



Stockage thermique pour centrale solaire thermodynamique à concentration mettant en oeuvre des matériaux naturels ou recyclés

Jean-Francois Hoffmann

► **To cite this version:**

Jean-Francois Hoffmann. Stockage thermique pour centrale solaire thermodynamique à concentration mettant en oeuvre des matériaux naturels ou recyclés. Génie des procédés. Université de Perpignan, 2015. Français. <NNT : 2015PERP0033>. <tel-01284834>

HAL Id: tel-01284834

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01284834>

Submitted on 8 Mar 2016

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale :
Energie Environnement ED 305
Et de l'unité de recherche :
PROMES-CNRS UPR 8521

Spécialité : **Energétique et Génie des Procédés**

Présentée par **Jean-François HOFFMANN**

**Stockage thermique pour centrale solaire
thermodynamique à concentration mettant
en œuvre des matériaux naturels ou
recyclés**

Soutenue le 3 décembre 2015 devant le jury composé de

L. F. CABEZA, Professeur, GREA, Université de Lleida	Rapporteur
A. NZIHOU, Professeur, CNRS-RAPSODEE, EMA	Rapporteur
N. CALVET, Maître de conférences, Masdar Institute	Examineur
G. VAITILINGOM, Chargé de recherche HDR, CIRAD	Examineur
V. GOETZ, Directeur de recherche, CNRS-PROMES	Directeur de thèse
X. PY, Professeur, CNRS-PROMES, Université de Perpignan	Directeur de thèse
C. BOURDIL, Ingénieur chercheur, EDF R&D Chatou	Invité
G. JEANGROS, Directeur de l'exploitation, Aqylon	Invité

Remerciement :

La rédaction de remerciements est un exercice, pas toujours aisé, mais indispensable pour moi afin de remercier l'ensemble des acteurs qui ont participés de près ou de loin à ce travail de thèse. C'est également le moment opportun où je peux vous confier mes sentiments sur cette étape de ma vie qui a débuté en février 2013.

En premier lieu, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées et que je ne nommerai pas dans ces remerciements, ils se reconnaîtront ... Vous avez été présents dans les bons moments comme dans les plus difficiles, pour m'aider, me soutenir ou simplement pour discuter. Je n'aurai pas pu réaliser ce travail sans vous et je vous en remercie sincèrement. A vos côtés, chaque obstacle a été moins dur à surmonter !

Monsieur le Professeur Xavier PY, directeur de thèse, je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance pour la bienveillance et la confiance dont vous avez fait preuve à mon égard en me proposant cette thèse. Vos multiples conseils, toujours très justes, m'ont permis d'apprendre, d'évoluer et de me surpasser tout au long de mes études, de la licence à la thèse. Je pense sincèrement que vous avez participé à me transmettre le virus du stockage de l'énergie.

Monsieur le Directeur de Recherche et responsable d'équipe SHPE Vincent GOETZ, directeur de thèse, vous trouverez ici toute ma reconnaissance pour votre grande disponibilité durant ces trois années. Votre sagesse et vos qualités humaines m'ont permis de me canaliser afin d'éviter que je ne me disperse. Je ne vous remercierais jamais assez pour ces nombreuses discussions, votre soutien sans faille et votre confiance.

Monsieur Charles BOURDIL, Ingénieur Chercheur à EDF R&D et Monsieur Guillaume JEANGROS, Directeur d'exploitation d'Aqylon, je vous adresse toute ma gratitude et mes remerciements d'avoir accepté de me confier ce travail et également pour vos précieux conseils.

Madame le Professeur Luisa CABEZA et Monsieur le Professeur Angel NZIHOU, je vous remercie de m'avoir fait l'honneur d'être mes rapporteurs de thèse. C'est un très grand plaisir pour moi que vous fassiez partis de mon jury de thèse et de constater l'intérêt que vous

portez à mes travaux. Je suis honoré de vous compter parmi nous et de bénéficier de votre autorité scientifique. Je vous souhaite par avance une très bonne lecture.

Monsieur Gilles VAITILINGOM, Chargé de Recherche, je tiens à vous remercier d'avoir accepté d'être examinateur et membre du jury de ma thèse. J'ai vraiment apprécié travailler avec vous sur la thématique des huiles végétales. Je vous remercie de votre disponibilité et de votre bonne humeur communicative.

Monsieur Nicolas CALVET, Maître de conférence, je vous suis reconnaissant de me faire l'honneur d'être examinateur et membre de mon jury de thèse. Vous avez été présent depuis mes premiers pas dans le monde de la recherche. Je vous remercie pour vos conseils et votre soutien durant toutes ces années. Sans votre présence, mon parcours n'aurait pas été le même ...

Monsieur Thomas FASQUELLE, ingénieur et doctorant, reçoit ici tous mes remerciements pour m'avoir supporté durant ta scolarité et maintenant pendant ta thèse. Je tiens à te remercier pour ton implication dans mon travail de recherche, je suis conscient que cette thèse n'aurait pas eu la même « saveur » si nous n'avions pas travaillé ensemble. Merci !

Merci à mes stagiaires et étudiants PIFE, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler durant quelques mois sur des sujets en marge de ma thèse aussi bien à Perpignan qu'à Charleville-Mézières.

Je remercie mes collègues et amis « Promessiens » pour les bons moments passés ensemble. Je n'oublierai pas nos nombreuses discussions, nos soirées, mon enterrement de vie de jeune garçon ... Tout cela n'est pas fini, le meilleur reste à venir...

A tous mes amis et ma famille Mosellane, vous m'avez toujours soutenu et encouragé même si les moments ensemble ont été rares à cause des 1000 km qui nous séparent. Chaque retour aux sources m'a permis de continuer et de ne jamais abandonner. Merci pour tout !

Un grand Merci à ma mère Marcelline, à mon frère Vincent et à ma belle famille, sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Votre soutien et vos précieux conseils m'ont permis d'avancer et ne m'ont jamais fait défaut.

Sarah, je te réserve ces dernières lignes pour te remercier de tout cœur d'avoir été à mes côtés tout au long de cette thèse. Je suis conscient que cela n'a pas été facile tous les jours. Ton amour, ton soutien et ta confiance ont été essentiels pour me soutenir et me prodiguer le courage d'avancer. Décembre 2015 ne sera jamais un mois comme les autres puisque tu donneras naissance à notre fille et c'est pour moi le plus beau des cadeaux. Je te dédie cette thèse, qu'elle soit le gage de mon amour et de ma profonde reconnaissance.

Jean-François.

Sommaire :

Introduction générale	1
Partie A : Fluide, solide et système de stockage thermique pour les centrales solaires à concentration	7
A.1 Introduction	7
A.2 Centrales solaires thermodynamiques à concentration	8
A.2.1 Les centrales cylindro-paraboliques	9
A.2.2 Les centrales linéaires Fresnel.....	9
A.2.3 Les centrales à tour	10
A.2.4 Les centrales à concentrateur parabolique.....	11
A.2.5 Comparaisons des différentes centrales solaires à concentration.....	12
A.2.6 Limitations des procédés solaires	12
A.3 Fluides de transferts innovants – les huiles végétales	14
A.3.1 Définition d'une huile végétale	15
A.3.2 Composition des lipides.....	15
A.3.2.1 Les Triglycérides.....	16
A.3.2.2 Les acides gras	17
A.3.2.3 Les constituants mineurs	18
A.3.3 Nomenclature des acides gras.....	18
A.3.4 Exemple de compositions d'huiles végétales.....	20
A.3.5 Économie des huiles végétales.....	21
A.3.6 Domaines d'applications.....	24
A.4 Système de stockage d'énergie thermique	27
A.4.1 Intérêt du stockage d'énergie thermique	27
A.4.2 Méthodes de stockage de l'énergie thermique.....	29
A.4.3 Catégories de stockage d'énergie thermique appliquée au CSP.....	32
A.4.4 Stockage thermocline sur lit de roche (DMT).....	33
A.4.4.1 Introduction	33
A.4.4.2 Principe de fonctionnement	36
A.4.4.3 Approche économique	38
A.4.4.4 Retour d'expérience sur le stockage thermocline.....	40
A.4.4.5 Modélisation d'un stockage thermocline sur lit de roche.....	42
A.4.4.6 Constats préalables.....	44
A.5 Matériaux de stockage	49
A.5.1 Roches naturelles.....	50
A.5.1.1 Les roches ignées.....	51

A.5.1.2	Les roches métamorphiques	52
A.5.1.3	Les roches sédimentaires.....	53
A.5.1.4	Propriétés des roches naturelles	53
A.5.1.5	Sélection des matériaux naturels	55
A.5.2	Matériaux issus de coproduits ou de déchets	56
A.5.2.1	Procédé sidérurgique.....	58
A.5.2.2	Laitier de sidérurgie	60
A.5.2.3	Laitier de cubilot.....	60
A.6	Objectifs de l'étude	63

Partie B : Composants du système de stockage d'énergie, en la qualité du fluide de transfert et des matériaux de stockage 65

B.1	Introduction.....	65
B.2	Fluide de transfert.....	66
B.2.1	Les huiles végétales, un fluide de transfert innovant ?	66
B.2.2	Identification des candidats	69
B.2.3	Propriétés thermiques et thermophysiques des huiles végétales	71
B.2.3.1	Conductivité thermique	73
B.2.3.2	Chaleur spécifique	76
B.2.3.3	Viscosité dynamique	80
B.2.3.4	Masse volumique	82
B.2.3.5	Corrélations des propriétés des huiles végétales.....	85
B.2.3.5.1	Conductivité thermique	86
B.2.3.5.2	Chaleur spécifique	86
B.2.3.5.3	Viscosité dynamique	87
B.2.3.5.4	Masse volumique	88
B.2.3.6	Comparaisons des différentes huiles végétales	88
B.3	Élaboration d'une vitrocéramique à partir d'un coproduit de la sidérurgie	90
B.3.1	Étude du matériau brut.....	90
B.3.2	Élaboration d'une vitrocéramique.....	96
B.3.2.1	Description d'une vitrocéramique	96
B.3.2.2	Méthode d'élaboration d'une vitrocéramique	97
B.3.3	Élaboration à échelle semi-industrielle.....	97
B.3.3.1	Intérêt des modules de stockage à géométrie contrôlée	98
B.3.3.2	La Fonte Ardennaise et les équipements utilisés	98
B.3.3.3	Expérimentations préalables	101
B.3.3.4	Élaboration de vitrocéramique à géométrie contrôlée.....	104
B.3.3.4.1	Elaboration d'une vitrocéramique par la voie nucléation - croissance	105
B.3.3.4.2	Elaboration d'une vitrocéramique par la voie pétrurgique	106

B.3.3.4.3	Comparaison des vitrocéramiques élaborées.....	107
B.3.3.4.4	Modules de stockage élaborés.....	110
B.4	Compatibilité entre le fluide de transfert et le matériau de stockage.....	113
B.4.1	Méthodes employées.....	113
B.4.2	Banc de compatibilité.....	114
B.4.3	Couples HTF/TESM sélectionnés.....	116
B.4.4	Compatibilité de l'huile de colza avec plusieurs matériaux de stockage.....	117
B.4.4.1	Caractéristique chimique.....	117
B.4.4.2	Caractéristiques de transfert thermique.....	121
B.4.4.3	Caractéristique de stabilité thermique.....	126
B.4.4.4	Caractéristique d'imprégnation.....	130
B.4.5	Études complémentaires.....	133
B.4.5.1	Compatibilité de plusieurs huiles végétales.....	133
B.4.5.2	Compatibilité de l'huile de colza à 300°C.....	137
B.4.6	Quel couple à utiliser ?.....	140
B.5	Conclusion.....	141

Partie C : Système de stockage d'énergie thermique : expérimentation et

modélisation.....	143
C.1 Introduction.....	143
C.2 Expérimentations d'un stockage thermique DMT.....	144
C.2.1 Démonstrateur à échelle de laboratoire.....	144
C.2.1.1 Réservoir de stockage DMT.....	146
C.2.1.2 Boucle huile.....	148
C.2.1.3 Automatisation par LabVIEW.....	150
C.2.1.4 Huile végétale et matériau de stockage.....	151
C.2.1.5 Récapitulatif des caractéristiques du démonstrateur.....	152
C.2.2 Sandia et Solar One avec leurs courbes de déstockage.....	153
C.3 Établissement des modèles thermiques.....	157
C.3.1 Développement du modèle 1D-1P.....	158
C.3.2 Développement du modèle 1D-2P.....	159
C.3.3 Développement du modèle 1D-SP.....	161
C.3.4 Conditions initiales et aux limites pour les modélisations.....	162
C.3.5 Adimensionnalisation des équations.....	164
C.3.6 Résolution numérique.....	164
C.3.7 Sensibilité du maillage.....	166
C.4 Étude du comportement d'un stockage thermocline sur lit de roche.....	168
C.4.1 Comparaison des modèles numériques.....	168

C.4.2	Simplification du modèle 1D-2P	172
C.4.3	Analyse qualitative des résultats expérimentaux	176
C.4.4	Processus de charge	188
C.4.5	Impact du vieillissement des propriétés du HTF.....	190
C.5	Cas concret : le projet Innotherm III	192
C.5.1	Contexte et cahier des charges.....	192
C.5.2	Mise en place d'un outil d'aide au dimensionnement.....	193
C.5.3	Dimensionnement d'un stockage DMT.....	195
C.5.3.1	Dimensionnement réalisé pour une phase de déstockage.....	196
C.5.3.2	Cyclage du système de stockage	198
C.5.4	Evolution du système de stockage.....	201
C.6	Conclusion	204
	Conclusion générale	207
	Référence.....	211
	Nomenclature	229
	Liste des figures	231
	Liste des tableaux.....	237
	Annexe 1 : Détermination de la conductivité thermique des huiles végétales	239
	Annexe 2 : Compatibilité entre les huiles végétales et les TESM	249

Introduction générale

Dans un monde en perpétuelle évolution, la question de l'énergie devient de plus en plus récurrente par son impact économique, environnemental et social. Les tendances actuelles de l'offre et de la consommation d'énergie ne sont plus viables. On peut ainsi définir une triple contrainte sur l'utilisation énergétique actuelle. Tout d'abord, la première contrainte est la raréfaction des ressources fossiles. Le pétrole, le charbon et le gaz naturel sont les sources d'énergie primaires les plus consommées dans le monde avec une augmentation globale de 2,3 % de 2013 à 2014. L'utilisation globale de pétrole a évolué de 1,4 % de 2012 à 2013. Sa part dans la consommation d'énergie primaire mondiale est alors de 32,9 %. En 2013, l'emploi de charbon a augmenté de 3 %, bien inférieur à sa moyenne sur les 10 dernières années de 3,9 %. La part de charbon dans la consommation mondiale en énergie primaire a atteint 30 %. L'utilisation de gaz naturel a progressé de 1,4 %, mais cela reste bien en dessous de sa croissance historique qui est de 2,6 %. Le gaz naturel comptabilise une part de consommation égale à 23,7 % de l'énergie primaire [1]. Un déphasage est visible entre l'offre et la demande dans les énergies. La Figure 1 représente les réserves mondiales d'énergies primaires en années de consommation. Au rythme actuel de la consommation d'énergie, les réserves identifiées de pétrole permettront de subvenir à nos besoins pendant une période de l'ordre de 40 ans, 60 ans pour le gaz naturel et 230 ans pour le charbon. Les ressources en matières premières utilisées dans l'énergétique comme l'uranium (nucléaire), lithium (batterie) ... ne sont pas non plus disponibles à l'infini sur terre [2]. Ensuite, la deuxième contrainte énergétique est le changement climatique qui commence à être visible et perceptible par tout un chacun. Sans modifications de nos habitudes et de nos modes de production d'énergie, les gaz à effets de serre (GES) conduiraient à une dégradation considérable de notre climat avec une moyenne de 6°C de réchauffement climatique d'ici 2050 [3]. Un effort doit pour cela être réalisé en développant et en utilisant des technologies durables et ayant de faibles émissions de carbone. Enfin, la dernière contrainte est la sûreté nucléaire qui est actuellement au cœur de tous les débats. L'accident de Fukushima a remis au goût du jour les préoccupations concernant l'utilisation du nucléaire pour produire de l'électricité. Offrant une électricité avec peu d'émission de GES et un prix attractif, l'énergie nucléaire est mise en avant par la classe politique française. Cependant, une partie souvent minimisée est le recyclage des matières valorisables et le conditionnement de manière sûre et stable des déchets dits ultimes. L'uranium (95 %) et le plutonium (1 %) sont annoncés comme recyclables, mais ils sont à ce jour systématiquement stockés en vue d'un recyclage futur [4].

Pour relever les différents défis énergétiques, il est important d'élaborer et de faciliter le développement de nouvelles technologies utilisant des ressources dites renouvelables, ayant un impact faible sur l'environnement et économiquement viable.

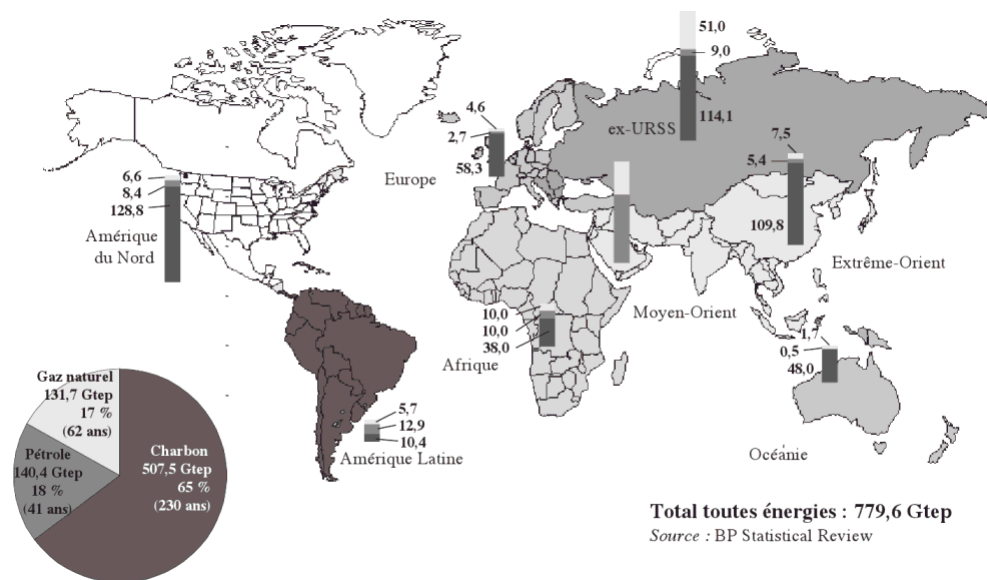


Figure 1 : Réserves mondiales d'énergies primaires en années de consommation [2].

