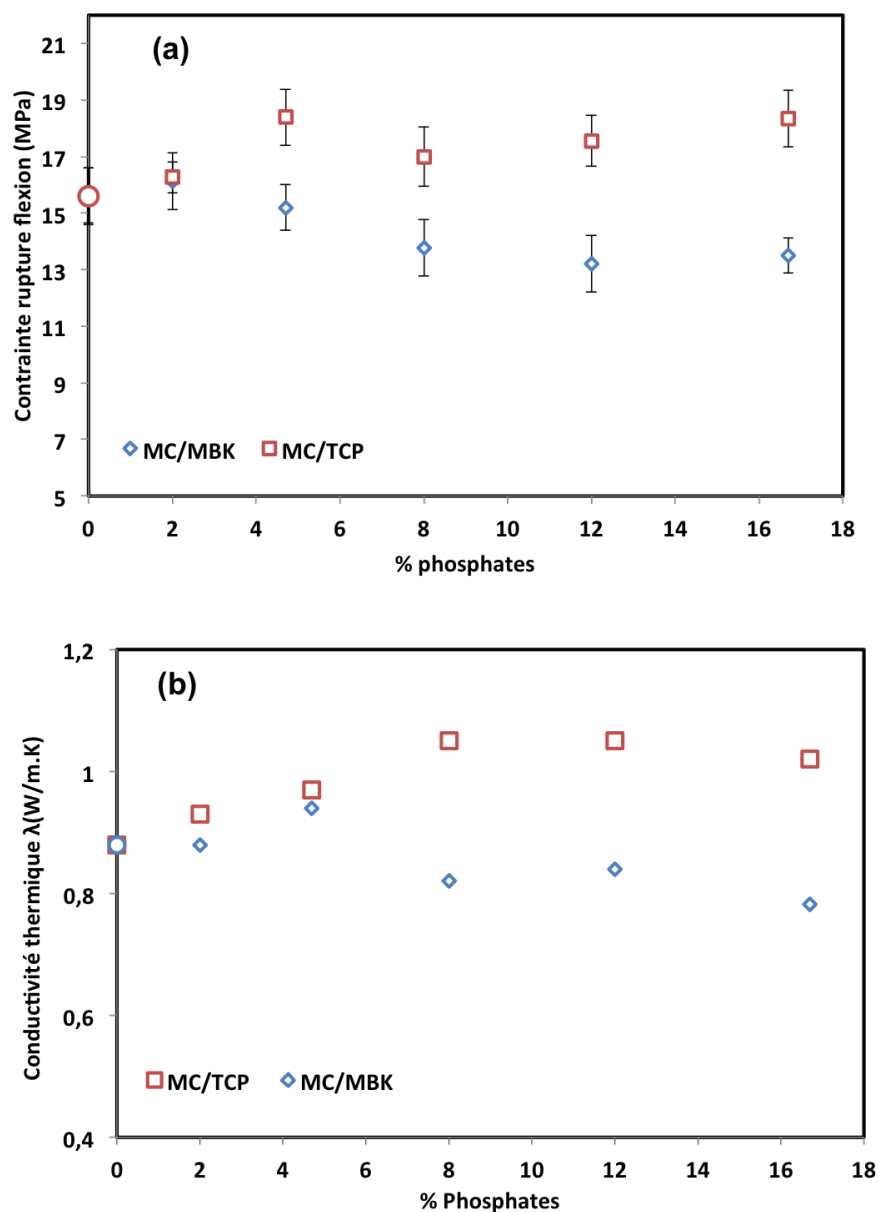


FIGURE 5.7.2 – Contrainte de rupture (a) et conductivité thermique (b) des céramiques MC/TCP et MC/MBK après une cuisson à 1100°C

5.8 Conclusions

Dans ce chapitre, l'étude de la relation entre la composition, la microstructure et les propriétés physico-chimiques, thermiques, mécaniques et thermomécaniques des céramiques obtenues à partir de mélanges argileux-sable/phosphates a été effectuée.

Les conclusions principales sont :

- La mise en forme par extrusion est adaptée pour la fabrication de céramiques avec une teneur en phosphate pouvant atteindre 40% en masse.

- Pour un même cycle de cuisson, les céramiques MC/TCP et MC/MBK ont des pertes de masse moins élevées et des retraits volumiques plus importants par rapport à MC.
- Pour toutes les compositions, l'étude de l'influence de la température de cuisson a montré que, plus la température est élevée, plus la céramique est rigide avec une baisse du taux de porosité et une augmentation de la masse volumique. En présence des phosphates, il est préférable d'atteindre une température de 1100°C.
- Les analyses DRX ont montré qu'en présence du TCP, et à partir de 1000°C, une interaction entre le calcium, le fer et le phosphore existe pour former une nouvelle phase cristalline apatitique. Cela n'est pas le cas pour le MBK.
- L'influence de la teneur des phosphates dans les céramiques a été étudiée pour des pourcentages en masse allant de 0 à 16,7%. Cette étude a montré une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques par l'ajout des particules fines de TCP contrairement au phosphate naturel (MBK) qui tend à baisser les performances des céramiques en particulier à haute teneur en phosphate. La teneur adéquate de phosphate est de 5% en masse. Pour cette teneur, la conductivité thermique de la céramique contenant TCP est de 0,97 W/(m.K) avec une résistance mécanique de 18,4 MPa et celle contenant MBK est de 1,02 W/(m.K) et 17,5 MPa (cuisson à 1100°C). Ces valeurs sont favorables pour un matériau monolithique pour le stockage thermique.
- La granulométrie des phosphates impacte la microstructure et les performances des céramiques. Une faible granulométrie des phosphates ($<100\ \mu m$) est préférable. Plus les particules sont fines mieux elles sont distribuées dans la structure et meilleures sont les propriétés.
- L'ajout simultané de TCP et MBK au mélange argileux-sable n'a pas d'effet synergique sur les propriétés thermiques et mécaniques.
- Le MBK peut jouer le rôle dégraissant du sable dans les mélanges argileux-sable/phosphates.

Pour une utilisation dans le stockage thermique, l'évaluation des propriétés thermophysiques, thermomécaniques et des tests de stabilité thermique après l'étape de cuisson sont indispensables. Cela fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 6

Céramiques à base du mélange argileux-sable/phosphates pour le stockage thermique

6.1 Introduction

Face à la dynamique favorable au développement du solaire à concentration et à la récupération des chaleurs fatales à haute température, il est urgent de trouver de nouveaux matériaux de stockage. Parmi les critères recommandés par l'AIE, les matériaux solides doivent avoir une large gamme de température de fonctionnement et une mise en forme aisée. Ils doivent pouvoir fonctionner à des températures modérées et hautes avec une bonne stabilité thermique.

Le chapitre 5 a montré que les céramiques à base du mélange argileux-sable/phosphates peuvent être produites en quantité industrielle par la méthode d'extrusion. Aussi, les phosphates dans les céramiques d'argile-sable améliorent les propriétés physiques, thermiques et mécaniques lorsque les mesures sont effectuées à température ambiante. Pourtant, ces propriétés évoluent généralement avec la température.

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés thermophysiques, thermomécaniques des céramiques à base de matière argileuse-sable/phosphates. Des tests de stabilité thermique seront également effectués ainsi qu'une comparaison avec d'autres matériaux de stockage thermique.

6.2 Caractérisations thermophysiques

6.2.1 Dilatation thermique et masse volumique

Les évolutions de la dilatation thermique et de la masse volumique d'une céramique MC/4,7TCP après une cuisson à 1100°C sont présentées dans la figure 6.2.1. En terme de dilatation thermique, on mesure un retrait de + 0,65% pendant la chauffe jusqu'à 1000°C. Aussi, la céramique MC/4,7TCP présente une hystérésis entre la phase de chauffe et de refroidissement. Par ailleurs, le passage au point quartz entre 550 et 600°C entraîne un changement de pente de la courbe de retrait. Le coefficient de dilatation thermique calculé dans la plage de température allant de 30 à 1000°C est de $6,8.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ qui est similaire à la valeur obtenue dans le chapitre 5. Comparé à celui du béton, cette valeur est plus faible de 41%.

La masse volumique est stable pendant la chauffe et le refroidissement. Elle est de 2140 kg/m^3 à la température ambiante et baisse très faiblement sous l'influence de la température pour atteindre la valeur de 2100 kg/m^3 à 1000°C, soit une diminution de l'ordre de 1,8%. Cependant, après le refroidissement on retrouve la valeur initiale de 2140 kg/m^3 . Il n'y a pas d'hystérésis entre l'étape de chauffe et le refroidissement. La céramique peu fonctionner convenablement entre la température ambiante et 1000°C.

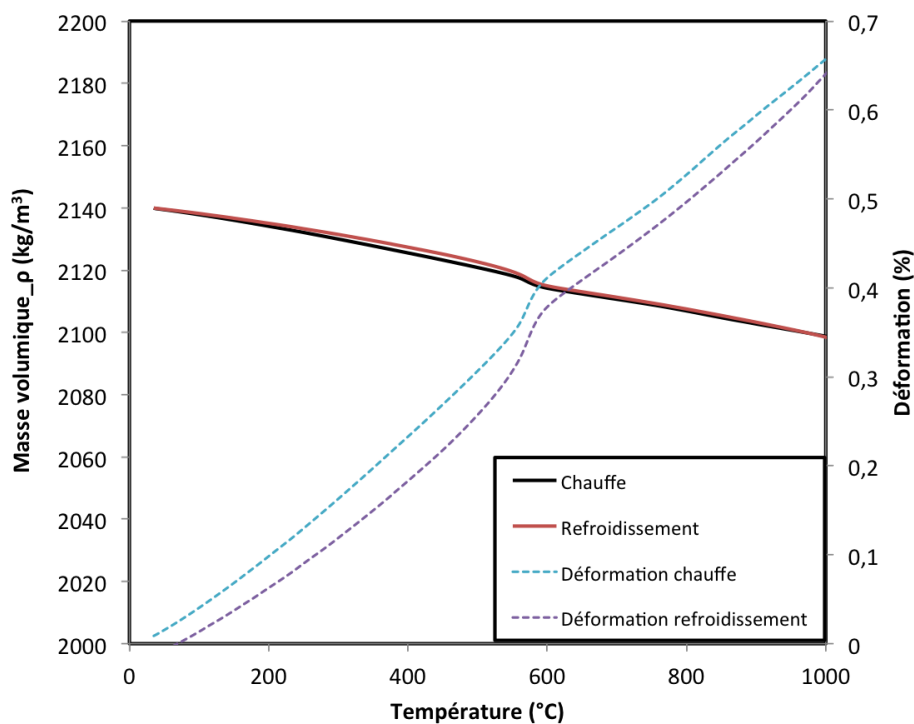


FIGURE 6.2.1 – Dilatation thermique (tirets) et masse volumique (lignes) d'une céramique MC/4,7TCP en fonction de la température

6.2.1.1 Chaleur spécifique

La figure 6.2.2 montre l'évolution de la chaleur spécifique des céramiques MC, MC/4,7TCP et MA/5MBK après une cuisson à 1100°C. Il s'agit de mesures réalisées en chauffe et refroidissement entre la température ambiante et 1000°C pour MC/4,7TCP et MA/5MBK. Pour MC, juste les résultats obtenus lors d'une chauffe sont présentés.

Pendant la chauffe, on observe pour toutes les céramiques, une augmentation de la chaleur spécifique avec la température. Pour MC, les valeurs mesurées varient entre 0,74 kJ/(kg.K) à la température ambiante jusqu'à 1,152 kJ/(kg.K) à 1000°C soit une augmentation de 56%.

Dans cette même gamme de température, les valeurs mesurées pour MC/4,7TCP et MA/5MBK sont respectivement 0,77-1,19 kJ/(kg.K) (+55%) et 0,75-1,16 kJ/(kg.K) (+55%). En considérant les valeurs obtenues pendant le refroidissement, on observe une faible hystérésis entre 1000 et 400°C. L'écart maximal par rapport à la chauffe est identifié à 600°C et ne dépasse pas 4,5%. La chaleur spécifique est donc très faiblement modifiée par l'ajout des phosphates.

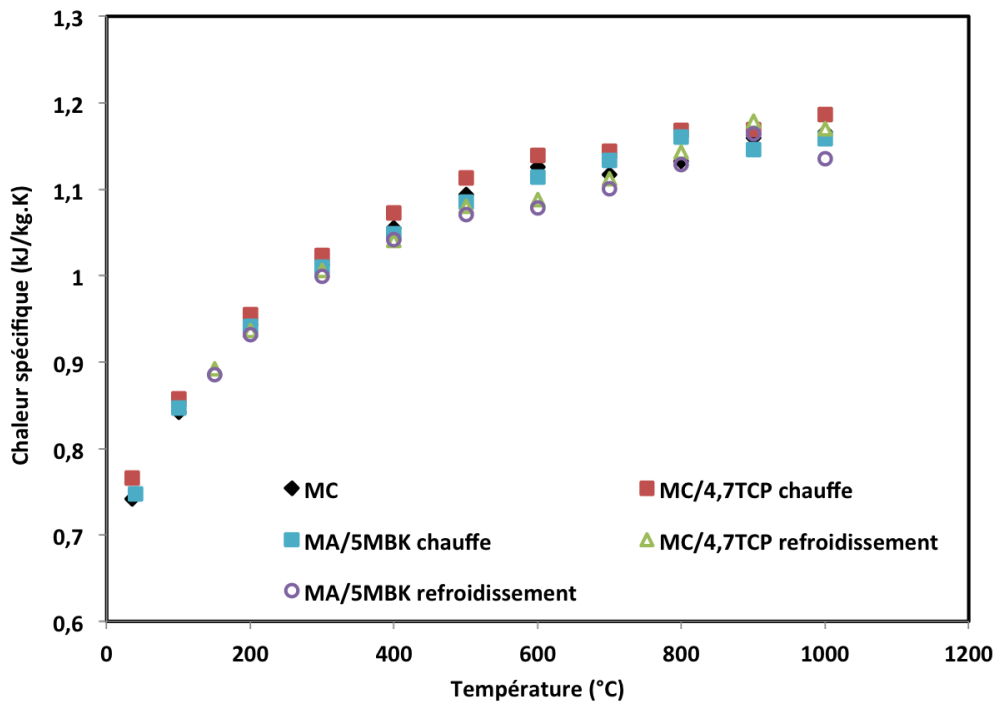


FIGURE 6.2.2 – Chaleur spécifique des céramiques MC, MC/4,7TCP et MA/5MBK après une cuisson à 1100°C en fonction de la température

6.2.1.2 Diffusivité / conductivité thermique

La figure 6.2.3 rassemble les résultats obtenus lors des mesures de la diffusivité thermique avec les céramiques MC, MC/4,7TCP et MA/5MBK après une cuisson à 1100°C. Les mesures sont effectuées pendant 3 cycles successifs de chauffe entre la température ambiante et 1000°C.

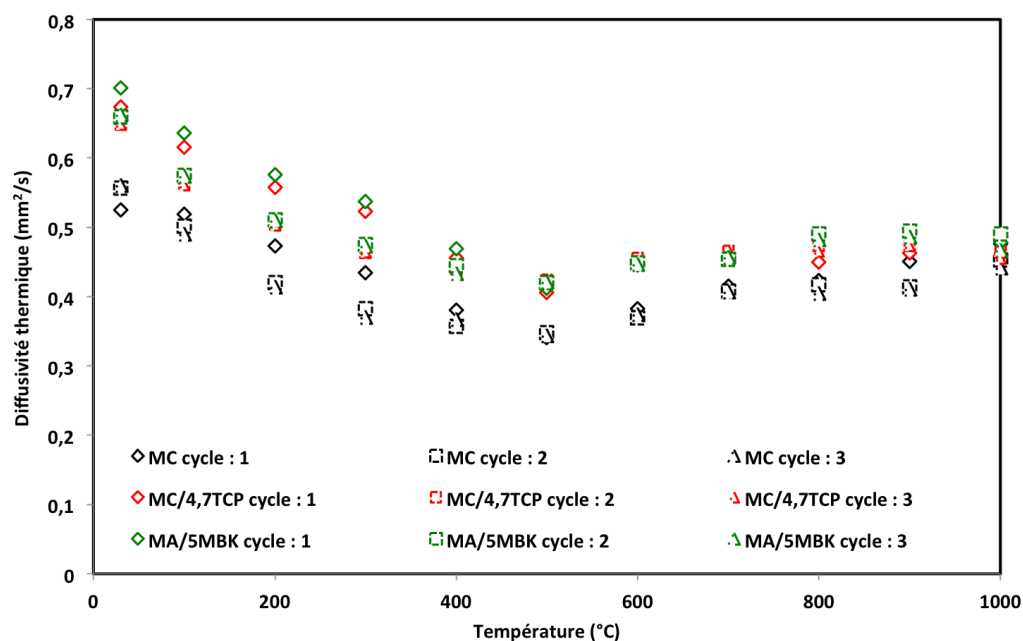


FIGURE 6.2.3 – Diffusivité thermique des céramiques MC, MC/4,7TCP et MA/5MBK après une cuisson à 1100°C en fonction de la température pendant trois cycles de chauffe successifs

On observe :

- Des profils similaires pour les trois céramiques marqués par une baisse de la diffusivité thermique entre la température ambiante et 500°C suivie d'une augmentation progressive jusqu'à 1000°C. Par exemple, au 3^{ème} cycle de chauffe, la céramique MA/5MBK a une diffusivité thermique de 0,67 mm²/s à la température ambiante. Cette valeur baisse avec la température pour atteindre la valeur de 0,42 mm²/s à 500°C puis augmente jusqu'à la valeur de 0,47 mm²/s à 1000°C. Un tel comportement pourrait s'expliquer par des effets thermomécaniques qui induisent une évolution de la microstructure au cours de la chauffe. Comme vu précédemment, le passage au point quartz vers 570°C est accompagné d'un retrait. Ce phénomène peut s'accompagner par un changement de la microstructure et donc, une évolution des propriétés.
- Pour MC/4,7TCP et MA/5MBK, les valeurs mesurées sont supérieures par rap-

port à celles de MC de près de +33% à la température ambiante. Cet écart est observé jusqu'à 900°C. Cependant, à 1000°C, toutes les céramiques présentent des diffusivités thermiques quasi similaires.

- Pour toutes les céramiques, la diffusivité thermique est plus élevée au 1^{er} cycle entre 30 et 400°C. Après la première chauffe, les valeurs mesurées sont stables.

Globalement, les céramiques contenant les phosphates présentent de meilleures diffusivités thermiques et la nature ainsi que la granulométrie des phosphates n'influencent pas la propriété.

La diffusivité thermique est liée à la conductivité thermique par l'équation suivante : $a = \lambda / (\rho \cdot Cp)$. C'est la conductivité thermique λ qui nous intéresse le plus. Connaissant les valeurs de ρ et Cp dans la gamme de température étudiée, les valeurs de λ ont pu être obtenues et les résultats sont présentés dans la figure 6.2.4.

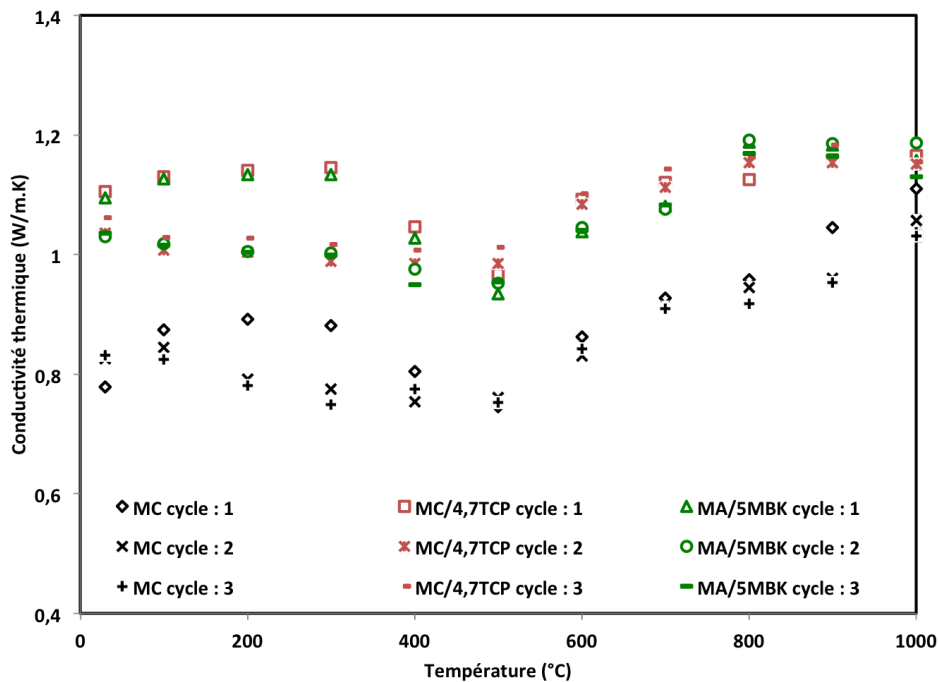


FIGURE 6.2.4 – Conductivité thermique des céramiques MC, MC/4,7TCP et MA/5MBK après une cuisson à 1100°C en fonction de la température pour trois cycles de chauffe

Les observations sont similaires que pour la diffusivité thermique :

- Pour toutes les céramiques, la conductivité thermique baisse faiblement jusqu'à 500°C (-9% environ) puis augmente jusqu'à 1000°C. Cette évolution est favorable pour des applications de stockage thermique à haute température.
- Les céramiques dopées avec les phosphates à une teneur de 5% présentent des valeurs

de conductivité thermique plus élevées, jusqu'à 20% par rapport à la céramique sans phosphate. A 1000°C, cette différence est de +9,5%.

- Une faible augmentation de 4% de la conductivité thermique entre 30 et 400°C existe pour toutes les céramiques pendant la 1^{ère} chauffe. La conductivité thermique de toutes les céramiques est stable à partir du 2^{ème} cycle, grâce à la stabilité structurale des céramiques développées.

6.3 Caractérisation thermomécanique

La résonance acoustique a été appliquée sur les céramiques MC et MC/4,7TCP après une cuisson à 1100°C pour la mesure du module de Young. Pour chaque échantillon, trois cycles de chauffe/refroidissement ont été effectués entre la température ambiante et 1040°C. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 6.3.1.

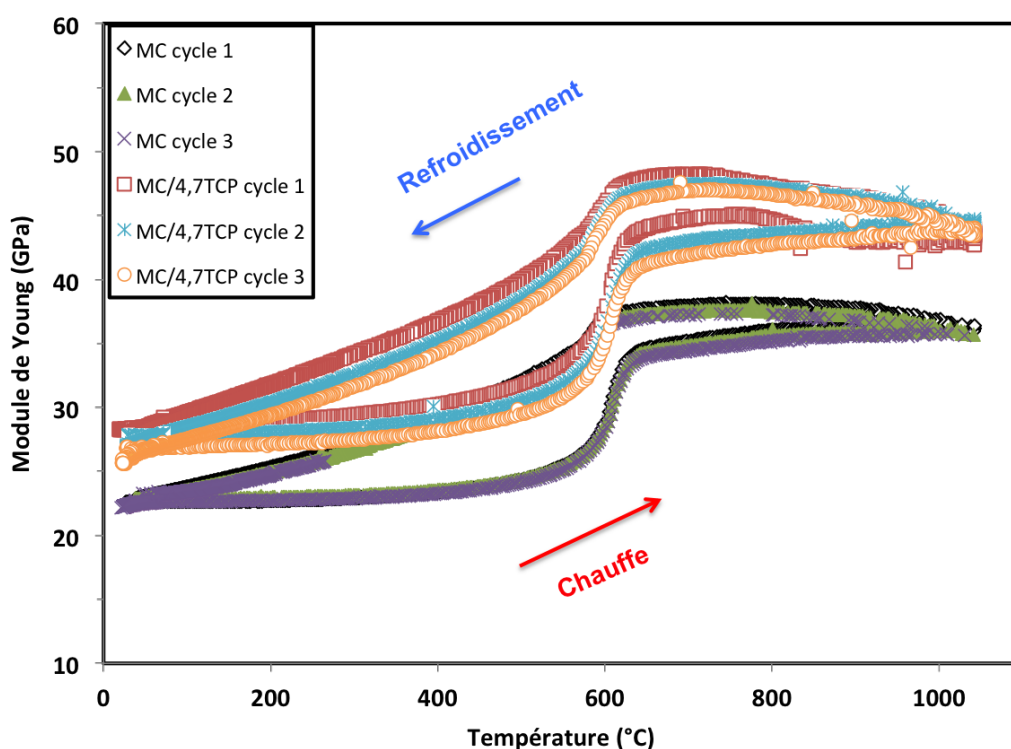


FIGURE 6.3.1 – Mesure du module de Young en fonction de la température avec MC et MC/4,7TCP après cuisson à 1100°C

Les observations suivantes sont faites :

- Les profils des deux céramiques sont similaires. Le module de Young augmente avec la température en plusieurs domaines. Par exemple, pour une céramique MC, on a

un module de Young de 22,6 GPa à la température ambiante. Entre la température ambiante jusqu'à 530°C, on a une augmentation de 10% de la résistance mécanique. Ensuite, à 630°C on observe une augmentation importante du module de Young d'environ +36% par rapport à la valeur à 530°C. On a alors une microstructure plus rigide dans cette gamme de température liée au passage au point quartz. Ce comportement est cohérent avec le comportement que nous avons observé précédemment lors des mesures de diffusivité thermique. Une augmentation progressive du module de Young (+ 6,8%) est ensuite observée à partir de 630°C jusqu'à la température de 1040°C. A cette température, MC a un module de Young de 36,2 GPa. Pendant le refroidissement, on observe à partir de 630°C, une chute de la résistance mécanique de près de 39% jusqu'à la température ambiante. Ce comportement devrait être la conséquence du passage au point quartz aux alentours de 600°C. Donc pendant les cycles de chauffe/refroidissement, les céramiques subissent sous l'effet de la température des modifications microstructurales, en particulier autour du point quartz conduisant à la formation d'une structure plus rigide à haute température.

- La céramique MC/4,7TCP a un module de Young supérieur à celui obtenu avec MC entre la température ambiante et 1040°C. Par exemple, pour le premier cycle, le tableau 6.1 regroupe les valeurs obtenues lors d'une chauffe et d'un refroidissement. Il présente également les écarts observés entre les deux céramiques. Ces écarts sont exprimés en terme de pourcentage d'apport par rapport à MC. On voit que par rapport à MC, entre 30 et 1040°C, on a une augmentation de plus de 23% de la résistance mécanique. Cela est expliqué par l'utilisation des particules fines de TCP dans la microstructure de la matrice d'argile/sable pour renforcer la résistance mécanique.

	Céramique	Module de Young (GPa)					
		30	200	400	530	630	1040
Chauffe	MC	22,6	22,7	23,4	24,9	33,9	36,2
Refroidissement		22,8	25,3	29,4	33,1	37,5	
Chauffe	MC/4,7TCP	28,3	28,9	30,2	32,5	43,3	44,6
Refroidissement		28	31,8	36,7	41,2	47,6	
MC/4,7TCP / MC (%)	Chauffe	+25,3	+27,3	+29	+30	+28	+23
	Refroidissement	+23	+26	+25	+25	+27	

TABLE 6.1 – Comparatif des modules de Young des céramiques MC et MC/4,7TCP au chauffage et au refroidissement pour le cycle N°1

- Les céramiques MC et MC/4,7TCP montrent une bonne stabilité mécanique pour les 3 cycles de chauffe/refroidissement. Le tableau 6.2 compare les valeurs mesurées entre le 1^{er} et le 3^{eme} cycle. Au 1^{er} cycle, à la température ambiante, le module de

Young de MC/4,7TCP est de 28,3 GPa. Après les 3 cycles, cette valeur est de 27 GPa soit une diminution de près de 4,5% par rapport à la valeur de départ (-1,3 GPa). Cependant, nous remarquons que la résistance mécanique est stable à haute température. Par exemple, à 1040°C nous mesurons la même valeur du module de Young pour MC/4,7TCP qui est de 44 GPa. La différence de 23% par rapport à MC est alors conservée à haute température. Donc, pour une application à haute température en particulier, MC/4,7TCP résisterait mieux par rapport à MC.

Température (°C)	20	1040
Ecart MC cycle 1 et MC cycle 3 (GPa)	0	-0,6
Ecart MC/4,7TCP cycle 1 et MC/4,7TCP cycle 3 (GPa)	-1,3	-0,2

TABLE 6.2 – Ecart des modules de Young entre le 1^{er} et le 3^{eme} cycle pour les céramiques MC et MC/4,7TCP après une cuisson à 1100°C

- Les céramiques présentent de meilleurs résistances mécaniques à haute température ; ce qui est favorable pour des applications de stockage thermique à haute température.

6.4 Stabilité thermique

La stabilité thermique à haute température a été testée sur les céramiques MA/5MBK et MC/4,7TCP après une cuisson à 1100°C par l'analyse thermogravimétrique. Nous avons effectué 50 cycles de chauffe/refroidissement successifs avec MA/5MBK et 100 cycles avec MC/4,7TCP. La masse des échantillons est d'environ 200 mg et la vitesse de chauffe de 10°C/min et 20°C/min respectivement pour MA/5MBK et MC/4,7TCP, sous atmosphère d'air au débit de 100 ml/min avec un refroidissement libre entre 1000 et 30°C. La figure 6.4.1 montre les résultats obtenus.

Ces résultats montrent une bonne stabilité thermique des céramiques à base de matière argileuse-sable/phosphates. Une perte de masse inférieure à 0,2% est enregistrée sur l'ensemble des cycles effectués. Par exemple, la masse initiale de la céramique MC/4,7TCP utilisée pour ce test est de 193,52 mg. Après les 100 cycles, sa masse est de 193,36 mg soit une perte de masse de moins de 0,1%. Aussi, les matériaux ne présentent aucune dégradation visible ni de changement de couleur. Cette bonne stabilité jusqu'à 1000°C est un grand avantage pour des applications de stockage thermique. Ainsi, ces céramiques peuvent être utilisées dans des centrales solaires à haute température comme les centrales à tour mais aussi dans des centrales à températures modérées comme les centrales cylindro-paraboliques. Ces céramiques peuvent aussi bien être utilisées pour la récupération de la chaleur fatale des industries où les températures peuvent atteindre 1000°C.