Le solaire à concentration (CSP) est une de ces technologies, qui connaît une forte croissance depuis quelques années. Cependant, par rapport aux ressources énergétiques fossiles combustibles, l'énergie solaire présente les caractéristiques inhérentes à la nature même de la ressource : intermittence de la disponibilité, fluctuation et faiblesse de la densité de flux énergétique [5]. L'utilisation domestique ou industrielle de l'énergie nécessite une densité élevée et sa demande énergétique peut être en opposition de phase avec la période de disponibilité des énergies renouvelables de manière générale. En d'autres termes, l'énergie solaire ne couvre pas toujours les besoins. Ce constat met en évidence la nécessité d'être capable de développer des moyens de stockage de l'énergie performant afin de fiabiliser et généraliser l'utilisation des énergies renouvelables [6].

Conscient de cet enjeu, le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a permis de lancer un projet de collaboration entre deux acteurs industriels du monde du solaire à concentration, Aqylon et EDF R&D avec un laboratoire de recherche, le CNRS PROMES basé à Perpignan et à Odeillo. Aqylon est spécialisé dans la conception, la construction et la maintenance de bloc de turbomachine dédié aux sources de chaleur renouvelables et aux sources de chaleur fatales. Le cycle organique de Rankine (ORC) développé par leur soin permet la transformation en électricité de sources à moyenne température, c'est-à-dire de

130°C à 300°C. Il propose des ORC de faible puissance allant de 100 à 1200 kWe. La filiale d'Aqylon nommée Azolis basée au Maroc s'occupe principalement du développement d'un champ solaire linéaire Fresnel. Azolis est accompagné par des laboratoires locaux pour l'optimisation de cette technologie. Leurs objectifs communs sont de simplifier la structure, minimiser les coûts et de permettre une construction aisée dans les pays en voie de développement. Un champ solaire linéaire Fresnel fonctionnera seul prochainement au Maroc avec un fluide de transfert (HTF) allant de 160°C à 210°C. L'objectif du programme de recherche poursuivi au cours de cette thèse est de développer un système de stockage d'énergie thermique optimisé avec un HTF et un matériau de stockage d'énergie thermique (TESM) adéquats pour une intégration dans une centrale solaire à concentration ayant des particularités bien définies. Plusieurs technologies de stockage sont disponibles pour une application liée aux centrales CSP. La technologie la plus mature est le stockage d'énergie par chaleur sensible avec deux cuves de sel fondu. Il permet d'assurer une séparation physique idéale entre le fluide chaud et le fluide froid. Le premier stockage, utilisant le procédé avec deux cuves, a été mis au point dans la centrale pilote française de Thémis dans les années 1980. Cependant, lors de l'utilisation de ce procédé de stockage, une cuve sur deux n'est pas totalement pleine. Pour rendre plus compétitif financièrement le stockage d'énergie, le système sélectionné sera composé d'une seule cuve et mettra en œuvre une séparation thermique pour isoler la zone chaude de la zone froide. Pour accentuer ce critère économique, des matériaux naturels ou issus de déchets, peu coûteux et disponibles en grande quantité, y sont insérés. Les fluides de transfert sont généralement sélectionnés en fonction de la gamme de température de la centrale solaire, ici entre 160°C à 210°C. Habituellement, les fluides utilisés sont des huiles synthétiques ou des sels fondus. Mais ces deux HTF ont un impact environnemental non négligeable et sont relativement coûteux. Pour réduire cet aspect environnemental et financier, un HTF innovant a été identifié pour permettre d'alimenter en source chaude le bloc de puissance (ORC). Ce fluide innovant pour une utilisation dans ce type de centrale CSP est une huile végétale qui semble présenter bien des avantages qui restent à valider, qui est disponible en grande quantité, avec un faible impact environnemental et très abordable financièrement comparée aux huiles solaires classiques.

La dynamique de recherche initiée pour ce projet a été de se concentrer sur les éléments fondamentaux du système de stockage d'énergie thermique, en la qualité du fluide de transfert et du matériau de stockage. Puis, la compréhension du système de stockage

thermique a été approfondie par l'expérimentation et la modélisation numérique. Le manuscrit est composé de trois parties.

La première partie permettra aux lecteurs d'apprécier l'état des avancées de la recherche sur les différentes thématiques du projet. Le solaire à concentration sera rapidement introduit pour rappeler son principe de fonctionnement et les technologies existantes. Un état des lieux bibliographique sur le stockage d'énergie et plus particulièrement sur le stockage thermocline sur lit de roche sera réalisé. Cela permettra d'apprécier l'intérêt du stockage d'énergie thermique, de comprendre et de bénéficier du retour d'expérience des quelques installations déjà existantes. Enfin, cette partie sera complétée d'une étude bibliographique sur la modélisation numérique d'un stockage thermocline sur lit de roche. Les huiles végétales sont connues pour leurs utilisations alimentaires ou depuis quelques années en tant que biofuel. Malgré cela, il n'existe que très peu de recherches pour une application en tant que fluide de transfert à une température haute de 210°C. Un état de l'art détaillé introduira la composition des lipides, l'économie et les domaines d'utilisation actuels des huiles végétales. Le matériau de stockage, quant à lui, est une pièce maîtresse permettant un stockage d'énergie efficace. Une recherche bibliographique a été réalisée pour identifier les matériaux naturels susceptibles d'être de bons candidats. Face à la disponibilité et à la demande de TESM, une nouvelle voie a été développée par le laboratoire CNRS PROMES depuis quelques années pour valoriser des coproduits et des déchets industriels. Le laitier de cubilot a été choisi pour être revalorisé en tant que module de stockage thermique. Ce coproduit sera présenté ainsi que le procédé sidérurgique auquel il est associé.

La deuxième partie présentera les composants fondamentaux du système de stockage thermique, en la qualité du fluide de transfert et du matériau de stockage. L'huile végétale en tant que HTF sera confrontée à une huile synthétique reconnue dans le milieu du CSP, la Therminol VP1[®]. Parmi la multitude d'huiles végétales produites dans le monde, les candidats pour utilisation en tant HTF seront identifiés. Ensuite, les propriétés thermiques seront caractérisées à l'aide d'un calorimètre pour la chaleur spécifique et d'une méthode innovante à fil chaud pour la conductivité thermique. Les propriétés thermophysiques, quant à elles, seront déterminées par un rhéomètre pour la viscosité dynamique et un pycnomètre pour la densité. Cela permettra de combler le manque de bibliographie dans ce domaine. En ce qui concerne le matériau de stockage, l'étude a été réalisée en collaboration avec le laboratoire LISM - IFTS de Charleville-Mézières et la Fonte Ardennaise. Dans une optique de valorisation industrielle, les expérimentations ont été effectuées directement en sortie du four.

Le laitier de cubilot, coproduit de la Fonte Ardennaise sera étudié pour permettre la cristallisation grâce à deux méthodes, une méthode conventionnelle de nucléation – croissance (dévitrification) et une méthode utilisant la voie pétrurgique. Les vitrocéramiques seront mises en forme en tant que module à géométrie contrôlée, tels une sphère, un cylindre et un anneau de Raschig. La caractérisation des matériaux obtenus permettra de sélectionner la meilleure méthode pour ce type de coproduit. Enfin, la dernière étape de cette partie consistera à étudier la compatibilité entre le HTF innovant et les TESM. Une huile végétale sera testée seule ou avec différents matériaux naturels ou issus de déchets. Puis une étude complémentaire évaluera le comportement de nouvelles huiles végétales vieilles seules ou avec un matériau de stockage unique. Ces multitudes de tests de compatibilité donneront lieu à des caractérisations des huiles végétales et des matériaux. L'objectif final de cette partie est de proposer des couples HTF/TESM compatibles et de définir une durée de vie du fluide innovant.

La troisième et dernière partie permettra de consolider la compréhension du système de stockage d'énergie thermique par l'expérimentation et la modélisation numérique. Pour permettre une bonne compréhension du procédé, un démonstrateur de 8 kWh_T a été dimensionné et construit au sein du laboratoire CNRS PROMES. Ce démonstrateur est composé d'une cuve de stockage thermocline sur lit de roche ainsi que sa boucle d'huile pour permettre d'expérimenter les phases de charge et de décharge. Deux granulométries ainsi que plusieurs vitesses de fluides ont été testées pour identifier au mieux les performances de ce système de stockage. Une étude détaillée a été réalisée sur la modélisation numérique, capable de prédire de manière assez précise tout en restant rapide des profils de température à l'intérieur de la cuve de stockage. D'un point de vue de la modélisation, on peut considérer le lit de roche de différentes manières. La première est de l'identifier à un milieu homogène, où le fluide et le solide sont un milieu unique. Une autre approche consiste à différencier le fluide du solide, en considérant le milieu solide comme un milieu continu ou comme un milieu composé de particules indépendantes. Ces différentes approches seront étudiées ainsi qu'une étude de la sensibilité lorsque la paroi ou les pertes thermiques sont prises en compte ou non. L'approche expérimentale à échelle de laboratoire ainsi qu'une étude fine de la modélisation permettront de développer un outil d'aide pour le dimensionnement de stockage thermocline sur lit de roche pour les centrales solaires qui sera pour conclure, mis à contribution pour une étude de cas.

Partie A : Fluide, solide et système de stockage thermique pour les centrales solaires à concentration

A.1 Introduction

La première partie a pour principal objectif de proposer un état de l'avancement de la recherche sur les différents éléments permettant le transfert de l'énergie solaire à un procédé de stockage d'énergie thermique. Tout d'abord, les centrales solaires à concentration sont introduites avec une brève explication et un rappel des technologies actuelles. La liaison permettant de transférer l'énergie entre le champ solaire et le système de stockage est existante grâce à un fluide de transfert. L'huile végétale a été sélectionnée pour palier au besoin croissant d'un nouveau fluide économiquement et environnementalement viable. Les huiles végétales, connues, maîtrisées dans l'alimentaire et depuis peu dans une utilisation en tant que biocarburant, font l'objet d'une présentation détaillée. Puis une partie plus spécifique aux procédés de stockage thermique et à la modélisation numérique est détaillée. L'intérêt de l'utilisation du stockage de l'énergie, les méthodes et les catégories du stockage d'énergie thermique sont présentées. L'étude se focalise ensuite sur les différents aspects liés au stockage thermocline sur lit de roche qui constitue le cœur de travail réalisé tout au long des différentes parties de ce manuscrit. Cette partie développe le fonctionnement du système lors des phases de stockage et de restitution, mais aborde également les approches de modélisation en passant par une étude économique jusqu'au retour d'expériences. Le principe du stockage thermocline est basé sur l'utilisation d'un solide qui se substitue à une partie du fluide comme matériau de stockage. Le solide constitue donc un élément essentiel pour fiabiliser le système et doit répondre à un certain nombre d'exigences fortes qui se déclinent en termes de disponibilité, de coût, de mise en forme ... et différentes options sont envisageables. Ainsi la partie qui porte sur le matériau solide mis en œuvre dans le stockage est décomposée en deux sous-parties. La première concerne une identification des matériaux de stockage naturel susceptible d'être de bons candidats en tant que TESM. La deuxième étude introduit la nouvelle voie de valorisation des déchets industriels et des coproduits par le laboratoire CNRS PROMES. Le coproduit industriel sélectionné est présenté ainsi que son procédé sidérurgique. Une conclusion de l'état de l'art ainsi qu'une présentation des objectifs de recherche et développement clôturent cette première partie.

A.2 Centrales solaires thermodynamiques à concentration

Une brève explication du fonctionnement des centrales solaire à concentration est réalisée. Elle est complétée par des indications sur l'ordre de grandeurs de leurs performances globales et leurs limitations. Cette partie peut être complétée par les nombreux états de l'art [7-9] et thèses [10-11] disponibles dans la littérature.

Comme le montre la Figure 2, une centrale solaire thermodynamique à concentration (CSP) se compose de trois sous-systèmes principaux : un champ solaire permettant la captation et la concentration du rayonnement, un absorbeur et un système de conversion de la chaleur en électricité. Dans les centrales actuelles, un système d'appoint et/ou un système de stockage sont installés pour améliorer les performances et augmenter le facteur de capacité, c'est-à-dire sa durée annuelle de fonctionnement. L'absorbeur absorbe le rayonnement solaire concentré par les réflecteurs du champ solaire et le converti en chaleur qui est transférée au fluide de transfert (HTF). Le HTF alimente en source chaude le système de conversion qui est le cycle thermodynamique. Le sous-système de stockage permet de compenser l'intermittence du flux solaire.

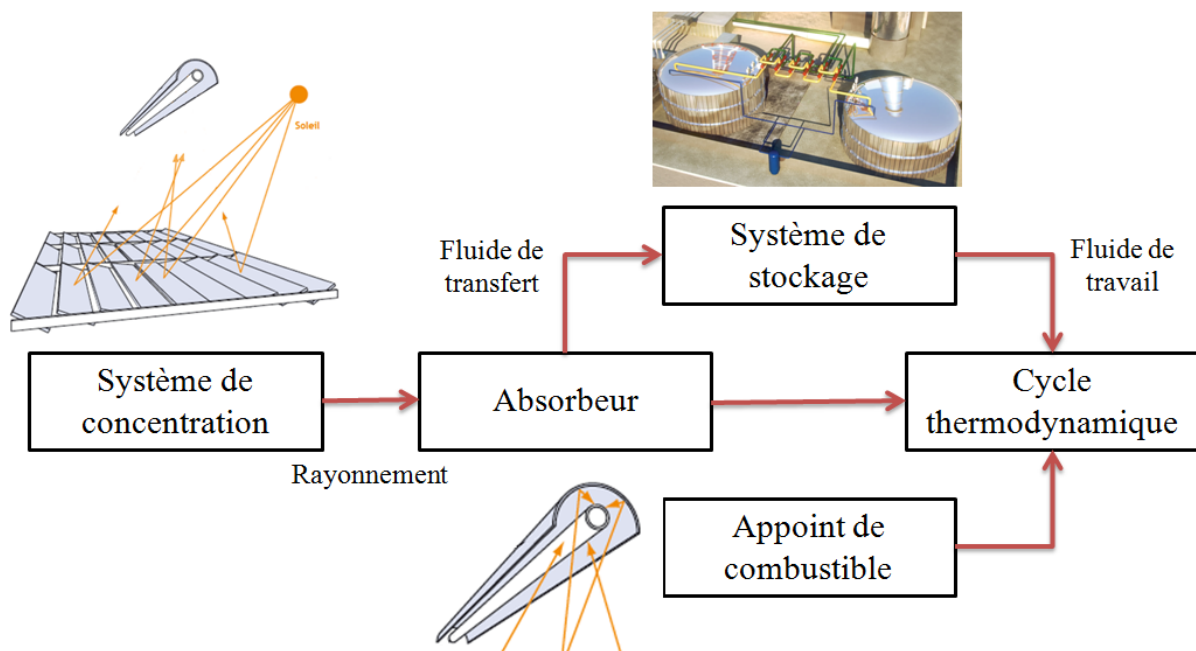


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une centrale solaire à concentration.

L'énergie solaire étant peu dense, il est donc nécessaire de la concentrer pour augmenter la densité de flux de photons sur une surface donnée afin d'atteindre des niveaux de températures assurant une production d'électricité à des rendements intéressants.

Actuellement, quatre types de centrales solaires thermodynamiques à concentration sont utilisés pour la production d'électricité. Chacun de ces procédés se distingue par sa géométrie, sa température d'utilisation, donc sa performance optique et thermique et ses coûts.

A.2.1 Les centrales cylindro-paraboliques

Les centrales solaires de type cylindro-parabolique sont actuellement considérées comme la filière la plus mature et la plus pérenne des centrales CSP [12]. Depuis la première crise pétrolière dans les années 1970, le cylindro-parabolique a suscité un fort intérêt dans les milieux industriels et scientifiques [13]. Ce type de centrale est composé d'alignements parallèles de longs miroirs réflecteurs hémicylindriques, qui tournent autour d'un axe horizontal [Figure 3]. Le miroir réflecteur a une largeur d'ouverture d'environ 6 m et une longueur totale entre 100 et 150 m [14]. Le rayonnement solaire est concentré sur un absorbeur tubulaire, situé sur l'axe focal, dans lequel circule un HTF. Le facteur de concentration pour un récepteur cylindro-parabolique varie entre 70 et 80 [15]. Un exemple de centrale CSP utilisant des concentrateurs cylindro-parabolique est la centrale Nevada Solar One, visible sur la Figure 4.

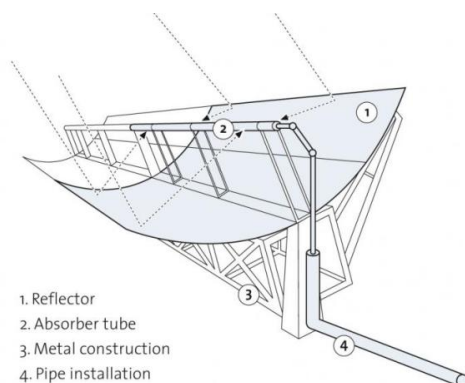


Figure 3 : Schéma de principe d'un cylindro-parabolique.



Figure 4 : Photo de la centrale CSP Nevada Solar One.

A.2.2 Les centrales linéaires Fresnel

Un concentrateur à réflecteur linéaire Fresnel (LFR) utilise des miroirs plans pour concentrer le rayonnement solaire sur un récepteur fixe situé au-dessus du champ solaire [Figure 5 - Figure 6] [16]. Le récepteur est généralement composé d'un absorbeur et d'un réflecteur secondaire. Le réflecteur secondaire concentre le rayonnement qui n'atteint pas directement l'absorbeur. Il permet de réduire la surface de l'absorbeur, ce qui diminue les pertes et apporte une homogénéité au flux collecté. L'absorbeur fixe peut être tubulaire,

multitubulaire ou correspondre à une surface plane. Contrairement à un absorbeur mobile, cette technologie limite les contraintes mécaniques et d'étanchéité en bout de ligne. Les miroirs plats ainsi que la structure métallique permettent une réduction des coûts par rapport aux réflecteurs paraboliques. La proximité au sol et la géométrie des miroirs réduisent les contraintes dues aux vents et facilite le nettoyage.

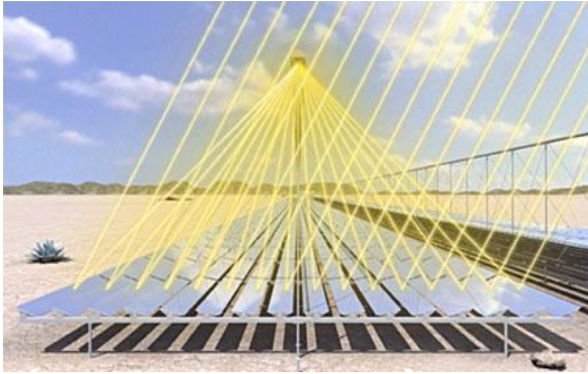


Figure 5 : Schéma de principe d'un linéaire Fresnel.



Figure 6 : Photo de la centrale LFR.

A.2.3 Les centrales à tour

Les centrales à tour ont été développées pour des installations destinées à une production à grande échelle, développant de fortes puissances et travaillant à haute température [17]. Le principe de fonctionnement de la centrale est décrit sur la Figure 7. Ce type de centrale est composé d'un champ d'héliostats et d'un absorbeur placé au sommet d'une tour au centre du champ solaire. Les héliostats ont deux degrés de liberté (hauteur solaire et azimut) et redirigent les rayonnements solaires vers le foyer de l'absorbeur pendant toute la course du soleil. Un HTF circule dans l'absorbeur et emmagasine l'énergie thermique produite. Un des avantages majeurs d'un tel procédé est un facteur de concentration qui peut être compris entre 300 et 1000 [18]. La France ne possède à ce jour, qu'une seule centrale solaire à tour, Thémis, basée à Targassonne dans les Pyrénées Orientales qui est actuellement utilisée comme plate forme d'essai. Thémis fut testée comme pilote pour la production d'électricité (2.5 MWe) par EDF et le CNRS de 1983 à 1986 [Figure 8].

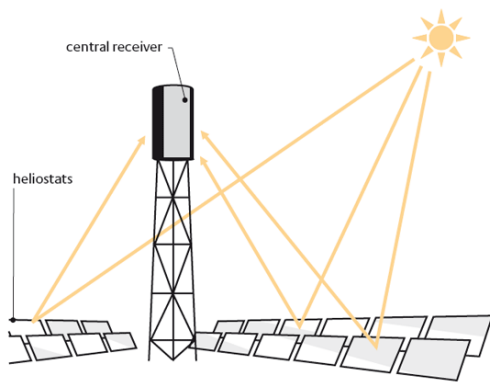


Figure 7 : Schéma de principe d'une centrale à tour.



Figure 8 : Photo de la centrale Thémis.

A.2.4 Les centrales à concentrateur parabolique

Un concentrateur parabolique est constitué d'un réflecteur de forme parabolique qui réfléchit le rayonnement solaire sur un récepteur monté sur le point focal. Les composants du système sont présentés sur la Figure 9. La concentration parabolique permet d'atteindre les facteurs de concentration les plus élevés, de 1000 à 3000, et les températures de fonctionnement peuvent atteindre 1500°C . Cependant, la température est limitée par le moteur, de 700°C à 850°C , selon les moteurs thermiques, qui se trouvent au point focal de la parabole. Ces concentrateurs sont montés sur une structure avec un système de tracking ayant deux degrés de liberté. Le flux collecté est généralement utilisé directement par un moteur thermique monté sur le récepteur se déplaçant avec la structure de la parabole. Le cycle de Stirling est généralement utilisé pour la conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique [18].

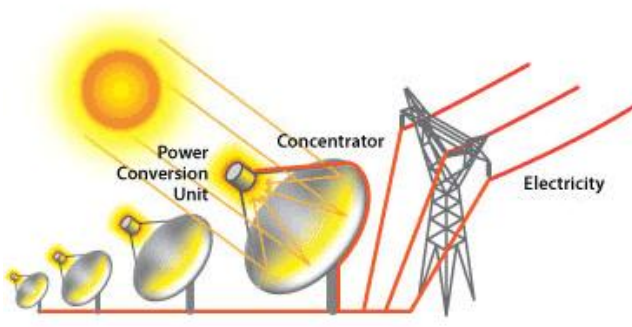


Figure 9 : Schéma de principe d'une centrale à concentrateur parabolique.



Figure 10 : Photo de la parabole d'Odeillo FR.

A.2.5 Comparaisons des différentes centrales solaires à concentration

Les quatre principaux types de centrales solaires à concentration sont énumérés dans le Tableau 1. On distingue les concentrateurs ponctuels, c'est-à-dire deux degrés de liberté (hauteur solaire et azimut) et les concentrateurs linéaires avec un degré de liberté. Les centrales à concentrateur parabolique et les centrales à tour sont des concentrateurs ponctuels. Les centrales cylindro-paraboliques et les centrales LFR sont des concentrateurs linéaires.

Le Tableau 1 résume les principales caractéristiques des différentes technologies de procédés solaires à concentration.

	Cylindro-parabolique		Linéaire Fresnel		Centrale à tour		Concentrateur parabolique		
Puissance (MW)	10 - 200		10 - 200		10 - 150		0,01 - 0,4		
Concentration	70 - 80		25 - 100		300 - 1000		1000 - 3000		
Température opératoire (°C)	200 - 500				600 - 1000				
Rendement max. solaire (%)	21 (e)		20 (p)		20 (e)	35 (p)	29 (e)		
Rendement solaire annuel (%)	10 - 15 (e)	17 - 18 (p)	9 - 11 (p)		8 - 10 (e)	15 - 25 (p)	16 - 18 (e)	18 - 23 (p)	
Rendement cycle thermique (%)	30 - 40 ST		30 - 40 ST		30 - 40 ST		45 - 55 CC	30 - 40 Stirling	45 - 55 GT
Facteur de capacité (%)	24 (e)	25 - 70 (p)	25 - 70 (p)		25 - 70 (p)		25 (p)		
Surface utilisée au sol (m ² MW h ⁻¹ an ⁻¹)	6 - 8		4 - 6		8 - 12		8 - 12		

(e) : expérimenté; (p) : prototype; ST : turbine à vapeur; CC : cycle combiné; GT : turbine à gaz.

Rendement solaire : puissance électrique générée / puissance incidente;

Facteur de capacité: nombre d'heures de fonctionnement par an / 8,760 (nombre d'heures total par an).

Tableau 1 : Performances des procédés CSP [8, 15].

A.2.6 Limitations des procédés solaires

La Figure 11 illustre l'ensoleillement direct annuel reçu sur la surface du globe terrestre. Une très forte disparité est visible entre les pôles et la ceinture solaire. La ceinture représente les lieux où l'ensoleillement direct annuel est supérieur à 2000 kWh m⁻² an⁻¹. Mais

quelque soit la situation géographique, l'énergie solaire possède les caractéristiques inhérentes à sa nature même : l'intermittence de la disponibilité, la discontinuité et une faible densité énergétique [5]. Les intermittences peuvent être prévisibles (fluctuations journalière ou saisonnière) et non prévisibles (nuage ...). La demande peut ainsi être en opposition de phase avec la période de forte disponibilité. De plus, l'utilisation d'une source d'énergie est de fait d'autant plus facile que celle-ci est dense et régulière. Ces problèmes qui se retrouvent dans les principaux types d'énergies renouvelables constituent les handicaps de ces sources d'énergie primaire par rapport aux énergies fossiles.

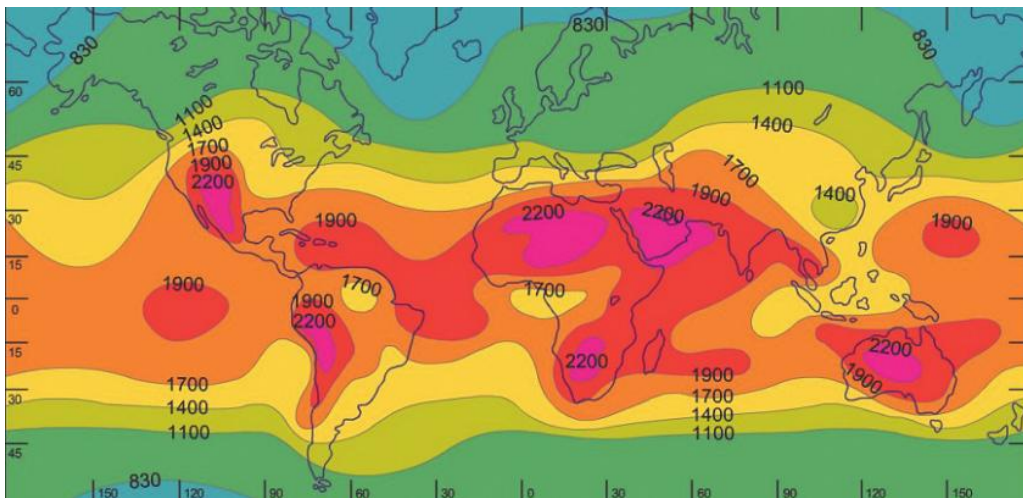


Figure 11 : Ensoleillement direct annuel en $kWh\ m^{-2}\ an^{-1}$ [19].

L'hybridation des centrales peut être une solution, un appoint de combustible permet de compenser la diminution ou l'absence de rayonnement solaire. Habituellement, le combustible utilisé est du gaz, du pétrole ou du charbon. Cette solution, à long terme, n'est pas optimale lorsque le but est de produire une énergie propre et décarbonée uniquement à l'aide d'énergie renouvelable. Des centrales solaires avec un système hybride - biomasse voient le jour, comme la centrale Termosolar Borges en Espagne [20].

La variabilité de la ressource induit un besoin de stockage d'énergie performant lorsque l'on désire développer des technologies telles que les centrales CSP basées sur l'utilisation directe de l'énergie solaire [6]. Les centrales solaires thermodynamiques à concentration utilisent le stockage d'énergie thermique. Il est reconnu comme facile d'utilisation et combine de hauts rendements, de grandes capacités de stockage et un relatif faible coût [21].

A.3 Fluides de transferts innovants – les huiles végétales

Le fluide de transfert, également appelé le fluide caloporteur, permet de transférer l'énergie thermique reçue par le champ solaire au bloc de puissance. La gamme de température opératoire de la centrale solaire, dont la température maximum est volontairement limitée à 220°C, permet d'orienter le choix des différents fluides de transfert. Les sels fondus, les huiles thermiques et la vapeur saturée sont les différents candidats pouvant être utilisés de 160°C à 210°C. La vapeur saturée est écartée car elle correspond mal à un système de stockage sur lit de roche par effet thermocline. La vapeur nécessite également une installation adaptée pour gérer les hautes pressions. En ce qui concerne les sels fondus, peu de candidats présentent une température de fusion inférieure à la température basse de la centrale solaire. Le chlorure de magnésium hexa hydraté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a une température de fusion d'environ 115°C, mais le processus de changement d'état est complexe et mal maîtrisé. Un gros inconvénient se situe au niveau de sa stabilité thermique qui est limitée à 203°C [22]. Le sel Hitec XL, fabriqué par *Coastal Chemical*, possède une température maximale d'utilisation de 500°C, mais sa température de fusion est de 120°C [23]. Pour éviter la solidification du sel dans les conduites, les sels fondus seront donc écartés de l'étude. Des fluides de transfert pouvant être utilisés dans notre centrale solaire, il ne reste plus que l'huile thermique. Actuellement, dans le solaire thermodynamique à concentration, ce sont essentiellement les huiles de synthèse et les huiles minérales qui sont utilisées. Certains types d'huiles ont des pressions de vapeur élevées (3,2 bars à 210°C et 10,9 bars à 400°C pour l'huile synthétique Therminol VP1[®] [24]) et cela impose un système hydraulique adaptée. De plus, afin d'augmenter la production de la centrale, l'huile est souvent utilisée à la limite de sa température de craquage, ce qui induit une dégradation, la nécessité de la renouveler et des risques d'incendie. Un incendie sans conséquence majeure s'est d'ailleurs déclaré en décembre 2009 dans le champ solaire de la centrale Andasol en Espagne [Figure 12]. Le facteur économique est également un problème. Pour la centrale SEGS I, l'huile thermique (*Caloria*) représentait 42% du prix du système de stockage [6]. En plus de leurs prix, les huiles doivent dans la mesure du possible respecter au mieux les contraintes liées au développement durable. L'huile de synthèse VP1 par exemple possède un fort impact écotoxique. Pour ces raisons les centrales solaires, associant du sel et/ou de l'huile, sont classées SEVESO en France. La directive dite SEVESO est une directive européenne qui impose l'identification des sites présentant des risques d'accident majeurs. Cette classification est difficilement acceptable pour un procédé par voie solaire utilisant une énergie dite "propre".



Figure 12 : Incendie dans le champ solaire d'Andasol.

Afin de s'affranchir au maximum de ces complications, l'huile sélectionnée dans le cadre de ce travail devra avoir une pression de vapeur la plus faible possible pour éviter les surcoûts de la centrale solaire. Elle devra présenter une température du point éclair supérieure de 10 % par rapport à la température opératoire haute, c'est-à-dire supérieure à 231°C. Bien sûr, l'huile thermique sélectionnée devra tenir compte des contraintes liées au développement durable en conciliant les aspects écologiques, sociaux et économiques. Aux vues des différentes considérations quant à la sélection du HTF, les huiles végétales semblent être des candidates crédibles. Bien que leur usage soit principalement alimentaire, elles possèdent les qualités recherchées pour la sélection d'un fluide innovant. La bibliographie suivante intègre principalement leurs aspects chimiques, économiques ainsi que leurs différents usages actuels. L'étude, plus axée sur leur utilisation en tant que HTF, sera abordée dans la Partie B.

A.3.1 Définition d'une huile végétale

Les corps gras, d'origine végétale ou animale, terrestre ou marine, sont en général produits de manières industrielles [25]. Les corps gras d'origine végétale, également appelés oléagineux, sont les éléments à partir desquelles il est possible d'extraire des huiles et des graisses végétales. Les oléagineux représentent spécifiquement les plantes cultivées pour leurs graines ou leurs fruits, riches en matières grasses, mais aussi appelées lipides, qui servent à produire industriellement de l'huile. Les huiles sont différenciées des graisses par leur état physique liquide ou solide à température ambiante.

A.3.2 Composition des lipides

Les lipides sont constitués principalement de triglycérides d'acide gras (ou triacylglycérols), c'est-à-dire triesters d'acides gras, d'un mélange d'acides gras libres, de mucilages, de savons, de stérols, de cires, d'eau, d'impuretés ... [26]

Ces éléments peuvent être classés en trois différentes catégories en fonction de leurs quantités :

- Triglycérides (95%)
- Acides gras libres (5%)
- Constituants mineurs [27]

A.3.2.1 Les Triglycérides

Les corps gras sont constitués par des mélanges d'esters appelés mono-, di- ou triglycérides (ces dernières sont présentes en plus grande quantité) selon le niveau d'estérification du glycérol avec des acides gras. Plus communément, la fonction ester désigne un groupement formé d'un atome lié simultanément à un atome d'oxygène par une double liaison et à un groupement du type -O-R' (pour un atome de carbone, on a une fonction d'esters carboxyliques [Figure 13]). Ces esters proviennent de la réaction d'une molécule simple du glycérol et de trois molécules d'acides gras, pour donner une molécule de triglycéride et trois molécules d'eau comme illustré sur la Figure 14. R, R' et R'' sont des chaînes hydrocarbonées non ramifiées à nombre pair d'atomes de carbone. Les corps gras sont des mélanges considérés comme complexes aux vues des multitudes de combinaisons possibles. Deux corps gras, ayant un nombre d'acides gras identiques, auront des propriétés physiques et chimiques complètement différentes si les acides gras sont répartis de manières différentes dans les triglycérides. Les triglycérides représentent environ 95 % de l'huile végétale. Chaque huile est caractérisée par sa composition en acides gras.

Lorsque les molécules d'acides gras constituant le triester sont identiques (R = R' = R''), le triglycéride formé est dit homogène, dans le cas contraire le triglycéride est dit mixte.

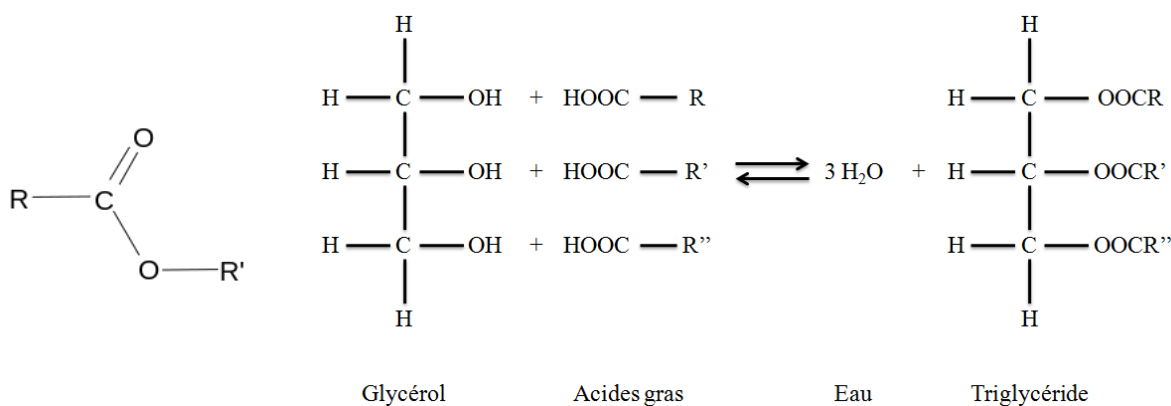


Figure 14 : Formation de la triglycéride.