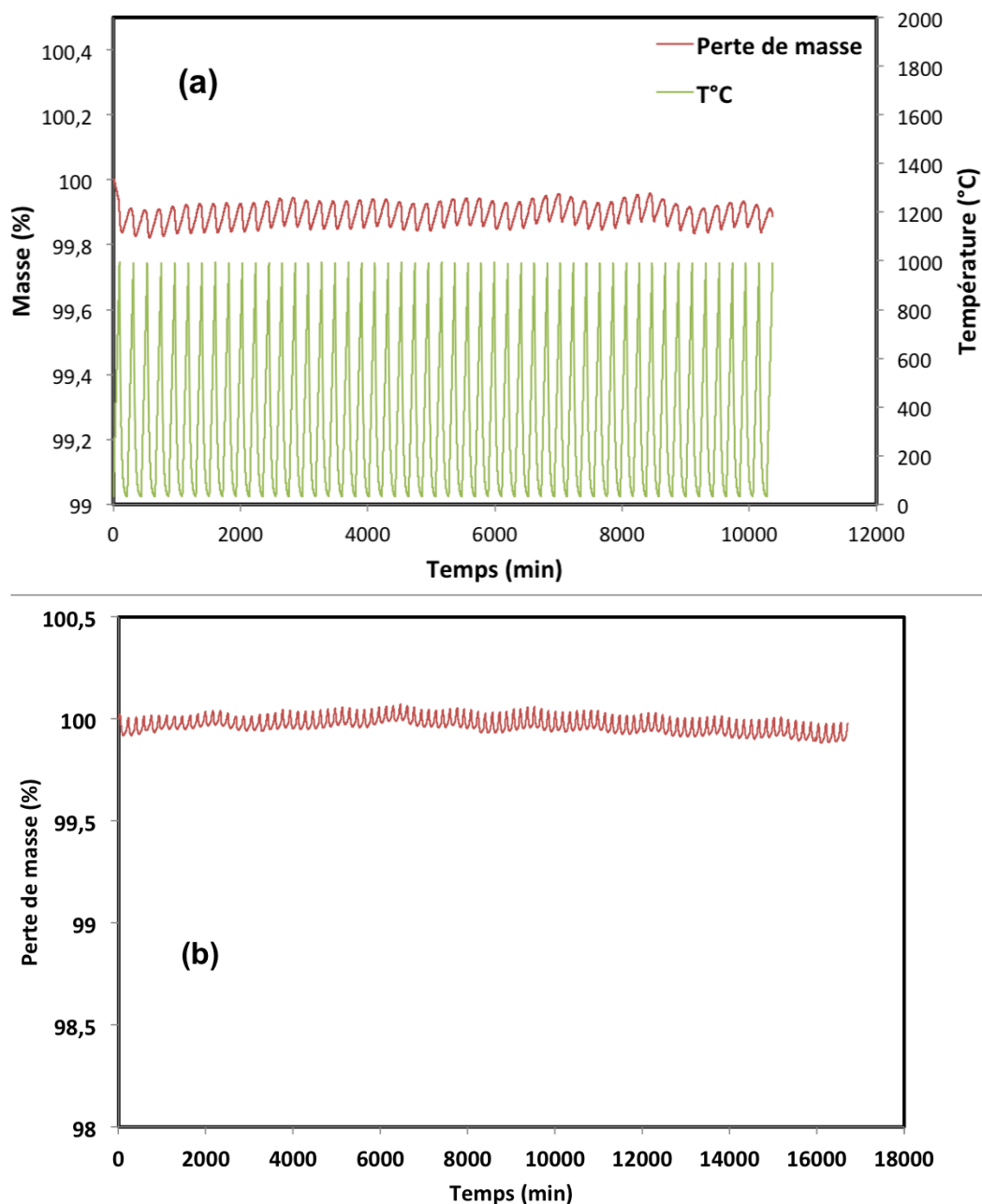
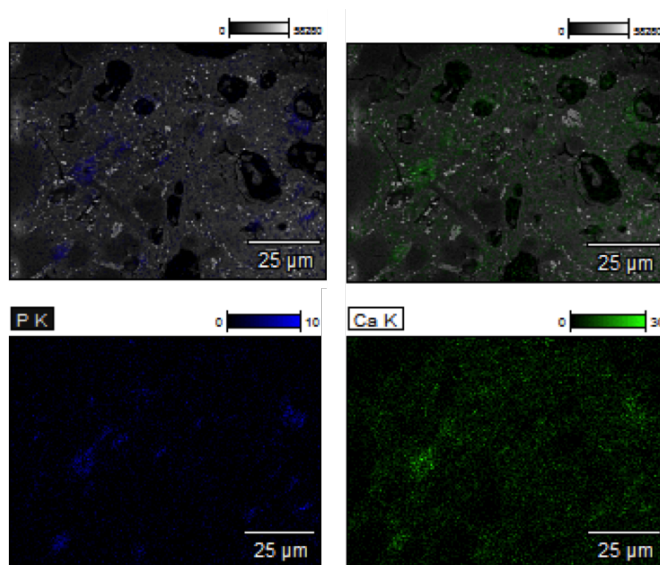


FIGURE 6.4.1 – Perte de masse en fonction des cycles de chauffe/refroidissement successif entre 30 et 1000°C avec MA/5MBK (a) et MC/4,7TCP (b)

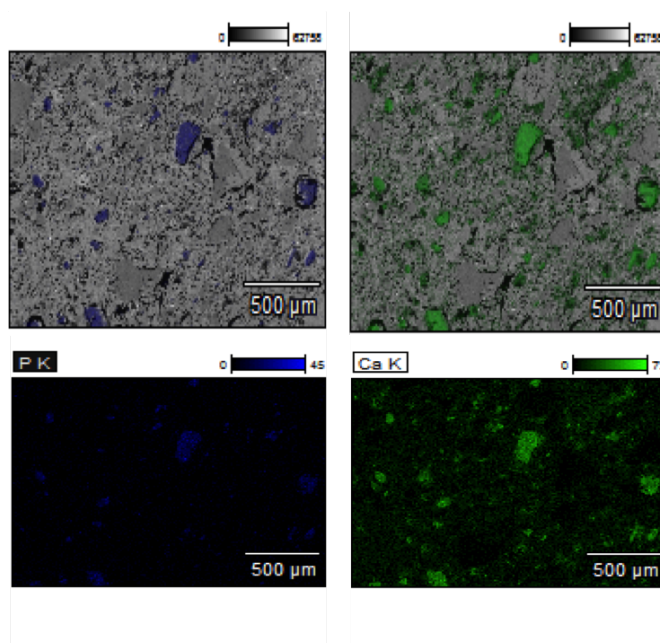
Dans la figure 6.4.2 sont représentées la distribution des éléments chimiques Ca et P pour la céramique MC/4,7TCP (6.4.2a) et MA/5MBK (6.4.2b) après les cycles de chauffe/refroidissement en ATG.

Comme précédemment observé pour des céramiques cuites à 1100°C, nous retrouvons le Ca et P correspondant aux phosphates TCP et MBK incorporés dans les céramiques après les cycles de chauffe/refroidissement. On retrouve les particules fines de TCP bien diluées dans la céramique et la distribution hétérogène en taille de particules du phosphate MBK.

Aussi, des analyses DRX effectuées avec la céramique MC/4,7TCP cuite à 1100°C après 50 cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 1000°C n'ont montré aucune modification de la structure cristalline. Comme on peut le voir dans la figure 6.4.3, on a les mêmes diffractogrammes et les mêmes phases cristallines sont identifiées avant et après les 50 cycles. Ce sont le quartz, l'hématite, l'anorthite, le calcium fer phosphate, la spinelle. Donc, la structure cristalline de la céramique n'a pas évolué après une première cuisson à 1100°C.



(a) Après 100 cycles de chauffe/refroidissement avec MC/4,7TCP



(b) Après 50 cycles de chauffe/refroidissement avec MA/5MBK

FIGURE 6.4.2 – Cartographie des éléments Ca et P après des cycles de chauffe/refroidissement sous air

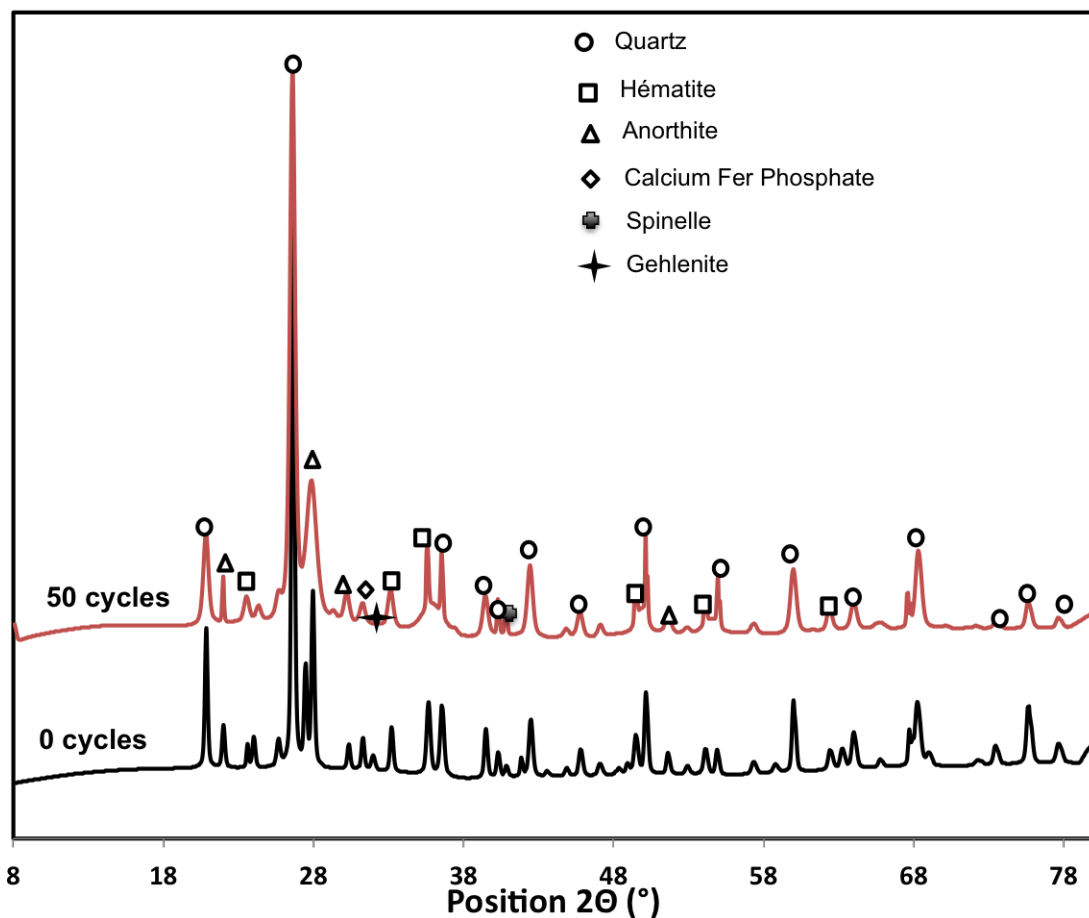


FIGURE 6.4.3 – Diffractogramme des céramiques MC/4,7TCP cuites à 1100°C avant et après 50 cycles de chauffe/refroidissement entre 30 et 1000°C

6.5 Comparaison avec les matériaux de stockage thermique

Sur la base des propriétés thermophysiques mesurées sur des plaquettes extrudées, les céramiques à base du mélange argileux-sable/phosphates sont comparées aux céramiques de phosphates purs ainsi qu'à d'autres matériaux de stockage thermique. Le tableau 6.3 montre cette comparaison.

Les points forts des matériaux issus du mélange argileux-sable/phosphates par rapport aux autres matériaux de stockage sont :

- La température d'utilisation : Les céramiques peuvent fonctionner jusqu'à plus de 1100°C comme les céramiques HT ou les *Cofalit*®. Ces céramiques sont plus compétitives par rapport au matériau commercial (sels fondus) qui a une température de fonctionnement inférieure à 600°C, ou au béton qui ne peut être utilisé convena-

blement à plus de 400°C.

- La mise en oeuvre est aisée, contrairement à d'autres céramiques qui nécessitent des méthodes de mises en forme complexes et coûteuses. Les céramiques à base de matière argileuse-sable/phosphates sont mises en forme en utilisant un protocole industriel existant par extrusion. Aussi, la méthode d'extrusion permet d'obtenir facilement des matériaux sous différentes formes (alvéolaire, cylindrique (pleine ou creuse) etc.).
- La disponibilité en quantité industrielle.
- Le faible coefficient de dilatation thermique par rapport au béton et à des céramiques HT conventionnelles. Les céramiques à base du mélange argileux-sable/phosphates ont un coefficient d'expansion d'environ $6.10^{-6}/^{\circ}C$ alors que le béton et les céramiques HT ont un coefficient de près de $12.10^{-6}/^{\circ}C$.
- Le faible coût de stockage par rapport aux sels fondus, au béton, au quartzite et à la céramique HT. Cependant, la nature des phosphates dans la composition impacte significativement le coût des matériaux. En effet, le TCP coûte plus cher que le MBK.
- La bonne stabilité thermique.

La contribution de l'ajout de phosphates aux propriétés thermophysiques et thermomécaniques sont :

- L'augmentation de la conductivité thermique, jusqu'à +20%.
- L'augmentation de la résistance mécanique jusqu'à 1000°C (+23%).
- L'augmentation de la densité énergétique.

MA/5MBK a un coût plus faible, une conductivité thermique plus élevée et un coefficient de dilatation plus petit par rapport à la céramique MBK (100% de minerai brut). Aussi, la méthode d'extrusion est adaptée contrairement au MBK pur. Il est donc plus bénéfique de diluer le MBK dans la matrice d'argile-sable.

6.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés thermophysiques, thermomécaniques et la stabilité thermique des céramiques à base de matière argileuse-sable/phosphates en mode dynamique entre 30 et environ 1000°C. Aussi, nous les avons comparés avec d'autres matériaux de stockage thermique.

Les conclusions sont :

Matériaux	T_{max} (°C)	ρ kg/m^3	C_p $kJ/kg.K$	λ $W/m.K$	$\rho.C_p$ $kJ/m^3.K$	Coût eur/kg	Coût $eur.K/KW_{thh}$	CTE $10^{-6}/^{\circ}C$		Données à ou entre
Béton DLR(Laing et Zunft, 2015)	400	2250	1,010	1,230	2272,5	0,050	179	11,6		350°C
Quartzite(Jemmal <i>et al.</i> , 2017, 2016)	600	2600	0,830	3,6	2180	0,030	130	N.a		400°C
Solar salt(Serrano-López <i>et al.</i> , 2013)	600	1710	1,546	0,550	2643	0,630	1522	-		600°C
Therminol VP1	400	815	2,319	0,100	1890	3,500	5433	-		-
Céramique HT(Meffre, 2012)		3500	0,866	1,350	3031	4,500	18706	11,8		-
Céramique TCP pur*	>1000	1744	0,8-1,14	0,4	1395-1988	-	-	4,5		30-400°C
Céramique MBK pur*		2210	0,755-1,100	0,800	1657-2431	0,090	290-430	15		30-1000°C
MC*		1970	0,741-1,165	0,88	1460-2300	0,009	43,8-27,8	6		30-1000°C
MC/4,7TCP*		2140	0,765-1,19	0,97	1637-2546	0,100	470-302	6		30-1000°C
MA/5MBK*		2092	0,75-1,16	1	1569-2427	0,011	52-34	6		30-1100°C

* : cuisson à 1100°C

TABLE 6.3 – Tableau comparatif des matériaux de stockage thermique

- La masse volumique des céramiques préalablement cuites à 1100°C évolue très faiblement avec la température. On a une variation maximale de +0,65% entre la température ambiante et 1000°C.
- La mesure de la diffusivité thermique a montré des valeurs supérieures pour les céramiques contenant des phosphates, jusqu'à +20% mais il n'y a pas d'effet de la nature et de la granulométrie des phosphates.
- Il y a une modification de la microstructure entre 550 et 600°C en raison du passage à travers le point quartz entraînant une augmentation de la résistance mécanique et de la conductivité thermique des céramiques lorsqu'elles sont utilisées à haute température. Jusqu'à 1000°C, les céramiques contenant des phosphates ont montré une résistance mécanique plus élevée (+23%).
- Les céramiques sont stables thermiquement pendant 50-100 cycles de chauffe/refroidissement répétés entre 30 et 1000°C.
- La comparaison des céramiques après une cuisson à 1100°C nous a permis d'identifier les différents points forts par rapport aux autres matériaux de stockage thermique. Ce sont principalement la large gamme de température d'utilisation, la stabilité thermique jusqu'à 1000°C, la mise en oeuvre aisée, la disponibilité en quantité industrielle avec un coût commercial faible. Les céramiques à base du mélange argileux-sable/phosphates répondent aux critères définis par l'AIE.

Les céramiques développées sont compatibles avec de l'air. Elles peuvent donc être utilisés comme un milieu de stockage thermique jusqu'à 1000°C.

La partie suivante du manuscrit présente les résultats obtenus pour des tests de stockage effectués à l'échelle pilote.

Tests pilote et modélisation

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. »

(Albert Einstein)

Chapitre 7

Stockage thermique à l'échelle pilote industriel

7.1 Introduction

Le chapitre 6 a montré le potentiel des céramiques à base du mélange argileux-sable/phosphates dans le stockage de l'énergie thermique. L'un des principaux avantages de ces céramiques outre la stabilité thermique, est la large gamme de température d'utilisation. Ils peuvent fonctionner jusqu'à plus de 1000°C. Cela permet leur utilisation dans des systèmes de stockage basés sur le stockage thermocline au contact d'un fluide caloporteur à haute température.

Dans la littérature, peu d'expérimentations de stockage de type thermocline sur lit de matériaux solides avec de l'air ont été réalisées à hautes températures. Par ailleurs, dans un fonctionnement réel, les caractéristiques de la source de chaleur entrante pendant une charge et les contraintes d'utilisation du fluide chaud en sortie lors d'une décharge sont variables. Par conséquent, l'étude des performances du stockage doit se faire en considérant plusieurs scénarios de fonctionnement.

L'objectif des tests pilote est de tester les performances des meilleures céramiques obtenues à partir des mélanges argileux-sable/phosphates dans un système de stockage basé sur le stockage thermocline avec de l'air comme fluide de transfert. L'utilisation de l'air a plusieurs avantages : il est disponible, non inflammable, utilisable jusqu'à plus de 1000°C et compatible avec les céramiques.

Les travaux présentés dans ce chapitre comprennent :

- Une étude de l'influence des paramètres opératoires comme la température d'entrée de l'air chaud et le débit massique sur des critères de performance tels que le taux de charge/décharge, le temps de percée et la hauteur de la zone thermocline.

- Une étude du comportement du stockage pendant des cycles de charge/décharge successifs.

7.2 Présentation du pilote de stockage

7.2.1 Présentation générale

Nous avons utilisé pour ces tests un pilote qui a été construit par EcoTech Ceram (Figure 7.2.1).

Le pilote est composé de deux parties qui sont : un réservoir de stockage et une boucle d'air. Ces deux parties sont montées sur un même châssis.

Le réservoir de stockage est horizontal de dimension 1,4m x 0,3m x 0,3m soit un volume de stockage nominale de 0,126 m^3 . C'est une structure isolante dont les parois sont fabriquées avec de la vermiculite qui est elle même entourée par une couche fibreuse de laine de roche (Figure 7.2.2). L'ensemble est déposé dans une cuve en acier inoxydable. Le tableau 7.1 rassemble les caractéristiques des différents constituants du réservoir.

Caractéristiques	Composants	
	Vermiculite	Laine de roche
Epaisseur (m)	0,1	0,25
Masse volumique (kg/m^3)	600	-
Conductivité thermique ($W/(m.K)$)	0,08	0,04
Température d'utilisation max ($^{\circ}C$)	1100	550

TABLE 7.1 – Caractéristiques des composants du réservoir de stockage

La boucle d'air est composée d'une soufflerie munie d'un filtre et d'un canon à air chaud. La soufflerie (de marque SLC K06) est équipée d'un variateur de fréquence, ce qui permet d'avoir un débit massique d'air constant pendant les différentes expérimentations. Le canon à air chaud est positionné après la soufflerie et juste avant l'entrée du réservoir. D'une puissance de 30kW, il permet de chauffer l'air à la température souhaitée entre 100 et 900 $^{\circ}C$. Le modèle utilisé est le SUREHEAT MAX HT Air Heater.



FIGURE 7.2.1 – Photos du pilote de stockage thermique

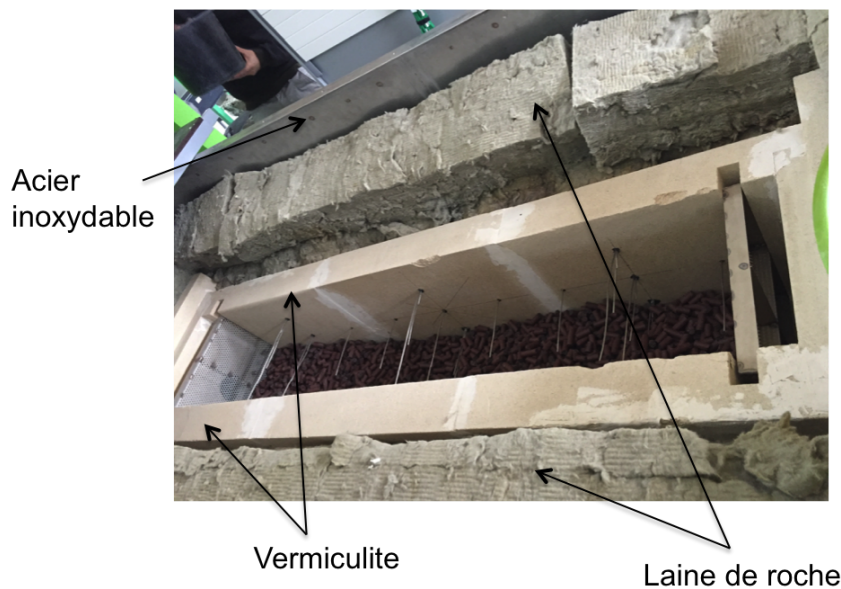


FIGURE 7.2.2 – Photo du réservoir de stockage thermique

7.2.2 Mode de fonctionnement

Le pilote de stockage utilise de l'air pour effectuer des charges et des décharges des matériaux de stockage.

— Etape de la charge

L'air ambiant est envoyé dans le canon par la soufflerie. Celui-ci ressort chaud et entre dans le réservoir de stockage. Afin d'avoir une température fixe en entrée, pendant un temps donné, l'air chaud en sortie du canon est dirigé vers l'extérieur. Cela dure jusqu'à ce que la température en sortie du canon atteigne la consigne et se stabilise. L'air chaud acheminé vers le réservoir passe par une grille qui maintient le matériau de stockage,

diffuse au sein du lit et ressort du côté opposé. La figure 7.2.3 montre le circuit parcouru par l'air pendant une étape de charge.

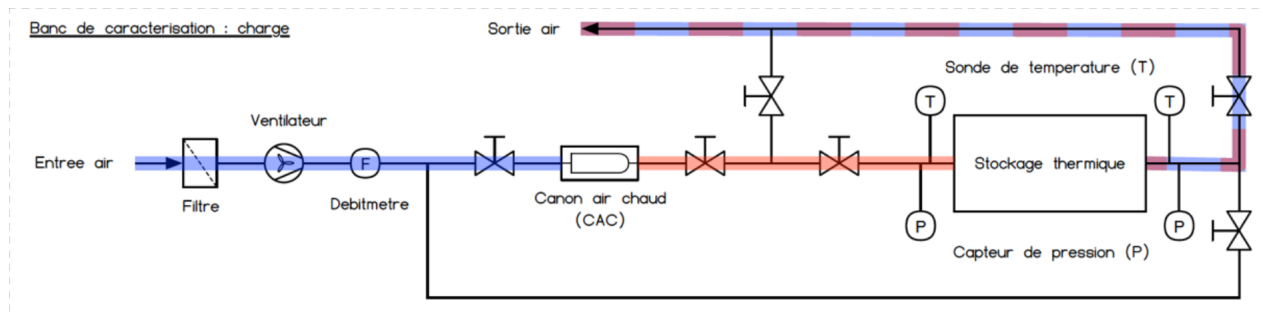


FIGURE 7.2.3 – Schéma du circuit parcouru par l'air pendant une charge

— Etape de la décharge

Pour activer une décharge, un nouveau circuit est emprunté. Le canon est isolé et l'air froid rentre dans le réservoir par le côté opposé à la charge. L'écoulement de l'air dans le lit de matériau permet de décharger le système et de récupérer en sortie de l'air chaud. La figure 7.2.4 schématise le circuit de décharge du système.

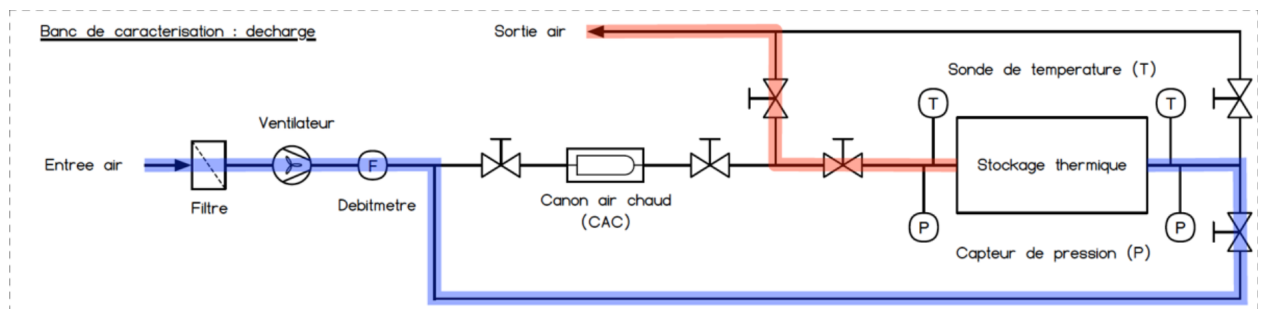


FIGURE 7.2.4 – Schéma du circuit parcouru par l'air lors d'une décharge

7.2.3 Instrumentation

Les résultats sont obtenus grâce à un ensemble de systèmes de mesure qui sont installés sur le pilote.

Le débit massique en sortie de la soufflerie est mesuré par un débitmètre DELTAFLOWC.

À l'entrée et à la sortie du réservoir de stockage, sont placés un capteur de pression statique et un thermocouple. Ils mesurent respectivement la pression et la température de l'air en entrée et en sortie du réservoir. Avec une précision de 0,01%, ces capteurs de pression sont des transmetteurs de pression Piézorésistif Keller, série 33 XL. Les 2 sondes de température sont des thermocouples de type K.

La variation de la température au sein du lit de matériau solide est mesurée par 35 thermocouples de type K chemisés. Ils sont placés dans le sens axial et radial du réservoir.

utilisé la forme cylindrique qui est favorable à l'extrusion. Aussi, l'utilisation de la forme cylindrique permet de simuler une utilisation à l'échelle industrielle. Il n'y a pas la nécessité de les disposer dans un ordre précis.

La production des matériaux a suivi trois étapes : la mise en forme, le séchage et la cuisson.

— Mise en forme

Pour la mise sous la forme cylindrique des mélanges, nous avons utilisé la méthode d'extrusion suivant le même principe expliqué dans le chapitre 2. Le malaxage et le laminage des mélanges ont été effectués à TERREAL. La taille des cylindres a été choisie en considérant le ratio côté du réservoir sur diamètre des particules (H/d_p) ainsi que la contrainte de production. Dans la littérature, le ratio entre le diamètre du réservoir de stockage et des particules d'un lit de cylindres en vrac doit être au minimum entre 30 et 40 pour limiter les passages préférentiels aux parois et assurer de bons échanges (Esence *et al.*, 2017). Nous ne sommes pas dans le cas d'un réservoir cylindrique, mais en considérant le côté de la cuve pour le calcul du ratio, on obtient un diamètre des cylindres de 1 cm. Pour des contraintes de fabrication, nous avons travaillé avec un diamètre de 1,5 cm pour une longueur d'environ 4 cm ; ce qui nous donne un ratio de 20.

Pour chaque composition, nous avons produit 220 kg de matériaux cylindriques crus avec une extrudeuse à une vis de marque OMG LMP 90 (figure 7.3.1 (a)). Une filière avec une bouche de sortie centrale a été confectionnée et fixée à la sortie de l'extrudeuse comme montré dans la figure 7.3.1 (b). Cela permet l'obtention de la forme cylindrique. Les matériaux en sortie de l'extrudeuse sont découpés à une longueur d'environ 50 cm (figure 7.3.1 (c)). Les pressions en sorties ont pu être maintenues à 12 bars lors de l'extrusion des matériaux MC/4,7TCP et MA/5MBK alors que pour MC la pression de sortie était plus élevée (15 bars).

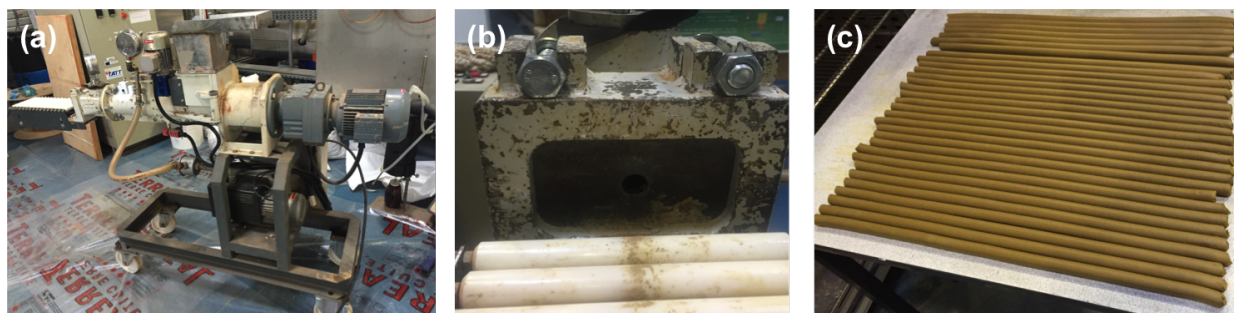


FIGURE 7.3.1 – Photos de l'extrudeuse utilisée (a), la filière fixée à la sortie de l'extrudeuse (b) et les matériaux cylindriques crus (c)

— Séchage et cuisson

À la sortie de l'extrudeuse, les matériaux sont séchés dans une étuve (700 litres de volume) de marque BINDER FED 720. C'est un séchage lent suivant le protocole présenté dans

le chapitre 2.

Quant à la cuisson, elle a été effectuée à TERREAL dans un four cellule d'un volume de $3m^3$. Il s'agit d'un four à gaz de marque KILNOGY généralement utilisé pour la cuisson des briques en terre cuite. Avant insertion dans le four, les cylindres séchés sont d'abord disposés sur des réfractaires eux même déposés sur un wagon. Compte tenu de l'inertie du four, la vitesse de chauffe est limitée à $2^\circ C/min$ et les températures mesurées par les thermocouples pendant les cuissons étaient de $1140^\circ C$ sous une atmosphère d'air. Un palier de 1h a été appliqué à la température de $1140^\circ C$ avant le refroidissement.

Une photos du four cellule utilisé et les produits après cuisson sont présentés respectivement dans les figures 7.3.2 (a) et (b). Les matériaux cuits sont ensuite découpés pour avoir les cylindres avec la longueur de 4 cm (figure 7.3.2 (c)).



FIGURE 7.3.2 – Photos du four cellule avec le wagon (a) des matériaux après la cuisson (b) et des matériaux après la découpe (c)

7.4 Définition des grandeurs caractéristiques

Nous définissons dans cette section l'ensemble des termes ou grandeurs caractéristiques qui permettent de qualifier les performances du stockage thermique.

— Energie maximale chargée

Cette énergie correspond à la quantité maximale de chaleur stockée dans le matériau en fonction de la température de l'air injectée dans le réservoir. Elle est calculée à partir de l'équation 7.4.1.

$$E_{max} = m_s \cdot C_p(T) \cdot \Delta T \quad (7.4.1)$$

Avec m_s la masse de solide introduit dans le réservoir (kg), $C_p(T)$ la chaleur spécifique du matériau à la température T (J/(kg.°C)) et ΔT représente la différence entre la température de consigne et la température initiale (°C).

— Température seuil et temps de percée

Pendant une charge, la température seuil est la température à partir de laquelle la charge est stoppée. Elle est nommée $T_{cut-off/chg}$. Le temps à partir duquel cette température est

atteinte est appelé temps de percée ($t_{percée}$).

Pour une décharge, la température seuil est la température à partir de laquelle l'air en sortie n'est plus utilisable. Elle est appelée $T_{cut-off/diss}$. L'instant à partir duquel la température en sortie du réservoir atteint $T_{cut-off/diss}$ est défini aussi comme $t_{percée}$.

Les températures seuils sont reliées à un coefficient β compris entre 0 et 1 (équations 7.4.2 et 7.4.3).

$$T_{cut-off/chg} = T_b + \beta.(T_H - T_b) \quad (7.4.2)$$

$$T_{cut-off/diss} = T_b + (1 - \beta).(T_H - T_b) \quad (7.4.3)$$

où T_H et T_b sont respectivement la température haute et basse (°C); β coefficient seuil (-), $T_{cut-off/chg}$ et $T_{cut-off/diss}$ respectivement les températures seuil pour une charge et une décharge (°C).

— Energie chargée et taux de charge

Pendant la charge, l'énergie transportée par l'air est transmise au lit de matériau solide. L'énergie chargée correspond à l'énergie accumulée par le matériau ou inversement l'énergie perdue par l'air durant son passage. Cette énergie est calculée en utilisant l'équation 7.4.1.

Pendant la charge, un gradient de température existe dans le milieu solide. Par conséquent, l'énergie chargée est calculée en effectuant un maillage du lit de matériau solide et en considérant les états de température mesurée par les thermocouples.

Le taux de charge (η_{chg}) est calculé à partir de l'équation 7.4.4 (Bruch *et al.*, 2014). Il est compris entre 0% et 100%.

$$\eta_{chg} = \frac{E_{chg}}{E_{max}} \quad (7.4.4)$$

où E_{chg} et E_{max} représentent respectivement l'énergie chargée et l'énergie maximale (kWh).

— Pertes thermiques en sortie du réservoir

Le système de stockage est une boucle ouverte, la température en sortie de celui-ci va augmenter avec le temps lors d'une charge jusqu'à atteindre $T_{cut-off/chg}$. Une quantité d'énergie injectée est donc perdue en sortie. Ces pertes sont quantifiées à partir de l'équation 7.4.5.

$$\eta_{ep} = \frac{E_{sortie}}{E_{entrée}} \quad (7.4.5)$$

Avec E_{sortie} et $E_{entrée}$ qui sont respectivement l'énergie thermique en sortie et en entrée du réservoir (kWh) et η_{ep} le taux d'énergie perdue (%).

— Energie dissipée et taux de décharge

La décharge est lancée lorsque le lit de matériau est à un état de charge donné. L'air froid est injecté dans la partie froide du réservoir, échange avec le lit de matériau solide chaud et ressort chaud. L'énergie dissipée en sortie du réservoir à un temps de percée donné correspond à la quantité de chaleur récupérée par le fluide. Elle est calculée à partir de l'équation 7.4.6.

$$E_{diss} = \int_0^{t_{percée}} \dot{m}_f C_{p_f} (T_{f-sortie} - T_b) dt \quad (7.4.6)$$

Avec $\dot{m}_f$ le débit massique de l'air en entrée (kg/s), C_{p_f} la chaleur spécifique de l'air (J/(kg.°C)), $T_{f-sortie}$ la température enregistrée en sortie du réservoir (°C) et T_b la température de l'air en entrée (°C).

Le taux de décharge (η_{diss}) est calculé avec la relation 7.4.7.

$$\eta_{diss} = \frac{E_{diss}}{E_{chg}} \quad (7.4.7)$$

où E_{diss} et E_{chg} représentent respectivement l'énergie déchargée et l'énergie chargée (kWh) et η_{diss} le taux de décharge (%).

— Hauteur de la zone thermocline

La hauteur de la zone thermocline établie pendant une charge ou une décharge est déterminée selon l'équation 7.4.8 (Xu *et al.*, 2012; Hoffmann *et al.*, 2017).

$$H_{tc} = \left\{ \begin{array}{l} H_{T_{90\%}} - H_{T_{10\%}}; T_{entrée} \leq T_{10\%} \& T_{sortie} \geq T_{90\%} \\ H_{T_{90\%}} - 0; T_{in} > T_{10\%} \\ H - H_{T_{10\%}}; T_{sortie} < T_{90\%} \end{array} \right\} \quad (7.4.8)$$

7.5 Résultats expérimentaux

7.5.1 Conditions initiales

Le tableau 7.2 ci-dessous résume les conditions initiales et les propriétés thermophysiques de l'air et des matériaux de stockage (entre 20 et 1000°C) utilisés pour les expérimentations. Les matériaux sont disposés en vrac dans le réservoir. La porosité du lit de matériaux avoisine 40% dans tous les cas et les masses introduites sont très proches (environ 160 kg). Les propriétés thermophysiques des matériaux sont obtenues après caractérisation.

Air (fluide de transfert)(Agalit et al., 2015)	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$6,75.10^{-18}T^6 - 2,429.10^{-14}T^5 + 3,561.10^{-11}T^4 - 2,799.10^{-8}T^3 + 1,343.10^{-5}T^2 - 4,509.10^{-3}T + 1,274$
	$C_p(\text{kJ/kg.}^\circ\text{C})$	$2,42.10^{-10}T^4 - 7,131.10^{-7}T^3 + 6,581.10^{-4}T^2 - 8,615.10^{-3}T + 1,006$
	$\lambda(\text{W/m.K})$	$9,381.10^{-12}T^3 - 2,592.10^{-8}T^2 + 7,298.10^{-5}T + 2,477.10^{-2}$
	$\mu(\text{Pa.s})$	$8,118.10^{-15}T^3 - 2,243.10^{-11}T^2 + 4,76.10^{-8}T + 1,743.10^{-5}$
MC/4,7TCP	Masse introduite (kg)	159,5
	Porosité du lit	0,41
	$C_p(\text{kJ/kg.}^\circ\text{C})$	$-3,957.10^{-13}T^4 + 1,558.10^{-9}T^3 - 2,288.10^{-6}T^2 + 1,597.10^{-3}T + 7,142.10^{-1}$
MA/5MBK	Masse introduite (kg)	162
	Porosité du lit	0,396
	$C_p(\text{kJ/kg.}^\circ\text{C})$	$-1,927.10^{-12}T^4 + 4,634.10^{-9}T^3 - 4,245.10^{-6}T^2 + 2,018.10^{-3}T + 0,6767$
MC	Masse introduite (kg)	160
	Porosité du lit	0,412
	$C_p(\text{kJ/kg.}^\circ\text{C})$	$-4,501.10^{-13}T^4 + 1,828.10^{-9}T^3 - 2,642.10^{-6}T^2 + 1,734.10^{-3}T + 0,6866$

TABLE 7.2 – Propriétés du lit et propriétés thermophysiques de l'air et des matériaux

7.5.2 Exemple de fonctionnement

7.5.2.1 Processus de charge

C'est l'étape qui consiste à charger le lit de matériau solide qui est initialement froid.

Les conditions expérimentales suivantes ont été appliquées lors d'une charge avec le matériau MC/4,7TCP.

- La température de l'air à l'entrée du stockage $T_H = 335^\circ\text{C}$
- $\dot{m}$: 70 kg/h.

Le profil de température de l'air au centre du réservoir est représenté par la figure 7.5.1 (a) à différents temps de charge. La flèche sur la courbe représente le sens de la lecture. A l'état initial ($t=0$), la température au sein du lit de matériau est égale à 20°C . La charge s'effectue par l'introduction de l'air à T_H par la gauche du réservoir ($L = 0\text{m}$).

À un temps de charge donné, la température axiale baisse avec l'augmentation de la longueur du réservoir de stockage. À une longueur du réservoir de stockage donnée, la température axiale augmente avec l'augmentation du temps de charge.

La figure 7.5.1 (b) montre l'évolution de la température d'entrée, de sortie et le taux de charge pour cette configuration. La température d'entrée du réservoir a rapidement été stabilisée autour de T_H . La température de sortie du réservoir a été maintenue à la température ambiante pendant environ 1 h de charge. Donc, la totalité de la chaleur injectée dans la cuve a été absorbée par le matériau. Ensuite, cette température de sortie augmente. Cela indique qu'une partie de la chaleur injectée sort du réservoir.

Le tableau 7.3 résume les résultats obtenus à différentes températures de percée $T_{cut-off/chg}$.

L'énergie maximale que peut contenir le réservoir dans les conditions de cette expérimentation est de 14,87 kWh.

Avec l'augmentation du temps de charge ($t_{percée}$) et du $T_{cut-off/chg}$, l'énergie chargée est plus grande et le taux de charge augmente jusqu'à atteindre 87,2% après 2,41 heures de charge. Par ailleurs, les pertes thermiques augmentent également avec le temps de charge puisque la température de l'air en sortie est de plus en plus élevée. Toutefois, à un taux de charge de 87,2%, l'énergie thermique perdue ne représente que 14,3% de l'énergie introduite dans le stockage. Les pertes de charge augmentent avec l'élévation de la température dans le milieu de stockage. Après 2,41 heure de charge, elle est de 333,5 Pa.

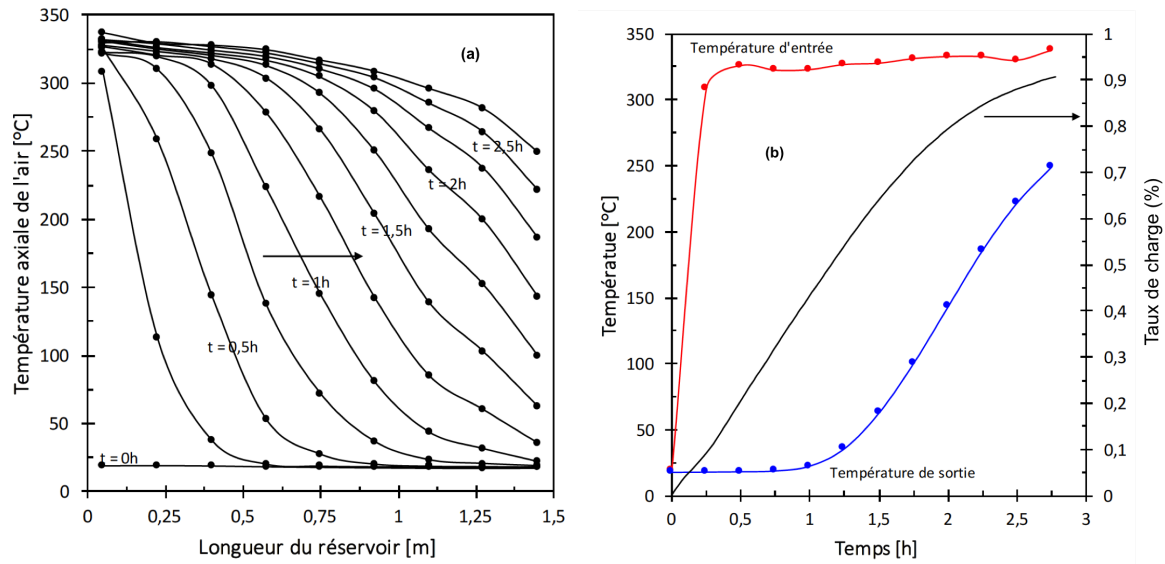


FIGURE 7.5.1 – Profils de température axiale lors d'une charge avec MC/4,7TCP (a) ; température d'entrée, de sortie et taux de charge (b) (335°C, 70kg/h d'air)

Paramètres	Unités			
$T_{cut-off/chg}$	°C	83	146	209
β	-	0,2	0,4	0,6
E_{chg}	kWh	10,30	11,91	12,97
E_{max}	kWh	14,87		
η_{chg}	%	69,2	80,1	87,2
$t_{percée}$	h	1,65	2,02	2,41
$E_{entrée}$	kWh	10,72	13,15	15,68
E_{sortie}	kWh	0,33	1,02	2,25
η_{ep}	%	3,1	7,7	14,3
Δp	Pa	313,2	329,6	333,5

TABLE 7.3 – Résumé des résultats obtenus à différents $T_{cut-off/chg}$ pendant la phase de charge (335°C, 70 kg/h)

Les profils de températures formés dans le réservoir représentent un stockage avec la formation d'une zone thermocline. La figure 7.5.2 illustre son évolution pendant cette charge. Cette zone thermocline s'établit en trois phases : la formation, le déplacement et la sortie. A $t = 0$ h, le réservoir est totalement déchargé, l'entrée de l'air à T_H entraîne la formation de cette zone dont l'épaisseur augmente et se déplace axialement en fonction du temps. Pendant sa migration, sa hauteur croît à cause de la réduction de la qualité des transferts thermiques air/solide et de la diffusion thermique de l'air entre les particules solides. A $t = 1,4$ h, la hauteur de la zone thermocline atteint sa valeur maximale et commence à sortir du réservoir. Cela correspond à l'augmentation de la température en sortie montrée dans la figure 7.5.1 (b). La hauteur de ce gradient thermique diminue progressivement jusqu'à être totalement évacuée du réservoir. Pour les conditions de cette expérimentation, la hauteur maximale de la thermocline est de 0,935 m soit 67% de la longueur du réservoir.

Un test de répétabilité a été effectué dans des conditions de charge quasi similaires ($T_H = 340^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 70$ kg/h). La figure 7.5.3 est une superposition des profils de températures du lit de matériaux à des temps de charge différents pour les deux différentes expérimentations. La similarité des profils est une preuve du comportement répétable des mesures effectuées.

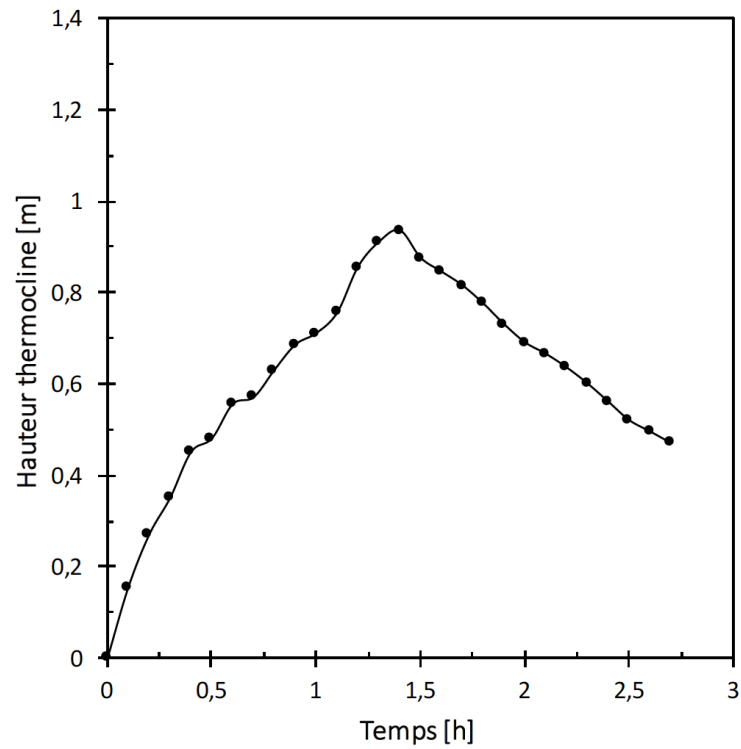


FIGURE 7.5.2 – Evolution de la zone thermocline en fonction du temps de charge

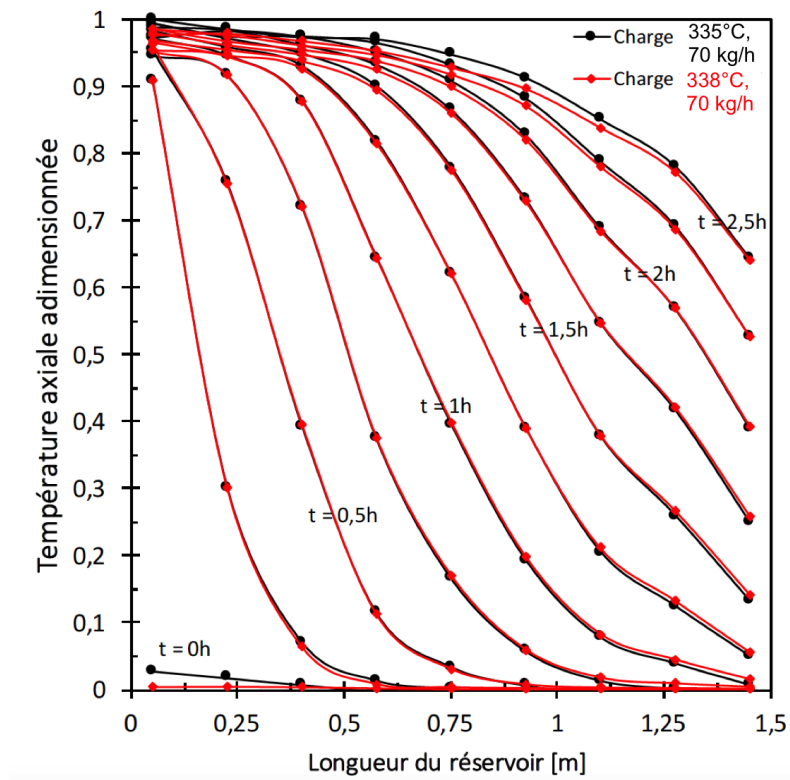


FIGURE 7.5.3 – Tests de répétabilité pour un processus de charge

7.5.2.2 Décharge

Une décharge réalisée avec le matériau MC/4,7TCP est montrée dans la figure 7.5.4. Les conditions sont les suivantes : $T_H = 335^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 70\text{kg/h}$.

Les profils de températures axiales sont présentés pour différents temps de décharge en fonction de la longueur du réservoir (figure 7.5.4 (a)). A l'instant $t = 0\text{h}$, la température est proche de T_H à $L = 0\text{m}$ mais celle-ci est plus faible avec la longueur du réservoir jusqu'à la température de 260°C à $L = 1,4\text{m}$ comme montré dans la figure 7.5.1 (a) sur la courbe à 2,5h de charge.

A une longueur du réservoir donnée, l'augmentation du temps de décharge conduit à la baisse de la température et à un temps de décharge donnée, la température baisse avec la longueur du réservoir.

La figure 7.5.4 (b) montre l'évolution de la température en entrée, de sortie et du taux de décharge en fonction du temps. A $t=0$, la température de l'air en sortie est égale à T_H et la température en entrée est de 250°C . Cela est dû au retour d'air chaud du canon de la boucle de charge qui est rapidement ramené à la température ambiante.

La température en sortie diminue progressivement jusqu'à 1,5 h puis chute jusqu'à 3 h de décharge. Inversement, le taux de décharge (η_{diss}) augmente avec le temps et atteint 96% après 2,5h de décharge.

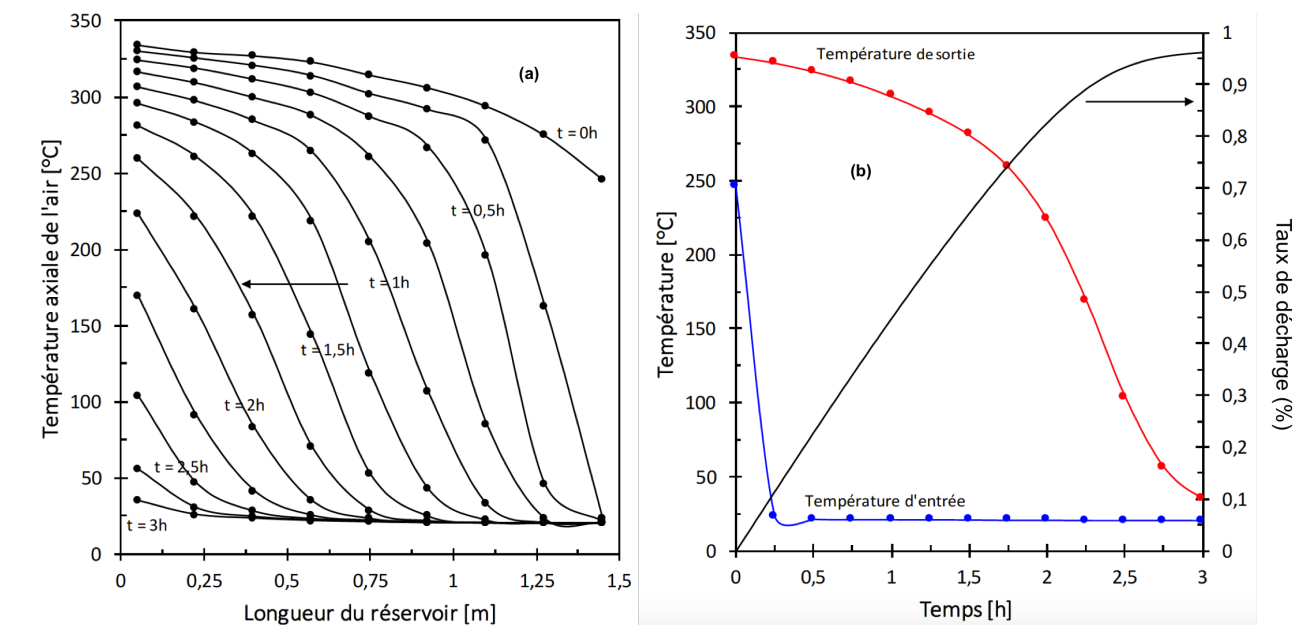


FIGURE 7.5.4 – Profils de température axiale (a) et évolution de la température d'entrée, de sortie et taux de décharge (b)

L'énergie dissipée (E_{diss}) dépend de $T_{cut-off/diss}$. Le tableau 7.4 regroupe les valeurs des énergies dissipées, des puissances thermiques en sortie et les $t_{percée}$ pour 3 scénarios

d'utilisation différents. L'énergie accumulée par le matériau après l'étape de charge est de 13,53 kWh. Plus le coefficient seuil (β) est grand, plus $T_{cut-off/diss}$ est petit et plus l'énergie dissipée augmente. L'énergie est dissipée à 90,7% après 2,34 h de décharge pour une température $T_{cut-off/diss}$ de 146°C. La puissance thermique récupérable en sortie est donc de 5,25 kW.

Paramètres	Unités			
$T_{cut-off/diss}$	°C	272	202	146
β	-	0,2	0,4	0,6
E_{diss}	kWh	9,38	11,45	12,27
E_{chg}	kWh	13,53		
η_{diss}	%	69,4	84,6	90,7
$t_{percée}$	h	1,61	2,07	2,34
P_{th}	kW	5,81	5,52	5,25

TABLE 7.4 – Résumé des résultats obtenus à différents $T_{cut-off/diss}$ pendant la phase de décharge (335°C, 70 kg/h)

La baisse de la température de sortie correspond à la sortie de la thermocline. En effet, lorsque le réservoir est à T_H , l'entrée de l'air à T_b repousse la thermocline formée lors de la charge dans le sens de la décharge.

La figure 7.5.5 (a) montre le déplacement de la thermocline pendant cette décharge. Elle a une hauteur de 0,39 m lorsque la décharge est lancée. La hauteur augmente rapidement jusqu'à 0,6 m après 0,3 h de décharge puis augmente progressivement pour atteindre la hauteur de 0,85 m à 1,2 h avant de chuter jusqu'à la valeur de 0,05 m après 2,75 h de décharge. À ce temps, le taux de décharge est de 96%.

La figure 7.5.5 (b) montre la reproductibilité des tests. On obtient pour des conditions quasi similaires ($T_H = 338^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 70\text{kg/h}$), des profils de températures axiale très proches.

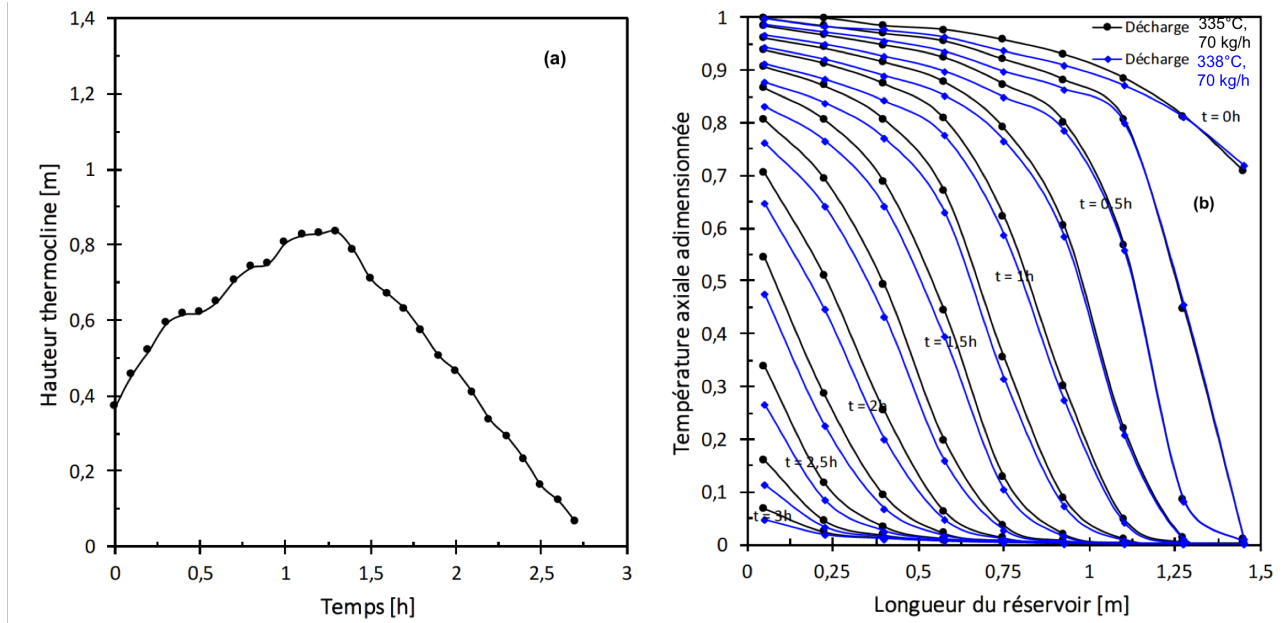


FIGURE 7.5.5 – Hauteur de la thermocline pendant la décharge (a) et profils de température axiales pour 2 décharges réalisées dans des conditions similaires

Les sections suivantes s'intéressent à l'étude de l'influence des conditions opératoires (température haute et débit massique) sur les performances du système de stockage.

7.5.3 Influence de la température haute (T_H)

L'influence de la température de l'air en entrée sur les performances du stockage est analysée dans cette section uniquement pendant la phase de charge. Cette étude est pertinente puisque dans un processus de fonctionnement réel, les températures à l'entrée du système peuvent varier.

Afin de pouvoir mener cette étude, les paramètres suivants ont été fixés : le débit massique d'air et le matériau de stockage.

Le tableau 7.5 regroupe les conditions expérimentales et les différents résultats obtenus avec le matériau MC/4,7TCP pour un même coefficient de seuil ($\beta = 0,6$). Les tests de charge ont été réalisés avec trois T_H (334°C, 531°C et 759°C) tout en maintenant un débit massique d'air autour de 48 kg/h. On note cependant un écart de débit de l'ordre de 3,2% par rapport à la consigne pour le test réalisé à 531°C.

		MC/4,7TCP						
		$\beta = 0,6$						
$\dot{m}$	T_H	$T_{cut-off/chg}$	E_{max}	E_{chg}	$t_{percée}$	η_{chg}	Htc_{max}	Δp
kg/h	°C	°C	kWh	kWh	h	%	m	Pa
48	334	216	14,80	12,80	3,24	86,70	0,96	181
49,5	531	329	25,23	22,10	3,46	87,60	0,93	376
48	759	466	37,81	32,90	3,76	86,90	0,94	450

TABLE 7.5 – Influence de la température haute sur les grandeurs caractéristiques pendant une charge avec le matériau MC/4,7TCP

Pour un même coefficient de seuil β , le $T_{cut-off/chg}$ est plus élevé lorsque la température haute T_H est grande.

Plus la température T_H est élevée, plus l'énergie maximale qui peut être stockée est grande. Dans le cadre de cette étude, l'énergie maximale stockée à $T_H = 759^\circ\text{C}$ est 2,6 fois plus élevée qu'à 334°C . Pour un même débit et un même coefficient $\beta = 0,6$, l'augmentation de T_H augmente les pertes de charge sans avoir une influence sur le taux de charge du système. Dans tous les cas, on a un taux de charge d'environ 87%. On constate cependant que $t_{percée}$ augmente de 16% entre 334 et 759°C pour des hauteurs de thermocline très similaires. Ce qui semble très raisonnable compte tenu de la différence entre les deux T_H . Une représentation des profils de température axiale adimensionnée dans le lit à des temps différents permet d'observer ce phénomène (figure 7.5.6). L'adimensionnalisation a été appliquée afin de faciliter la comparaison. À une longueur du réservoir et à un temps donné, plus T_H est grand, plus la température axiale est faible. Par exemple à $t = 3\text{h}$, à la sortie du réservoir, la température est plus faible quand T_H est élevée donc le temps de percée est plus grand.

Cette augmentation du temps de percée est due à la variation des propriétés thermophysiques des matériaux de stockage et de l'air qui dépendent de la température. Une énergie plus élevée peut être chargée donc le temps de charge est plus long. Aussi, plus la température est grande, plus des pertes thermiques aux parois sont importantes et peuvent contribuer à allonger le temps de percée.

Pour résumer, T_H n'a pas d'impact sur le taux de charge. Plus la température d'entrée de l'air (ou la température de stockage) est grande, plus l'énergie accumulée est élevée et plus le temps de percée est long.

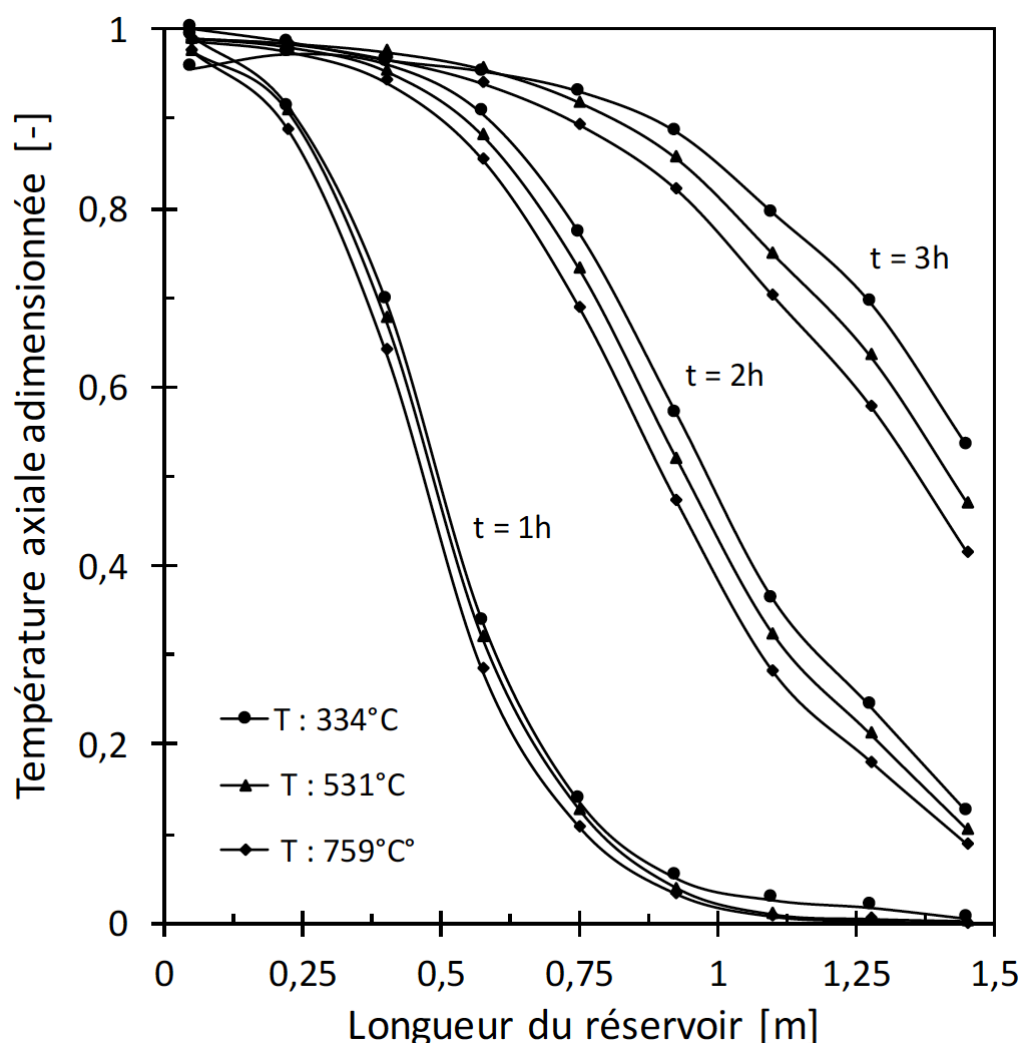


FIGURE 7.5.6 – Profils de température axiales adimensionnées pour trois T_H (334, 531 et 759°C) avec un débit massique d'air de 48kg/h, matériau de stockage : MC/4,7TCP

7.5.4 Influence du débit d'air

Le débit d'air est un paramètre important à maîtriser pour assurer une bonne performance du système de stockage. Le choix de sa valeur optimale pour un lit de matériau donné relève d'un compromis. Il doit être ni trop petit, ni trop grand pour pouvoir vaincre les pertes de charge et en même temps éviter des pertes thermiques aux parois qui peuvent être trop importantes.

Son influence a été étudiée pour des étapes de charge et de décharge à différentes gammes de température. Pour cela, les paramètres suivants ont été fixés :

- T_H : (1) température d'injection de l'air lors une charge ou (2) la température initiale du milieu solide lors d'une décharge.

— Le matériau de stockage

7.5.4.1 Phase de charge

Le tableau 7.6 rassemble les résultats obtenus pour des charges avec le matériau MC/4,7TCP à des débits massiques d'air différents. Les résultats sont regroupés dans trois tableaux (A à C) en fonction de la température T_H .

A	$T_H : 335-350^\circ\text{C}$						
	Matériau : MC/4,7TCP						
	$\beta = 0,6$						
$\dot{m}(\text{kg/h})$	$T_{cut-off/chg}(^\circ\text{C})$	$t_{percée}(\text{h})$	$E_{chg}(\text{kWh})$	$\eta_{chg}(\%)$	$Htc_{max}(\text{m})$	$\eta_{ep}(\%)$	$\Delta p(\text{Pa})$
48	215	3,24	12,85	86,70	0,96	17,60	181
66,5	224	2,57	13,73	87,10	-	15,80	370
70	209	2,44	13,31	87,40	0,95	15,50	341,8
74	214	2,28	13,27	86,90	0,91	14,10	439

B	$T_H : 530-550^\circ\text{C}$						
	Matériau : MC/4,7TCP						
	$\beta = 0,6$						
$\dot{m}(\text{kg/h})$	$T_{cut-off/chg}(^\circ\text{C})$	$t_{percée}(\text{h})$	$E_{chg}(\text{kWh})$	$\eta_{chg}(\%)$	$Htc_{max}(\text{m})$	$\eta_{ep}(\%)$	$\Delta p(\text{Pa})$
49,5	329,40	3,46	22,14	87,12	0,92	14,30	376
55	345,10	3,14	22,82	88,10	0,93	14,60	484,30
65,5	331,60	2,79	22,83	87,80	0,91	14,20	-

C	$T_H : 760-775^\circ\text{C}$						
	Matériau : MC/4,7TCP						
	$\beta = 0,6$						
$\dot{m}(\text{kg/h})$	$T_{cut-off/chg}(^\circ\text{C})$	$t_{percée}(\text{h})$	$E_{chg}(\text{kWh})$	$\eta_{chg}(\%)$	$Htc_{max}(\text{m})$	$\eta_{ep}(\%)$	$\Delta p(\text{Pa})$
48	465,60	3,76	32,90	86,90	0,94	13,90	449,10
56,5	475,80	3,25	33,97	87,20	0,92	12,90	498,40

TABLE 7.6 – Résultats des tests de charge à des températures modérées, moyennes et hautes avec des débits d'air chaud différents

La plage de débit massique dans le tableau A varie entre 48 et 74 kg/h et les $T_{cut-off/chg}$ sont très proches.

L'augmentation du débit massique d'air à l'entrée du stockage n'a pas d'influence sur le taux de charge. Dans tous les cas, on a un taux de charge autour de 87%. Cependant, le temps de percée, la hauteur maximale de la zone thermocline et les pertes thermiques relatives (en %) en sortie du réservoir diminuent avec l'augmentation du débit massique.

En effet, pour une porosité du lit et une taille de particules fixées, les faibles vitesses d'écoulement augmentent le temps de séjour de l'air dans le lit et la stratification thermique au sein du milieu solide par des transferts conductifs et diffusifs. Ce qui implique des pertes thermiques plus importantes en sortie puisque la thermocline formée qui est plus haute sera extraite plus rapidement. Pour des débits faibles, les pertes de charge sont moins importantes à cause de la réduction de la vitesse d'écoulement de l'air au sein du lit de cylindres solides.