A.3.2.2 Les acides gras

Les acides gras, molécules peu abondantes sous forme libre, sont constitués d'une chaîne hydrocarbonée qui représente :

- un groupement méthyle (-CH₃) à l'une de ses extrémités,
- un groupement carboxylé (-COOH) à l'autre extrémité qui confère à l'acide gras son caractère acide,
- des atomes de carbone dont le nombre et la valence (nombre maximal de liaisons, C est tétravalent) constituent les seuls éléments qui différencient les acides gras [Figure 15].

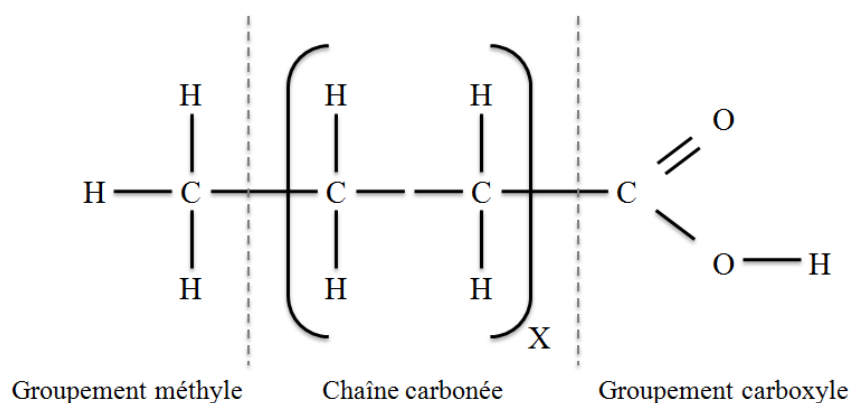


Figure 15 : Structure chimique d'un acide gras.

Les acides gras représentent 90 à 96 % de la masse molaire des triglycérides [28]. Un corps gras peut contenir plusieurs acides gras différents et un acide gras peut se retrouver dans plusieurs corps gras différents.

La structure de la chaîne hydrocarbure est typiquement en nombre pair. Si une ou plusieurs doubles liaisons se trouvent entre deux carbones (-CH=CH-), l'acide gras est dit insaturé. Dans le cas contraire, il y a seulement de simples liaisons entre les carbones et l'acide gras est dit saturé.

L'indice d'iode permet de répartir les huiles en quatre groupes :

- de 5 à 50, les huiles sont dites *saturées* : palme, coprah ...
- de 50 à 100, les huiles sont *mono-insaturées* (une seule liaison double) : colza, arachide ...
- de 100 à 150, les huiles sont *di-insaturées* (deux liaisons doubles) : soja, tournesol, maïs ...
- > 150, les huiles sont *tri-insaturées* (trois liaisons double) : lin, bois de chine ... [27]

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode (0 à 200 g) fixé sur 100 g de corps gras. Cet indice permet d'évaluer le degré d'insaturation d'un corps gras, plus l'huile est insaturée, plus l'indice d'iode est élevé. L'indice d'iode, indicateur du nombre d'insaturation dans le triglycéride, permet de déterminer la siccativité d'un corps gras qui est une indication de leur aptitude à sécher en présence de l'oxygène de l'air. Plus le corps gras insaturé possède de doubles liaisons et plus il sera sensible à cette oxydation, ce qui provoquera une augmentation de sa viscosité.

- Une huile non siccative possède un indice d'iode de 0 à 110,
- Une huile semi-siccative possède un indice d'iode de 110 à 150,
- Une huile siccative possède un indice d'iode de 150 à 170.

Toutefois, l'affirmation qu'une huile est siccative doit être complétée par la position des doubles liaisons et de leur conjugaison [29]. L'indice d'iode sera un des paramètres importants pour la sélection des futurs HTF. Pour un fluide fonctionnant sous une atmosphère d'air, une huile avec un indice d'iode le plus faible est recherché.

D'une manière générale, la composition des acides gras est influencée par l'espèce de la plante, le climat, la composition du sol, le lieu d'exploitation, la maturité de la plante, certaines bactéries, les conditions d'extraction et de stockage de l'huile [30].

A.3.2.3 Les constituants mineurs

Les constituants mineurs représentent généralement moins de 2 % massique de l'huile. Il est important de prendre en compte ces constituants en vue d'une utilisation à haute température. Habituellement, les corps étrangers sont de l'eau, des mucilages, des stérols et tocophérols, des cires, des pigments et des hydrocarbures. Ces composants peuvent influencer l'huile de plusieurs manières. L'eau, par exemple, peut altérer l'huile par hydrolyse lors d'une montée en température. L'eau peut également amener l'huile à se comporter comme un milieu hétérogène pendant son stockage dans un réservoir. D'une manière générale, les constituants mineurs influencent la couleur, l'odeur de l'huile, son comportement en température et sa conservation.

A.3.3 Nomenclature des acides gras

Deux types de nomenclatures existent, la dénomination systématique est moins couramment utilisée que les noms d'usage pour désigner un acide gras. Deux numérotations coexistent, l'une systématique et l'autre utilisée par les physiologistes (notation en ω). En

nomenclature systématique, le carbone du groupement carboxylé est le carbone 1 et définit la chaîne principale. Dans la nomenclature ω , le carbone du groupement méthyle est le carbone 1 [Figure 16].

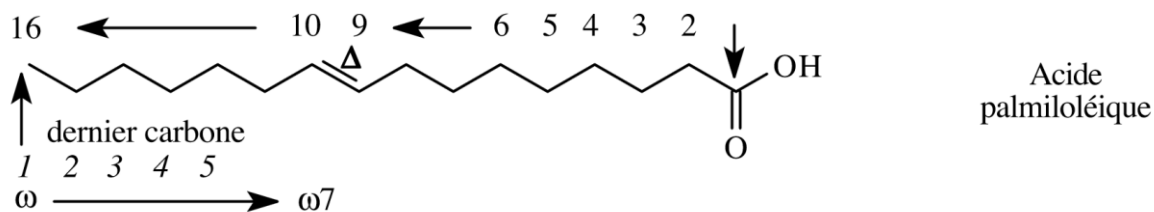


Figure 16 : Nomenclature des acides gras avec l'acide palmiloléique.

Pour identifier un acide gras, il est nécessaire d'indiquer le nombre de carbones, le nombre de doubles liaisons (Δ), leurs positions et leurs configurations. Dans le cas de l'acide palmiloléique, les doubles liaisons entre les carbones C₉ et C₁₀ peuvent être *cis* ou *trans* [Figure 17], [Figure 18].

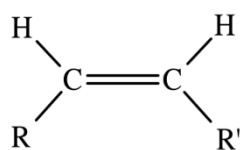


Figure 17 : Configuration *cis*.

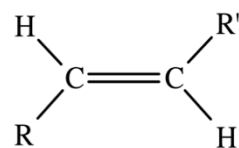


Figure 18 : Configuration *trans*.

Pour les acides gras saturés, le nom systématique s'écrit : *n - [a] an oïque* et sa désignation est *Ca:0* (0 représentant un acide gras saturé).

- *n* indique que l'acide gras est normal,
- *a* est le nombre de carbone,
- *an* indique que la chaîne est saturée.

Pour les acides gras insaturés, le nom systématique s'écrit : *conf - p - [a] x én oïque* et sa désignation est *Ca:x (n-y)*.

- *conf - p* indique la configuration et position des doubles liaisons,
- *a* est le nombre de carbone,
- *x* indique le nombre de doubles liaisons,
- *n* est le carbone du méthyle terminal (CH₃),
- *y* représente le premier carbone engagé dans une double liaison à partir du carbone *n*.

Le nom d'usage non systématique de l'acide gras est plus couramment utilisé car il rappelle son origine et permet d'éviter toute ambiguïté entre les acides gras.

Comme l'indique le Tableau 2, l'acide palmitique de formule brute $C_{16}H_{32}O_2$, est constitué de 16 atomes de carbone et ne possède pas de double liaison. Sa désignation est donc C16:0 et son nom systématique est hexadécanoïque. Pour l'acide linoléique, sa formule brute est $C_{18}H_{32}O_2$, il est constitué de 18 atomes de carbone et de deux doubles liaisons. La première double liaison comptée à partir du méthyle terminal est sur les atomes C_6 et C_7 . L'acide linoléique aura comme désignation C18:2 (n-6) en nomenclature ω (ou C18:2, ω 6) ou C18:2, Δ 9, 12 en nomenclature normalisée. Son nom systématique est cis-cis-9-12 octadécadiénoïque.

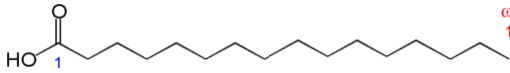
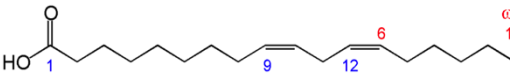
Nom d'usage	Nom systématique	Formule brute	Symbole	Structure de l'acide
Palmitique	Hexadécanoïque	$C_{16}H_{32}O_2$	C16:0	
Linoléique	Cis-cis-9-12 octadécadiénoïque	$C_{18}H_{32}O_2$	C18:2,n-6 C18:2, Δ 9,12	

Tableau 2 : Dénomination, formule et structure de l'acide palmitique et linoléique.

A.3.4 Exemple de compositions d'huiles végétales

Le Tableau 3 indique la composition d'acide gras pour les huiles d'arachide, de colza, de coprah, de coton, de palme, de soja et de tournesol.

Comme expliqué précédemment, les différentes huiles végétales, utilisées comme exemple, contiennent les mêmes acides gras, tels que l'acide palmitique, oléique et linoléique. La présence et la quantité des différents acides rendent néanmoins chaque huile végétale unique. La composition des huiles végétales permettra d'avoir un aperçu de l'état de détérioration du corps gras.

%	Acide gras	Arachide	Colza	Coprah	Coton	Palme	Soja	Tournesol
Total d'acide gras saturé		15,2	7,4	87,9	26,2	57,4	15	12,5
C6:0	Caproic	0	0	0,4	0	0	0	0
C8:0	Caprylic	0	0	6,8	0	0	0	0
C10:0	Capric	0	0	5,8	0	0	0	0
C12:0	Lauric	0	0	46,5	0	0,1	0	0
C14:0	Myristic	0	0	16,4	0,7	1,2	0	0
C16:0	Palmitic	9,8	5	9,5	23	49,5	10,5	6,5
C18:0	Stéaric	2,5	1,8	2,4	2,2	6,3	3,6	4,5
C20:0	Arachidic	1,6	0,6	0,1	0,2	0,3	0,4	0,3
C22:0	Behenic	1,3	0	0	0,1	0	0,5	1,1
C24:0	Lignoceric	0	0	0	0	0	0	0
Total d'acide gras mono-insaturé		51,4	59,2	6,9	20,1	35,9	23,1	27,2
C16:1,n-7	Palmitoleic	0,4	0,2	0	0,6	0	0	0
C18:1,n-9	Oleic	50,3	58	6,9	19,5	35,9	22,2	26,9
C20:1,n-9	Gadoleic	0	0	0	0	0	0	0,3
C22:1,n-9	Erucic	0,7	1	0	0	0	0,9	0
C24:1,n-9	Nervotique	0	0	0	0	0	0	0
Total d'acide gras polyinsaturé		33,8	33	5,2	53,4	6,4	61,9	61,4
C16:2,n-4	Hexadecadienoic	0	0	0	0	0	0	0
C16:2,n-6	-	0	0	0	0	0	0	0
C18:2,n-6	Linoleic	33,8	22,8	5,2	53,2	6,2	55,1	61,4
C16:3,n-3	Hexadecatrienoic	0	0,2	0	0	0	0	0
C18:3,n-3	α -Linolenic	0	10	0	0,2	0,2	6,8	0
C18:3,n-6	γ -Linolenic	0	0	0	0	0	0	0
C18:3,n-5	α -Eleostearic	0	0	0	0	0	0	0
C20:4,n-6	Arachidonic	0	0	0	0	0	0	0
C20:5,n-3	Eicosapentanoic (EPA)	0	0	0	0	0	0	0
C22:6,n-3	Docosahexanoic (DHA)	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 3 : Composition en acide gras d'huiles végétales [27].

A.3.5 Économie des huiles végétales

Le marché mondial des oléagineux présente des enjeux politiques et économiques importants. La production mondiale d'huiles végétales brutes était de 175,7 millions de tonnes en 2014 [31]. La production d'huile de soja et de palme représentait un peu plus de 60 % en 2014 soit 109,9 millions de tonnes. Sur le marché français, les huiles végétales disponibles en plus grande quantité sont les huiles de colza et de tournesol, mais la production française représente uniquement 1,5 % de la production mondiale en 2013, soit 2,6 millions de tonnes

[32]. La production de l'Union européenne est de 10 %, dont 45 % en provenance de l'Allemagne et de la France.

La fabrication des huiles végétales brutes (HVB) s'effectue en trois étapes : le pressage, la décantation et la filtration en huilerie. Pour rendre l'huile végétale propre à la consommation, la HVB extraite est raffinée. Le raffinage est une suite de transformations destinées à éliminer les substances étrangères de l'huile, la désodoriser par traitement à la vapeur et décolorer le produit final. Ces opérations n'altèrent pas la composition de l'huile. Par contre l'huile de palme est une exception et le raffinage élimine les acides palmitiques soit 50 % de sa composition brute [Tableau 3]. Les résidus obtenus avec l'extraction de l'huile sont appelés tourteaux. Il peut encore contenir de l'huile, mais une fois destitué, le tourteau est utilisé comme apports alimentaires pour le bétail.

Comme le montre la Figure 19, la production mondiale d'huiles végétales progresse régulièrement depuis 1970. Entre 1970 et 2014, soit en 44 ans, la production a été multipliée par un peu moins de 7 en passant de 25,9 à 175,7 millions de tonnes.

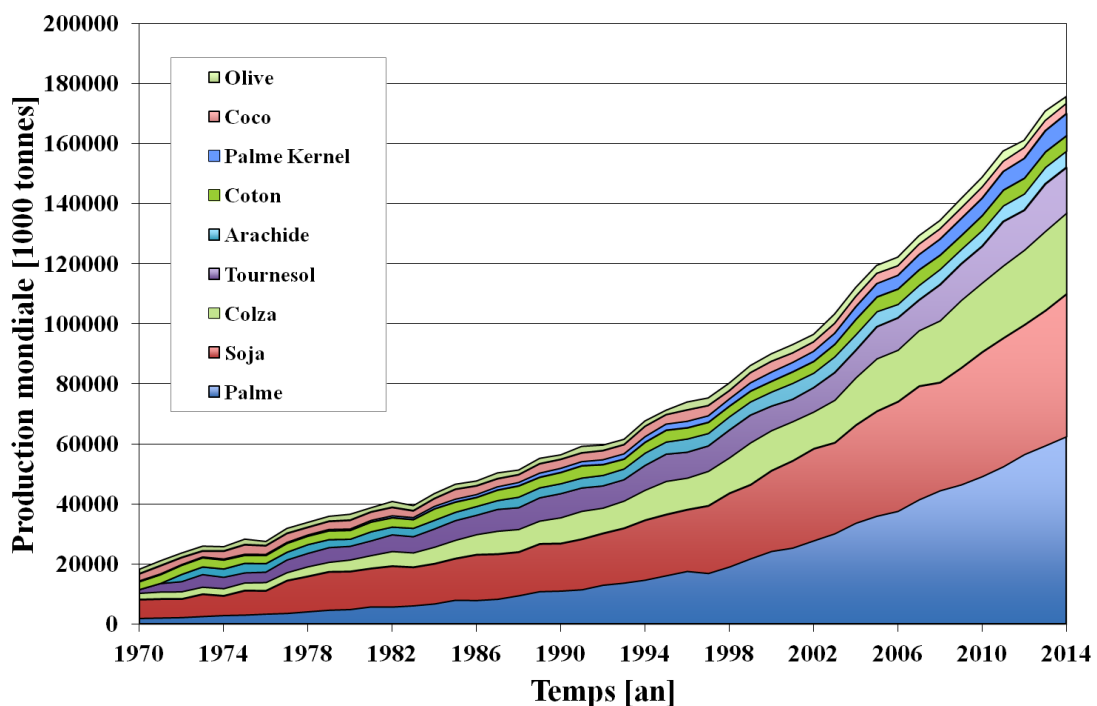


Figure 19 : Évolution de la production d'huiles végétales dans le monde [31].

L'huile de soja, correspondant à environ 27 % des huiles végétales produites, a suivi la même augmentation que la production totale. Par contre, l'huile de palme a eu un accroissement considérable en devenant l'huile la plus produite en 2003. Actuellement, l'huile de palme représente 62 millions de tonnes soit 36 % de la production mondiale. Les huiles de

colza et de tournesol sont produites respectivement à hauteur de 15 % et 9 % au niveau mondial. Les autres huiles, telles que l'huile d'arachide, de coton, d'olive ... représentent moins de 20 % de la production mondiale.

Le Tableau 4 indique la croissance moyenne annuelle mondiale de la production de chaque huile végétale sur la période 1970 à 2014. On peut ainsi apprécier cette croissance en millier de tonnes par an ou en pourcentage par an. Comme on peut le constater, l'évolution moyenne annuelle pour toutes les huiles végétales est en hausse de 5 % an⁻¹, soit 3,9 millions de tonnes. Cette augmentation de la production annuelle représente un peu plus de 1,5 fois la production de la France en 2014. L'huile de palme est en progression de 7,5 %, suivie par la palme Kernel avec 6,4 % et le colza avec 5,4 %. Il est à noter que les augmentations de la production mondiale précèdent la montée des usages industriels comme le biodiesel.

Entre 1970 et 2014	Croissance moyenne	
	1000 t an ⁻¹	% an ⁻¹
Toutes les huiles végétales	3910,45	5,10
Huile de palme	1375,43	7,51
Huile de soja	1268,05	4,78
Huile de colza	563,93	5,38
Huile de tournesol	315,50	4,53
Huile de palme Kernel	157,11	6,39
Huile d'arachide	125,41	3,90
Huile de coton	57,61	1,20
Huile de coco	26,36	0,22
Huile d'olive	21,05	-0,68

Tableau 4 : Évolution des huiles végétales.