Au contraire, les vitesses d'écoulement rapides ont augmenté les pertes de charge en diminuant la stratification thermique et le temps de charge mais n'ont pas d'impact sur le taux de charge du système. Le transfert thermique fluide/solide se fait plus rapidement entraînant la formation d'un faible gradient thermique au sein du réservoir qui se déplace plus rapidement vers la sortie. Les pertes thermiques en sortie sont donc plus faibles.

Pour des températures plus élevées (tableaux B et C), les phénomènes observés sont similaires que ceux pour la température moyenne (tableau A).

Aussi, les observations précédentes sont confortées par les résultats obtenus avec le matériau MC. Les tableaux 7.7 rassemblent les conditions expérimentales et les résultats obtenus.

A	$T_H : 355^\circ\text{C}$					
	Matériau : MC					
	$\beta = 0,6$					
	$\dot{m}(\text{kg/h})$	$T_{cut-off/chg}(^\circ\text{C})$	$t_{percée}(\text{h})$	$\eta_{chg}(\%)$	$Htc_{max}(\text{m})$	$\Delta p(\text{Pa})$
42	225	3,78	83,60	1,03	13,20	223
59	225	2,72	84,80	0,76	12,60	-

B	$T_H : 575\text{-}585^\circ\text{C}$					
	Matériau : MC					
	$\beta = 0,6$					
	$\dot{m}(\text{kg/h})$	$T_{cut-off/chg}(^\circ\text{C})$	$t_{percée}(\text{h})$	$\eta_{chg}(\%)$	$Htc_{max}(\text{m})$	$\Delta p(\text{Pa})$
46	363	3,73	87,90	1	15,20	282
57	357	3,08	89	0,97	14,80	309

TABLE 7.7 – Résultats des tests de charge avec des débits différents à des températures moyennes et modérées en utilisant le matériau MC

En conclusion, le débit d'air à l'entrée influence la vitesse de charge du système sans avoir un impact significatif sur le taux de charge.

7.5.4.2 Phase de décharge

L'influence du débit d'air froid sur les performances du système pendant la décharge a été analysée dans les conditions du tableau 7.8.

	Conditions des tests			
$\dot{m}(\text{kg/h})$	26,50	38,50	56	100,80
Matériau	MC/4,7TCP			
$T_H(^{\circ}\text{C})$	547	530	531	537

TABLE 7.8 – Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du débit massique pendant la décharge

La figure 7.5.7 (a) montre l'évolution de la température de sortie en fonction du temps pour trois débits massiques (26,50 ; 38,50 et 56 kg/h).

L'allure des profils de température de sortie est similaire pour les trois conditions d'expérience. Elle reste autour de T_H au début de la décharge avant de chuter vers T_b .

Plus le débit massique est petit, plus le temps de séjour de l'air dans le réservoir est grand et plus le temps de décharge est long.

Un temps d'environ 9 h est nécessaire pour décharger complètement le réservoir avec un débit massique de 26,5 kg/h, alors qu'après 4h, le réservoir est complètement déchargé lorsqu'il est soumis à un débit massique de 56 kg/h. Il est cependant évident que la variation du débit massique a une influence sur l'évolution de la puissance thermique disponible en sortie comme on peut le voir dans la figure 7.5.7 (b). Plus le débit massique est élevé, plus la puissance thermique récupérable en sortie est grande mais pendant un temps court puisque la température va rapidement chuter vers T_b . Le débit doit être judicieusement sélectionné en fonction du besoin mais aussi pour optimiser le taux de décharge.

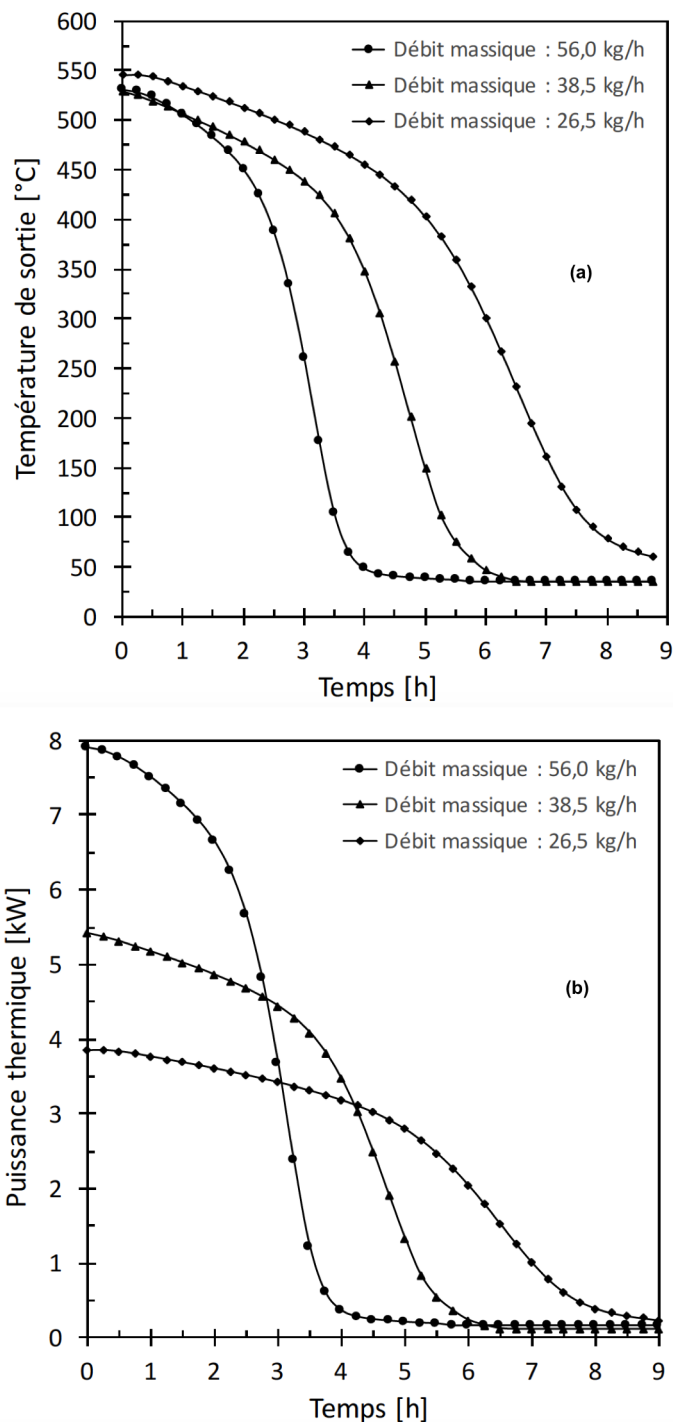


FIGURE 7.5.7 – Profils de température (a) et puissance thermique (b) en sortie du réservoir pour différents débits massiques

Dans le tableau 7.9 sont regroupés pour les débits étudiés avec MC/4,7TCP, les puissances thermiques maximales, les temps de percées, les taux de décharge et les hauteurs maximales de la zone thermocline.

Comme montré précédemment, la puissance thermique augmente avec le débit massique

		MC/4,7TCP			
		400°C	$\beta = 0,6$	$\beta = 0,2$	
$\dot{m}(\text{kg/h})$	$P_{th-max}(\text{kW})$	$t_{percée}(\text{h})$	$\eta_{diss}(\%)$		Htc (m)
26,5	3,80	5,05	90,30	66,70	1,02
38,5	5,40	3,55	94,40	71,40	1,08
56	7,90	2,42	91,20	71,70	0,86
100,8	-	1,50	94		0,80

TABLE 7.9 – Analyse qualitative de l'influence du débit massique d'air

d'air tandis que le temps de percée diminue de même que la hauteur de la thermocline. Avec un débit massique de 26,5 kg/h, il faut un temps de 5,05 h avant d'atteindre un $T_{cut-off/diss}$ de 400°C alors que cette température est vite atteinte au bout de 1,5 h avec un débit de 100,80 kg/h. L'augmentation du débit massique d'air frais à l'entrée occasionne un échange thermique par convection plus important à l'échelle des particules ce qui explique la baisse de la hauteur de la thermocline que nous observons. Le gradient thermique formé dans le réservoir est plus faible et se déplace plus rapidement vers la sortie.

A l'inverse, l'utilisation d'un débit faible implique un temps de passage plus long et des échanges air/solide moins importants. Un temps plus long est nécessaire pour récupérer la chaleur stockée ce qui occasionne une expansion du gradient thermique au sein du réservoir.

Pour conclure, lors d'une décharge, le débit d'injection d'air froid va jouer sur la vitesse de décharge et la puissance thermique disponible en sortie, cela par le biais d'une modification de la formation et de l'extraction de la zone thermocline.

Ce paramètre (débit massique d'air) est à adapter en fonction de l'utilisation de l'air chaud en sortie.

Dans les conditions de l'étude, le débit massique n'a pas eu une influence importante sur le taux de décharge.

7.5.5 Comparaison des matériaux de stockage

La comparaison des matériaux peut se faire pendant l'étape de charge ou de décharge. Les conditions initiales sont plus maîtrisées lorsqu'on effectue une charge, c'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'effectuer la comparaison pendant une charge dans les mêmes conditions de débit d'air et de température en entrée.

Deux matériaux sont comparés parce que les conditions dans lesquelles ils ont été testés sont très similaires. Il s'agit du MC et MA/5MBK. Le tableau 7.10 regroupe les conditions

des tests et les résultats obtenus.

			$\beta = 0,2$				
	$\dot{m}$	T_H	$T_{cut-off/chg}$	$t_{percée}$	η_{ep}	E_{chg}	η_{chg}
Matériaux	kg/h	°C	°C	h	%	kWh	%
MA/5MBK	49,60	848	193	2,66	2,87	33,30	77,60
MC	49,60	835	190	2,33	3,46	29,31	70,70

TABLE 7.10 – Conditions des tests réalisés et résultats obtenus pour la comparaison des matériaux

Les $T_{cut-off/chg}$ et des débits massiques sont très proches. On a un temps de percée plus long avec MA/5MBK. Il faut attendre 2,66 h pour que la température en sortie atteigne $T_{cut-off/chg}$ alors qu'avec MC, on ne met que 2,33 h. Cela est cohérent avec les pertes thermiques en sortie et l'énergie stockée par les deux matériaux. Les pertes thermiques en sortie du réservoir sont plus élevées pour un même $T_{cut-off/chg}$ avec MC puisque la thermocline est extraite plus rapidement et l'énergie chargée avec MA/5MBK est plus élevée ainsi que le taux de charge pour un $\beta = 0,2$.

Les masses des deux matériaux introduites dans le réservoir ne sont pas très différents. On a introduit + 2kg de MA/5MBK en plus par rapport à MC. Cette différence qu'on observe peut venir de la chaleur spécifique qui est plus élevée avec MA/5MBK. À 850°C, MA/5MBK a un Cp de 1,165 kJ/(kg.K) alors que MC a un Cp de 1,140 kJ/(kg.K).

Par ailleurs, la porosité du lit pour MC est de 0,412 alors que MA/5MBK a une porosité de 0,396. Cela implique d'une part, une stratification thermique plus importante avec MC et les pertes thermiques plus élevées que nous observons. D'autre part, la faible porosité améliore le coefficient d'échange air/solide ce qui peut expliquer partiellement les différences de taux de charge.

7.5.6 Cycles consécutifs de charge et de décharge

Dans un fonctionnement réel, le système de stockage avec les matériaux subissent des cycles de charge/décharge successifs. Plusieurs cycles de charge/décharge sont nécessaires pour stabiliser le comportement du système afin de pouvoir évaluer le rendement global (Esence *et al.*, 2017; Bruch *et al.*, 2017; Agalit *et al.*, 2015).

Pour ces tests, nous avons utilisé le matériau MC et les conditions des tests sont :

- $T_H = 576^\circ\text{C}$
- $T_b = 32^\circ\text{C}$
- $\dot{m} = 60 \text{ kg/h}$
- Nombre de cycles = 3

— $\beta = 0,15$ d'où $T_{cut-off/chg} = 113^\circ\text{C}$ et $T_{cut-off/diss} = 498^\circ\text{C}$ (β a été choisi petit afin de réduire le temps des tests.)

La figure 7.5.8 présente les profils de températures axiales dans le réservoir pour les trois cycles successifs de charge et de décharge seulement à $T_{cut-off/chg}$ et $T_{cut-off/diss}$.

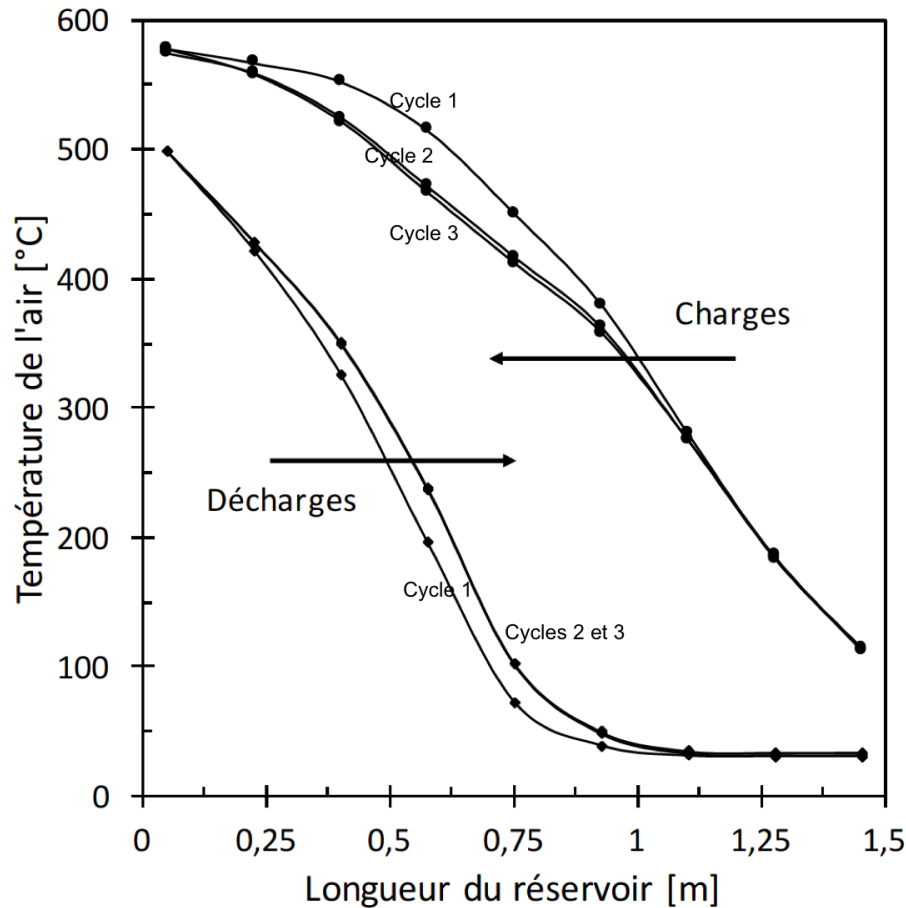


FIGURE 7.5.8 – Profils de températures pour trois cycles successifs de charge/décharge avec un coefficient de seuil fixe

Les flèches montrent le sens des charges et des décharges. Plus les cycles augmentent, plus les profils de température se resserrent suite à une augmentation de la hauteur de la zone thermocline. Cela est dû à des phénomènes de diffusion thermique au sein du lit de particules solides. On remarque cependant que le comportement du stockage semble stabilisé dès le 2^{ème} cycle.

Le tableau 7.11 montre pour les différents cycles, les temps de percée, les taux de charge et décharge et le rendement global du système.

	Unités	Cycle 1		Cycle 2		Cycle 3	
Etape	-	Charge	Décharge	Charge	Décharge	Charge	Décharge
$T_{cut-off/chg}$	°C	113	498	113	498	113	498
β	-	0,15					
$t_{percée}$	h	1,89	1,39	1,16	1,24	1,01	1,26
$\eta_{chg/dis}$	%	67	68	64	64	63,2	65,2
η_{global}	%	45,50		41		41,20	
$H_{tc,max}$	m	0,98	1	1,11	0,95	1,15	0,95

TABLE 7.11 – Bilan des résultats pour les tests de cyclage thermique

On voit que :

- Les temps de percée diminuent avec le nombre de cycles. Au premier cycle un temps de 1,89 h est nécessaire pour atteindre $T_{cut-off/chg}$ alors qu'au 3^{ème} cycle, il est atteint au bout de 1h. L'étalement de la zone thermocline explique ce comportement. Comme on peut le voir dans le tableau, au premier cycle sa hauteur est de 0,98m alors qu'au 3^{ème} cycle, elle a augmenté de près de 14% à cause des phénomènes de diffusion thermique. Pendant les décharges, la zone thermocline a un comportement plutôt stable et les temps de percées très proches.
- Les taux de charge baissent faiblement avec le nombre de cycles. Au 1^{er} cycle, le taux de charge est de 67% alors qu'au bout du 3^{ème}, il est de 63% soit une baisse de 4%.
- Le taux de décharge baisse aussi très faiblement. Après 3 cycles elle a baissé de 4,4%.
- Le rendement global du stockage dans les conditions de l'étude est stable autour de 41%.

Pour conclure, 3 cycles sont suffisants pour stabiliser les performances du stockage avec les matériaux à base d'argile-sable/phosphates.

7.6 Conclusions

Nous avons étudié dans ce chapitre le stockage thermique à l'échelle pilote avec les céramiques à base de mélange de matière argileuse-sable/phosphates et de l'air comme fluide de transfert. Plusieurs charges et décharges ont été effectuées dans des gammes de température différentes allant de 350 jusqu'à 850°C. L'influence de la température haute et du débit massique d'air a été étudiée. Les critères d'évaluation étaient le taux de charge, le taux de décharge, le temps de percée et la hauteur de la zone thermocline.

Les conclusions principales sont :

- L'extrusion est compatible pour fabriquer des cylindres d'argile-sable/phosphates.
- Les céramiques argile-sables/phosphates sont adaptées pour le stockage thermique de type thermocline avec de l'air comme fluide caloporteur pour un fonctionnement jusqu'à 1000°C. Les taux de charge et de décharge peuvent atteindre jusqu'à 88-95% avec des pertes de moins de 18% pendant la charge.
- Les températures élevées n'ont pas d'impact sur le taux de charge. Cependant, l'énergie accumulée est plus élevée et le temps de percée est plus long.
- Pendant la charge, le débit massique d'air influence la vitesse de charge du système sans avoir un impact significatif sur le taux de charge. Dans la plage de débit étudié, les meilleurs taux de charge sont obtenus avec un débit massique autour de 55 kg/h en utilisant MC/4,7TCP comme milieu solide. Cela est également vérifié pour les matériaux MC et MA/5MBK.
- Lors d'une décharge, le débit d'air froid influence la vitesse de décharge et la puissance thermique en sortie. Cela par le biais d'une modification de la formation et d'extraction de la zone thermocline. Plus le débit d'air est grand, plus la vitesse de décharge est grande. L'allure de la courbe de puissance thermique libérée varie avec le débit d'air.
- Dans des conditions similaires, la quantité d'énergie stockée est plus grande avec MA/5MBK et le temps de percée est plus long par rapport à MC.

En somme, les céramiques d'argile-sable/phosphates peuvent être utilisées comme milieu solide de stockage dans un système industriel et fonctionner dans de larges gammes de températures.

Chapitre 8

Etude du système de stockage thermique par modélisation

8.1 Introduction

Le chapitre 7 a mis en évidence le potentiel d'utilisation des céramiques à base de matière argileuse-sable/phosphates comme milieu solide dans un système de stockage à l'échelle pilote industriel. Elles sont adaptées pour un fonctionnement dans différentes conditions et le comportement du stockage dépend de plusieurs paramètres. L'étude de l'influence de ces paramètres par l'expérimentation est possible mais serait très onéreuse en temps et en coût. C'est la raison pour laquelle dans ce chapitre, un modèle numérique est développé afin de prédire le comportement du stockage thermocline.

Le principal objectif est de valider ce modèle numérique avec les données expérimentales en phase de charge et de décharge à différentes températures. Pour ce faire, une première partie est d'abord consacrée à une présentation sommaire des modèles numériques utilisés dans le stockage.

8.2 Modélisation du stockage thermocline

La modélisation numérique est un outils rapide permettant de prédire le comportement thermique du stockage thermocline et d'estimer ses performances sans avoir forcément recours à l'expérimentation. Dans la littérature, la démarche suivie pour le développement et la validation des modèles numériques sont très similaires. Dans une première étape, les équations qui décrivent au mieux le système sont établies (équation de la chaleur avec ou sans équation de continuité ou de mouvement); différentes hypothèses sont posées. Ensuite, les équations différentielles sont programmées et résolues avec une approche

numérique à l'aide de logiciels disponibles. Enfin, les résultats numériques sont confrontés aux résultats expérimentaux pour valider la modélisation.

Tous les modèles numériques utilisés dans ce cas-ci sont basés sur des bilans thermiques appliqués au réservoir. Ces bilans thermiques mettent en relation plusieurs paramètres comme les propriétés thermophysiques des différents éléments constituant le stockage (solide, fluide, parois), les caractéristiques de l'écoulement du fluide et les paramètres géométriques du réservoir. Le profil de température dans le stockage dépend de l'interaction entre ces différents paramètres et la modélisation permet d'étudier séparément l'influence de ces paramètres sur les performances du stockage thermocline.

Plusieurs modèles numériques ont été proposés et étudiés en supposant qu'il n'y a pas de transfert de masse ni de production de chaleur au sein du stockage ; aussi, il est généralement supposé que les propriétés physiques des matériaux ne changent pas avec le temps.

La formulation des modèles numériques peut se faire en une ou en deux dimensions (1D ou 2D). Ils peuvent aussi être subdivisés en trois catégories en fonction du nombre de phases utilisées (solide, fluide, parois) pour l'établissement des équations.

Le premier groupe propose un modèle qui possède deux phases distinctes, une phase solide et une phase fluide. Il s'agit principalement du modèle développé par Schumann en 1929 (Schumann, 1929) qui a ensuite été repris par plusieurs auteurs et qui est la référence actuelle dans la modélisation du stockage (équations 8.2.1 et 8.2.2 ; 1D). Il y a une distinction au niveau de l'équation de la chaleur du solide et du fluide qui sont liées entre elles par un coefficient de transfert convectif volumique (h_v).

$$\varepsilon \rho_f C_{p_f} \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + u_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) = h_v (T_s - T_f) \quad (8.2.1)$$

$$(1 - \varepsilon) (\rho_s C_{p_s}) \left(\frac{\partial T_s}{\partial t} \right) = h_v (T_f - T_s) \quad (8.2.2)$$

Ce modèle ne tient compte que des échanges convectifs fluide/solide et néglige les échanges par conduction ainsi que les pertes thermiques aux parois. Plusieurs auteurs incluent la conduction thermique dans le milieu granulaire considéré comme un milieu continu (Mira-Hernandez *et al.*, 2014; Zanganeh *et al.*, 2012; Agalit *et al.*, 2015; Yang et Garimella, 2013, 2010) ; c'est une conduction effective qui est incluse dans les équations de la chaleur. Concernant les pertes thermiques aux parois, elles sont souvent négligées car la surface de contact entre le solide et les parois est faible comparée à celle entre le solide et le fluide (Esence *et al.*, 2017). Cependant, lorsque le fluide de transfert est un gaz, le transfert de chaleur solide/parois n'est plus négligeable à cause de la radiation

particulièrement à haute température ($>200-300^\circ\text{C}$) (Klein *et al.*, 2014; Kunii et Smith, 1960; Schröder *et al.*, 2006; Esence *et al.*, 2017).

Lorsque le gradient thermique dans les particules sphériques n'est pas négligeable ($\text{Bi} > 1$), le lit solide n'est plus considéré comme un milieu continu mais comme un milieu composé de particules indépendantes avec leurs propres profils de température. Ce modèle à 2 phases a été proposé par Handley et Heggs en 1969 (Handley et Heggs, 1969) et nécessite un temps de calcul plus long.

Des modèles à une phase ont aussi été développés. Il s'agit d'une simplification du modèle de Schumann qui a principalement été introduit par les travaux de Vortmeyer et Schaefer en 1974 (Vortmeyer et Schaefer, 1974). Ce modèle considère que le fluide et le solide forment un même milieu. Cela implique l'utilisation d'une seule équation de la chaleur incluant les propriétés thermophysiques du fluide et du solide comme dans l'équation 8.2.3 (1D). L'application de ce modèle conduit à des temps de calcul courts.

$$((1 - \varepsilon)\rho_s C_{p_s} + \varepsilon\rho_f C_{p_f}) \frac{\partial T}{\partial t} + u_f \varepsilon \rho_f C_{p_f} \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + h_{ext}(T_{ext} - T) \quad (8.2.3)$$

Le troisième groupe de modèle suit aussi le même principe que Schumann. Il tient compte de l'inertie de la paroi et une équation supplémentaire lui est spécialement dédiée (Beasley et Clark, 1984; Hoffmann *et al.*, 2017); c'est donc un modèle à trois phases. Cette équation tient compte de la densité énergétique et de la conduction au sein de la paroi et permet d'être plus précis dans la prédiction des performances du stockage surtout lorsque l'inertie de la paroi n'est pas négligeable et quand les températures sont hautes.

La prise en compte des hétérogénéités de flux ou du gradient thermique radial entraîne le développement des modèles 2D (qui peuvent être à 1 ou à 2 phases). En effet, la température, la vitesse d'écoulement du fluide et la porosité peuvent varier selon la direction radiale. Aussi, ce type de modèle tient compte du caractère anisotrope de la conductivité effective du milieu granulaire, surtout dans le cas d'un lit structuré (Esence *et al.*, 2017). L'utilisation de ce type de modèle conduit à de longs temps de calcul (Esence *et al.*, 2017; Ismail et Stuginsky Jr, 1999) (45 fois par rapport au modèle de Schumann). Selon certains auteurs, la prise en compte des effets radiaux n'a pas une grande influence sur la description du comportement thermique du réservoir. Ils préfèrent travailler avec un modèle 1D (Pacheco *et al.*, 2002); mais cela dépend beaucoup de la configuration du réservoir (rapport diamètre/hauteur).

Une grande partie de la modélisation est appliquée à des réservoirs contenant un milieu solide et un liquide; aussi, plusieurs auteurs utilisent les modèles ci-dessus présentés pour

prédire le comportement du stockage avec de l'air comme fluide de transfert. Dans ce cas précis, les modèles numériques sont essentiellement du type 1D-2 phases (Zanganeh *et al.*, 2012; Agalit *et al.*, 2015; Meier *et al.*, 1991).

Les propriétés thermiques du fluide de transfert peuvent être définies comme des constantes pour la simulation mais la grande majorité des auteurs utilisent dans la modélisation la variation des propriétés en fonction de la température pour être plus précis (Zanganeh *et al.*, 2012; Agalit *et al.*, 2015; Anderson *et al.*, 2014; Flueckiger et Garimella, 2012; Flueckiger *et al.*, 2011).

Pour ce qui concerne la phase solide, plusieurs travaux ne tiennent pas compte de la variation des propriétés thermiques des matériaux avec la température tandis que certains auteurs incluent l'effet de la température sur les propriétés thermophysiques (Zanganeh *et al.*, 2012; Agalit *et al.*, 2015). Lorsque de l'air est utilisé comme fluide et que les températures sont hautes, la variation des propriétés thermiques avec la température doit être prise en compte pour plus de précision dans les calculs.

Concernant la paroi, peu d'auteurs utilisent une équation de la chaleur supplémentaire pour décrire son comportement. Dans le cas où elle est prise en compte, ses propriétés thermiques sont généralement constantes avec la variation de la température.

8.3 Etablissement du modèle numérique

8.3.1 Hypothèses

Seules les équations liées au bilan thermique sont utilisées pour l'établissement du modèle. Le réservoir représenté par la figure 8.3.1 est de forme rectangulaire disposé horizontalement avec des parois aux extrémités en haut et en bas. À l'intérieur, un milieu solide échange avec de l'air qui circule de manière uniforme dans la fraction poreuse. Les sens de charge et de décharge sont représentés par des flèches.

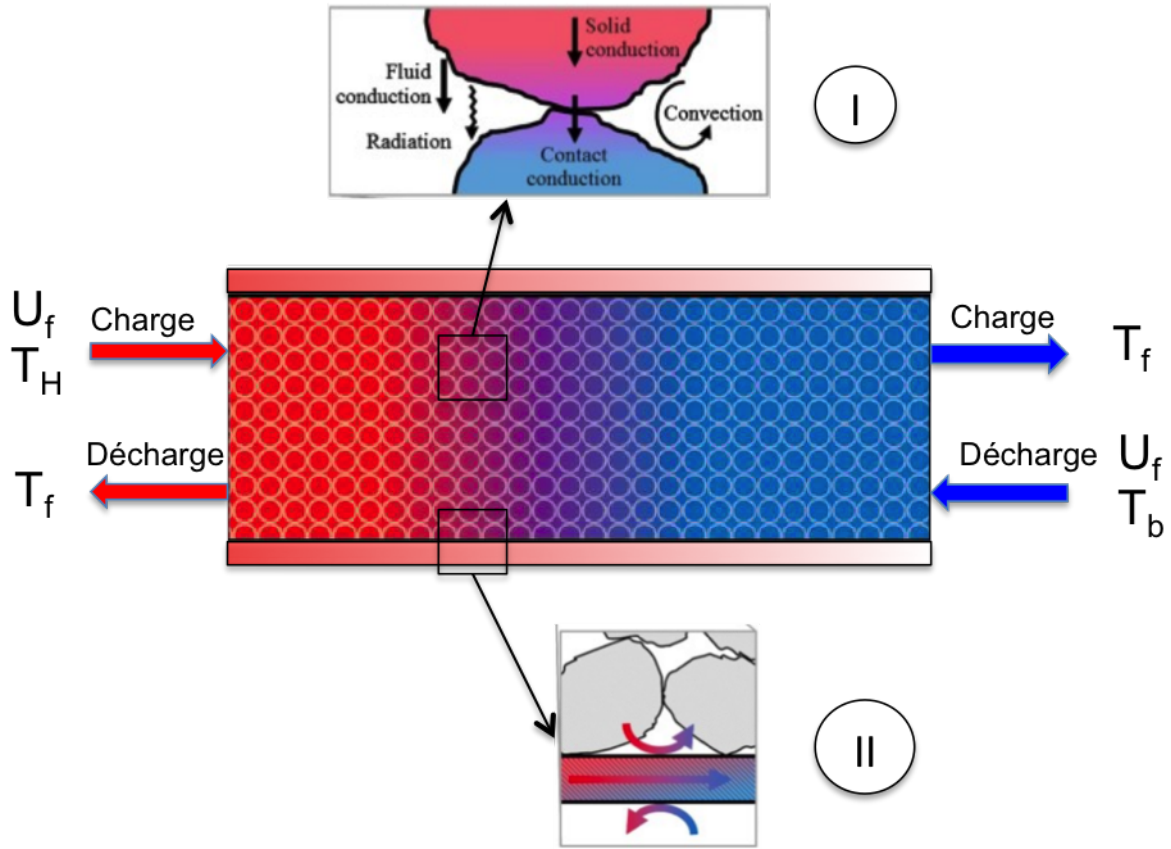


FIGURE 8.3.1 – Schématisation du réservoir thermique et de l'ensemble des phénomènes physiques appliqués

Un ensemble d'hypothèses a été pris :

- Les équations de continuité et de mouvement du fluide ne sont pas utilisées. Donc l'influence de la distribution du fluide dans le réservoir n'est pas traitée.
- On néglige la conduction dans le fluide
- Le milieu solide est uniforme avec des particules de forme régulières et isotropes
- Le gradient de température dans le sens radial de l'écoulement est négligé
- La température est uniforme à l'échelle de la particule
- Il n'y a aucune génération de chaleur dans le milieu de stockage
- Il n'y a aucun transfert de masse pendant les processus de charge et de décharge
- Il n'y a pas d'échanges radiatifs entre la paroi et le milieu extérieur

8.3.2 Modèle thermique

Nous avons utilisé dans le cadre de la modélisation, un modèle 1D-3 phases. Ce modèle traite de manière distincte trois équations de la chaleur dans le système, une pour le solide (s), une pour le fluide (f) et la dernière pour décrire le comportement de la paroi (Ω). Le fluide et le solide sont des milieux continus échangeants l'un avec l'autre suivant

des mécanismes de transferts conductifs, convectifs et radiatifs (I sur la figure 8.3.1). Des échanges thermiques par convection existent aussi entre le milieu de stockage et la paroi interne et aussi avec le milieu extérieur comme présenté dans la figure 8.3.1 (II).