La Figure 20 permet d'apprécier les évolutions des prix de différentes huiles végétales des années 2000 à 2014. Les tarifs des huiles végétales restent relativement stables malgré un pic en 2008 dû à la crise financière. De manière plus détaillée, l'huile de palme se démarque en étant la plus attractive avec une moyenne de 770 \$ t⁻¹ pour l'année 2014. Les huiles plus exotiques comme le coton ou le coco sont généralement plus coûteuses que les huiles classiques raffinées, commercialisées en Europe.

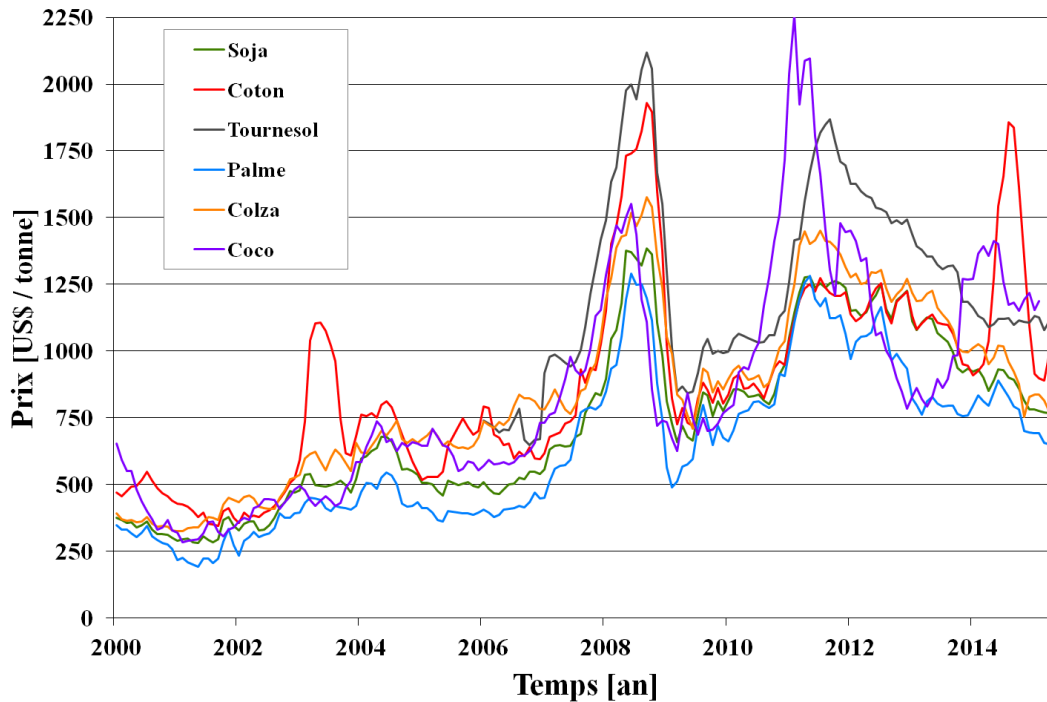


Figure 20 : Évolution des prix des huiles végétales dans le monde [31].

A.3.6 Domaines d'applications

La Figure 19 indique l'évolution des usages de la production. De cette production, une partie est consommée et l'autre est stockée. Les huiles végétales brutes stockées représentent environ 2,5 % de la production mondiale. Les huiles végétales consommées ont deux usages majeurs assez spécifiques que sont l'usage alimentaire et l'usage industriel. La part de l'usage alimentaire a énormément évolué depuis 44 ans par rapport aux huiles végétales consommées [Figure 21]. En 1970, cette part représentait environ 93 %, mais actuellement l'usage alimentaire est d'environ 76 %. Cette figure montre la prédominance de l'usage alimentaire devant l'usage industriel.

Contrairement aux idées reçues, c'est plutôt le marché de l'alimentaire que les secteurs industriels ou du biofuel qui a déclenché une demande croissante en huiles végétales. Bien que l'usage industriel ait un rôle croissant, le secteur alimentaire est le facteur dominant pour les évolutions de production dans le futur. Outre l'utilisation en tant que biocarburant dans la filière industrielle, les huiles végétales sont utilisées en grande majorité comme lubrifiants, solvants, revêtements et encre, tensioactifs, plastiques et comme fluide de transferts, depuis peu dans le CSP.

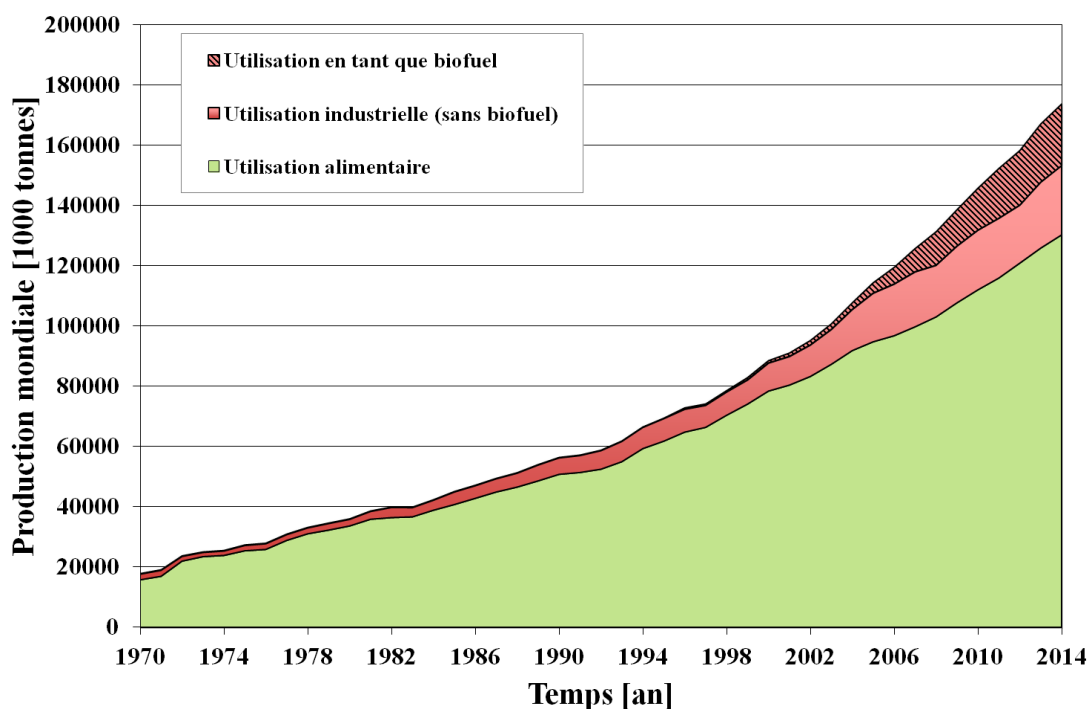


Figure 21 : Évolution de la consommation d'huiles végétales dans le monde [31].

Une des principales utilisations non alimentaires des huiles végétales est l'utilisation comme biocarburant constituant une solution alternative aux carburants fossiles. L'huile végétale permet de produire plusieurs carburants que l'on peut répartir en deux catégories. Tout d'abord, l'huile végétale permet la fabrication de Diester utilisable dans les moteurs Diesel. L'utilisation de méthanol et d'une huile végétale permet d'obtenir un mélange d'esters méthyliques (EMHV). Avec les esters, les huiles sont utilisées en tant qu'additif augmentant le taux de cétane en complétant le gazole routier ou le fioul de chauffage. Les esters sont produits par des processus chimiques visant à éliminer le glycérol de l'huile végétale. L'huile végétale pure permet également la fabrication de bioéthanol utilisable dans les moteurs à essence. La filière du bioéthanol et son dérivé ETBE (Ethyl Tertiobuthyl Ether) permettent une additivité oxygénée de l'essence et entraînent une réduction de la consommation et de la pollution. En 2010, la consommation mondiale de biocarburants a représenté 3 % de la consommation totale de carburants, soit 55 millions de tonnes équivalents pétrole. Pour ces biocarburants, 73 % sont du bioéthanol et 27 % sont du Diester [33].

Les huiles végétales sont aussi utilisées comme lubrifiants industriels. Les lubrifiants permettent de réduire les frottements et donc les échauffements et les détériorations. Les lubrifiants ou fluides hydrauliques sont utilisés pour les matériels ou engins travaillant en extérieur, tel que les produits de décollage du béton ... Les huiles végétales ayant une longue

chaîne carbonée ont des pouvoirs lubrifiants élevés et ont un impact environnemental négligeable.

Du solvant, des revêtements et des encres peuvent être produits grâce aux huiles végétales. Les esters méthyliques ont un fort pouvoir de solvant et ils sont très comparables aux produits issus du pétrole. Mais comparé à ces derniers, le solvant à base d'huile végétale est moins nuisible à l'utilisateur et à l'environnement. L'huile peut également être utilisée comme liant pour les peintures à base de résines alkydes et permet de réaliser un traitement de surface pour le bois par exemple.

La lipochimie permet la fabrication de tensioactif grâce à de l'huile végétale. Le tensioactif est composé d'une partie hydrophile et hydrophobe et permet de mélanger deux corps incompatibles entre eux (l'eau et l'huile par exemple).

Une dernière application énergétique, qui risque d'être en plein essor dans les années à venir, est son utilisation en tant que fluide de transfert dans les centrales solaires à concentration. Mawire et al. ont travaillé sur les performances thermiques d'un stockage d'énergie thermique pour les cuiseurs solaires en 2014. Ils ont comparé l'huile de tournesol et deux autres huiles synthétiques dans un réservoir isolé de 20 L à des températures allant de la température ambiante jusqu'à 180°C environ. Selon l'auteur, l'huile végétale de tournesol est plus performante que les autres huiles thermiques sous forte puissance du cuiseur solaire [34]. Ensuite l'institut de recherche indonésienne a comme projet de développer des concentrateurs à faible distance focale de type cylindro-paraboliques ou linéaires Fresnel. Une centrale solaire à concentration de type cylindro-paraboliques a été installée pouvant produire 10 kWe grâce à un cycle ORC. L'huile de palme a été choisie pour ses propriétés physiques similaires à un fluide de transfert minéral/synthétique, mais surtout pour son prix et sa disponibilité en Indonésie. Les températures d'entrée et de sortie d'utilisation sont respectivement de 150°C et de 200°C. Désirant décharger 107 kW en 6h, le laboratoire a développé une cuve en stockage sensible de 24 m³ [35].

Ces deux exemples, de l'utilisation de l'huile végétale comme fluide de transfert dans une application solaire, reflètent bien le potentiel dans ce nouveau domaine. Dans la suite de notre étude, l'huile végétale sera examinée et confrontée à une huile synthétique connue pour évaluer sa crédibilité en tant que HTF innovant dans les centrales CSP.

A.4 Système de stockage d'énergie thermique

Un système de stockage d'énergie thermique est composé de trois éléments principaux : un principe de stockage, un mécanisme de transfert d'énergie et un système de confinement. Le principe de stockage d'énergie stocke de l'énergie thermique sous forme de chaleur sensible, latente ou thermochimique. Le mécanisme de transfert d'énergie a pour but de charger et décharger la chaleur du système de stockage de manière efficace. Le système de confinement permet de maintenir les deux premiers composants et de les isoler de l'extérieur [36]. Le stockage de l'énergie thermique n'est pas une technologie nouvelle, mais avec le développement des énergies renouvelables, il bénéficie d'une attention particulière, car il représente la condition sine qua non au développement à grande échelle des centrales solaires [37].

A.4.1 Intérêt du stockage d'énergie thermique

Les efforts du monde de la recherche pour les technologies solaires à concentration, telles que le cylindro-parabolique ou les tours à concentration, ont permis de les rendre plus fiables tout en réduisant les coûts, en raison des gains de productivité et de la demande croissante [37]. La réduction supplémentaire des coûts de production de l'électricité utilisant la voie du solaire thermique ne peut être réalisée sans ajouter de systèmes de stockage thermique. Ils peuvent réduire l'inadéquation temporelle entre la disponibilité de la ressource et la demande d'énergie en stockant l'énergie solaire lorsque celle-ci est en excès et en la restituant en fonction des besoins.

L'intégration d'un système de stockage thermique au sein d'une centrale CSP permet de répondre à différentes utilisations, de la variation journalière du rayonnement solaire et du profil de la demande énergétique en électricité.

Le stockage de protection ou de tampon qui intervient lors de passages nuageux de courtes durées (intermittence imprévisible) nécessite un temps de réaction rapide. Cela évite d'avoir un cycle de puissance en mode transitoire, réduisant le rendement du système. Bien que le HTF possède une inertie thermique, cela n'est pas suffisant pour surmonter un passage nuageux de courte durée [38]. Le stockage de protection ou de tampon nécessite généralement de petites capacités de stockage (1 heure environ).

Le stockage de production intervient lors d'une intermittence prévisible (jour/nuit). Le système permet de répartir l'énergie stockée et d'adapter la production à la demande en

puissance électrique ou de tarifs. En effet, les tarifs d'électricité peuvent varier durant la journée, la semaine ou l'année [39]. Le stockage de production est compris généralement entre 3 et 15 heures de fonctionnement.

Le facteur de capacité symbolise l'efficacité de la centrale CSP et compare la production nette d'électricité fournie à celle qu'il aurait pu produire à pleine puissance pendant le même laps de temps. L'énergie solaire est par définition intermittente : sans un système de stockage, le facteur de capacité sera faible. Le but du stockage est de prolonger au maximum la période de fonctionnement de la centrale à l'énergie solaire. Le système de stockage peut donc augmenter significativement le facteur de capacité de la centrale, de 25 % à 70 % [40], et atteint un fonctionnement de 24 h sur 24 lorsque le stockage est dimensionné dans cet objectif. Pour influencer l'efficacité de la centrale CSP, le stockage thermique devra permettre une décharge de 3 à 15 heures à partir d'une pleine charge. En plus d'augmenter le facteur de capacité, le système de stockage permet de réduire le coût du kWh électrique. En Espagne par exemple, le gouvernement encourage fortement la mise en place d'un système de stockage de 3 heures.

Pour décrire le fonctionnement du stockage de production, la centrale solaire Andasol est présentée. Depuis sa mise en opération en 2008, la centrale Andasol (**Andalusia and Sol**) basée dans le sud de l'Espagne est devenue une référence dans le monde. Utilisant un champ solaire composé de cylindro-parabolique, la centrale produit une puissance nominale de 49,9 MWe avec une efficacité totale de la centrale de 37,5 %. Pour augmenter ces performances, Andasol est dotée d'un système de stockage avec deux cuves d'une capacité de stockage équivalant à 880 MWh. Le stockage thermique met en œuvre 28 000 tonnes de sels fondus, appelé Solar Salt (60 % NaNO_3 et 40 % KNO_3). Le système de stockage fonctionne dans une gamme de température allant de 292°C pour la cuve froide à 384°C pour la cuve chaude. Cela permet d'obtenir un stockage d'énergie de 7,5 h [41]. Sur la Figure 22, la courbe d'insolation directe d'une journée d'été typique est illustrée avec les différentes courbes de puissances caractérisant les cycles de travail de la centrale Andasol. La puissance obtenue du champ solaire permet d'alimenter en début de journée le cycle de puissance (turbine) et le système de stockage. Lorsque le stockage thermique est saturé à 15 h, la puissance du champ solaire est utilisée uniquement par la turbine. À partir de 18 h et avec la diminution de l'apport solaire, le système de stockage restitue la puissance préalablement emmagasinée. Le stockage permet donc à la centrale Andasol d'avoir une production nette d'électricité constante jusqu'à 1 h du matin sans hybridation fossile. Cet exemple illustre bien que le

système de stockage d'énergie peut isoler le bloc électrique et le champ solaire tout en l'alimentant continuellement à sa puissance nominale. Le rôle du stockage permet d'atteindre un meilleur rendement et une durée de vie plus importante pour l'installation solaire. Le stockage d'énergie permet à la centrale de générer la puissance nécessaire pour satisfaire la demande minimale, on parle donc de centrale de charge de base (base load). Cependant lorsque le système de stockage est complètement chargé, une grande quantité d'énergie n'est pas exploitée (dumped).

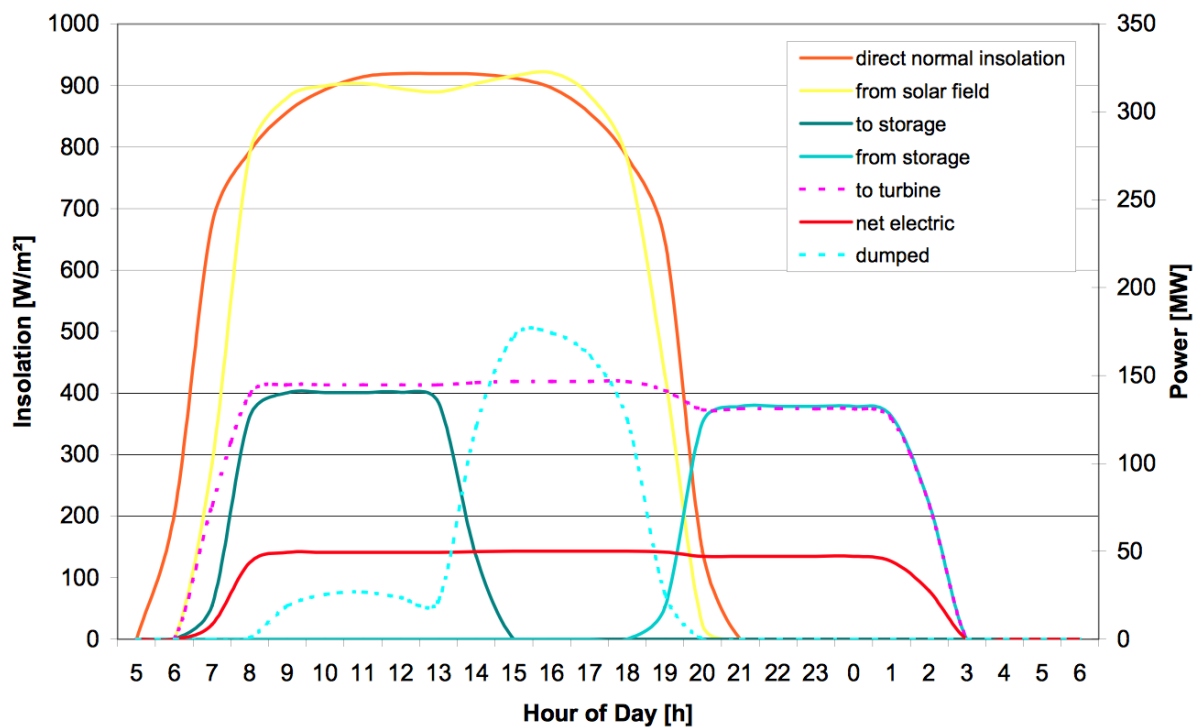


Figure 22 : Ensoleillement direct et courbes de puissances pour la centrale Andasol [41].