Les différentes équations utilisées sont écrites sous la forme :

— **Pour le fluide :**

$$\varepsilon(\rho_f C p_f) \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + u_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) = h_v(T_s - T_f) + h_\Omega \frac{S_{f \rightarrow \Omega}}{V_f} (T_\Omega - T_f) \quad (8.3.1)$$

— **Pour le solide :**

$$(1 - \varepsilon)(\rho_s C p_s) \left(\frac{\partial T_s}{\partial t} \right) = \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} + h_v(T_f - T_s) + h_\Omega \frac{S_{s \rightarrow \Omega}}{V_s} (T_\Omega - T_s) \quad (8.3.2)$$

— **Pour la paroi :**

$$(\rho_\Omega C p_\Omega) \left(\frac{\partial T_\Omega}{\partial t} \right) = \lambda_\Omega \frac{\partial^2 T_p}{\partial x^2} + h_\Omega \frac{S_{f \rightarrow \Omega}}{V_\Omega} (T_f - T_\Omega) + h_\Omega \frac{S_{s \rightarrow \Omega}}{V_\Omega} (T_s - T_\Omega) + h_{ext} \frac{S_{\Omega \rightarrow ext}}{V_\Omega} (T_{ext} - T_\Omega) \quad (8.3.3)$$

L'utilisation de ces équations nécessite la connaissance de certaines grandeurs propres aux matériaux de stockage, du fluide de transfert et de la paroi. Tous ces paramètres thermophysiques dépendent de la température et sont utilisés comme tels (sauf la paroi). Aussi, la vitesse de fluide et les coefficients d'échanges régissant les échanges thermiques entre les différentes phases et avec le milieu ambiant (h_v , h_Ω , h_{ext} et λ_{eff}) sont à formuler.

Coefficient de transfert fluide/solide (h_v)

Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature. C'est une grandeur qui représente les échanges volumiques entre le fluide et le solide dans le milieu de stockage. D'une manière générale, elle est exprimée comme dans la relation 8.3.4. Dans cette relation h_p , représente le coefficient de transfert surfacique, ε la porosité du lit et d_{pe} , le diamètre équivalent des particules.

$$h_v = h_p \cdot \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_{pe}} \quad (8.3.4)$$

Certains auteurs décrivent h_p en fonction de la conductivité thermique du fluide (λ_f), du nombre de Nusselt (Nu) et du diamètre équivalent des particules (d_{pe}) comme dans l'équation 8.3.5 (h_{p1}).

$$h_{p1} = \frac{Nu \cdot \lambda_f}{d_{pe}} \quad (8.3.5)$$

Les nombres de Nu utilisés pour la modélisation sont regroupés dans le tableau 8.1. Ces relations dépendent du nombre de Reynolds (Re) et de Prandtl (Pr). Ces nombres adimensionnels sont calculés à partir des équations 8.3.6 et 8.3.7.

$$Re = \frac{\rho_f d_{pe}}{\mu_f} \cdot u_f \quad (8.3.6)$$

$$Pr = \frac{Cp_f}{\lambda_f} \cdot u_f \quad (8.3.7)$$

$$u_f = \frac{\dot{m}}{\rho_f A} \quad (8.3.8)$$

Avec A qui est la section de passage du fluide dans le milieu granulaire.

Références	Expressions
Ranz (1952) (Ranz, 1952)	$2 + 1,8Re^{0,8}Pr^{1/3}$
Beek (1962) (Beek, 1962)	$3,22.(Re.Pr)^{1/3} + 0,117.Re^{0,8}Pr^{0,4}$
Gunn (1978) (Gunn, 1978)	$(7 - 10.\varepsilon + 5.\varepsilon^2)(1 + 0,7.Re^{0,2}Pr^{1/3}) + (1,33 - 2,4.\varepsilon + 1,2.\varepsilon^2).Re^{0,7}Pr^{1/3}$
Wakao et al. (1979) (Wakao <i>et al.</i> , 1979)	$2 + 1,1.Re^{0,6}Pr^{1/3}$

TABLE 8.1 – Nombres de Nu utilisés pour le calcul du coefficient de transfert volumique

Coutier et Farber (Coutier et Farber, 1982) a proposé une autre formulation de h_p qui prend en compte le débit massique surfacique (G), le diamètre équivalent des particules et la porosité du milieu (h_{p2} , équation 8.3.9).

$$h_{p2} = \frac{700}{6(1 - \varepsilon)} G^{0,76} d_{pe}^{0,24} \quad (8.3.9)$$

Dans toutes les relations présentées précédemment, d_{pe} est le diamètre de sphère équivalent qui représente le diamètre d'une particule sphérique de même masse qu'un cylindre à base d'argile-sable/phosphates.

Conductivité thermique effective

Nous avons utilisé la formulation proposée par Kunii et Smith dans les années 1960 (Kunii et Smith, 1960). Cette relation permet de déterminer la conductivité thermique effective d'un milieu en prenant en compte les mécanismes de transfert radiatif. Dans le cas d'un stockage à haute température, les phénomènes de transfert par rayonnement

peuvent contribuer fortement au transfert thermique global dans le système (Zanganeh *et al.*, 2012). L'équation est décrite comme suit :

$$\lambda_{eff} = \lambda_f \left[\varepsilon(1 + \beta' \frac{h_{rv} d_{pe}}{\lambda_f}) + \frac{\beta'(1 - \varepsilon)}{\frac{1}{\phi + \frac{h_{rs} d_{pe}}{k_f}} + \gamma(\frac{\lambda_f}{\lambda_s})} \right] \quad (8.3.10)$$

Dans cette relation, h_{rv} et h_{rs} sont respectivement des coefficients de transfert radiatifs dans la porosité et entre les surfaces des particules solides. Ils sont décrits par les équations 8.3.11 et 8.3.12. Dans ces équations, le terme e_s est l'émissivité des particules solides.

$$h_{rv} = \left[\frac{0,1952}{(1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \frac{(1-e_s)}{e_s})} \right] (T_f/100)^3 \quad (8.3.11)$$

$$h_{rp} = 0,1952(\frac{e_s}{2 - e_s})(T_s/100)^3 \quad (8.3.12)$$

Dans l'équation 8.3.10, les facteurs β' et γ sont des paramètres géométriques qui ont respectivement les valeurs de 0,9 et 2/3 en référence à l'étude menée par Zanganeh (Zanganeh *et al.*, 2012).

Le facteur ϕ quantifie l'épaisseur effective de la couche de fluide au contact des particules solides. Il est défini par l'équation 8.3.13.

$$\phi = \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2) \frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad (8.3.13)$$

où $\varepsilon_1 = 0,476$ et $\varepsilon_2 = 0,26$. Les coefficients ϕ_1 et ϕ_2 sont calculés à partir de la formule 8.3.14.

$$\phi_i = \frac{1}{2} \frac{(\frac{\Gamma-1}{\Gamma}) \sin^2 \theta_i}{\ln(\Gamma - (\Gamma - 1)) - (\frac{\Gamma-1}{\Gamma})(1 - \cos \theta_i)} - \frac{2}{3} \frac{1}{\Gamma} \quad (8.3.14)$$

Avec $\Gamma = \frac{\lambda_s}{\lambda_f}$ et $\sin^2 \theta_i = \frac{1}{n_i}$. n_1 et n_2 ont respectivement les valeurs de 1,5 et $4\sqrt{3}$.

Coefficient de transfert fluide/parois internes et parois/extérieur

L'équation 8.3.15 développée par Beek (Ismail et Stuginsky Jr, 1999) permet d'évaluer le coefficient d'échange convectif surfacique aux parois internes. Cette relation est en fonction des nombres Re et Pr calculés à partir des équations 8.3.6 et 8.3.7.

$$h_{\Omega} = \frac{\lambda_f}{d_{pe}} (2,58 Pr_f^{1/3} Re_f^{1/3} + 0,094 Pr_f^{0,4} Re_f^{0,8}) \quad (8.3.15)$$

Le coefficient d'échange surfacique avec le milieu extérieur est calculé par l'équation 8.3.16.

$$h_{ext} = \frac{\lambda_{air \rightarrow ext}}{H} (0,0664 Re_{air \rightarrow ext}^{0,5} Pr_{air \rightarrow ext}^{0,5}) \quad (8.3.16)$$

$Re_{air \rightarrow ext}$ et $Pr_{air \rightarrow ext}$ sont calculés avec les relations 8.3.6 et 8.3.7 en utilisant les propriétés de l'air à la température ambiante. La vitesse d'écoulement de l'air extérieur est estimée à 5m/s. H est le côté du réservoir.

8.3.3 Conditions initiales et aux limites

Les conditions initiales et aux limites représentent les conditions imposées au système pour les calculs numériques. Elles sont indispensables pour la résolution des différentes équations de la chaleur présentées précédemment. Les conditions initiales sont les conditions appliquées au temps $t = 0$ s et les conditions aux limites décrivent les conditions aux frontières.

Pour une charge

- Conditions initiales : A l'état initial, les températures du solide, du fluide et de la paroi sont égales à la température basse (T_b)

$$T_f(t = 0) = T_s(t = 0) = T_\Omega(t = 0) = T_b \quad (8.3.17)$$

- Conditions aux limites :

Pour ce qui concerne le fluide, il est introduit dans le réservoir à la température haute T_H (8.3.18) et à la sortie du réservoir, une condition adiabatique est appliquée pour le calcul de sa température (8.3.19).

$$T(x = 0) = T_H \quad (8.3.18)$$

$$\frac{\partial T_f(x = L)}{\partial x} = 0 \quad (8.3.19)$$

Du côté du solide, les conditions adiabatiques sont appliquées à l'entrée et à la sortie (8.3.20).

$$\frac{\partial T_s(x = 0)}{\partial x} = \frac{\partial T_s(x = H)}{\partial x} = 0 \quad (8.3.20)$$

La paroi échange sur les côtés avec le milieu de stockage et l'extérieur. Les conditions aux limites sont :

$$\frac{\partial T_\Omega(x = 0)}{\partial x} = \frac{\partial T_\Omega(x = H)}{\partial x} = 0 \quad (8.3.21)$$

Pour une décharge

- Conditions initiales : A l'état initial, les températures du solide et du fluide sont égales à la température haute T_H (8.3.22)

$$T_f(t = 0) = T_s(t = 0) = T_H \quad (8.3.22)$$

- Les conditions aux limites sont similaires à celles appliquées pour une charge. La seule différence se trouve au niveau du fluide. Les conditions sont les suivantes (8.3.23 et 8.3.24).

$$T_f(x = L) = T_b \quad (8.3.23)$$

$$\frac{\partial T_f(x = 0)}{\partial x} = 0 \quad (8.3.24)$$

8.4 Présentation de l'outil de simulation : Comsol

Multiphysics[®] 5.2

Comsol *Multiphysics*[®] est un outil de simulation pour différentes applications physiques et d'ingénierie impliquant des phénomènes thermiques, fluidiques, chimiques, mécaniques, électriques, etc. Il a plusieurs modules comme le module Heat Transfert qui permet d'étudier et de simuler des mécanismes de transfert de chaleur par conduction, convection et rayonnement tout en étant couplé avec d'autres physiques comme l'écoulement d'un fluide, le transport d'espèces chimiques etc.

Il autorise la modélisation et la simulation de ces phénomènes physiques individuellement ou couplés à l'aide d'une méthode de résolution par éléments finis. C'est un outil qui est compatible avec plusieurs systèmes d'exploitation comme Windows, Mac et Linux. Grace à sa flexibilité associée à l'interface conviviale et intuitive, la définition des géométries, de la physique associée aux interfaces et le maillage adéquat des différents éléments est simple. Aussi, il est tout à fait possible d'inclure d'autres équations pour décrire les propriétés des matériaux, des conditions initiales et aux limites, des termes sources ou puits ainsi qu'un ensemble d'équations différentielles partielles (PDEs). Comsol dispose aussi d'un ensemble d'outils de résolution et de post-traitement adaptés à plusieurs problèmes comme les intégrations spatiales temporelles, etc. Il permet l'extraction des résultats des simulations sous divers formats utilisables sous excel et permet d'effectuer des visualisations en dynamique des phénomènes simulés.

Tous les calculs sont effectués avec une taille de maille de 0,014m.

8.5 Analyse qualitative des résultats

Les différentes grandeurs utilisées pour l'analyse et la comparaison des résultats des simulations par rapport aux résultats expérimentaux sont définis dans le chapitre 7.

Il s'agit :

- Du profil de température axiale de l'air dans le réservoir et de la hauteur de la zone thermocline
- Du temps de percée
- De l'énergie chargée et du taux de charge
- De l'énergie déchargée et du taux de décharge

8.6 Validation du modèle

Le tableau 8.2 rassemble les propriétés thermophysiques du matériau de stockage (MC/4,7TCP), de l'air et de la paroi ainsi que les paramètres géométriques du réservoir utilisés **pour l'ensemble des simulations que nous avons effectuées**. Ces valeurs et expressions proviennent du chapitre 7. Pour ce qui concerne les conditions appliquées au système (T_H , T_b , T_{amb} et $\dot{m}$), elles dépendent du mode de fonctionnement (charge ou décharge). Pour chaque résultat que nous présenterons, nous indiquerons ces conditions.

Paramètres	Valeurs ou expressions
Longueur du lit de solide L (m)	1,4
Côté du lit de solide H (m)	0,3
$\rho_s(kg/m^3)$	$(3.10^{-11}T^3 - 5.10^{-8}T^2 - 2.10^{-5}T + 2.1505).1000$
$Cp_s(J/kg.K)$	$(-3,957.10^{-13}T^4 + 1,558.10^{-9}T^3 - 2,288.10^{-6}T^2 + 1,597.10^{-3}T + 7,142.10^{-1}). 1000$
$\lambda_s(W/m.K)$	$-3.10^{-12}T^4 + 5.10^{-9}T^3 - 2.10^{-6}T^2 + 0.0003T + 1.0661$
$es(-)$	0,91
$\rho_f(kg/m^3)$	$6,75.10^{-18}T^6 - 2,429.10^{-14}T^5 + 3,561.10^{-11}T^4 - 2,799.10^{-8}T^3 + 1,343.10^{-5}T^2 - 4,509.10^{-3}T + 1,274$
$Cp_f(J/kg.K)$	$2,42.10^{-10}T^4 - 7,131.10^{-7}T^3 + 6,581.10^{-4}T^2 - 8,615.10^{-3}T + 1006$
$\lambda_f(W/m.K)$	$9,381.10^{-12}T^3 - 2,592.10^{-8}T^2 + 7,298.10^{-5}T + 2,477.10^{-2}$
$\varepsilon(-)$	0,41
$d_{pe}(m)$	0,023
$\rho_\Omega(kg/m^3)$	600
$Cp_\Omega(J/kg.K)$	1000
$\lambda_\Omega(W/m.K)$	0,15

TABLE 8.2 – Paramètres géométriques et propriétés thermophysiques utilisés pour les calculs numériques

8.6.1 Comparaison des coefficients de transfert volumique

Dans la figure 8.6.1, est effectué une comparaison entre les profils de température axiale obtenus par simulation en utilisant les différentes expressions du coefficient d'échange volumique h_v . Ces résultats sont également comparés aux résultats expérimentaux. Les résultats sont obtenus pour une charge dans les conditions suivantes :

- $T_H = 343^\circ\text{C}$
- T_b et $T_{amb} = 21^\circ\text{C}$
- $\dot{m} = 74 \text{ kg/h}$

Globalement, on peut voir que les profils de température axiale obtenus avec les coefficients de transfert volumique calculés à partir des corrélations proposées par Beek, Gunn, Wakao, et Ranz sont très similaires pour les mêmes temps de calcul. Aussi, ils semblent ne pas très bien décrire le profil de température au sein du réservoir. Il y a un écart souvent non négligeable entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par la simulation avec ces h_v . Ces écarts sont plus considérables en début de charge. Par exemple, à 1h de charge, la température de l'air est d'environ 300°C à la position de 0,4m, alors que la simulation donne un résultat de 340°C soit une différence de 40°C . Du fait que l'énergie chargée dans le réservoir dépend du profil de température au sein du lit, le décalage avec les profils réels sur-estimerait l'état de charge

La corrélation proposée par Coutier et Farber (Coutier et Farber, 1982) semble mieux décrire les profils de températures au sein du stockage (erreur maximale inférieure à 10°C). La corrélation de Coutier et Farber est utilisée dans plusieurs travaux comme ceux de Agalit et al. (Agalit *et al.*, 2015), Hanchen et al. (Hänchen *et al.*, 2011), Mertens et al. (Mertens *et al.*, 2014). Elle a été obtenue à partir de résultats expérimentaux avec un milieu solide composé de roche avec de l'air comme fluide caloporteur. Selon les auteurs ci-dessus cités, cette corrélation est la plus adaptée et permet d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux quand l'air est utilisé comme fluide comme dans notre cas. C'est ce coefficient de transfert volumique que nous allons utiliser pour l'ensemble des calculs numériques.

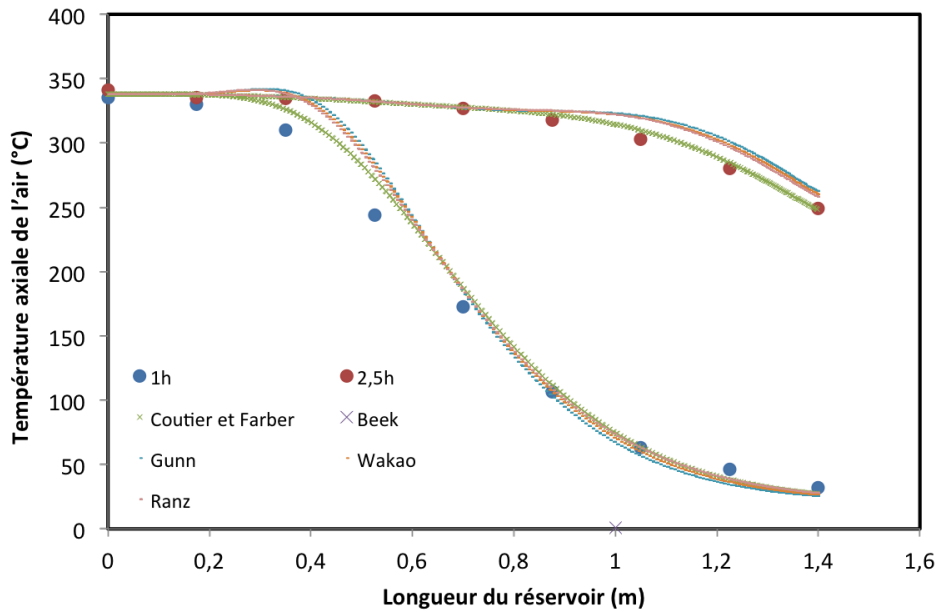


FIGURE 8.6.1 – Comparaison des coefficients de transfert fluide/solide

8.6.2 Charge avec une température modérée

Dans la figure 8.6.2, sont présentés les profils de température axiale de l'air et du solide à des temps différents obtenus par la simulation numérique et par expérimentation. Les conditions expérimentales et de simulation sont ($T_H = 343^\circ\text{C}$, $\dot{m} = 74\text{kg/h}$). Le profil de température dans le réservoir est bien représenté par le modèle jusqu'à 3 heures. Pour un temps donné, l'augmentation de la longueur du réservoir entraîne une baisse de la température et pour une position donnée, l'augmentation du temps de calcul entraîne une augmentation de la température du lit. Aussi, on peut constater qu'il n'y a pas d'écart considérable entre les profils de température axiale de l'air et du solide. La bonne description des températures dans le réservoir par simulation numérique permet d'obtenir une évolution de la hauteur de thermocline quasi similaire qu'avec l'expérimentation comme montré dans la figure 8.6.3 (a). Il existe une différence de 5,5% entre la hauteur maximale de la thermocline obtenue par simulation et par expérimentation, ce qui est acceptable. Par ailleurs, comme présenté dans la figure 8.6.3 (b), le modèle numérique prédit bien l'évolution du taux de charge et la température de sortie en fonction du temps. Le tableau 8.3 permet de quantifier les écarts d'énergies chargées, des taux de charge, des temps de percée et des énergies thermiques évacuées en sortie pour différents $T_{cut-off}$. Les écarts sont obtenus en faisant le rapport entre les valeurs numériques et expérimentales. Les écarts sont inférieurs à 1,5% pour les énergies chargées et du même ordre pour le taux de charge. Pour ce qui concerne le temps de percée, une différence inférieure à 5% est observée, ce qui est tout à fait acceptable. La modélisation estime aussi correctement les

énergies perdues en sortie du système pendant la charge.

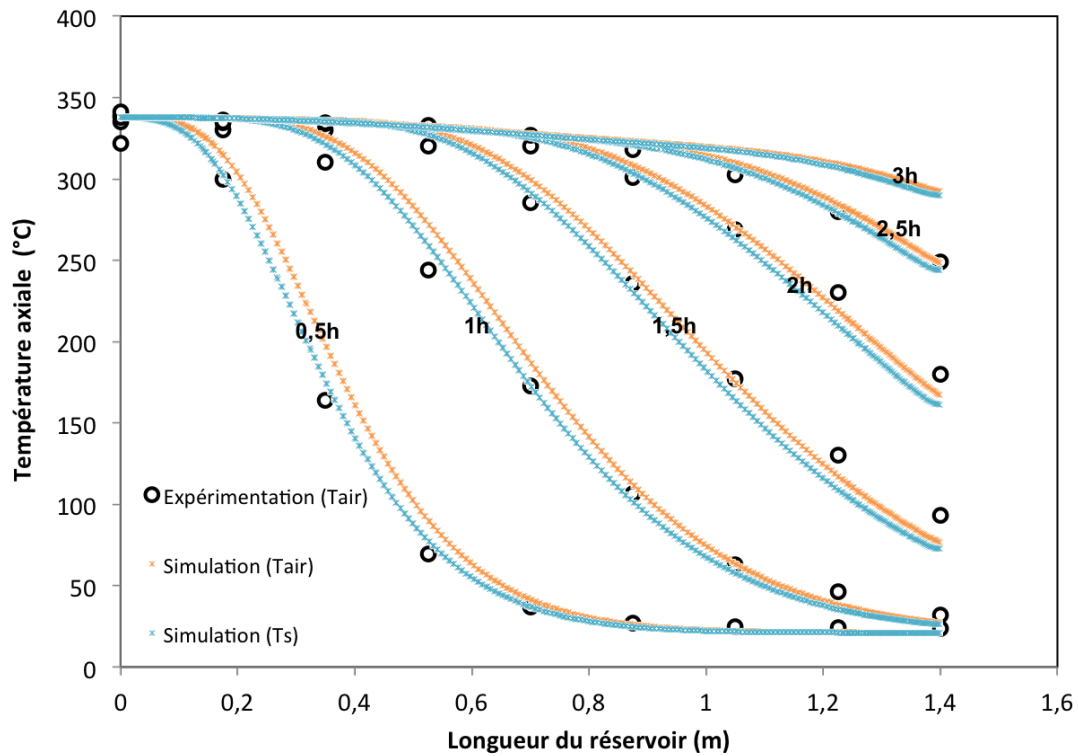


FIGURE 8.6.2 – Comparaison des profils de température axiale du modèle avec les données expérimentales pendant une charge ($T_H = 343^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 74\text{kg/h}$)

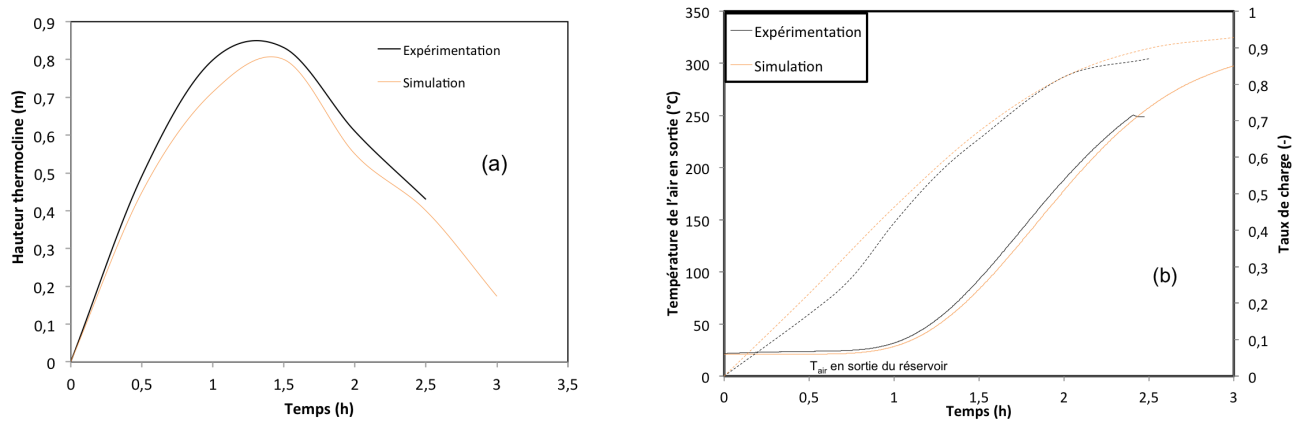


FIGURE 8.6.3 – Evolution de la zone thermocline (a) et température de sortie, taux de charge en fonction du temps (b) ($T_H = 343^\circ\text{C}$, $\dot{m} = 74\text{kg/h}$)

β (-)	0,20	0,40	0,60
$T_{cut-off}$ (°C)	86	150	214
E_{ch-exp} (kWh)	10,33	12,10	13,27
E_{ch-sim} (kWh)	10,33	11,92	13,13
$Erreur$ (%)	0	1,50	1
η_{ch-exp} (%)	67,60	79,20	86,90
η_{ch-sim} (%)	67,70	78,60	86,00
$t_{percée-exp}$ (h)	1,59	1,93	2,28
$t_{percée-sim}$ (h)	1,52	1,88	2,21
$Erreur$ (%)	4,40	2,60	3,07
$E_{sortie-exp}$ (kWh)	0,37	1,05	2,23
$E_{sortie-sim}$ (kWh)	0,36	1	2,18

TABLE 8.3 – Tableau comparatif des grandeurs caractéristiques (expérimentation et modélisation)

8.6.3 Charge avec une température moyenne

Pour cette partie, les conditions utilisées pour la comparaison des résultats numériques et expérimentaux sont : $T_H=538^\circ\text{C}$, T_{amb} et $T_b = 21,9^\circ\text{C}$, $\dot{m} = 66\text{kg/h}$.

La figure 8.6.4 compare des profils de température axiale au sein du réservoir obtenus par la simulation numérique et par l'expérimentation sur le pilote de stockage. Les valeurs numériques obtenues à partir du modèle sont en adéquation avec les températures enregistrées dans le lit jusqu'à 3h de charge ; les écarts de températures sont faibles et les profils de température prédits par la simulation sont quasiment superposés aux valeurs expérimentales. La formation et l'évolution de la zone thermocline en fonction du temps est bien estimée par le modèle numérique ainsi que le taux de charge et la température de sortie de l'air en fonction du temps comme on peut le voir dans la figure 8.6.5. La hauteur maximale de la thermocline mesurée expérimentalement est de 0,94 m soit 67,1% de la longueur du réservoir tandis que selon le modèle elle occuperait 63% de la longueur (hauteur = 0,88m) ; ce qui est acceptable.

Le tableau 8.4 regroupe pour trois $T_{cut-off}$ différents, les valeurs numériques et expérimentales des énergies chargées, des taux de charges, des temps de percée et des énergies en sortie du système. Les énergies chargées et les taux de charge sont proches avec moins de 3% d'écart qui est cohérent avec les profils de température que nous avons vus précédemment. Aussi, on peut voir que les temps de percée et les énergies perdues en sortie sont très similaires. En somme, le modèle est capable de prédire le comportement du stockage dans cette gamme de température avec des écarts acceptables.

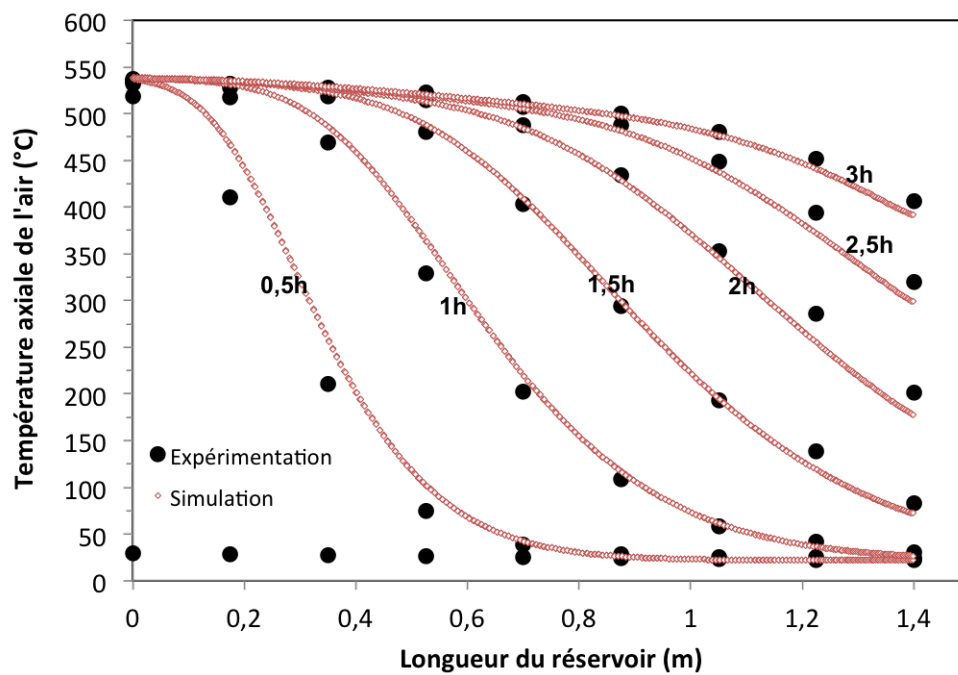


FIGURE 8.6.4 – Profils de température axiale de l'air obtenus après simulation et mesurés en fonction de la longueur du réservoir ($T_H=538^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 66 \text{ kg/h}$)

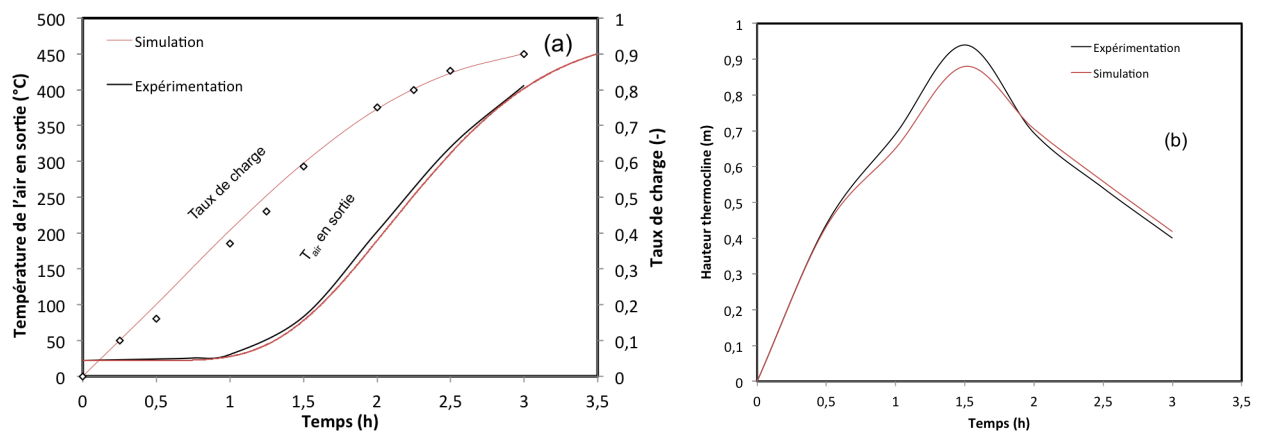


FIGURE 8.6.5 – Température de l'air en sortie et taux de charge (a) ; Hauteur de la thermocline en fonction du temps (b)

β (-)	0,20	0,40	0,60
$T_{cut-off}$ (°C)	125	228	332
E_{ch-exp} (kWh)	18,03	20,95	22,82
E_{ch-sim} (kWh)	17,60	20,80	22,40
$Erreur$ (%)	2,40	0,71	1,84
η_{ch-exp} (%)	69,40	80,62	87,81
η_{ch-sim} (%)	68,70	81,00	87,30
$t_{percée-exp}$ (h)	1,70	2,10	2,70
$t_{percée-sim}$ (h)	1,79	2,15	2,70
$Erreur$ (%)	5	2,40	0
$E_{sortie-exp}$ (kWh)	0,61	1,85	3,90
$E_{sortie-sim}$ (kWh)	0,69	2,04	4,30

TABLE 8.4 – Tableau comparatif des grandeurs caractéristiques - 538°C et 66kg/h (expérimentation et modélisation)

8.6.4 Charge avec une température haute

Dans la littérature, il y a peu d'expérimentations et de modélisations du stockage de type thermocline à haute température ($>700^\circ\text{C}$). Dans cette partie, les conditions utilisées sont les suivantes : $T_H = 759^\circ\text{C}$, $T_{amb} = 22^\circ\text{C}$, $T_b = 25,6^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 48 \text{ kg/h}$.

La figure 8.6.6 montre les profils de température axiale dans le réservoir obtenus expérimentalement et par simulation numérique entre 2h et 3,5h de charge (a) et la température de sortie ainsi que le taux de charge en fonction du temps (b). Il y a une bonne concordance entre les températures mesurées et celles obtenues par la simulation. Aussi, la température de l'air en sortie prédite par le modèle est en adéquation avec les valeurs expérimentales même si le modèle prédit une percée légèrement plus rapide mais cela reste raisonnables. Les taux de charge quant à eux évoluent linéairement avec le temps pour atteindre 84,5% et 82% respectivement calculés à partir des valeurs expérimentales et par simulation après 3,5h de charge. Pour une meilleure comparaison, comme dans les cas précédents, le tableau 8.5 présente les grandeurs caractéristiques calculées expérimentalement et prédites par le modèle. Les énergies chargées par le système sont très faiblement sous-évaluées par le modèle thermique ainsi que le taux de charge ; mais cela reste acceptable puisque les écarts ne dépassent pas 5%. Les temps de percée ainsi que la hauteur maximale de la thermocline sont très similaires entre la mesure et la modélisation.

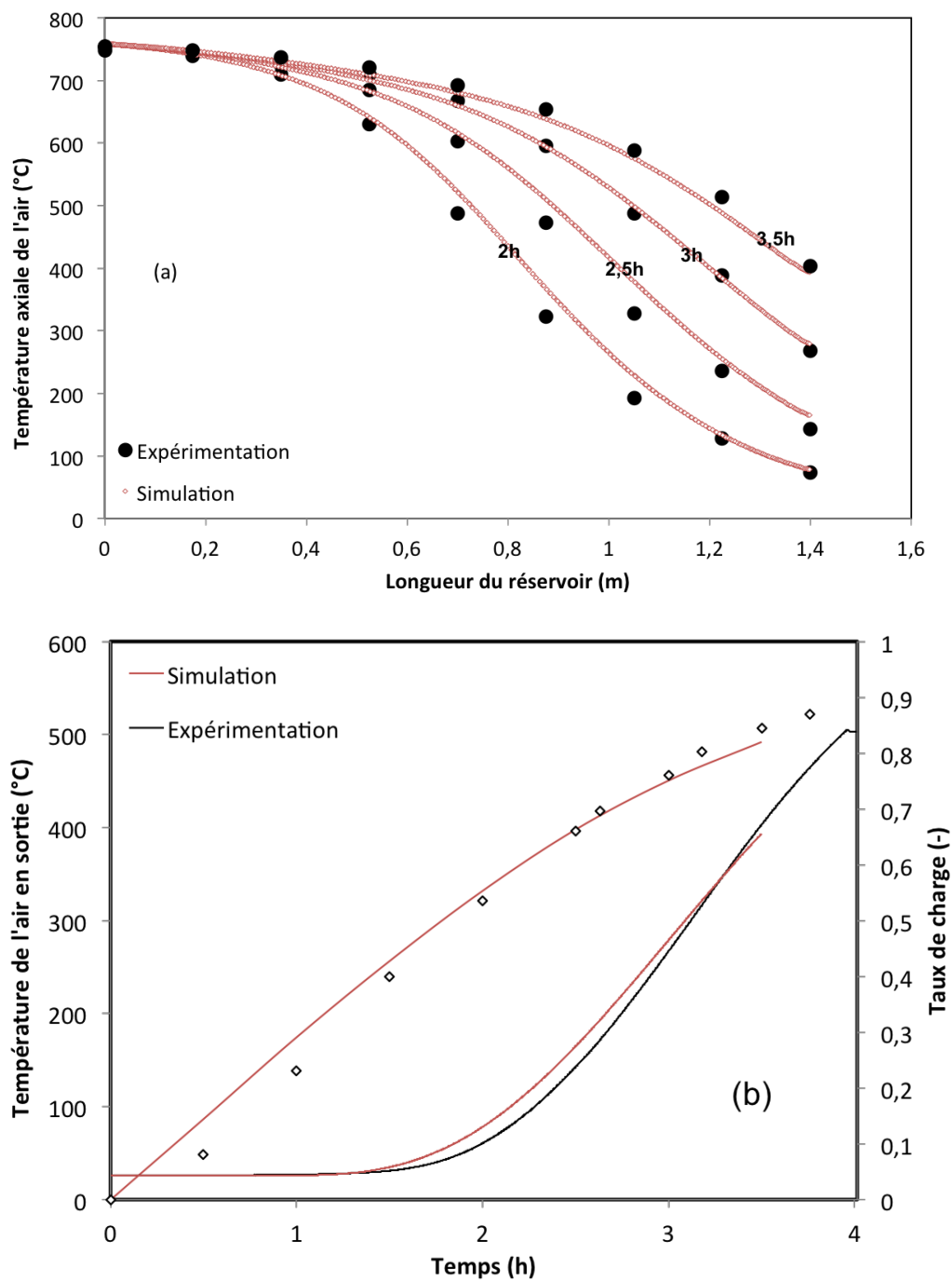


FIGURE 8.6.6 – Profil de température axiale de l'air obtenu après simulation et mesuré en fonction de la longueur du réservoir (a) et température de sortie de l'air et taux de charge en fonction du temps (b) ($T_H=759^{\circ}\text{C}$ et $\dot{m} = 48 \text{ kg/h}$)

β (-)	0,20	0,40	0,60
$T_{cut-off}$ (°C)	172	319	465
E_{ch-exp} (kWh)	26,54	30,56	33,11
E_{ch-sim} (kWh)	25,20	29,45	32,30
Erreur (%)	5	3,60	2,40
η_{ch-exp} (%)	69,70	80,24	86,91
η_{ch-sim} (%)	66,80	77,50	85,40
$t_{percée-exp}$ (h)	2,63	3,18	3,76
$t_{percée-sim}$ (h)	2,50	3,17	3,86
$Ht_{cmax} - exp$	0,94		
$Ht_{cmax} - sim$	0,91		

TABLE 8.5 – Tableau comparatif des grandeurs caractéristiques - 759°C et 48kg/h (expérimentation et modélisation)

8.6.5 Effet de la paroi et des pertes thermiques

Le réservoir de stockage thermique modélisé a des parois qui ont une inertie thermique. Cette partie étudie l'influence de la paroi et des pertes thermiques sur les grandeurs caractéristiques du stockage pendant un processus de charge ($T_H=538^\circ\text{C}$, T_{amb} et $T_b = 21,9^\circ\text{C}$, $\dot{m} = 66\text{kg/h}$). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 8.6 en considérant un $T_{cut-off}$ de 332°C . La valeur expérimentale de l'énergie chargée est de 22,82 kWh pour un taux de charge de près de 88% et un temps de percée de l'ordre de 2,7h.

En supprimant la paroi et les pertes thermiques, le réservoir est chargé plus rapidement, le temps de percée diminue de 12% par rapport à la valeur expérimentale avec la paroi et les pertes. De ce fait, l'énergie chargée est plus grande ainsi que le taux de charge. On est dans un cas idéal, dans la réalité les pertes thermiques existent.

Le modèle sans la paroi et avec les pertes thermiques prédit une énergie chargée de 20,53 kWh, soit 8,4% inférieur à la valeur avec la paroi et les pertes. La suppression de la masse thermique de la paroi entraîne des pertes thermiques plus importantes entraînant un temps de charge plus long et un faible taux de charge.

Quant au modèle avec la paroi mais sans pertes thermiques, l'énergie chargée et le taux de charge prédits sont plus élevés par rapport à la valeur expérimentale considérant les pertes thermiques. La présence de la masse thermique et les échanges entre le milieu de stockage et la paroi accélèrent le temps de percée qui est estimé à 2,41h.

En somme, le modèle qui concorde au mieux avec les résultats expérimentaux est celui qui tient compte de la masse thermique de la paroi et des pertes thermiques qui ne sont pas négligeables dans le cas d'un pilote de cette taille et lorsque la température de charge est élevée.

	$\beta = 0,6$ et $T_{cut-off} = 332^\circ\text{C}$			
	Avec parois et pertes	Avec parois sans pertes	Sans parois avec pertes	Sans parois sans pertes
E_{ch-exp} (kWh)	22,82	-	-	-
E_{ch-sim} (kWh)	22,40	23,29	20,53	23,37
η_{ch-sim} (%)	87,40	91	80,20	91,30
η_{ch-exp} (%)	87,81	-	-	-
$t_{percée-sim}$ (h)	2,7	2,41	2,82	2,37
$t_{percée-exp}$ (h)	2,7	-	-	-

TABLE 8.6 – Influence de la paroi sur les grandeurs caractéristiques

8.6.6 Décharge

L'énergie stockée dans le réservoir à la fin de la charge est destinée à être réutilisée pour la production de chaleur ou d'électricité; d'où l'importance de la maîtrise de la température de l'air en sortie qui détermine la quantité d'énergie disponible. Le modèle a été soumis à une étape de décharge dans les conditions suivantes : $T_H = 531^\circ\text{C}$, $T_{amb} = 25^\circ\text{C}$, $T_b = 29^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 56$ kg/h.

Les différentes équations qui définissent les transferts de chaleur dans le solide et la paroi sont conservées (équations 8.3.2 et 8.3.3). Quant à celle du fluide (équation 8.3.1), le sens de circulation est inversé. L'équation est donc écrite de la manière suivante :

$$\varepsilon(\rho_f C p_f) \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} - u_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) = h_v(T_s - T_f) + h_\Omega \frac{S_{f \rightarrow \Omega}}{V_f} (T_\Omega - T_f) \quad (8.6.1)$$

La condition initiale en température à appliquer à la paroi change par rapport à une charge. En effet, à la fin de la charge, la paroi n'est pas complètement chargée (la température est différente de la température du milieu de stockage). Afin de respecter au mieux les conditions expérimentales réelles, la condition initiale appliquée est la température mesurée au début de la décharge par le thermocouple placé dans la paroi. Pour ce cas d'étude on a utilisé $T_\Omega = 190^\circ\text{C}$.

La figure 8.6.7 (a) compare les profils de température axiale expérimentaux et les profils de température de l'air et du solide obtenus par simulation en fonction du temps de décharge. La flèche indique le sens de l'écoulement. L'air est introduit dans la partie droite du réservoir ($H=1,4\text{m}$) comme dans les tests réels. Pour un temps de charge donné, le modèle prédit une baisse de la température axiale lorsque la longueur du réservoir augmente et pour une longueur du réservoir donnée, l'augmentation du temps de simulation entraîne une baisse de la température au sein du milieu de stockage. Cela est conforme aux résultats expérimentaux et les profils de température prédits par simulation sont en adéquation avec les résultats expérimentaux.

La figure 8.6.7 (b) montre les profils de température d'entrée, de sortie et du taux de décharge obtenus par simulation numérique et après expérimentation. La consigne de la température en entrée est maintenue à T_b . Le modèle prédit en sortie comme les données expérimentales, une température de l'air proche de T_H qui baisse lentement jusqu'à 2h de décharge avant de chuter vers T_b après 3,8h. Aussi, l'évolution du taux de décharge en fonction du temps est convenablement prédit par le modèle numérique.

Le tableau 8.7 permet de quantifier les écarts entre les valeurs numériques et expérimentales pour trois scénarios différents. Les grandeurs caractéristiques évaluées et comparées sont l'énergie dissipée, le taux de décharge, le temps de percée et la hauteur maximale de la thermocline. Toutes ces grandeurs prédites par la simulation sont proches des valeurs expérimentales. L'écart entre les énergies dissipées et les taux de décharges sont très faibles (<3,5%).

Pour conclure, la modélisation développée a été performante dans la prédiction des grandeurs caractéristiques liées au processus de décharge du système de stockage thermocline. L'outil numérique est donc adapté pour simuler des décharges à différentes températures avec différents débits et état de charge du système. Aussi, il peut tout à fait servir pour simuler des cycles de charge et de décharge successifs.

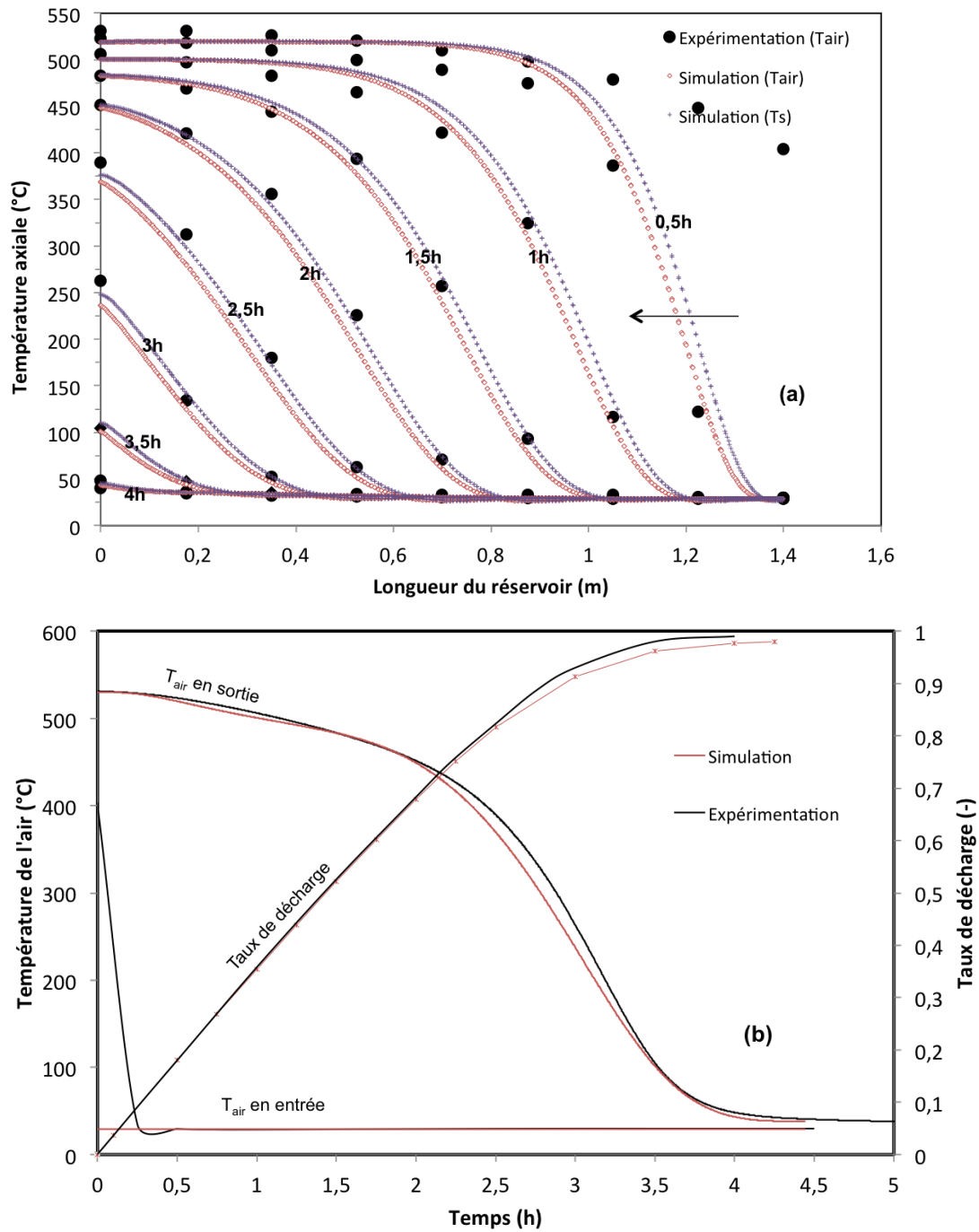


FIGURE 8.6.7 – Profils de température axiale de l'air et du solide obtenus après simulation et mesurés en fonction de la longueur du réservoir (a) et température de sortie de l'air et taux de décharge en fonction du temps (b) ($T_H = 531^\circ\text{C}$ et $\dot{m} = 56 \text{ kg/h}$)

β (-)	0,20	0,40	0,60
$T_{cut-off}$ (°C)	430	330	230
$E_{diss-exp}$ (kWh)	17,82	21,10	22,50
$E_{diss-sim}$ (kWh)	17,28	20,35	21,90
Erreur (%)	3	3,50	2,60
$\eta_{diss-exp}$ (%)	74,70	88,70	94,00
η_{ch-sim} (%)	72,50	85,40	91,62
$t_{percée-exp}$ (h)	2,21	2,76	3,09
$t_{percée-sim}$ (h)	2,16	2,66	2,95
$Htc_{max} - exp$	0,86		
$Htc_{max} - sim$	0,82		

TABLE 8.7 – Tableau comparatif des grandeurs caractéristiques pour une décharge - 531°C et 56kg/h (expérimentation et modélisation)

8.7 Influence de la taille des particules et de la configuration du réservoir

Comme démontré précédemment, les performances du système de stockage dépendent de plusieurs paramètres comme la configuration du réservoir (dimensions), la taille des particules, les propriétés des matériaux et du fluide, etc. Dans cette partie, nous étudions simultanément l'influence de la taille des particules et de la configuration du réservoir thermique (rapport L/H) sur les performances du stockage en étape de charge et de décharge en utilisant le modèle numérique précédemment validé. La taille des particules est représentée par le diamètre équivalent qui varie entre 0,01 et 0,04 m et le rapport L/H dirige la configuration du réservoir (entre 0,58 et 15,75). Dans toutes les simulations effectuées, le volume du réservoir est constant et nous supposons que le lit de particule est homogène et la porosité ne varie pas avec le changement de dimension. Cette étude permet dans le cas précis d'un processus de dimensionnement d'identifier le couple taille de particules/configuration de réservoir adéquat en fonction de l'utilisation souhaitée.

Les conditions suivantes sont utilisées pour les simulations en étape de charge : $T_H = 538^\circ\text{C}$, $\dot{m} = 66\text{kg/h}$, $T_b = 21,9^\circ\text{C}$

Pour les simulations en décharge : $T_H = 531^\circ\text{C}$, $\dot{m} = 56\text{kg/h}$, $T_b = 29^\circ\text{C}$

Le tableau 8.8 rassemble les différents taux de charge obtenus pour un scénario de charge avec $\beta=0,6$ ($T_{cut-off} = 332^\circ\text{C}$) et les figures 8.7.1 (a) et (b) montrent respectivement l'évolution du taux de charge et du temps de percée en fonction du rapport L/H.

Pour un rapport L/H donné, l'augmentation de la taille des particules entraîne une baisse du taux de charge et une augmentation du temps de percée. Aussi, le modèle prédit pour une taille de particule donnée, une augmentation du taux de charge avec

le rapport L/H jusqu'aux alentours de 5 avant de baisser lentement. Par exemple, pour un diamètre équivalent de 0,01 m, le taux de charge est de 84,35% quand L/H= 0,58 ; ce taux augmente jusqu'à 91% à L/H=4,67 avant de baisser légèrement jusqu'à 86% lorsque L/H=15,75. Concernant le temps de percée, il augmente quand le rapport L/H est grand. En effet, plus la taille des particule est petite, plus la surface d'échange est grande ce qui implique des échanges solide/fluide plus importants et le réservoir est chargé plus rapidement. Cela explique l'augmentation des performances. Par ailleurs, la surface d'échange avec l'extérieur est plus grande quand L/H augmente, ce qui amplifie les pertes causant la baisse du taux de charge comme observé. Les résultats montrent que le rapport L/H le plus approprié est entre 2 et 5.

		Taux de charge (%) pour $\beta=0,6$ ($T_{cut-off} = 332^{\circ}\text{C}$)		
		Diamètres équivalent de particules (m)		
L/H (-)	L(m)	0,01	0,023	0,04
0,58	0,35	84,35	79,63	76,22
0,76	0,42	86,52	81,91	78,76
1,01	0,50	87,74	83,39	79,97
1,38	0,62	88,88	85	81,50
1,97	0,78	89,90	86,36	83,00
2,94	1,03	90,8	87,26	84,40
4,67	1,40	91	87,30	85,34
8,06	2,01	88,4	86,05	84,24
15,75	3,15	86	84,68	83,77

TABLE 8.8 – Taux de charge en fonction de la taille des particules et du rapport L/H

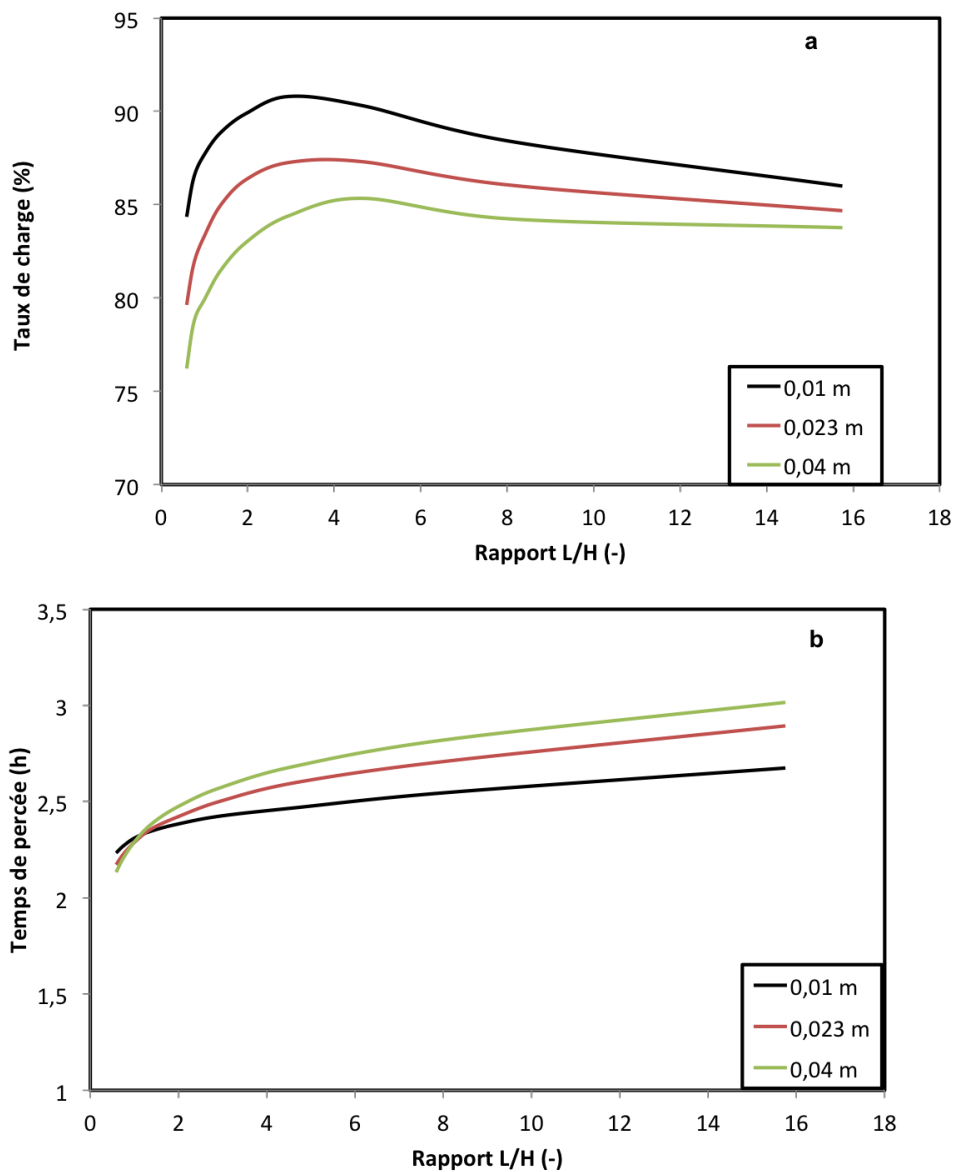


FIGURE 8.7.1 – Variation du taux de charge (a) et du temps de percée (b) en fonction de la taille des particules et du rapport L/H

En décharge, un comportement similaire à la charge est obtenu comme on peut le voir dans la figure 8.7.2 qui montre l'évolution du taux de décharge (a) et du temps de percée (b) en fonction du rapport L/H et du diamètre de particule considérant $\beta=0,6$ ($T_{cut-off} = 230^{\circ}\text{C}$).

Comme dans le cas de la charge, l'augmentation de la taille des particules entraîne une baisse du taux de décharge et une faible augmentation du temps de percée quel que soit le rapport L/H considéré.

Aussi, pour une taille de particule fixée, le taux de décharge augmente jusqu'à L/H=5 avant de baisser faiblement. D'une part, la diminution de la taille des particules entraîne

des échanges plus importants avec les parois et d'autre part, l'augmentation de la longueur du réservoir augmente la surface d'échange avec l'extérieur causant la baisse du taux de décharge qu'on constate à 0,01 m.

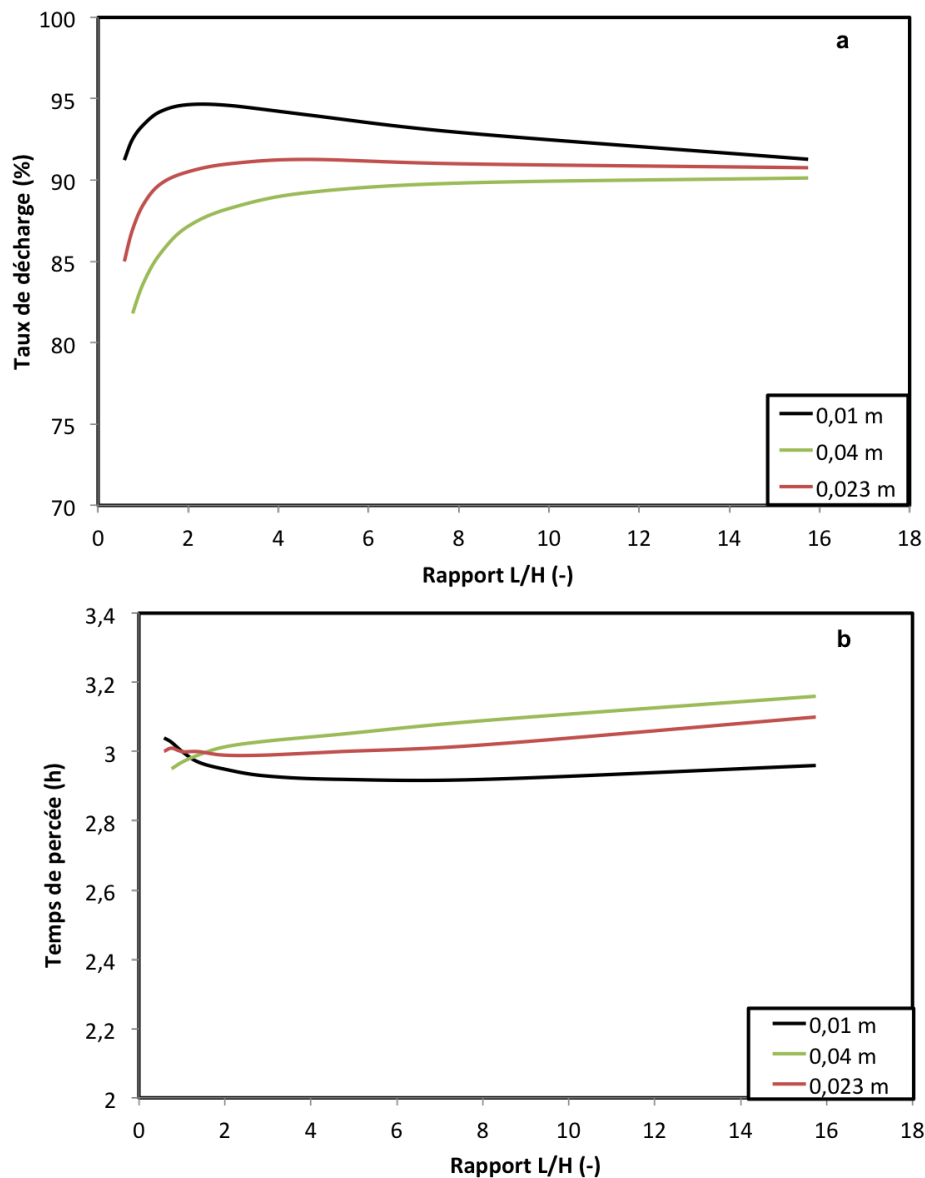


FIGURE 8.7.2 – Variation du taux de décharge (a) et du temps de percée (b) en fonction de la taille des particules et du rapport L/H

L'ensemble de ces résultats indiquent qu'un choix judicieux concernant la taille de particules accompagné d'une bonne configuration du réservoir permet d'optimiser les performances thermiques. Les particules à faible diamètre équivalent améliorent les performances et le rapport L/H ne doit pas être trop grand (< 5) pour éviter des pertes thermiques importantes aux parois.

8.8 Conclusions

Le stockage thermocline utilise la formation et le mouvement d'une zone thermocline pour effectuer des charges et des décharges. La formation de cette zone est liée à l'interaction de plusieurs paramètres qui déterminent la performance du stockage. Ces paramètres sont liés à la source de chaleur, au réservoir, aux propriétés thermophysiques du solide et aux propriétés du fluide et de la paroi.

Tous les modèles numériques mettent en relation ces paramètres en utilisant certaines simplifications. De ce fait, plusieurs modèles existent et sont tous issus de la formulation proposée par Schumann.

Nous avons développé un modèle unidimensionnel avec trois équations de la chaleur pour prédire rapidement les performances du stockage thermocline. L'outil de simulation utilisé est Comsol multiphysics 5.2. Le modèle intègre la variation des propriétés du solide et de l'air. Les propriétés thermiques de la paroi sont constantes. Aussi, les échanges thermiques par conduction, convection et par rayonnement sont considérés. Le coefficient de transfert volumique formulé par Coutier et Farber décrit le mieux le profil de température dans le réservoir. Les résultats numériques ont été validés à différentes conditions en charge (jusqu'à 760°C) et en décharge avec les résultats expérimentaux.

Le modèle utilisant trois équations de la chaleur est adapté à notre problème, la masse thermique de la paroi et les pertes thermiques ont une influence sur les grandeurs caractéristiques du stockage. Aussi, l'étude de l'influence simultanée de la taille des particules et du rapport L/H permet de conclure que les particules à faible diamètre équivalent améliore les performances thermique et le rapport L/H ne doit pas être trop grand (< 5).

Ce modèle pourrait servir par la suite comme un outil d'aide au dimensionnement d'un système de stockage avec les céramiques d'argile-sable/phosphates. Aussi, il peut être utilisé pour étudier l'influence de certains paramètres (diamètre des particules, porosité, dimensions du réservoir, débit massique de l'air, etc..) sur les performances.

Le fluide étant de l'air, l'intégration au modèle des équations de continuité et quantité de mouvement pourrait permettre une meilleure description de l'écoulement dans le réservoir. Aussi, les échanges par rayonnement avec le milieu extérieur pourraient également être pris en compte. De la même façon, ce modèle pourrait être couplé à une équation d'Ergun (Lakota *et al.*, 2002) pour prédire les pertes de charge .

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'est déroulé durant trois années dans le cadre d'une collaboration entre le centre de recherche RAPSODEE CNRS et deux partenaires industriels mondialement reconnus dans la chimie des phosphates : OCP et PRAYON. Ce projet vise à (1) étudier le potentiel des phosphates liquides pour le stockage de la chaleur sensible, (2) développer des matériaux céramiques à base de phosphates purs et à partir de mélanges argileux-sable/phosphates, (3) étudier par expérimentation et par modélisation le stockage thermocline à l'échelle pilote industriel avec des céramiques de l'étude et de l'air comme fluide de transfert.

Sur le volet de développement des matériaux de stockage, il s'agit de deux types de matériaux : les phosphates liquides et les céramiques monolithiques. Concernant les phosphates liquides, l'objectif est de développer des matériaux ayant le même principe de fonctionnement que les sels fondus à base de nitrate. Dans la littérature, plusieurs matériaux à changement de phase (solide-liquide) sont étudiés mais jusqu'à présent, aucun travail ne porte sur les phosphates. Plusieurs phosphates d'alkalis monométalliques MPO_3 ($M = Na, Li, K$), des mélanges binaires ($NaPO_3 - KPO_3$, $NaPO_3 - LiPO_3$ et $KPO_3 - LiPO_3$) et ternaires ($LiPO_3 - KPO_3 - NaPO_3$) ont été synthétisés et étudiés. Parmi ces polyphosphates d'alkali, le ternaire $NaPO_3 - KPO_3 - LiPO_3$ (33,33% molaire de chaque alkali) a été identifié comme le matériau le plus prometteur. Ce matériau fond à partir de $390^\circ C$ et existe à cet état liquide jusqu'à $850^\circ C$ avec une très bonne stabilité chimique et thermique. Au-delà de $850^\circ C$, il s'évapore sans décomposition chimique. Il peut donc être utilisé entre 390 et $850^\circ C$, la gamme de température où les sels de nitrate ne peuvent pas être utilisés.

Un autre phosphate liquide potentiel est l'acide polyphosphorique ($HPO_3.nH_2O$). Une étude sur la caractérisation de ce produit est réalisée. Il peut fonctionner comme un matériau de stockage liquide jusqu'à $200^\circ C$. A priori, la détermination de sa température de fusion est en cours mais il est déjà à l'état liquide à la température ambiante. A la température ambiante (environ $25^\circ C$), il a une conductivité thermique de $0,46 W/(m.K)$, une

masse volumique de 2090 kg/m^3 et une chaleur spécifique de $1,705 \text{ kJ}/(\text{kg.K})$. Cependant un prétraitement thermique est nécessaire pour obtenir un produit stable thermiquement à partir du produit commercial fourni par PRAYON.

Le deuxième type de matériaux développés sont des céramiques réfractaires à haute température. Ces matériaux sont conçus pour l'utilisation dans un système de stockage de type thermocline.

Concernant les matériaux phosphates solides, un minerai brut de phosphate (MBK, $d_{50} = 100 \text{ }\mu\text{m}$, fourni par OCP) et une hydroxyapatite synthétique (TCP, $d_{50} = 5 \text{ }\mu\text{m}$, fourni par PRAYON) ont été utilisés comme matières premières.