A.4.2 Méthodes de stockage de l'énergie thermique

Le stockage de l'énergie thermique ou de chaleur est réalisé en exploitant des phénomènes induits au sein du matériau de stockage. Le phénomène correspond à l'augmentation ou à la diminution de l'énergie interne d'une substance par chauffage ou refroidissement. L'énergie thermique est stockée dans les matériaux qui sont classés selon la méthode par laquelle ils stockent l'énergie. Les différentes méthodes de stockage de l'énergie thermique sont le stockage par chaleur sensible, latente ou thermochimique.

La chaleur sensible consiste à utiliser les propriétés calorifiques d'un matériau avec uniquement un simple changement de température de celui-ci. La quantité d'énergie stockée

dépend de la chaleur spécifique du corps, de l'écart de température qu'il subit et de la quantité de matière présente. En effet, si la température s'élève de T_1 à T_2 pour un corps de masse m , il va stocker une énergie donnée par une variation d'enthalpie (1).

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} m C_p(T) dT \quad (1)$$

Ce type de stockage est donc efficace dans le cas de systèmes fonctionnant dans de larges intervalles de température. Cette méthode est conceptuellement le stockage thermique le plus simple. Il intervient à pression constante mais demande pour être efficace de ne pas négliger les pertes. Dans le domaine du solaire à concentration, le stockage par chaleur sensible est réalisé à l'aide d'un milieu solide ou liquide [37]. Dans le cadre des procédés solaires à concentration, les gammes de températures sont qualifiées de moyenne température et haute température. Les températures, comprises entre 100 et 500°C, appartiennent au domaine des moyennes températures et au-delà on parle de haute température. L'équation (1) indique que les propriétés importantes pour un matériau de stockage sont la densité ρ et la chaleur spécifique C_p . Mais d'autres propriétés sont importantes, telles que la gamme de température d'utilisation du matériau, la conductivité thermique k , la diffusivité, le coefficient de dilatation thermique β , la stabilité cyclique, la disponibilité, le coût et l'empreinte environnementale [42]. Pour le stockage thermique, les milieux solides sont généralement constitués de lits de roche ou de modules composés de béton ou de céramiques et nécessitent dans tous les cas un fluide de transfert. Le HTF permettra de charger et décharger l'énergie dans le matériau de stockage solide. Lorsque la chaleur spécifique du HTF est très faible, comme l'air par exemple, le solide est le seul matériau de stockage. Mais quand le HTF est un liquide, sa chaleur spécifique n'étant plus négligeable, le HTF du fait de sa variation de température participe pleinement au processus de stockage [39]. L'option la plus couramment envisagée aujourd'hui au niveau industriel, est l'utilisation d'un seul et unique liquide servant de matériau de stockage et de HTF. Les milieux liquides sont capables de maintenir une stratification thermique naturelle en raison de la différence de masse volumique entre le fluide chaud et le fluide froid. Pour pouvoir utiliser au mieux le phénomène de stratification, il est nécessaire d'utiliser un mécanisme pour optimiser les entrées / sorties du fluide dans la cuve pour éviter les mélanges. Le fluide de transfert de la centrale Andasol, par exemple, fonctionne dans une gamme de température comprise entre 292°C et 386°C. Le matériau utilisé est une huile synthétique (Therminol VP1) et c'est le fluide, par sa limite de stabilité

thermique, qui impose la température haute de fonctionnement de la centrale. Dans les centrales CSP, les fluides couramment présents sont les huiles thermiques et les sels fondus. Malgré leurs bonnes propriétés thermiques pour le stockage d'énergie, ils possèdent de nombreux désavantages. Les sels fondus ont une température de fusion élevée et cela impose de les maintenir liquides pendant la nuit ou les périodes de non-utilisation. Andasol utilise un mélange de sels malgré les problèmes de corrosions. Les huiles synthétiques et minérales sont relativement coûteuses et elles sont classées dans les matériaux dangereux à cause de leur caractère inflammable et de leur impact environnemental non négligeable. Ainsi, si l'utilisation d'un liquide présente des avantages indéniables, ce moyen de stockage implique des limites inhérentes au fait de travailler à haute température. Le stockage sur lit de roche qui minimise ces contraintes en diminuant les volumes de liquides est une alternative qui est aujourd'hui très fortement étudiée.

La chaleur latente LS exploite un changement de phase isotherme à pression constante du matériau de stockage. Dans le système de stockage de chaleur latente, le matériau de stockage est communément appelé PCM (Phase Change Material), en effet le matériau change d'état physique du solide au liquide et vice versa. Pendant l'étape de fusion, le matériau stocke une certaine énergie, définie par sa chaleur latente de fusion (variation d'enthalpie du corps lors de sa fusion) et par sa température constante. Le changement de phase intervient idéalement (pour un corps pur) à température constante correspondant à sa température de fusion. Puis le système libère une énergie sensiblement équivalant à la même température durant le processus de solidification. Lors d'un processus de stockage en chaleur latente, une grande quantité d'énergie peut être emmagasinée dans une gamme de température réduite autour de la température de changement d'état en utilisant la chaleur émise durant le passage d'un matériau de l'état liquide à l'état solide [37].

Les systèmes de stockage par voie thermochimique sont basés sur une réaction thermochimique renversible du matériau de stockage avec un fluide. La réaction thermochimique consomme ou libère de la chaleur par dissociation ou combinaison de deux réactifs. Les réactions solide-gaz sont particulièrement adaptées pour pouvoir facilement séparer et stocker les réactifs, sans pertes, pour de longues durées. Plus délicat à maîtriser, les systèmes de stockage thermochimique peuvent atteindre en théorie des densités de stockage intrinsèques supérieures à celles des systèmes par chaleur sensible ou latente. De plus, ils permettent d'ajuster la température de réaction en régulant la pression de gaz réactif. Suivant

le choix du réactif, ces systèmes de stockage peuvent être utilisés dans de nombreuses applications de stockage ayant des gammes de température différentes [43].

Le Tableau 5 regroupe les principales caractéristiques thermiques des matériaux utilisés dans les différentes méthodes de stockage de l'énergie. Par la suite, les études se focaliseront sur le stockage d'énergie thermique par chaleur sensible et plus particulièrement sur les milieux solides et liquides pour une intégration dans une centrale solaire à concentration.

Matériau	T_{froid}	T_{chaud}	Densité	Chaleur spécifique	Chaleur latente	ΔH	Energie pour 1000 kg
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$					
<i>Chaleur sensible : matériaux solides</i>							
Béton renforcé	200	400	2200	0,85	-	-	0,17
Fonte	200	400	7200	0,56	-	-	0,11
Brique de magnésie	200	1200	3000	1,15	-	-	1,15
<i>Chaleur sensible : matériaux liquides</i>							
Huile synthétique	250	350	900	2,6	-	-	0,23
Nitrate (sels)	250	565	1870	1,6	-	-	0,50
Carbonate (sels)	450	850	2100	1,8	-	-	0,72
<i>Chaleur latente LS</i>							
NaNO_3		307	-	-	177	-	0,18
KOH		380	-	-	149,7	-	0,15
LiBr		550	-	-	203	-	0,20
<i>Stockage thermochimique</i>							
Carbonate de calcium	896 (1 bar)		2710	-	-	4,4	1,62
Oxyde de magnésium	250	400	3580	-	-	3,3	0,92
Carbonate de fer	180		3900	-	-	2,6	0,67

Tableau 5 : Principales caractéristiques pour les matériaux de stockage [44].

A.4.3 Catégories de stockage d'énergie thermique appliquée au CSP

Le stockage thermique pour le solaire à concentration peut être divisé en deux catégories qui se distinguent par les modalités de fonctionnement. La Figure 23 schématise les stockages thermiques actifs et passifs.

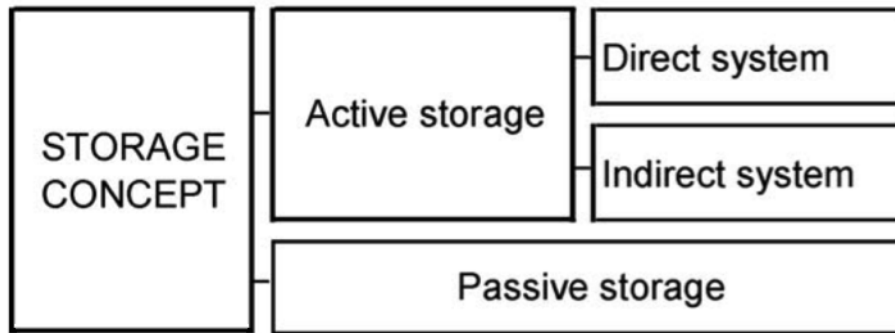


Figure 23 : Catégorie de stockage d'énergie thermique dans le CSP [37].

Lorsque le médium de stockage est un fluide et qu'il est capable de circuler dans un échangeur de chaleur (échangeur de chaleur pouvant être un récepteur solaire ou générateur de vapeur) et dans les éléments constituant le stockage thermique, le système est défini comme un stockage actif. Si le médium de stockage est également utilisé comme fluide de transfert dans le reste de la centrale, le système est désigné comme un stockage actif-direct. Lorsqu'un échangeur de chaleur est nécessaire pour différencier le fluide utilisé pour le stockage thermique et le fluide de transfert de la centrale, le système est défini comme un stockage actif-indirect [37-44].

Dans le cas où le médium de stockage est solide, le fluide de transfert circule au contact du matériau de stockage solide pour permettre la charge ou la décharge. Une telle configuration est appelée un stockage passif. Le HTF transporte l'énergie issue de la source solaire pour le stockage lors de la charge et reçoit l'énergie du système de stockage lors de la décharge. L'agencement du médium de stockage est un paramètre déterminant pour l'écoulement du fluide et cela détermine l'efficacité du transfert de chaleur. Lorsque le fluide de transfert de chaleur est un liquide, sa capacité de stockage n'étant plus négligeable comparé au médium solide, la configuration peut être qualifiée comme un système de stockage double (actif – passif) [37-44].

A.4.4 Stockage thermocline sur lit de roche (DMT)

A.4.4.1 Introduction

Une première génération de stockage actif comportant deux réservoirs de stockage, un pour le fluide chaud et l'autre pour le fluide froid, a été jusqu'alors développée. Le système de stockage actif-direct a été développé pour les premières fois au sein de la centrale cylindro-parabolique de SEGS I et de Solar Two [44]. Plusieurs centrales constituées de cylindro-

parabolique en Espagne utilisent des systèmes de stockage deux cuves actives-indirectes, comme la centrale Andasol [Figure 24]. Ces centrales utilisent de l'huile synthétique comme HTF et du sel fondu comme medium de stockage. Ce système de stockage utilisant deux réservoirs est la technologie la plus mature et la plus utilisée dans le monde du solaire à concentration. Ces deux cuves indépendantes permettent une séparation physique idéale entre le fluide chaud et le fluide froid. Pendant le processus de stockage d'énergie, le fluide froid est pompé de son réservoir vers le champ solaire ou l'échangeur pour être chauffé et ensuite stocké dans le réservoir de fluide chaud. Tandis que pendant le processus de déstockage, le fluide chaud est pompé vers le bloc de puissance ou l'échangeur afin de distribuer l'énergie emmagasinée. Il retourne ensuite dans le réservoir de fluide froid. Bien qu'il existe deux réservoirs, le fluide de transfert occupe seulement un volume équivalant à celui d'un réservoir. Cette technologie de stockage thermique représente un investissement initial important, entre 15 et 20 % du coût de la centrale [45, 46]. Cela signifie que l'élimination d'une cuve dans un système de stockage est possible et peut réduire fortement les coûts de l'unité de stockage.

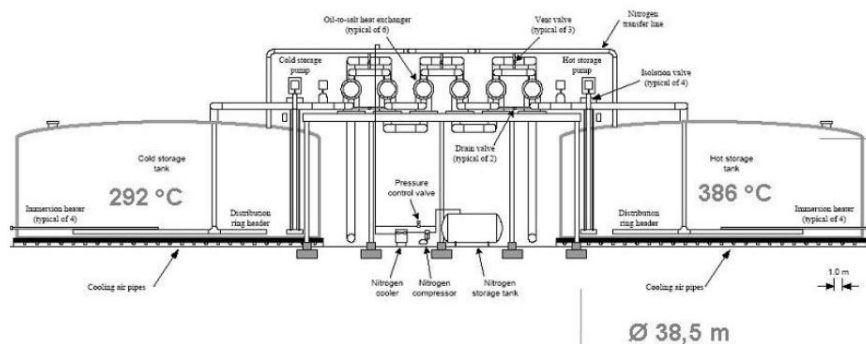


Figure 24 : Stockage à deux réservoirs d'Andasol [47].

Dans un système de stockage d'énergie composé d'un réservoir unique, la séparation des fluides chaud et froid peut être réalisée par une séparation physique mais également par une séparation thermique. Les recherches concernant une séparation mécanique dans un réservoir unique ne sont pas nombreuses, on peut tout de même citer le projet CSPonD développé par le MIT et Masdar Institute. Un concept de stockage, développé par le laboratoire allemand de la DLR, utilise une paroi interne mobile pour séparer les volumes de fluides chaud et froid. Cependant, la faisabilité du concept doit être étudiée davantage [37]. En ce concerne les recherches liées à la séparation thermique, les travaux sont plus nombreux. Le fluide chaud, provenant du champ solaire, est introduit dans la partie supérieure du réservoir pendant le mode de charge en déplaçant progressivement la zone de séparation

thermique alors que le fluide froid est soutiré en fond de cuve. Un gradient thermique est formé dans le système de stockage, il est stabilisé et conservé par effet de flottabilité [48]. Ce gradient se développant au sein du système permet une séparation thermique et il est appelé une zone «thermocline». Le terme thermocline est issu du langage océanographique. Il désigne la zone de transition thermique entre les eaux superficielles et les eaux profondes. Au-dessus et en dessous de la zone dite thermocline, les températures sont quasi uniformes alors que la différence de température est importante dans l'épaisseur de la thermocline. Ce stockage est également appelé stockage SMT (Single Medium Thermocline), car il n'utilise qu'un médium de stockage liquide. Malgré une baisse des coûts dus au passage de deux réservoirs à un réservoir unique et à une bonne efficacité, le stockage SMT est vulnérable aux variations de conditions limites, à la diffusion thermique et aux entrées du fluide qui provoquent des phénomènes d'écoulement non uniformes, comme des turbulences et des mélanges. Mal maîtrisés, ces phénomènes peuvent diminuer les performances du stockage [49].

L'intérêt de la communauté scientifique et industrielle est grandissant pour le système de stockage thermocline. Dans une optique perpétuelle de réduction des coûts, ces acteurs ont voulu rendre ce stockage encore plus attrayant. Le stockage thermocline sur lit de roche ou DMT (Dual-Media Thermocline) a vu le jour en reprenant les fondamentaux du stockage SMT, en substituant une partie du fluide de stockage par des particules solides à l'intérieur du réservoir unique. Ces stockages sont préférés car ils offrent des potentiels significatifs sur la baisse des coûts et sur l'aspect technique. Avec la possibilité d'utiliser des matériaux disponibles en grande quantité, d'origine diverse et à des prix très faibles, le système DMT permet une diminution de l'investissement financier en remplaçant une grande quantité du fluide plus cher. Le matériau de stockage agit également comme un distributeur d'écoulement poreux et évite tous les phénomènes d'écoulement non uniformes visibles sur le système SMT qui peuvent mélanger les zones chaudes et froides. Un inconvénient majeur du système de stockage thermocline sur lit de roche est la possibilité d'une fatigue mécanique de l'enveloppe pendant les cyclages en température. En effet, les parois du réservoir se dilatent lors du stockage entraînant une augmentation du diamètre. L'espace libéré par la dilation est occupé par le lit granulaire. Au cours du déstockage, les parois du réservoir se contractent, le lit ne reprend pas sa place initiale provoquant une contrainte mécanique sur la paroi. Combiné aux cyclages thermiques, ce stress mécanique répété peut provoquer une rupture de la paroi du réservoir. De plus, un risque de colmatage des conduites peut surgir par l'entraînement de la

matière solide (sable ou fragmentation du matériau) dans le liquide [44]. Au niveau purement thermique, l'enjeu est de parfaitement maîtriser et optimiser l'échange de chaleur entre le fluide de transfert et le matériau solide.

A.4.4.2 Principe de fonctionnement

Le système de stockage thermocline, comme le stockage à deux cuves, peut fonctionner de manière directe ou indirecte. Utilisant un réservoir unique, le stockage thermique utilise un gradient thermique pour séparer la zone chaude TH de la zone froide TL. La Figure 25 présente le principe de fonctionnement de la zone thermocline. Pouvant représenter jusqu'à un tiers de la hauteur du réservoir, la zone dite « thermocline » se déplace axialement suivant les phases de charge ou de décharge. Le système de stockage est composé d'un réservoir isolé avec des orifices d'alimentation sur la partie supérieure et inférieure. Des diffuseurs, aux deux extrémités, permettent de conserver la stratification existante dans le réservoir et évitent ainsi les mélanges. Pour charger le système, le fluide chaud à une température TH est introduit dans la partie supérieure du réservoir, s'écoule vers le bas à travers le lit de roche et le fluide froid s'évacue à travers le diffuseur de la partie inférieure. Durant cette étape, le fluide chaud permet d'élever la température des matériaux de stockage de TL jusqu'à une température TH. Durant le déstockage du système, le sens de circulation du fluide est inversé et le fluide froid TL entre par la partie inférieure. Ce fluide est chauffé au fur et à mesure de sa circulation à travers les particules solides initialement à température TH. Durant ces phases de charge et de décharge, la zone thermocline va se déplacer jusqu'à sortir du réservoir.