Les premiers matériaux élaborés ne contiennent que de MBK ou TCP. La mise en forme a été réalisée par l'extrusion ou le pressage à sec. L'extrusion s'est avérée efficace pour la poudre fine de TCP alors que pour MBK, il est nécessaire d'utiliser le pressage à sec d'un mélange de MBK avec 0,93% en masse de PVA (Poly-vinyl alcohol) comme liant. Une fois mis en forme, les plaquettes ont subi un cycle de séchage puis un traitement thermique sous air (cuisson). Pour un même cycle de cuisson jusqu'à 1100°C , les monolithes de MBK ont montrés une perte de masse et un retrait volumique plus élevés dus à des composés carbonatés initialement présents dans le minerai brut, et de la décomposition thermique du PVA entraînant le développement d'une fraction poreuse majoritairement regroupée entre 5 et $30 \text{ }\mu\text{m}$. Comparé aux céramiques TCP, les céramiques MBK ont un taux de porosité plus faible et de meilleures propriétés thermophysiques et mécaniques. Après une cuisson à 1100°C , les céramiques MBK ont une densité énergétique comprise entre 1660 et $2431 \text{ kJ}/(\text{m}^3.\text{K})$ (mesurée entre 30 et 1000°C) et une conductivité thermique de $0,8\text{W}/(\text{m.K})$ à 30°C . Il a une température d'utilisation qui peut atteindre 1100°C avec une bonne stabilité thermique.

Cependant, les céramiques à 100% de phosphates ont des faibles résistances mécaniques ($< 14 \text{ MPa}$). En plus, la mise en forme de ces phosphates seuls n'est pas aisée à l'échelle industrielle pour les différentes forme de céramique (sphérique, cylindrique). Il est nécessaire de diluer les phosphates dans d'autres matrices inorganiques pour faciliter la mise en forme et améliorer leurs propriétés. La dilution permet aussi de réduire la quantité de phosphates utilisée.

Le travail s'est poursuivi donc avec des formulations de mélanges ternaires à partir de terre argileuse-sable/phosphates. Le mélange argileux-sable, qui est utilisé dans la fabrication des produits de terre cuite traditionnels nous a été fourni par la société TERRAL.

La mise en forme par extrusion a été trouvée adaptée pour la fabrication des céramiques avec une teneur en phosphates qui peut atteindre 40% en masse. Cette méthode de mise en forme permet de produire des céramiques en quantité industrielle sous différentes formes

géométriques.

L'étude a été ensuite dirigée vers la relation entre la composition, la microstructure et les propriétés physico-chimiques, thermiques, mécaniques et thermomécaniques. L'influence des paramètres comme la composition des céramiques, la nature des phosphates, la granulométrie des phosphates et la température de cuisson ont été étudiés. Dans la plage de la température de cuisson standard pour les produits de terre cuite, entre 920 et 1140°C, plus la température de cuisson est élevée, plus les céramiques sont mécaniquement stables avec une baisse du taux de porosité et une augmentation de la masse volumique. Il a été montré qu'en présence des phosphates, la température de cuisson la plus appropriée est de 1100°C.

L'étude de l'influence de la teneur des phosphates a été effectuée pour des pourcentages en masse allant de 0 à 16,7%. Cette étude a montré une amélioration considérable des propriétés mécaniques et thermiques par l'ajout des particules fines de TCP distribuées d'une manière homogène au sein de la matrice argileuse-sable. Au contraire, MBK avec des particules plus grossières tend à baisser les performances mécaniques des céramiques en particulier à haute teneur en phosphate. Le dégagement des molécules gazeuses (CO_2 et H_2O) par des réactions de décarbonatation et de déshydratation ainsi que la taille des particules ont expliqué ce comportement.

A l'issue de cette étude, la teneur en phosphates de 5% en masse a été retenue. Pour cette teneur et à 30°C, la conductivité thermique de la céramique contenant TCP cuite à 1100°C est de 0,97 W/(m.K) pour une masse volumique de 2140 kg/m³ avec une résistance mécanique de 18,4 MPa. Les valeurs correspondantes pour la céramique contenant du MBK est de 1,02 W/(m.K), 2092 kg/m³ et 17,5 MPa. Donc ces deux céramiques sont comparables au niveau des propriétés thermiques et mécaniques.

Il a également été prouvé que la granulométrie des phosphates impacte la microstructure et la performance des céramiques. Les particules de phosphates de moins de 100 µm sont recommandées.

La stabilité thermique ainsi que les propriétés thermophysiques et thermomécaniques des meilleures céramiques ont également été examinées entre la température ambiante et 1000°C; la gamme de température potentiellement utilisée pour le stockage de la chaleur sensible. L'analyse TG-DSC montre que les céramiques obtenues après une cuisson à 1100°C sont thermiquement stables jusqu'à 1000°C pendant plusieurs cycles de chauffe et de refroidissement répétés, ce qui suggère une possible longue durée de vie de ces céramiques. Aussi, les résultats de mesure de la résistance mécanique et la conductivité thermique entre 30 et 1000°C montrent que l'ajout des phosphates à la matrice argileuse-sable a permis d'améliorer considérablement ces propriétés (jusqu'à +20% de conductivité thermique et +23% de résistance mécanique). Par rapport à d'autres matériaux de sto-

ckage comme le béton, les sels fondus, le quartzite, les céramiques HT, etc. les céramiques à base de terre argileuse-sable/phosphates ont plusieurs points forts : la large gamme de température d'utilisation, la stabilité thermique jusqu'à 1000°C, la mise en œuvre aisée avec des équipements existants à l'échelle industrielle, la disponibilité en quantité industrielle avec un coût commercial faible ce qui est totalement en phase avec les critères définis par l'AIE.

La bonne compatibilité entre les céramiques issues du mélange argileux-sable/phosphates et l'air nous a permis d'effectuer dans la troisième partie, une étude expérimentale du stockage thermique à l'échelle pilote industriel en utilisant les meilleurs matériaux céramiques (3 compositions au total). Le système de stockage est de type thermocline et la technique d'extrusion a été utilisée pour la production des cylindres ($D=1,5$ cm et $H=4$ cm) des matériaux. Environ 160 kg de chaque composition a été utilisé. L'influence de la température haute et du débit d'air sur l'évolution de la zone thermocline et des performances thermiques du stockage a été étudiée pour les deux phases de charge et de décharge. Les taux de charge et de décharge peuvent atteindre 88-95% avec des pertes thermiques de seulement environ 18% pendant la charge. Aussi, des cycles consécutifs de charge et de décharge ont permis d'évaluer le rendement global du système à 41% (pour $\beta = 0,15$) qui est stable à partir du 3ème cycle. Cette étude à l'échelle pilote a prouvé que les céramiques d'argile-sable/phosphates peuvent être utilisées pour le stockage de la chaleur sensible dans une large gamme de température.

L'étude a été poursuivie par l'établissement d'un modèle numérique unidimensionnel décrivant les échanges thermiques entre le matériau de stockage, le fluide caloporteur et les parois du réservoir. Ce modèle tient compte des échanges conductifs, convectifs et radiatifs et intègre tous les paramètres qui régissent le stockage thermocline. Le modèle numérique a été réalisé sur COMSOL-Multiphysics et prédit l'évolution de la température de l'air et du matériau de stockage en fonction du temps de même que les performances thermiques du stockage thermocline en charge et en décharge. Le modèle a été validé avec différentes données expérimentales prouvant sa fiabilité dans la prédiction des performances dans différentes conditions. Cet outil peut servir pour le dimensionnement d'une installation mettant en œuvre les céramiques d'argile-sable/phosphates à une échelle plus importante.

A l'issue de ce travail, les résultats obtenus mettent bien en évidence la pertinence de l'utilisation des matériaux à base de phosphates pour le stockage thermique par la chaleur sensible. Les matériaux développés sont liquides ou solides et sont adaptés pour une large gamme de température de fonctionnement couvrant toutes les technologies CSP et la chaleur fatale industrielle.

Ces travaux ouvrent plusieurs perspectives :

- Concernant les phosphates liquides, plus précisément le mélange ternaire de polyphosphates d’alkalis, l’étude devrait être complétée par la mesure des propriétés thermophysiques (λ et Cp), la viscosité, la corrosion ou encore la compatibilité avec les composants du système de stockage. Concernant l’acide polyphosphorique, son pH acide nécessite des études supplémentaires sur la compatibilité avec les composants du système de stockage. La mesure de la température de solidification est également nécessaire pour explorer d’autres voies d’application en stockage thermique.
- Une optimisation des formulations matière argileuse-sable/phosphates est encore nécessaire. En effet, malgré de nombreuses campagnes de formulation chez Terreal, cette partie n’a pas été optimisée du fait du nombre important des paramètres que nous avons étudiés et des autres aspects abordés dans la thèse. L’optimisation pourrait permettre d’améliorer les caractéristiques telles que les propriétés thermophysiques et thermomécaniques. L’influence de la matrice argileuse est un aspect à considérer. Il existe plusieurs gisements d’argile et cette partie doit permettre d’une part de mieux comprendre le comportement des mélanges argileux-sable/phosphates et d’autre part d’identifier éventuellement le meilleur gisement d’argile à utiliser. Aussi, il serait intéressant d’étudier des formulations en utilisant des minerais bruts de phosphates ayant préalablement subis une étape de calcination. Dans une autre optique, les carrières de phosphate peuvent contenir de l’argile ; il est donc important d’explorer cette piste en effectuant des caractérisations (composition chimique, ρ , Cp , λ) afin d’en déduire le potentiel. Par ailleurs, une nouvelle voie de valorisation est ouverte pour les déchets contenant des phosphates qui peuvent être d’origine agro-alimentaire ou dans les boues en sortie des installations des industries de fabrication de phosphates.
- Il est possible d’avoir différentes formes géométriques par l’extrusion ou par d’autres méthodes de mise en forme telles que la granulation, le pressage. Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous avons travaillé avec la forme cylindrique pour les tests de stockage à l’échelle pilote. Un paramètre important est la surface d’échange au sein du stockage qui est pilotée en grande partie par la forme géométrique du matériau solide. Dans ce sens, le développement et la mise en oeuvre de protocoles pour la production des matériaux de différentes géométries pour optimiser la densité de stockage de chaleur seraient à étudier. D’autres formes telles que les billes, les anneaux de Raschig etc. méritent d’être étudiées. Dans une autre perspective, un travail supplémentaire devra montrer l’influence d’un grand nombre de cycle de

charge et de décharge successifs sur la durabilité des céramiques à base de matière argileuse-sable/phosphates.

- Le modèle numérique développé avec COMSOL décrit bien le comportement du stockage thermocline. Cependant, un travail supplémentaire sera nécessaire pour déterminer l'importance de la négligence des pertes de chaleur par rayonnement aux parois lorsque plusieurs charges et décharges successives sont effectuées. Aussi, pour considérer les pertes de charge au sein du système pendant le fonctionnement, ce modèle pourrait être couplé à une équation d'Ergun.
- Le développement des matériaux céramiques pour l'utilisation dans les systèmes de stockage thermocline doit tenir compte des aspects technico-économiques et environnementaux. Dans ces travaux, l'aspect environnemental n'a pas été analysé faute de temps, du fait que c'est la première étude dans le domaine effectuée dans le centre et on n'a pas encore une composition optimisée. Mais, les matériaux que nous avons développés ne présentent en soit aucun risque dans leur utilisation et sont issus de ressource naturelle disponible en quantité industrielle. Ceci étant, leur caractère « non renouvelable » mériterait une attention particulière quant à leur utilisation et au recyclage du produit en fin de vie. Tous les critères environnementaux et économiques intervenant dans la production des céramiques (de l'extraction de la matière première jusqu'à l'obtention du produit final) devraient être identifiés et quantifiés ; de même que les voies potentielles de valorisation des céramiques à la fin de vie. Ces données serviraient comme base de donnée pour l'étude de l'impact environnemental. Pour approfondir ce point, une analyse de cycle de vie devrait être effectuée sur la base d'une norme comme l'ISO 14040. Cette étude serait basée sur un stockage thermocline (avec les céramiques optimisées) connecté à une CSP. Des indicateurs comme le potentiel de réchauffement climatique (gCO_{2eq}/kWh), la quantité d'énergie dépensée cumulée par kWh produit (MJ_{eq}/kWh) et la quantité d'eau consommée (L_{eq}/kWh) pourraient servir de base de comparaison avec d'autres configurations telles que les systèmes utilisant 2 cuves de sels fondus ou le stockage thermocline avec d'autres matériaux solides (*Cofalit*®, roches naturelles, etc.) et un fluide de transfert (air ou liquide). Aussi, le temps de retour énergétique et du CO_2 équivalent peuvent être considérés pour cette étude.

Production scientifique et propriété intellectuelle

Publications scientifiques en relation avec le sujet

1. Doan PHAM MINH, Abdoul Razac SANE, Patrick SHARROCK, NZIHOU A., Alkali polyphosphate as new potential materials for thermal energy storage. Solar Energy 157 (2017) 277–283.
2. Doan PHAM MINH, Abdoul Razac SANE, Sy Hieu PHAM, Patrick SHARROCK, NZIHOU A., Binary and ternary Alkali polyphosphates as potential phase change materials (PCM) for thermal energy storage. (en préparation).
3. Abdoul Razac SANE, Pierre-Marie NIGAY, Doan PHAM MINH, NZIHOU A., An investigation of the thermal, physical and mechanical properties of SiC-doped clay ceramics for thermal energy storage (en préparation).

Autres publications

1. Thanh Son PHAN, Abdoul Razac SANE, Bruna RÊGO de VASCONCELOS, Ange NZIHOU, Patrick Sharrock, Didier GROUSET, Doan PHAM MINH, Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane. Catalysis B : Environmental, 2017 (Accepted)

Brevet

1. Abdoul Razac SANE, Doan PHAM MINH, Ange NZIHOU, Alain GERMEAU, Claudia TOUSSAINT, Rachid BOULIF, Nawal SEMMAL, « Application des céramiques fabriquées à partir de phosphates, d'argiles et de sables au stockage thermique de l'énergie » (en préparation)

Conférences

1. Abdoul Razac SANE , Doan PHAM MINH, Nawal SEMMAL, Claudia TOUSSAINT, Alain GERMEAU, Patrick SHARROCK, Ange NZIHOU, « Phosphorus-containing materials for heat storage », 4th International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry [SYMPHOS 2017], Benguerir (Maroc), 2017 (présentation orale).
2. Abdoul Razac SANE, Doan PHAM MINH, Patrick SHARROCK, Ange NZIHOU, « Alkali polyphosphates as new materials for thermal energy storage », Energy & Material Research Conference - EMR2017, Lisbon (Portugal), 5-7 April 2017 (présentation orale).
3. Journée de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (JCAT), Anglet (France), Mai 2016.
4. Abdoul Razac SANE , Doan PHAM MINH, Nawal SEMMAL, Claudia TOUSSAINT, Rachid BOULIF, Alain GERMEAU, Ange NZIHOU, Patrick SHARROCK, « Storage of sensible heat : Requirements and potential materials for industrial application », 3rd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry, Marrakech (Maroc), 2015 (présentation orale).

Nomenclature

Acronymes

AIE	Agence Internationale de l'Energie
CSP	Centrale solaire à concentration
DMT	Dual-Media Thermocline
DRX	Diffraction des rayons X
HTF	Fluide de transfert
LFR	Linéaire de fresnel
MBK	Minerai brut de phosphate
MC	Mélange de fabrication argile-sable
SMT	Single Medium Thermocline
TCP	Hydroxyapatite-phosphate de synthèse

Nombres adimensionnels

Bi	Nombre de Biot, -
Nu	Nombre de Nusselt, -
Pr	Nombre de Prandtl, -
Re	Nombre de Reynolds, -

Lettres grecques

μ	Viscosité dynamique, Pa s
ρ	Masse volumique, kg/ m^3
ε	Porosité, -
β	Coefficient de seuil, -
λ	Conductivité thermique, W/m.K

η	Taux de charge ou de décharge, %
Ω	Parois, -
ϕ	Epaisseur effective de la couche de fluide au contact des particules, -
Γ	Rapport des conductivités thermiques du solide et du fluide, -

Lettres latines

$\dot{m}$	Débit massique de fluide, kg/h
A	Section de passage du fluide, m^2
Cp	Chaleur spécifique, J/kg.K
E	Energie, kWh
G	Débit massique par section de passage, $kg/(m^2s)$
H	Largeur, hauteur du réservoir, m ou hauteur de la thermocline, m
L	Longueur du lit solide, m
P	Puissance thermique, kW
S	Surface d'échange, m^2
T	Température, °C
V	Volume, m^3
a	diffusivité thermique, m^2/s
d_{pe}	Diamètre équivalent des particules, m
es	Emissivité, -
h_v	Coefficient de transfert interstitiel volumique, $W/m^3.K$
h_p	Coefficient de transfert interstitiel surfacique, $W/m^2.K$
h_{Ω}	Coefficient d'échange surfacique avec la paroi, $W/m^2.K$
h_{ext}	Coefficient de perte thermique vers l'extérieur, $W/m^2.K$
h_{rs}	Coefficient de transfert radiatif solide-solide, $W/m^2.K$
h_{rv}	Coefficient de transfert radiatif dans le vide, $W/m^2.K$
t	Temps, s
u	Vitesse, m/s
x	Coordonnée axiale, m

Indices

$air \rightarrow ext$	Air ambiant
amb	ambiant
b	basse
chg	Charge
cut-off	Seuil de coupure
diss	Dissipée
eff	Effective
ep	Energie perdue en sortie du réservoir
ext	Extérieur
f	Fluide
$f \rightarrow \Omega$	Entre fluide et paroi interne
f-sortie	Fluide en sortie
H	Haute
max	Maximum
s	Solide
$s \rightarrow \Omega$	Entre solide et paroi interne
tc	Thermocline
$\Omega \rightarrow ext$	Entre paroi et extérieur

Bibliographie

ADEME : La chaleur fatale industrielle. Rapport d'étude, 2015.

AFNOR : Essais pour déterminer les propriétés physiques des roches, partie 3 : détermination de la porosité. *Norme Française*, 2001.

H. AGALIT, N. ZARI, M. MAALMI et M. MAAROUFI : Numerical investigations of high temperature packed bed TES systems used in hybrid solar tower power plants. *Solar Energy*, 122:603–616, décembre 2015. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X15005186>.

Francis AGYENIM, Neil HEWITT, Philip EAMES et Mervyn SMYTH : A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2):615–628, février 2010. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109002469>.

AIE : Energy Technology Perspectives 2010, 2010. URL <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/etp2010.pdf>.

AIE : Technology Roadmap Solar Thermal Electricity - 2014 edition - TechnologyRoadmapSolarThermalElectricity_2014edition.pdf, 2014. URL https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapSolarThermalElectricity_2014edition.pdf.

AIE : Energy Policies of IEA Countries France 2016 Review, 2016. URL https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Energy_Policies_of_IEA_Countries_France_2016_Review.pdf.

AIE : RENEWABLES INFORMATION OVERVIEW, 2017. URL www.iea.org/statistics/topics/renewables/.

S.L. ALI et A.I. EL-SHARKAWY : Effect of storage medium on thermal properties of packed beds. *Heat Recovery Systems and CHP*, 10(5-6):509–517, 1990.

- K. G. ALLEN, T. W. von BACKSTRÖM, D. G. KRÖGER et A. F. M. KISTERS : Rock bed storage for solar thermal power plants : Rock characteristics, suitability, and availability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126:170–183, juillet 2014. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024814001615>.
- Giovanni ALPRANDI : *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*. SEPTIMA, septima édition, 1989.
- ALSOLEN : Stockage thermique par thermocline Expertise thermique Alsolen, 2015. URL [/fr/technologies/stockage-thermique](http://fr/technologies/stockage-thermique).
- Ryan ANDERSON, Samira SHIRI, Hitesh BINDRA et Jeffrey F. MORRIS : Experimental results and modeling of energy storage and recovery in a packed bed of alumina particles. *Applied Energy*, 119:521–529, avril 2014. ISSN 0306-2619. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030626191400049X>.
- Aydın ARAS : The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies. *Applied Clay Science*, 24(3):257–269, février 2004. ISSN 0169-1317. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131703002382>.
- ASTM : Standard test method for dynamic Young’s modulus, shear modulus, and Poisson’s ratio by impulse excitation of vibration. 2009.
- C. BAILLEZ : *Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique : processus cinétique et transfert thermique*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- D BAIZE : Guide des analyses en pédologie, 2000.
- V. BALKYAVICHUS, C. VALYUKYAVICHUS, A. SHPOKAUSKAS et A. LAUKAITIS : Sinterability of low melting illite bearing clays. *Glass and Ceramics*, 60:179–182, 2003.
- B. BARAN, T. ERTÜRK, Y. SARIKAYA et T. ALEMDAROĞLU : Workability test method for metals applied to examine a workability measure (plastic limit) for clays. *Applied Clay Science*, 20(1):53–63, septembre 2001. ISSN 0169-1317. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131701000424>.
- David BARLEV, Ruxandra VIDU et Pieter STROEVE : Innovation in concentrated solar power. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(10):2703–2725, octobre 2011. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024811002777>.

- F.S. BARNES et J.G. LEVINE : Large energy storage system handbook. *CRC Press Taylor&Francis Group*, 2011.
- Donald E. BEASLEY et John A. CLARK : Transient response of a packed bed for thermal energy storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 27(9):1659–1669, septembre 1984. ISSN 0017-9310. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0017931084902783>.
- John BEEK : Design of Packed Catalytic Reactors. In Thomas B. DREW, John W. HOOPES et Theodore VERMEULEN, éditeurs : *Advances in Chemical Engineering*, volume 3, pages 203–271. Academic Press, janvier 1962. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065237708600605>. DOI : 10.1016/S0065-2377(08)60060-5.
- A.S BENGTTSSON : Solubility and surface complexation studies of apatites, 2007.
- Pal G. BERGAN et Christopher GREINER : A new type of large scale thermal energy storage. *Energy Procedia*, 58:152–159, 2014.
- Didier BERNACHE-ASSOLLANT : *Chimie physique du frittage*. Hermès, hermès édition, 1993.
- Marjorie BERTOLLUS et Mireille DEFRANCESCHI : Les apatites des phosphates naturels. *Techniques de l'ingénieur*, 2004.
- N. V. BOLTAKOVA, G. R. FASEEVA, R. R. KABIROV, R. M. NAFIKOV et Yu. A. ZAKHAROV : Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015. *Waste Management*, 60:230–246, février 2017. ISSN 0956-053X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16306663>.
- Marina BOUCHER : Les enjeux et potentiels de la récupération de la chaleur, mars 2016.
- W.F. BRACE : Dependence of fracture strength of rocks on grain size. *Proceedings of the Fourth Symposium on Rock Mechanics, University of Park, Pennsylvania*, pages 99–103, 1961.
- G.W BRINDLEY : *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society. Mineralogical Society, mineralogical society édition, 1980.
- A. BRUCH, J. F. FOURMIGUÉ et R. COUTURIER : Experimental and numerical investigation of a pilot-scale thermal oil packed bed thermal storage system for CSP po-

- wer plant. *Solar Energy*, 105:116–125, juillet 2014. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X14001534>.
- A. BRUCH, S. MOLINA, T. ESENCE, J. F. FOURMIGUÉ et R. COUTURIER : Experimental investigation of cycling behaviour of pilot-scale thermal oil packed-bed thermal storage system. *Renewable Energy*, 103:277–285, avril 2017. ISSN 0960-1481. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148116309922>.
- LlcL. Group C : Assessment of parabolic trough and power tower solar technology cost and performance forecasts assessment of parabolic trough and power tower solar technology cost and performance forecasts. 2003.
- L.F. CABEZA, I. MARTORELL, L. MIRÓ, A.I. FERNÁNDEZ et C. BARRENECHE : Introduction to thermal energy storage (TES) systems. In *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, pages 1–28. Elsevier, 2015. ISBN 978-1-78242-088-0. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782420880500018>.
- Nicolas CALVET, Antoine MEFFRE, Régis OLIVES, Emmanuel GUILLOT, Xavier PY, Catherine BESSADA et Patrick ECHEGUT : Matériau de stockage thermique par chaleur sensible pour centrales électro-solaires testé sous flux solaire concentré. 2010. URL http://gsite.univ-provence.fr/gsite/Local/sft/dir/user-3775/documents/actes/Congres_2010/communications/183.pdf.
- Patrick CANAL : Etude de valorisation du stockage thermique et du power heat. Rapport d’étude 1514C0168, ADEME et ATEE, 2016.
- D.L. CARROLL, T.F. KEMP, T.J BASTOW et M.E SMITH : Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 28:31–43, 2005.
- James K. CARSON, Simon J. LOVATT, David J. TANNER et Andrew C. CLELAND : Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(11):2150–2158, mai 2005. ISSN 0017-9310. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931005000670>.
- Mario CASCETTA, Giorgio CAU, Pierpaolo PUDDU et Fabio SERRA : Experimental investigation of a packed bed thermal energy storage system. *Journal of Physics : Conference Series*, 655(1):012018, 2015. ISSN 1742-6596. URL <http://stacks.iop.org/1742-6596/655/i=1/a=012018>.
- Y. Y. CHEN et C. Y. ZHAO : Thermophysical properties of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ mixtures for heat transfer and thermal storage. *Solar Energy*, 146:172–179, avril

2017. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X17301263>.
- M. CHKIR : Synthèse de gels phosphocalciques issus de déchets industriels carbonatés : Caractérisation physico chimique, thermique et rhéologique. *Institut national Polytechnique de Toulouse*, 2011.
- Christele COMBES et Christian REY : Biomatériaux à base de phosphates de calcium. *Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- Alessia CORAMI, Silvano MIGNARDI et Vincenzo FERRINI : Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2):402–408, janvier 2008. ISSN 0021-9797. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707014257>.
- D.E.C CORBRIDGE : *Phosphorus, an outline of its chemistry, biochemistry and technology*. Elsevier, Amsterdam, 4 édition, 1990.
- JG CORDARO et RW BRADSHAW : Low-melting point heat transfer fluid, 2010.
- JG CORDARO, Rubin N.C et Bradshaw RW : Multicomponent molten salt mixtures based on nitrate/nitrite anions. *Journal of solar Energy Trans ASME*, 133(1):1–4, 2011.
- Kevin COSCIA, Tucker ELLIOTT, Satish MOHAPATRA, Alparslan OZTEKIN et Sudhakar NETI : Binary and Ternary Nitrate Solar Heat Transfer Fluids. *Journal of Solar Energy Engineering*, 135(2):021011–021011–6, janvier 2013. ISSN 0199-6231. URL <http://dx.doi.org/10.1115/1.4023026>.
- J. Pascal COUTIER et E. A. FARBER : Two applications of a numerical approach of heat transfer process within rock beds. *Solar Energy*, 29(6):451–462, 1982. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038092X82900536>.
- Tengfei DENG et Jiangfeng LI : Study on preparation of thermal storage ceramic by using clay shale. *Ceramics International*, 42(16):18128–18135, décembre 2016. ISSN 0272-8842. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216314341>.
- Tengfei DENG, Bin LIU, Xiaohong XU et Jianfeng WU : The effect of different solid phases on the pyroplastic deformation of porcelain. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123(1443):1004–1009, 2015.

- F. DENIS : Mise en application de processus analytique complexe. *Analyse de métaux par ICP AES*, 2011.
- Ibrahim DINCER et Marc A. ROSEN : *Thermal energy storage, systems and applications*. New york : Wiley, 2002.
- C.M. EARNEST : Thermal analysis of delected illite and smectite clay minerals part 1 illite clay specimens. *Clay minerals*, pages 270–290, 1991.
- EASAC : Concentrating solar power : its potential contribution to a sustainable energy future. *The European Academies Science Advisory Council (EASAC) policy report 16*, novembre 2011.
- EDF : Energie fatale, de la récupération à la valorisation. Rapport technique, 2016.
- Medhat S. EL MAHLLAWY : Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag. *Construction and Building Materials*, 22(8):1887–1896, août 2008. ISSN 0950-0618. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061807001146>.
- J.C ELLIOTT : *Structure and the chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphate*, volume 18. Elsevier, 1994.
- Z. ELOUEAR, J. BOUZID, N. BOUJELBEN, M. FEKI, F. JAMOSSI et A. MONTIEL : Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1):412–420, août 2008. ISSN 0304-3894. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407017864>.
- Thibaut ESENCE, Arnaud BRUCH, Sophie MOLINA, Benoit STUTZ et Jean-François FOURMIGUÉ : A review on experience feedback and numerical modeling of packed-bed thermal energy storage systems. *Solar Energy*, 153:628–654, septembre 2017. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X17301925>.
- S.E. FAAS, L.R. THORNE, E.A. FUCHS et N.D. GILBERTSEN : 10 Mwe Solar Thermal Central Receiver Pilot Plant Thermal storage subsystem evaluation, 1986.
- FAO : *Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable*. Viale delle Terme di Caracalla, Italie, f. zapata édition, 2004.
- Olivier FARGES : *Conception optimale de centrales solaires à concentration : application aux centrales à tour et aux installations « beam down »*. Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, France, juin 2014.

- Anais FARRUGIA : *Relations procédé microstructure comportement de composites à matrice vitroceramique mis en œuvre par voie liquide*. Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, 2013.
- A.G. FERNANDEZ, S. USHAK, H. GALLEGUILLOS et F.J. PEREZ : Development of new molten salts with LiNO_3 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for energy storage in CSP plants. *Applied Energy*, 119:131–140, avril 2014. ISSN 03062619. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261913010702>.
- A. FERNANDEZ-GARCIA, E. ZARZA, L. VALENZUELA et M. PEREZ : Parabolic-trough solar collectors and their applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (7):1695–1721, septembre 2010. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110000675>.
- Gerard FERRER, Aran SOLÉ, Camila BARRENECHE, Ingrid MARTORELL et Luisa F. CABEZA : Review on the methodology used in thermal stability characterization of phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50:665–685, octobre 2015. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004608>.
- Scott FLUECKIGER, Zhen YANG et Suresh V. GARIMELLA : An integrated thermal and mechanical investigation of molten-salt thermocline energy storage. *Applied Energy*, 88(6):2098–2105, juin 2011. ISSN 0306-2619. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261910005519>.
- Scott M. FLUECKIGER et Suresh V. GARIMELLA : Second-law analysis of molten-salt thermal energy storage in thermoclines. *Solar Energy*, 86(5):1621–1631, mai 2012. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X1200093X>.
- R.J. FOSTER : *GEOLOGY*. Ohio : Charles E. Merrill. Ohio : Charles E. Merrill, fifth edition édition, 1985.
- J. FRAYRET, MERMET J. M et H. PAUCOT : Couplage plasma induit à haute fréquence-spectrométrie optique. 2015.
- Wang FUQIANG, Cheng ZIMING, Tan JIANYU, Yuan YUAN, Shuai YONG et Liu LINHUA : Progress in concentrated solar power technology with parabolic trough collector system : A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79:1314–1328, novembre 2017. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117308122>.

- H. GALDEN, P. WASSERSCHIED et M. MEDVED : Multinary salt system for storing and transferring thermal energy., 2008.
- P. GALLEZOT : X-Ray techniques. *In catalysis Science and Technology, D.A.J.R and P. B. Michel, Eds Springer Berlin Heidelberg*, pages 221–273, 1984.
- Antoni GIL, Marc MEDRANO, Ingrid MARTORELL, Ana LÁZARO, Pablo DOLADO, Belén ZALBA et Luisa F. CABEZA : State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1):31–55, janvier 2010. ISSN 13640321. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032109001774>.
- Antoni GIL, Eduard ORÓ, Gerard PEIRÓ, Servando ÁLVAREZ et Luisa F. CABEZA : Material selection and testing for thermal energy storage in solar cooling. *Renewable Energy*, 57:366–371, septembre 2013. ISSN 09601481. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148113001055>.
- J. A. Gomez del RIO, P. J. MORANDO et D. S. CICERONE : Natural materials for treatment of industrial effluents, comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. batch experiments. *Journal of Environmental Management*, 71(2):169–177, juin 2004. ISSN 0301-4797. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479704000453>.
- R.E. GRIM : *Applied Clay Mineralogy*. McGraw Hill, New York. McGraw Hill, New York, 1962.
- A. F. GUALTIERI et S. FERRARI : Kinetics of illite dehydroxylation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(7):490–501, octobre 2006. ISSN 0342-1791, 1432-2021. URL <https://link.springer.com/article/10.1007/s00269-006-0092-z>.
- D. J. GUNN : Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 21(4):467–476, avril 1978. ISSN 0017-9310. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0017931078900807>.
- M. HAJAJI, M. KACIM et M. BOULMANE : Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco). *Applied Clay Science*, 21:203–212.
- R.W. HALLET et R.L. GERVAIS : Central receiver solar thermal power system Phase 1 CDRL ITEM 2 Pilot Plant Preliminary Design Report, 1977.