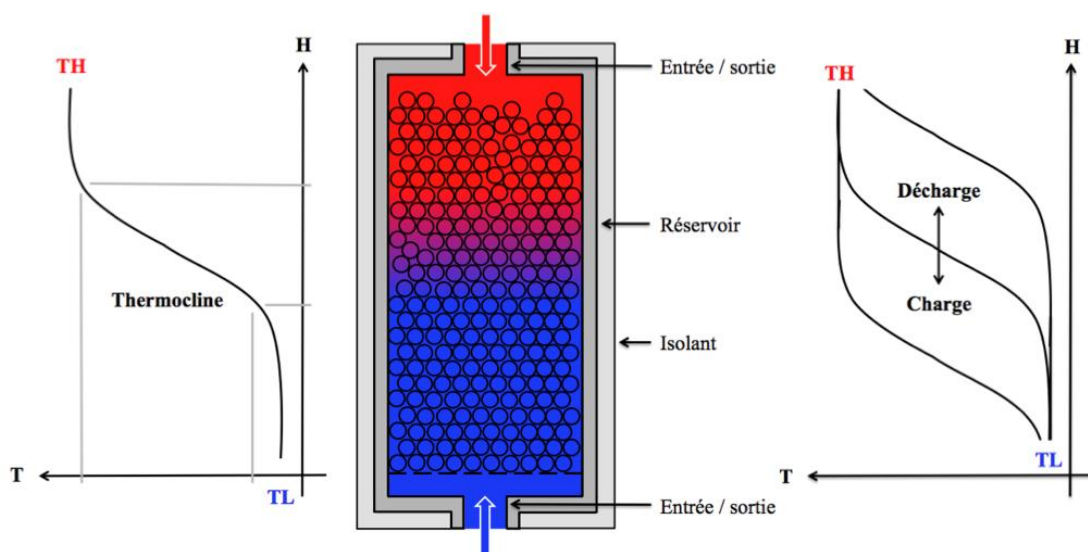


Figure 25 : Principe de fonctionnement du stockage thermocline sur lit de roche.

Durant un déstockage, lorsqu'un fluide de transfert permet de restituer une température identique à la température de charge (T_H), le système se comporte comme un stockage thermique idéal. Ce système n'est possible que si toutes les pertes sont évitées et que le transfert fluide/solide est parfait. La température de sortie du réservoir, représentant la température minimum admissible dans le bloc de puissance, est appelée « température de percée » ou « température cut-off ». Dans la Figure 26 a), la configuration idéale est schématisée lors d'une décharge. La température de percée est constante à T_H durant un laps de temps « t_{ref} » puis le fluide passe directement à la température basse T_L . Pour un stockage DMT, le processus réel est quelque peu différent [Figure 26 b)]. Un volume de fluide est initialement présent dans le réservoir. Dans la partie haute du réservoir, le fluide de transfert qui occupe l'espace libre correspondant à la porosité du lit est à température haute T_H . Au cours de la décharge, ce volume est le premier à circuler et à sortir par la partie supérieure du réservoir. Lorsque cette quantité initiale est épuisée, le fluide de sortie du réservoir provient de la partie inférieure du réservoir. Sa température dépend des conditions d'échange thermique avec les particules solides de la partie supérieure initialement à T_H . Dès lors, la température de percée commence à diminuer en fonction du temps jusqu'à une température T_L . Pour comparer les différents systèmes de stockage, le point commun est le temps de décharge avec le débit massique.

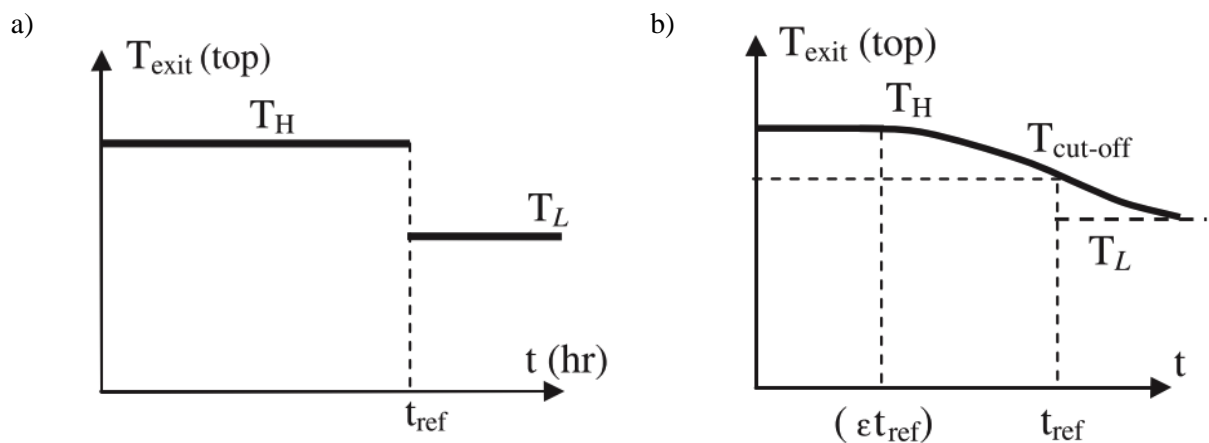


Figure 26 : Schématisation de la température de percée lors d'un déstockage pour deux configurations, a) idéale – b) stockage DMT [50].

L'échange de chaleur par nature imparfait entre les particules de solide et le fluide entraîne une chute progressive de la température de percée et empêche en pratique l'obtention du profil idéal de type créneau pour celle-ci. La Figure 27 permet de représenter les états des profils de température dans le réservoir à la fin du stockage et du déstockage. Pour une bonne

efficacité, il est souhaitable de réussir à restituer le maximum de fluide de transfert à température haute. Lors d'un déstockage avec un profil de température thermocline (n°1), l'énergie déstockée est symbolisée par la partie rouge. Si le profil de la zone thermocline (n°2) est plus raide, l'énergie restituée est égale à la partie rouge et orange. Seule la zone bleue, dans ce cas-ci, n'est pas restituée car sa température est inférieure à $T_{cut-off}$. La hauteur de la thermocline est donc un élément fondamental et elle influe directement sur les performances du système de stockage. Il est donc préférable d'avoir un système de stockage avec une dégradation thermique la plus faible possible [50].

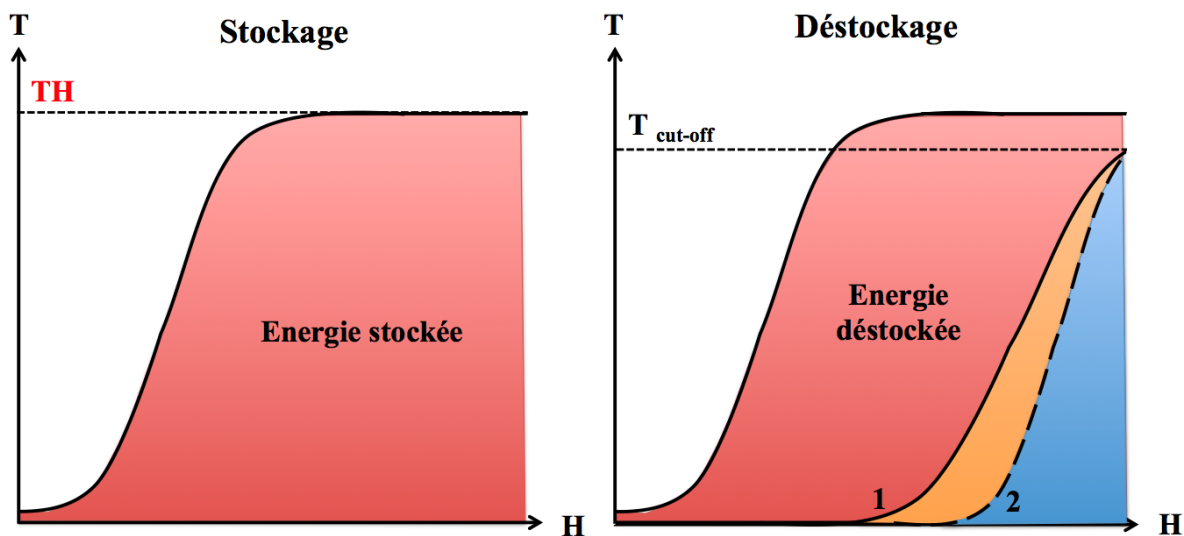


Figure 27 : Schématisation des profils de température pour le stockage et le déstockage.

L'efficacité est un indicateur des performances du système de stockage. Elle est définie comme étant le rapport entre l'énergie déstockée utilisable et l'énergie initialement stockée (2).

$$\eta = \frac{E_{dis} (T > T_{cut-off})}{E_{chg}} \quad (2)$$

A.4.4.3 Approche économique

Un des arguments phares du stockage thermocline sur lit de roche est son coût par rapport aux autres systèmes de stockage existant. La réduction des coûts est obtenue essentiellement par le passage de deux réservoirs à un seul fonctionnant selon un mode SMT. L'utilisation d'un garnissage peu coûteux en comparaison des HTF classiquement utilisés assure le second gain économique. Selon la porosité du milieu, variant de 0.22 à 0.4, le

matériau de stockage peu onéreux est susceptible d'occuper plus d'un tiers du volume du réservoir. Le laboratoire EPRI rapporte que pour un système de stockage de 1000 MWh_T, le volume du réservoir DMT est de 20600 m³, alors que dans la configuration à deux réservoirs, le volume d'un réservoir est de 16300 m³. Si le stockage est réalisé à l'aide de sels fondus, les volumes de sels associés sont de 18000 m³ pour les deux réservoirs et de 5000 m³ pour le stockage DMT [51]. D'un point de vue financier, les économies moyennes pour un système DMT sont d'environ 25 \$ par kWh_T, ce qui correspond à une réduction d'environ 24 % du coût du stockage. Globalement, il est très net sur la Figure 28 que le stockage direct est moins cher que le stockage indirect car l'échangeur thermique entre le champ solaire et le stockage thermique est alors supprimé. Ce graphique indique également que plus la capacité de stockage augmente et plus le coût du kWh_T diminue [51].

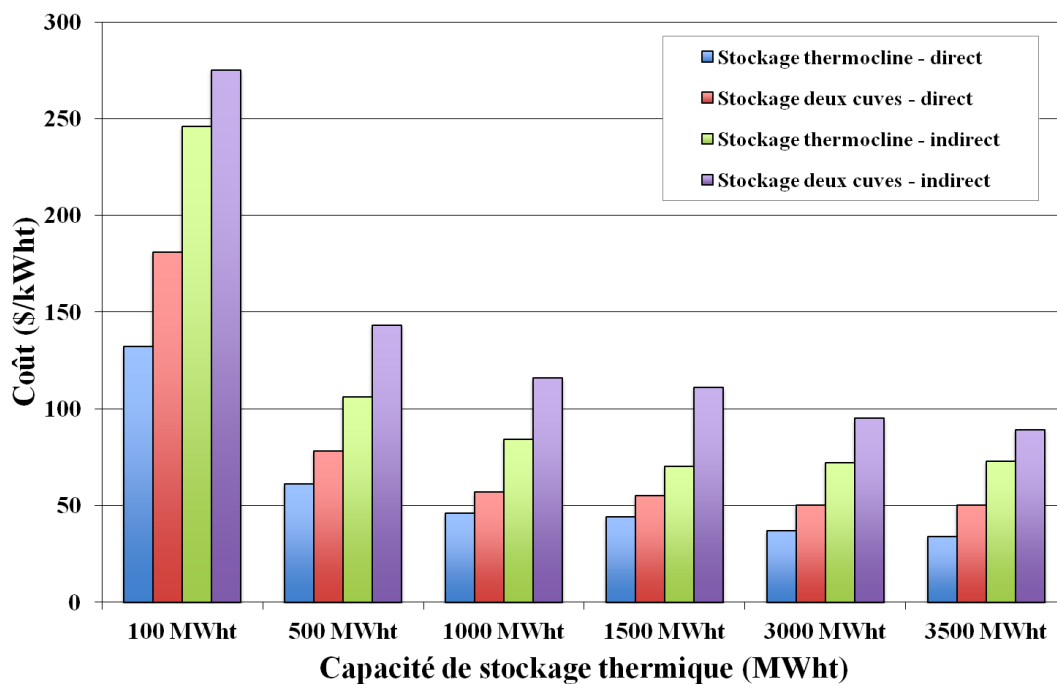


Figure 28 : Coût du kWh_T pour les différentes capacités de stockage et technologies [51].

Un système de stockage représente environ 15 et 20 % du prix d'une centrale CSP, mais ce prix varie énormément en fonction du système utilisé, du matériau de stockage et de la durée du stockage envisagée [45, 46]. En 2002, Pacheco et al. ont démontré que la mise en œuvre d'un stockage thermocline sur lit roche permet une diminution de 34 % de l'investissement financier en comparaison avec une technologie utilisant un stockage avec deux réservoirs [52].

Pour garantir un coût toujours plus bas qui permettrait de rendre la technologie de plus en plus attractive, un effort général doit être fait pour diminuer les coûts de fabrication du réservoir, mais aussi sélectionner un TESM de faibles coûts avec une capacité de stockage important, compatible et pouvant atteindre de haute température.

A.4.4.4 Retour d'expérience sur le stockage thermocline

L'intérêt grandissant de la communauté du CSP par rapport à la technologie de stockage par effet thermocline sur lit de roche n'est pas récent. Il existe quelques exemples marquants de la mise en place d'un tel système de stockage pour les centrales solaires à concentration. Le Tableau 6 regroupe une synthèse des différents stockages thermocline et thermocline sur lit de roche développé depuis les années 80.

Projet	Année	HTF	TESM	Température		Volume cuve m ³	Capacité de stockage MWh _T
				TL °C	TH °C		
Irrigation pump Coolidge, AZ, USA [53]	1979	Caloria	HT43	200	228	114	3
IEA-SSPS, Almería, Espagne [53]	1985	Therminol	55	225	295	200	5
Solar One Barstow, CA, USA [53, 54]	1982	Caloria	Granite et sable	224	304	3460	182
IEA-SSPS, Almería, Espagne [53]	1985	Therminol	Fonte	225	295	100	4
Meier et al. [55]	1991	Air	Sphère de silicate de magnésium	-	550	0,02	-
Sandia, AZ, USA [52]	2002	Solar Salt	Quartzite et sable	290	390	44	2,3
Valmiki et al. [56]	2012	Xceltherm 600	Galets	22	127	0,05	-
Zanganeh et al. [57]	2012	Air	Roches naturelles	20	650	20	6,5
CEA [58]	2014	Huile synthétique	Roche et sable	200	300	2,4	-

Tableau 6 : Systèmes de stockage SMT et DMT recensés.

De cette liste, deux stockages thermiques se distinguent et sont devenus en quelques années des références mondiales qui ont permis à de nombreux laboratoires de recherches de développer des modèles numériques.

Solar One, tout d'abord est un CSP pilote installé à proximité de la ville de Barstow en Californie et exploitée de 1982 à 1987. L'huile utilisée était de la Caloria HT 43 avec un lit poreux constitué de granite et de sable pour le système de stockage [Figure 29] [54]. Ce système de stockage indirect avait une capacité de 182 MWh_T. Les températures de l'huile étaient de 224°C à 304°C pour éviter la vaporisation. Le réservoir mesurait 13.3 m de hauteur et 18.2 m de diamètre [53].

Puis, Sandia National Laboratories a conçu et construit en 2001 un réservoir de stockage destiné à expérimenter le procédé de stockage par effet thermocline sur lit de roche [Figure 30]. La capacité de stockage du réservoir étant de 2.3 MWh_T pour une hauteur de 6.1 m et un diamètre de 3 m. Une longue campagne de test de compatibilité entre le matériau de stockage et le fluide de transfert a précédé le remplissage du réservoir. En effet, les matériaux ont subi des bains isothermes et des cycles thermiques avec du sel fondu [59]. Le laboratoire américain porta une attention particulière aux taux de la porosité qui permet globalement de diminuer l'investissement. En optant pour un ratio 2:1 du quartzite par rapport au sable, la porosité du lit était de 0.22 [52].

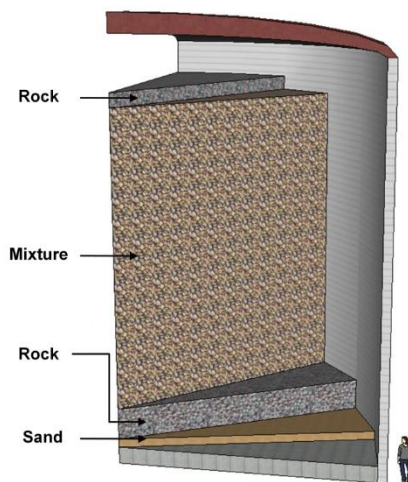


Figure 29 : Représentation d'une coupe du réservoir de Solar One [53].

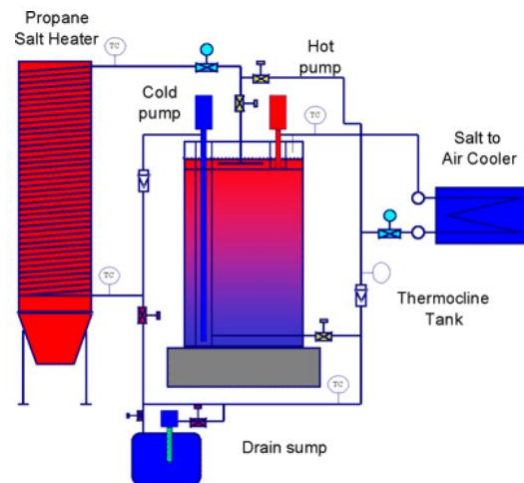


Figure 30 : Schéma de principe du stockage développé par Sandia [52].

Cependant, développer des modèles à partir d'ancienne expérimentation n'est pas une chose aisée. Les laboratoires, ayant développé les expérimentations, ne publient pas toutes les informations utiles. Le manque de données, telles que les profils de température, une éventuelle variation de débit ou des informations sur le réservoir, oblige les auteurs à faire des approximations et à développer des hypothèses.