- D. HANDLEY et P. J. HEGGS : The effect of thermal conductivity of the packing material on transient heat transfer in a fixed bed. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 12(5):549–570, mai 1969. ISSN 0017-9310. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0017931069900386>.
- H. HASUIKE : Demonstration of Tokyo tech beam down solar concentration power system in 100 Kw pilot plant. *Proceedings of 15th SolarPACES Conference*, pages 7–8, 2009.
- Yi HE : Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor. *Thermochimica Acta*, 436(1-2):122–129, octobre 2005. ISSN 00406031. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060310500345X>.
- Ulf HERRMANN et Michael GEYER : The AndaSol Project, 2002.
- Ulf HERRMANN, Bruce KELLY et Henry PRICE : Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants. *Energy*, 29(5–6):883–893, avril 2004. ISSN 0360-5442. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544203001932>.
- J. F. HOFFMANN : "Stockage thermique pour centrale solaire thermodynamique à concentration mettant en oeuvre des matériaux naturels ou recyclés. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 2015.
- J. F. HOFFMANN, T. FASQUELLE, V. GOETZ et X. PY : Experimental and numerical investigation of a thermocline thermal energy storage tank. *Applied Thermal Engineering*, 114:896–904, mars 2017. ISSN 1359-4311. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116340467>.
- Ki-iti HORAI et G. SIMMONS : Thermal conductivity of rock-forming minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 6(5):359–368, janvier 1969. ISSN 0012-821X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0012821X69901861>.
- Akira HOSHI, David R. MILLS, Antoine BITTAR et Takeo S. SAITOH : Screening of high melting point phase change materials (PCM) in solar thermal concentrating technology based on CLFR. *Solar Energy*, 79(3):332–339, septembre 2005. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X04003457>.
- Yu HOU, Ruxandra VIDU et Pieter STROEVE : Solar Energy Storage Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(15):8954–8964, août 2011. ISSN 0888-5885, 1520-5045. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie2003413>.
- Xiulan HUAI, Weiwei WANG et Zhigang LI : Analysis of the effective thermal conductivity of fractal porous media. *Applied Thermal Engineering*, 27(17–18):2815–2821, décembre

2007. ISSN 1359-4311. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431107000713>.
- Yu HUANG : Novel high performance heat sink material, 2016.
- Markus HÄNCHEN, Sarah BRÜCKNER et Aldo STEINFELD : High-temperature thermal storage using a packed bed of rocks – Heat transfer analysis and experimental validation. *Applied Thermal Engineering*, 31(10):1798–1806, juillet 2011. ISSN 1359-4311. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431111001062>.
- Iosifina IOSIF STYLIANOU, Savvas TASSOU, Paul CHRISTODOULIDES, Ioannis PANAYIDES et Georgios FLORIDES : Measurement and analysis of thermal properties of rocks for the compilation of geothermal maps of Cyprus. *Renewable Energy*, 88:418–429, avril 2016. ISSN 0960-1481. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115304110>.
- K. A. R. ISMAIL et R. STUGINSKY JR : A parametric study on possible fixed bed models for pcm and sensible heat storage. *Applied Thermal Engineering*, 19(7):757–788, juillet 1999. ISSN 1359-4311. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431198000817>.
- M. JARCHO : Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline forms. *J. Mat. Science*, 11:2027–2035, 1976.
- S. JEGADHEESWARAN et Sanjay D. POHEKAR : Performance enhancement in latent heat thermal storage system : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9):2225–2244, décembre 2009. ISSN 13640321. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032109001221>.
- Y. JEMMAL, N. ZARI et M. MAAROUFI : Thermophysical and chemical analysis of gneiss rock as low cost candidate material for thermal energy storage in concentrated solar power plants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157:377–382, décembre 2016. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024816301763>.
- Y. JEMMAL, N. ZARI et M. MAAROUFI : Experimental characterization of siliceous rocks to be used as filler materials for air-rock packed beds thermal energy storage systems in concentrated solar power plants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 171:33–42, novembre 2017. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024817303331>.

- Emerson JOHN, Micah HALE et Panneer SELVAM : Concrete as a thermal energy storage medium for thermocline solar energy storage systems. *Solar Energy*, 96:194–204, octobre 2013. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X13002636>.
- C.A. JOUENNE : Traité de céramiques et matériaux.
- A. KERE, Xavier PY, R. OLIVES, V. GOETZ, N SADIKI et E. MERCIER : High temperature thermal energy storage material from vitrified coal-fired power plant Fly-Ash. *12th Int. Conf. Energy Storage*, pages 1–10, 2012.
- Amelie KERE : *Stockage d'électricité par compression adiabatique d'air*. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 2014.
- Tumirah KHADIRAN, Mohd Zobir HUSSEIN, Zulkarnain ZAINAL et Rafeadah RUSLI : Advanced energy storage materials for building applications and their thermal performance characterization : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57:916–928, mai 2016. ISSN 13640321. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115014641>.
- H.S KIM, Guifang T. et Kim J.K : Clayware mechanical properties porosity dependent. *Ceramic Bulletin*, pages 20–25, 2002.
- P. KLEIN, T. H. ROOS et T. J. SHEER : Experimental Investigation into a Packed Bed Thermal Storage Solution for Solar Gas Turbine Systems. *Energy Procedia*, 49(Supplement C):840–849, janvier 2014. ISSN 1876-6102. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214005451>.
- Michel KORNMAN : Matériaux de terre cuite- Matières de base et fabrication, 2009.
- Jean Claude KRAPEZ : Mesure de l'effusivité thermique méthode de contact. *Techniques de l'ingénieur*, 2007.
- Daizo KUNII et J. M. SMITH : Heat transfer characteristics of porous rocks. *AIChE Journal*, 6(1):71–78, mars 1960. ISSN 1547-5905. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690060115/abstract>.
- Sarada KURAVI, Jamie TRAHAN, D. Yogi GOSWAMI, Muhammad M. RAHMAN et Elias K. STEFANAKOS : Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(4):285–319, août 2013. ISSN 03601285. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128513000026>.

- D. LAING et S. ZUNFT : 4 - Using concrete and other solid storage media in thermal energy storage (TES) systems. In Luisa F. CABEZA, éditeur : *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 65–86. Woodhead Publishing, 2015. ISBN 978-1-78242-088-0. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782420880500043>.
- Doerte LAING, Wolf-Dieter STEINMANN, Rainer TAMME et Christoph RICHTER : Solid media thermal storage for parabolic trough power plants. *Solar Energy*, 80(10):1283–1289, octobre 2006. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X06001538>.
- Ana LAKOTA, Janez LEVEC et Ruben G. CARBONELL : Hydrodynamics of trickling flow in packed beds Relative permeability concept. *AIChE Journal*, 48(4):731–738, avril 2002. ISSN 1547-5905. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690480408/abstract>.
- Slavica LAZIC, Slavica ZEC, Nada MILJEVIC et Slobodan MILONJIC : The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid. *Thermochimica Acta*, 374(1):13–22, juin 2001. ISSN 0040-6031. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603101004531>.
- G. L. LECOMTE-NANA, J. P. BONNET et P. BLANCHART : Investigation of the sintering mechanisms of kaolin–muscovite. *Applied Clay Science*, 51(4):445–451, mars 2011. ISSN 0169-1317. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131711000123>.
- Ven-Gen LEE et Ting-Hao YEH : Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics. *Materials Science and Engineering : A*, 485(1–2): 5–13, juin 2008. ISSN 0921-5093. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509307014785>.
- Dominique LEFEBVRE et F. Handan TEZEL : A review of energy storage technologies with a focus on adsorption thermal energy storage processes for heating applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67:116–125, janvier 2017. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116304348>.
- E.M LEVIN, C.R ROBBINS et H.F MCMURDIE : Phase diagramme for ceramists. *OH :American ceramic society*, 1964.
- X LI, D ZHANG, X LIU, L SHI et L SUN : A tandem demetalization desilication strategy to enhance the porosity of attapulgite for adsorption and catalysis. *Chemical Engineering Science*, 141:184–194, 2016.

- C. LIBBY : Solar thermocline storage systems-Preliminary design study. *Electric Power Research Institute*, 2010.
- E. MAIRE, L. SALVO, P. CLOETENS et M.D. MICHEL : Tomographie à rayons x appliquée à l'étude des matériaux. *Techniques de l'ingénieur*, 2004.
- Guillaume MALVAULT : *Determination experimentale de la distribution de taille de pores d'un milieu poreux par l'injection d'un fluide a seuil ou analyse harmonique*. Thèse de doctorat, Institut des sciences et technologies Paris Tech, 2013.
- Romero-Alvarez MANUEL et Eduardo ZARZA : Concentrating solar thermal power. energy conversion (19). *Taylor & Francis Group, LLC*, 2007.
- Matthieu MARTINS, Uver VILLALOBOS, Thomas DELCLOS, Peter ARMSTRONG, Pal G. BERGAN et Nicolas CALVET : New Concentrating Solar Power Facility for Testing High Temperature Concrete Thermal Energy Storage. *Energy Procedia*, 75:2144–2149, août 2015. ISSN 1876-6102. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610215011182>.
- Marc MEDRANO, Antoni GIL, Ingrid MARTORELL, Xavi POTAU et Luisa F. CABEZA : State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1):56–72, janvier 2010. ISSN 13640321. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032109001786>.
- Antoine MEFFRE : *Matériaux de stockage thermique haute température issus de la valorisation de matières premières secondaires inorganiques*. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 2012.
- Anton MEIER, Christian WINKLER et Daniel WUILLEMIN : Experiment for modelling high temperature rock bed storage. *Solar Energy Materials*, 24(1–4):255–264, décembre 1991. ISSN 0165-1633. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016516339190066T>.
- Nicolas MERTENS, Falah ALOBAID, Lorenz FRIGGE et Bernd EPPLE : Dynamic simulation of integrated rock-bed thermocline storage for concentrated solar power. *Solar Energy*, 110(Supplement C):830–842, décembre 2014. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X14005076>.
- Aurélien MICHOT, David S. SMITH, Solange DEGOT et Gisèle L. LECOMTE : Effect of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures. *Journal of the European*

- Ceramic Society*, 31(8):1377–1382, juillet 2011. ISSN 0955-2219. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221911000215>.
- S. MIN, J. BLUMM et A. LINDEMANN : A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties. *Thermochimica Acta*, 455(1-2):46–49, avril 2007. ISSN 00406031. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603106005983>.
- C. MIRA-HERNANDEZ, S. M. FLUECKIGER et S. V. GARIMELLA : Numerical Simulation of Single- and Dual-media Thermocline Tanks for Energy Storage in Concentrating Solar Power Plants. *Energy Procedia*, 49:916–926, janvier 2014. ISSN 1876-6102. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214005530>.
- Shamseldin A. MOHAMED, Fahad A. AL-SULAIMAN, Nasiru I. IBRAHIM, Md. Hasan ZAHIR, Amir AL-AHMED, R. SAIDUR, B. S. YILBAŞ et A. Z. SAHIN : A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116310632>.
- P. MUNOZ V., M. P. MORALES O., V. LETELIER G. et M. A. MENDÍVIL G. : Fired clay bricks made by adding wastes : Assessment of the impact on physical, mechanical and thermal properties. *Construction and Building Materials*, 125:241–252, octobre 2016. ISSN 0950-0618. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816312880>.
- H MURRAY : Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay minerals*, 34:39–49, 1999.
- William D. NESSE : *Introduction to Mineralogy*. Hardcover, 2016. ISBN 978-0-19-061835-3.
- P. M. NIGAY, T. CUTARD et A. NZIHOU : The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties. *Ceramics International*, 43(2):1747–1754, février 2017. ISSN 0272-8842. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216318508>.
- Pierre-Marie NIGAY : *Etude des transformations microstructurales de melanges argile biomasse lors de la cuisson et relations avec les propriétés mécaniques et thermiques*. Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, 2015.

- Hoivik NILS, Greiner CHRISTOPHER, Bellido EVA, Barragan JUAN, Bergan PAL, Skeie GEIR et Blanco PABLO : Demonstration of EnergyNest thermal energy storage (TES) technology. *AIP Conference Proceedings*, 1850, 2017.
- Dan Nchelatebe NKWETTA et Fariborz HAGHIGHAT : Thermal energy storage with phase change material—A state-of-the art review. *Sustainable Cities and Society*, 10:87–100, février 2014. ISSN 22106707. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2210670713000383>.
- V. M. B. NUNES, C. S. QUEIRÓS, M. J. V. LOURENÇO, F. J. V. SANTOS et C. A. Nieto de CASTRO : Molten salts as engineering fluids – A review : Part I. Molten alkali nitrates. *Applied Energy*, 183:603–611, décembre 2016. ISSN 0306-2619. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916313058>.
- I. ORTEGA, A. FAIK, A. GIL, J. RODRÍGUEZ-ASEGUINOLAZA et B. D’AGUANNO : Thermo-physical Properties of a Steel-making by-product to be used as Thermal Energy Storage Material in a Packed-bed System. *Energy Procedia*, 69:968–977, mai 2015. ISSN 1876-6102. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610215004865>.
- J. Ignacio ORTEGA, J. Ignacio BURGALETA et Félix M. TÉLLEZ : Central Receiver System Solar Power Plant Using Molten Salt as Heat Transfer Fluid. *Journal of Solar Energy Engineering*, 130(2):024501–024501–6, février 2008. ISSN 0199-6231. URL <http://dx.doi.org/10.1115/1.2807210>.
- H. T. OZKAHRAMAN, R. SELVER et E. C. ISIK : Determination of the thermal conductivity of rock from P-wave velocity. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 41(4):703–708, juin 2004. ISSN 1365-1609. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1365160904000048>.
- James E. PACHECO, Steven K. SHOWALTER et William J. KOLB : Development of a Molten-Salt Thermocline Thermal Storage System for Parabolic Trough Plants. *Journal of Solar Energy Engineering*, 124(2):153–159, avril 2002. ISSN 0199-6231. URL <http://dx.doi.org/10.1115/1.1464123>.
- P. PARDO, A. DEYDIER, Z. ANXIONNAZ-MINVIELLE, S. ROUGÉ, M. CABASSUD et P. COGNET : A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32:591–610, avril 2014. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113008289>.
- Pierre PARDO : *Développement d’un procédé de stockage d’énergie thermique haute température par voie thermochimique*. Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, 2013.

- Tomislav M. PAVLOVIC, Ivana S. RADONJIC, Dragana D. MILOSAVLJEVIĆ et Lana S. PANTIĆ : A review of concentrating solar power plants in the world and their potential use in Serbia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(6):3891–3902, août 2012. ISSN 13640321. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032112002250>.
- Ugo PELAY, Lingai LUO, Yilin FAN, Driss STITOU et Mark ROOD : Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79:82–100, novembre 2017. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117304021>.
- Qiang PENG, Xiaoxi YANG, Jing DING, Xiaolan WEI et Jianping YANG : Design of new molten salt thermal energy storage material for solar thermal power plant. *Applied Energy*, 112:682–689, décembre 2013. ISSN 03062619. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261912007672>.
- Giorgio PIA, Ludovica CASNEDI et Ulrico SANNA : Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia : Experimental findings and model predictions. *Ceramics International*, 42(5):5802–5809, avril 2016. ISSN 0272-8842. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215024207>.
- Kinga PIELICHOWSKA et Krzysztof PIELICHOWSKI : Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, 65:67–123, août 2014. ISSN 00796425. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642514000358>.
- Robert PITZ-PAAL, Jürgen DERSCH, Barbara MILOW, Félix TÉLLEZ, Alain FERRIERE, Ulrich LANGNICKEL, Aldo STEINFELD, Jacob KARNI, Eduardo ZARZA et Oleg POPEL : Development Steps for Parabolic Trough Solar Power Technologies With Maximum Impact on Cost Reduction. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129(4):371–377, août 2006. ISSN 0199-6231. URL <http://dx.doi.org/10.1115/1.2769697>.
- Andreas POULLIKKAS, George KOURTIS et Ioannis HADJIPASCHALIS : Parametric analysis for the installation of solar dish technologies in Mediterranean regions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9):2772–2783, décembre 2010. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110002017>.
- N.J. PRICE : The compressive strength of coal measure rocks. *Colliery Engineering*, 37 (437):283–292, 1960.
- Xavier PY : Recycled material for sensible heat based thermal energy storage to be used in concentrated solar thermal power plants. pages 1–7, 2011.

Xavier PY : Stockage de l'énergie thermique, 2013.

Xavier PY, Yao AZOUMAH et Régis OLIVES : Concentrated solar power : Current technologies, major innovative issues and applicability to West African countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18:306–315, février 2013. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112005722>.

Cheng QING, ZENG JUNTANG, YANG XINGU et CHEN BING : Energy saving building coating and preparation method, 2007.

J.W. RAADE, Padowitz D. et Vaughn J. : Low melting point molten salt heat transfer fluid with reduced cost. *SolarPACES 2011*, page September 2011.

J.W. RAADE et D. PADOWITZ : Development of molten salt heat transfer fluid with low melting point and high thermal stability. *Journal of solar Energy Trans ASME*, 133 (3):1–6, 2011.

W.E RANZ : Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds. *Chemical Engineering progress*, 48:247–253, 1952.

S. RAYNAUD, E. CHAMPION, D. BERNACHE-ASSOLLANT et P. THOMAS : Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials*, 23(4):1065–1072, février 2002. ISSN 0142-9612. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961201002186>.

Bruna Rego de VASCONCELOS : *Phosphates-based catalysts for synthetic gas (syngas) production using CO₂ and CH₄*. Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, 2016.

Bruna Rego de VASCONCELOS, Doan PHAM MINH, P. SHARROCK et A. NZIHOU : Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. *Catalysis Today*, juin 2017. ISSN 0920-5861. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117304248>.

H.E. REILLY et G.J. KOLB : An evaluation of molten-salt power towers including results of the solar two project. *SAND 2001-3674*, 2001.

REN21 : Renewable 2016 Global status report, 2016. URL https://www.dropbox.com/s/i5imu3kamiepxpk/REN21-GSR2016_Final_High%20res.pdf?dl=0.

E.C. ROBERTSON : Thermal properties of rocks. *US Geological report*, 1988.

J. ROUQUEROL, D. AVNIR, Fairbridge C.W., Everett D.H. et Haynes J.H. : Recommendations for the characterization of porous solids. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 8(66):1739–1758, 1994.

- Bradshaw RW et Brosseau D.A : Improved molten salt formulations for heat transfer fluids in parabolic trough solar power systems. *SolarPACES, Las Vegas*, mars 2008.
- Bruna RÊGO DE VASCONCELOS, Lulu ZHAO, Patrick SHARROCK, Ange NZIHOU et Doan PHAM MINH : Catalytic transformation of carbon dioxide and methane into syngas over ruthenium and platinum supported hydroxyapatites. *Applied Surface Science*, 390(Supplement C):141–156, décembre 2016. ISSN 0169-4332. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216317202>.
- Elisabeth SCHRÖDER, Andreas CLASS et Lambert KREBS : Measurements of heat transfer between particles and gas in packed beds at low to medium Reynolds numbers. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 30:545–558, juin 2006.
- T. E. W. SCHUMANN : Heat transfer : A liquid flowing through a porous prism. *Journal of the Franklin Institute*, 208(3):405–416, septembre 1929. ISSN 0016-0032. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016003229911868>.
- A. SEGAL et M. EPSTEIN : Comparative performancess of "tower top" and "tower reflector" central solar receivers. *Solar Energy*, pages 207–226, 1999.
- R. SERRANO-LÓPEZ, J. FRADERA et S. CUESTA-LÓPEZ : Molten salts database for energy applications. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 73:87–102, novembre 2013. ISSN 02552701. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270113001827>.
- Atul SHARMA, V. V. TYAGI, C. R. CHEN et D. BUDDHI : Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2):318–345, février 2009. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032107001402>.
- Richard SICOTTE, Catalina VIZCARRA et Kirsten WANDSCHNEIDER : The Chilean Nitrate Industry, 2009. URL <http://gurukul.ucc.american.edu/ted/NITRATE.HTM>.
- M. SLANSKY : Disponibilité et besoins futurs en minerais phosphatés compte tenu de la lutte anti-pollution et de nouvelles applications possibles, 1975.
- D. S. SMITH, Arnaud ALZINA, Julie BOURRET, Fabienne PENNEC et Nicolas TESSIER-DOYEN : Thermal conductivity of porous materials. *J. Mater. Res.*, 28(17):2260–2272, 2013.
- M.I. SMORODINOV, E.A. MOTOVILOV et V.A. VOLKOV : Determinations of correlation relationships between strength and some physical characteristics of rocks. *Proceedings of the Second Congress of the International Society of Rock Mechanics*, 2:35–37, 1970.

- Bjarne STEFFEN : Prospects for pumped-hydro storage in Germany. *Energy Policy*, 45(Supplement C):420–429, juin 2012. ISSN 0301-4215. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421512001693>.
- YASUSHI SUETSUGU, JUNZO TANAKA et TAKASHI KATO : Method for producing a porous material, 2004.
- Mucahit SUTCU et Sedat AKKURT : Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(8):1785–1793, juin 2010. ISSN 0955-2219. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522191000052X>.
- Y. TAMAURA : Development of tokyo tech beam down solar concentration power system (tokyotech cosmo masdar project). *Proceedings of 15th SolarPACES Conference*, pages 114–115, 2009.
- Y. TAMAURA : A novel beam down system for solar power generation with multiring central reflectors and molten salt thermal storage. *Proceedings of 13th International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies*, page 8, 2010.
- J.F. TARBUCK et F.K. LUTGENS : *The Earth An introduction to physical Geology*. Charles E. Merrill Publishing Company. Charles E. Merrill Publishing Company, Colombus, 1984.
- J.F. TARBUCK et F.K. LUTGENS : *Earth Science*. Prentice Hall. Prentice Hall, 11th edition édition, 2005.
- Silvio Rainho TEIXEIRA, Agda Eunice DE SOUZA, Gleyson Tadeu DE ALMEIDA SANTOS, Angel Fidel VILCHE PENA et Alvaro Gil MIGUEL : Sugarcane Bagasse Ash as a Potential Quartz Replacement in Red Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(6):1883–1887, juin 2008. ISSN 1551-2916. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2007.02212.x/abstract>.
- Y. TIAN et C.Y. ZHAO : A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Applied Energy*, 104:538–553, avril 2013. ISSN 03062619. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261912008549>.
- R. TISKATINE, R. OADDI, R. AIT EL CADI, A. BAZGAOU, L. BOURDEN, A. AHAROUNE et A. IHLAL : Suitability and characteristics of rocks for sensible heat storage in CSP plants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 169:245–257, septembre

2017. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024817302520>.
- Catherine TISSOT-COLLE et Jean JOUZEL : La transition énergétique 2020-2050, 2013.
- J. C. TROMBE et G. MONTEL : On the existence of bivalent ions in the apatite channels : A new example—Phosphocalcium cyanamido-apatite. *Journal of Solid State Chemistry*, 40(2):152–160, novembre 1981. ISSN 0022-4596. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459681903753>.
- S. USHAK, A. G. FERNÁNDEZ et M. GRAGEDA : 3 - Using molten salts and other liquid sensible storage media in thermal energy storage (TES) systems. In Luisa F. CABEZA, éditeur : *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 49–63. Woodhead Publishing, 2015. ISBN 978-1-78242-088-0. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782420880500031>.
- M. M. VALMIKI, W. KARAKI, P. LI, J. VAN LEW, C. CHAN et J. STEPHENS : Experimental investigation of thermal of thermal storage processes in a thermocline tank. *Journal of Solar Energy Engineering*, 134:41003–41009, 2012.
- D. VELJOVIC, R. JANCIC HAJNEMAN, I. BALAC, B. JOKIC, S. PUTIC, Petrocic R. et Janackovic D. : The effect of the shape and size of the pore on the mechanical properties of porous HAP-based bioceramics. *Ceramic Bulletin*, 37(2):471–479, 2011.
- C. VERWILGHEN : *Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'usines d'incinération d'ordures ménagères*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabathier de Toulouse III, 2006.
- K. VIGNAROOBAN, Xinhai XU, A. ARVAY, K. HSU et A.M. KANNAN : Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review. *Applied Energy*, 146:383–396, mai 2015. ISSN 03062619. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261915001634>.
- D. VORTMEYER et R. J. SCHAEFER : Equivalence of one- and two-phase models for heat transfer processes in packed beds : one dimensional theory. *Chemical Engineering Science*, 29(2):485–491, février 1974. ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925097480059X>.
- Hans-Dieter VOSTEEN et Rüdiger SCHELLSCHMIDT : Influence of temperature on thermal conductivity, thermal capacity and thermal diffusivity for different types of rock. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 28(9):499–509, janvier

2003. ISSN 1474-7065. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S147470650300069X>.
- N. WAKAO, S. KAGUEI et T. FUNAZKRI : Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds : Correlation of nusselt numbers. *Chemical Engineering Science*, 34(3):325–336, janvier 1979. ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250979850642>.
- Douglas W. WAPLES et Jacob S. WAPLES : A Review and Evaluation of Specific Heat Capacities of Rocks, Minerals, and Subsurface Fluids. Part 1 : Minerals and Nonporous Rocks. *Natural Resources Research*, 13(2):97–122, juin 2004. ISSN 1520-7439, 1573-8981. URL <https://link.springer.com/article/10.1023/B:NARR.0000032647.41046.e7>.
- E.W WASHBURN : The dynamics of capillarity Flow. *Phys Rev*, 17:273–283, 1921.
- Teng-Fong WONG : Effects of temperature and pressure on failure and post-failure behavior of Westerly granite. *Mechanics of Materials*, 1(1):3–17, janvier 1982. ISSN 0167-6636. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167663682900205>.
- MING WU : Pressure resistant anti fracture sliding plate fireproof material and preparation method thereof, 2015.
- FENGJUN XIAO : High thermal conductive functional ceramic sheet and its preparation method, 2015.
- Chao XU, Zhifeng WANG, Yaling HE, Xin LI et Fengwu BAI : Sensitivity analysis of the numerical study on the thermal performance of a packed-bed molten salt thermocline thermal storage system. *Applied Energy*, 92:65–75, avril 2012. ISSN 0306-2619. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911006970>.
- I. YAKUB, J. DU et W. O. SOBOYEJO : Mechanical properties, modeling and design of porous clay ceramics. *Materials Science and Engineering : A*, 558:21–29, décembre 2012. ISSN 0921-5093. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509312010003>.
- Zhen YANG et Suresh V. GARIMELLA : Molten-salt thermal energy storage in thermoclines under different environmental boundary conditions. *Applied Energy*, 87(11):3322–3329, novembre 2010. ISSN 0306-2619. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261910001315>.

- Zhen YANG et Suresh V. GARIMELLA : Cyclic operation of molten-salt thermal energy storage in thermoclines for solar power plants. *Applied Energy*, 103:256–265, mars 2013. ISSN 0306-2619. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912006848>.
- XIAOKUN TIAN YUAN : Thermal storage energy saving ceramic material and its preparation method, 2004.
- G. ZANGANEH, A. PEDRETTI, S. ZAVATTONI, M. BARBATO et A. STEINFELD : Packed-bed thermal storage for concentrated solar power – Pilot-scale demonstration and industrial-scale design. *Solar Energy*, 86(10):3084–3098, octobre 2012. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X12002812>.
- Yunpu ZHAI, Yuqian DOU, Dongyuan ZHAO, Pasquale F. FULVIO, Richard T. MAYES et Sheng DAI : Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. *Advanced Materials*, 23(42):4828–4850, novembre 2011. ISSN 1521-4095. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201100984/abstract>.
- H. L. ZHANG, J. BAEYENS, J. DEGRÈVE et G. CACÈRES : Concentrated solar power plants : Review and design methodology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22:466–481, juin 2013. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113000634>.
- Hiba ZOUAOU, Gisele Laure LECOMTE-NANA, Mohamed KRICHEN et Jamel BOUAZIZ : Structure, microstructure and mechanical features of ceramic products of clay and non-plastic clay mixtures from Tunisia. *Applied Clay Science*, 2017. ISSN 0169-1317. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131716303817>.

Phosphate-based materials for thermal energy storage

Abstract: Energy storage plays a very important role in the energy sector. Concerning the thermal energy storage (TES), it is indispensable for the continuous operation of concentrated solar power plants (CSP) as well as for the recovery of waste heat from industrial facilities. However, there is currently an urgency to develop new TES materials in order to support nitrate-based molten salts, which are up-to-date the only commercial TES materials.

This work aimed to develop new phosphate-based materials for sensible heat storage. This is the first study on the use of phosphates as heat storage material. Both liquid and solid phosphate-based materials were developed and their properties and performances in TES were investigated.

For liquid materials, the goal is to design phosphates which have the similar operation principle to nitrate-molten salts. This means they are under liquid state when working as TES materials. Different alkali polyphosphates ($M(PO)_3$, $M = Li, Na, K$) were studied and the first assessment criteria was the melting point, boiling point and thermal stability. Two potential materials were identified. The first one was the ternary mixture of alkali polyphosphates ($Li_{33.3}Na_{33.3}K_{33.3}(PO)_3$) which exists under liquid form between 390 and 850°C. The second one was polyphosphoric acid ($HPO_{3,n}H_2O$) which exist in liquid form up to 200°C. Its melting point will be determined.

For solid phosphate-based materials, the utilization of a selected synthetic phosphate or raw phosphate ore without any additive met a major difficulty of shaping step, and the products obtained exhibited poor mechanical performances. The work is then focused on ternary mixtures of clay-sand/phosphates. With this concept, phosphates played the role of additives to improve the properties of traditional fired clay ceramics for TES purposes. Thus, a parametric study was carried out for different clay-sand/phosphate mixtures. The influence of the firing temperature, the nature of phosphates and the granulometry of phosphates were investigated. The physical, thermal, mechanical, thermophysical, and thermomechanical properties and the thermal stability were studied between 30 and 1000°C. The best product was made of 76.24 wt.% clay, 19.06 wt.% sand and 4.7 wt.% hydroxyapatite - a synthetic phosphate and 80 wt.% clay, 15 wt.% sand and 5 wt.% raw phosphate ore. They were competitive versus other solid TES materials such as concrete, natural rocks etc.

The potential application of these ceramics was experimentally demonstrated by using a pilot-scale TES system with air as heat transfer fluid. Both charging and discharging phases were successfully repeated several times with various inlet air temperatures (from 350 to 850°C) and air flow rates.

Finally, a dynamic 1D model was developed using Comsol Multiphysics software to simulate the charging and discharging phases of the pilot-scale TES tests. This model took into account the role of air, solid ceramic and reservoir wall and integrated all the parameters that impacted the temperature profile in the storage tank. The simulation results matched well with experimental data.

Keywords: TES materials, Phosphates, Clay, Sand, Microstructure, Thermal storage, Thermocline, Heat transfer, Modelling.

Matériaux à base de phosphates pour le stockage thermique de l'énergie

Résumé : Le stockage d'énergie joue un rôle très important dans le secteur énergétique. Concernant le stockage thermique, il est indispensable pour le fonctionnement en continue des centrales solaires à concentration (CSP) ou pour la récupération des chaleurs perdues dans des installations industrielles. Il y a de nos jours un besoin urgent de nouveaux matériaux performants pour remplacer les matériaux conventionnels à base de nitrate pour un fonctionnement à haute température.

La présente thèse porte sur le développement de nouveaux matériaux à base de phosphates pour le stockage de la chaleur sensible. C'est la première étude sur l'utilisation des phosphates dans le stockage de la chaleur. Deux approches ont été explorées : le développement des matériaux liquides et des matériaux céramiques monolithiques.

Dans la partie des matériaux liquides, l'objectif est de développer des phosphates ayant le même principe de fonctionnement que les sels fondus. Un grand nombre de phosphates a été étudié et les premiers critères d'évaluation sont les températures de fusion, d'évaporation ou de décomposition et la stabilité thermique. Le ternaire $M(PO)_3$ ($M = Li, Na, K$ avec 33,3% molaire de chaque alkali) peut fonctionner à l'état liquide entre 390 et 850°C alors que l'acide polyphosphorique peut fonctionner jusqu'à 200°C (température de solidification restant à déterminer).

Concernant les matériaux céramiques, l'étude sur les monolithes de phosphates purs montre des difficultés lors de la mise en forme et la médiocre performance mécanique de ces matériaux. Le travail s'est ensuite focalisé sur les mélanges argileux-sable/phosphates. L'ajout de phosphates est indispensable pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des céramiques traditionnelles de terre cuite. L'influence de la température de cuisson, la nature des phosphates et la granulométrie des phosphates a été étudiée. Les propriétés physiques, thermiques, mécaniques, thermophysiques, thermomécaniques et la stabilité thermique de ces céramiques ont été étudiées entre 30 et 1000°C. Les résultats obtenus ont montré la bonne compétitivité des céramiques à base du mélange argileux-sable/phosphates par rapport aux autres matériaux de stockage thermique solides tels que le béton, les roches naturelles...

Le potentiel d'application de ces céramiques a été démontré par des tests de stockage de type thermocline à l'échelle pilote utilisant les meilleurs matériaux monolithiques et de l'air comme fluide caloporteur. Différents paramètres comme la température d'entrée (350 à 850°C) et le débit du fluide caloporteur ont été étudiés pour les deux phases de charge et de décharge.

En parallèle, un modèle 1D a été développé avec COMSOL-multiphysics pour simuler des étapes de charges et de décharges. Le modèle décrit les échanges de chaleur entre le solide, l'air et la paroi et tient compte de tous les paramètres liés au stockage thermocline. Les résultats de simulation sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues lors des tests à l'échelle pilote.

Ce travail a montré de forts intérêts des matériaux à base de phosphates pour le stockage thermique à des différentes gammes de températures couvrant toutes les technologies CSP et la chaleur fatale industrielle.

Mots clés : Matériaux, Phosphates, Argile, Sable, Microstructure, Stockage thermique, Thermocline, Transfert thermique, Modélisation.