A.4.4.5 Modélisation d'un stockage thermocline sur lit de roche

Les études sur la compréhension et la modélisation du stockage thermocline sont nombreuses et variées. La modélisation numérique est un outil rapide permettant de prédire le comportement thermique du thermocline et donc d'estimer à terme son impact sur les performances de la centrale solaire. Les auteurs suivent en général le même cheminement dans leurs travaux pour la réalisation de leurs modèles numériques. Tout d'abord, les équations fondamentales qui régissent le système (équation de la chaleur avec ou sans l'équation de continuité et de mouvement) doivent être établies. Puis les équations différentielles sont résolues avec une approche numérique telle que la méthode des différences finies ou la méthode des volumes finis par exemple. Toutes les équations sont mises en œuvre et programmées à l'aide de différents logiciels disponibles. Et enfin pour valider les performances de la modélisation du système de stockage, les résultats sont confrontés aux données d'une ou plusieurs expérimentations.

Les équations d'énergies pour un stockage thermocline proviennent des équations développées par Schumann en 1929 [60]. Les équations (3) et (4) constituent, communément le modèle « deux phases ». Deux phases, car il y a une distinction au niveau de l'équation de la chaleur entre le fluide et le solide. Dans l'équation de la chaleur du fluide, la somme de la variation d'enthalpie et l'enthalpie nette liée à l'écoulement du fluide sont égales à l'échange de chaleur convectif volumique en tenant compte de la porosité. La vitesse est généralement définie en fonction de la porosité du lit. L'équation, concernant le solide, utilise la somme de la variation d'enthalpie du lit de roche et l'échange de chaleur convectif volumique entre le fluide et le solide.

$$\varepsilon \rho_f C p_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + u \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) = h_V (T_s - T_f) \quad (3)$$

$$(1 - \varepsilon) \rho_s C p_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_V (T_f - T_s) \quad (4)$$

À partir de cela, certaines hypothèses et/ou simplifications sont établies lors de l'établissement des bilans pouvant modifier de façon assez significative la base établie par Schumann. À l'aide d'une liste non exhaustive de publications, six hypothèses principales peuvent être ainsi définies.

La formulation des modèles peut être divisée en deux catégories. La première catégorie considère que le modèle ne possède qu'une phase et que le fluide et le solide constituent un seul et même milieu [61-63]. La deuxième catégorie estime qu'il existe deux phases distinctes, une phase solide et liquide. Cette dernière catégorie avec deux phases peut être divisée en trois sous-catégories différentes. Tout d'abord, le modèle développé par Schumann considère uniquement un échange convectif fluide/solide, l'échange par conduction dans le fluide est négligé. De la même manière la conduction au sein du lit est considérée comme négligeable aux vues des contacts ponctuels entre les sphères [50, 52, 60, 64]. A contrario, certains auteurs incluent la conduction thermique dans le milieu granulaire considéré comme un milieu continu [49, 57, 58, 65-78]. Le dernier type de modèle tient compte de la présence d'un gradient thermique dans les particules sphériques. Le lit de roche ne sera alors plus considéré comme un milieu continu, mais comme un milieu composé de particules indépendantes avec leurs propres profils de température [79].

En considérant un volume de stockage cylindrique, les dimensions numériques du maillage doivent être définies. Si le stockage thermocline est considéré comme un système axisymétrique, le problème sera résolu comme un système à une ou deux-dimensions (axial et radial). Certains auteurs considèrent les effets radiaux comme mineurs et préfèrent uniquement travailler avec la hauteur du réservoir. Pacheco et al. [52], Bayon et al. [61], Modi et al. [65] et bien d'autres utilisent un système en 1D. Les auteurs, tels que Garimella et al. [69-74] et Xu et al. [76, 79] principalement, ont résolu le problème en 2D et indiquent à partir de nombres adimensionnels, les conditions permettant de s'affranchir d'une discrétisation radiale du réservoir. Enfin des modèles 3D, permettant de prendre en compte précisément l'écoulement du HTF, ont récemment été développés dans la littérature [80].

Le distributeur peut être considéré comme « parfait ». Cela signifie que le sens d'écoulement du HTF, pendant la charge ou la décharge, est considéré comme unidimensionnel, réparti également sur la section droite à tout le milieu solide et qu'il n'y a pas d'effet néfaste de mélange [52, 60, 61, 66, 69]. Le distributeur peut également être modélisé pour se rapprocher de la réalité, ainsi tenir compte de l'écoulement du fluide en deux dimensions et prédire les performances des distributeurs d'entrée et de sortie existants [51, 72, 81].

Les propriétés thermiques et thermophysiques du HTF peuvent être définies comme constante au cours des processus de stockage et déstockage [82]. Mais la grande majorité des

auteurs intègrent dans leur modélisation une variation des propriétés en fonction de la température pour plus d'exactitude [58, 65, 76].

Les propriétés thermiques et thermophysiques du solide peuvent être également constantes ou dépendantes de la température. Généralement, les auteurs dans leur globalité ne font pas varier les propriétés du solide en fonction de la température. Si le gradient thermique du solide n'est pas modélisé, la sphère est considérée comme ayant une température uniforme. Un calcul préliminaire du nombre de Biot est nécessaire pour vérifier cette hypothèse. Il est également possible d'utiliser un facteur correctif à coefficient de transfert convectif, tel que la correction Jefferson, pour tenir compte d'un éventuel gradient thermique au sein des particules [50].

Dans tous les cas, une vitesse de HTF faible est nécessaire pour permettre la formation de la zone thermocline dans le système de stockage. Ce paramètre impose un flux laminaire à travers le lit de roche et donc un faible nombre de Reynolds [76].

A.4.4.6 Constats préalables

Les recherches antérieures montrent que le développement de la zone thermocline et que l'efficacité sont liés et qu'ils sont influencés par différents paramètres bien particuliers. Aux vues des données expérimentales disponibles qui restent aujourd'hui encore très limitées, les auteurs sont amenés à opter pour des approches et développer des hypothèses parfois contradictoires sur le fonctionnement de la zone thermocline. Une partie des recherches développées dans ce manuscrit ont pour objectif d'affirmer ou non le bien-fondé de certaines hypothèses faites auparavant. Les effets des huit paramètres ou grandeurs qui apparaissent comme déterminant dans la création de la zone thermocline sont présentés et commentés ci-dessous [Figure 31].

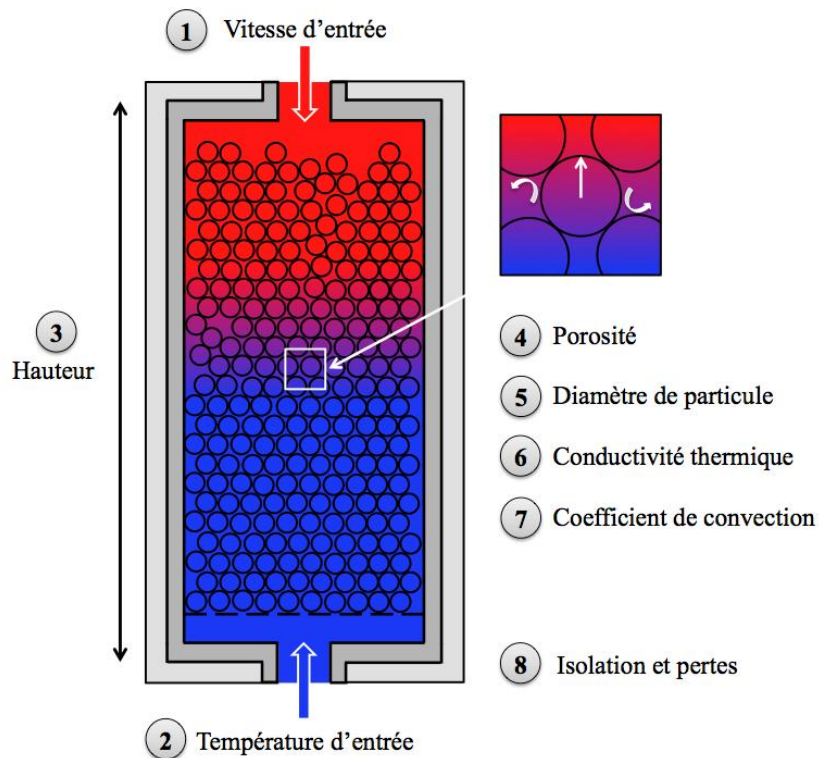


Figure 31 : Paramètres étudiés.

1) La vitesse d'entrée du fluide est une des sources de désaccords entre deux groupes d'auteurs principalement. Selon leur modélisation, Xu et al. ont étudié l'influence de la vitesse d'entrée du HTF sur le développement de la zone thermocline [76, 83]. Il a fait varier de manière assez significative la vitesse d'entrée et il en conclut que celle-ci a un effet négligeable sur l'épaisseur de la zone thermocline et sur l'efficacité pour la décharge. En effet, il considère qu'avec une vitesse plus élevée, la zone thermocline ne présente pas un temps de séjour suffisamment long pour se développer au maximum et donc que les résultats sont comparables à ceux correspondant à une faible vitesse favorable à une dispersion de la thermocline sous l'effet de la diffusion thermique. Garimella et al. considèrent au contraire que la vitesse d'entrée via le nombre de Reynolds affecte le développement de la thermocline et qu'il existe un nombre de Reynolds optimal [70]. Pour une très faible vitesse, deux phénomènes sont présents. A faible nombre de Reynolds, les gradients thermiques vont s'étendre par conduction. Mais aussi, le temps de séjour sera plus long et les pertes thermiques seront alors plus importantes. D'autre part, une vitesse faible est nécessaire pour optimiser les échanges entre le lit de roche et le fluide. Lorsque la vitesse est trop élevée, le fluide va parcourir une plus grande distance pour atteindre sa température haute et donc la zone thermocline a tendance à s'étendre. Donc pour Garimella et al., une vitesse optimale existe en vue de maximiser l'efficacité.

2) La température d'entrée du fluide ne semble avoir aucune influence sur le développement de la zone thermocline et sur l'efficacité du système. Xu et al. ont simulé plusieurs températures d'entrée et cela n'a pas affecté l'efficacité [76, 83].

3) La taille du réservoir peut augmenter l'efficacité d'un système de stockage par thermocline. Les auteurs sont unanimes et conviennent que plus le réservoir est haut et plus l'efficacité sera élevée. La hauteur relative de la thermocline sera plus faible pour un grand réservoir que pour un petit. Une fois le volume de stockage dimensionné pour une certaine quantité d'énergie, l'augmentation de la hauteur va entraîner la diminution du diamètre. Cette diminution du diamètre peut avoir par ailleurs un effet néfaste de par l'augmentation induite de la vitesse. Par contre, la hauteur limite n'est pas généralement imposée selon une approche thermique, mais selon des considérations structurelles et techniques. Les avis à ce sujet divergent quelque peu, Garimella [70] estime la hauteur limite à 11,9 mètres d'après une étude faite par une entreprise de génie civil. Libby et al. assurent qu'avec une fondation renforcée, la hauteur maximum d'une cuve thermocline pourrait être de 15 mètres [51]. Enfin, Pacheco en 2002 considère qu'il est techniquement possible d'aller jusqu'à 16 mètres pour la hauteur d'un réservoir [52].

4) La porosité dans le système de stockage représente la part du volume du fluide par rapport au volume total du réservoir. Pour une porosité égale à 1, le réservoir thermocline est uniquement rempli de liquide. Comme expliqué précédemment, l'introduction de matériaux granulaire permet de rendre le système économiquement viable et de diminuer les phénomènes néfastes de mélange. Xu et al. définissent une limite critique de 0,22 pour la porosité en fonction des performances thermiques [83]. Par contre, la diminution de la porosité entraîne une augmentation des pertes de charge dans le réservoir [84]. Un compromis économique doit être trouvé entre l'introduction d'un solide peu coûteux et l'augmentation de la puissance de la pompe.

5) Concernant le diamètre de particule, les petites tailles sont appréciées car elles développent une plus grande surface d'échange spécifique entre le fluide et le solide. De plus, une particule de petite taille, suivant ses propriétés thermiques, aura un nombre de Biot faible ($Bi < 0,1$) et donc la température sera plus homogène au sein du matériau. Xu montre ainsi que la diminution du diamètre de la sphère entraîne une augmentation de l'efficacité [83]. Il définit également une taille « optimale » de 19 mm pour une bonne efficacité d'un matériau naturel [79].

6) Il n'est pas nécessaire de rechercher des matériaux développant des conductivités thermiques très élevées pour le solide inséré dans le réservoir. En effet, une faible conductivité thermique permet de limiter la diffusion de chaleur à l'échelle du lit de roche et donc d'éviter de former une zone thermocline trop épaisse. Xu et al. étudièrent tout d'abord l'impact sur les performances du système avec une conductivité allant de 0 à $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Il en déduit une limite critique à ne pas dépasser de $25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [83]. Le choix du diamètre est directement lié à la conductivité thermique du solide afin d'éviter toute limitation thermique [79]. Ensuite suivant les modèles utilisés, il est possible d'y intégrer la conductivité thermique dans les différentes équations de la chaleur. Xu et al. recensèrent et étudièrent différentes corrélations effectives pour la conductivité du fluide et du lit de roche [76]. Ces corrélations permettent simplement de tenir compte de la porosité et/ou des contacts ponctuels entre les sphères et/ou du rayonnement de chaleur entre les particules.

7) Le coefficient d'échange convectif entre le fluide et les particules solides dans le réservoir de stockage doit être suffisamment élevé pour permettre un bon transfert de chaleur. Cet échange thermique est également appelé coefficient de transfert interstitiel. Xu et al. listèrent cinq équations pour le coefficient de transfert interstitiel et les comparèrent [76]. Habituellement la différence de température entre le fluide et le solide est de $0,5^\circ\text{C}$ environ. Ces différences de température n'affectent que très légèrement la hauteur de la thermocline. Lors de ces travaux, Xu et al. étudièrent l'impact théorique de la variation du coefficient de transfert interstitiel. Selon eux, un transfert convectif faible (100 fois inférieur à la valeur réelle) impose une différence maximale de température entre le fluide et le solide de $11,7^\circ\text{C}$.

8) Enfin, l'isolation de tout système thermique est nécessaire pour pouvoir restituer un maximum de fluide à température haute. Une bonne isolation permettra aussi de garantir un profil de température radiale uniforme. Une mauvaise isolation peut induire une augmentation de la hauteur de la thermocline en créant des mélanges entre les deux zones isothermes à proximité de la paroi métallique. Combinées à une vitesse faible, les pertes thermiques peuvent être importantes [70, 83]. Flueckiger et al. étudièrent également l'intégration d'un isolant entre le lit de roche et la paroi du réservoir. Ils arrivèrent à la conclusion que l'isolation intérieure diminue les mélanges de fluide et qu'elle limite les stress mécaniques sur la paroi [73].

Huit paramètres, influençant le développement de la zone thermocline, ont pu être listés. Malgré les nombreuses recherches dans le domaine, certaines conclusions proviennent exclusivement d'une approche numérique et de nombreuses questions restent en suspens. Le

complément de données expérimentales accompagné d'une modélisation numérique représentative permettrait de confirmer et de quantifier l'impact des différents paramètres sur l'efficacité du stockage DMT.

A.5 Matériaux de stockage

Le choix des matériaux est une des questions clé pour le stockage d'énergie thermique. Il existe en effet et à priori une large gamme de matériaux qui peuvent être utilisés pour le stockage thermique. En plus de la capacité de stockage d'un matériau, la plage de température est un des paramètres les plus important permettant d'effectuer un choix objectif.

Depuis de nombreuses années, les matériaux de stockage ont focalisé l'intérêt de laboratoire de recherche et d'industriels pour une application dans le CSP. Grâce aux différents retours d'expériences, l'Agence Internationale des Énergies (AIE) a établi une liste de huit critères (Tableau 7) que doivent posséder les nouveaux TESM [85].

1)	Faible coût commercial
2)	Écobilan acceptable
3)	Stable jusqu'à 1000°C
4)	Capacité de stockage thermique importante (supérieure à 2,6 MJ.m ⁻³ .K ⁻¹)
5)	Disponible en quantité industrielle
6)	Durée de vie importante (supérieure à 25 ans)
7)	Compatibilité avec les fluides de transfert
8)	Mise en œuvre aisée

Tableau 7 : Critères pour les nouveaux matériaux de stockage thermique.

Ces critères visent des matériaux de stockage pour toutes les applications solaires à concentration. Le contexte de l'étude, avec un concentrateur linéaire Fresnel et un cycle de Rankine utilisant des températures comprises entre 160°C et 210°C, permet de s'affranchir de la stabilité thermique comprise jusqu'à 1000°C. Le matériau sélectionné devra être stable jusqu'à minimum 300°C. Outre cette température, les nouveaux matériaux devront respecter le plus possible cette charte. Pour minimiser l'impact financier du stockage dans la centrale CSP, le futur TESM devra être à faible coût, avoir une mise en œuvre aisée et une capacité de stockage thermique importante. Avec une obligation de produire de manière plus responsable, le matériau aura un faible contenu en énergie grise et CO₂. Pour faciliter son intégration, le stockage thermique contenant notre matériau aura une durée de vie supérieure à 25 ans avec une bonne compatibilité avec le HTF. Pour finir, le nouveau matériau devra être disponible en grande quantité. La Figure 32 permet de visualiser l'évolution attendue de la production mondiale d'électricité par voie solaire à concentration de 2020 à 2050 [86]. En 2050, le solaire à concentration pourrait représenter 9,6 % de la production mondiale d'électricité. Un standard actuel est la centrale solaire Andasol en Espagne. Opérationnelle depuis 2008, elle produit 50 MWe et possède un stockage thermique de 7,5 h grâce à 28 500 tonnes de sels

(mélange de sodium et potassium nitrate). Avec 1089 GWe attendu en 2050, le nombre de centrales Andasol correspondant serait de 21 780. Cette augmentation du nombre de centrales CSP induit donc une augmentation des besoins en TESM. En utilisant comme référence le standard actuel des centrales solaires, le besoin équivaut à plus de 600 millions de tonnes de matériaux de stockage d'ici 2050.

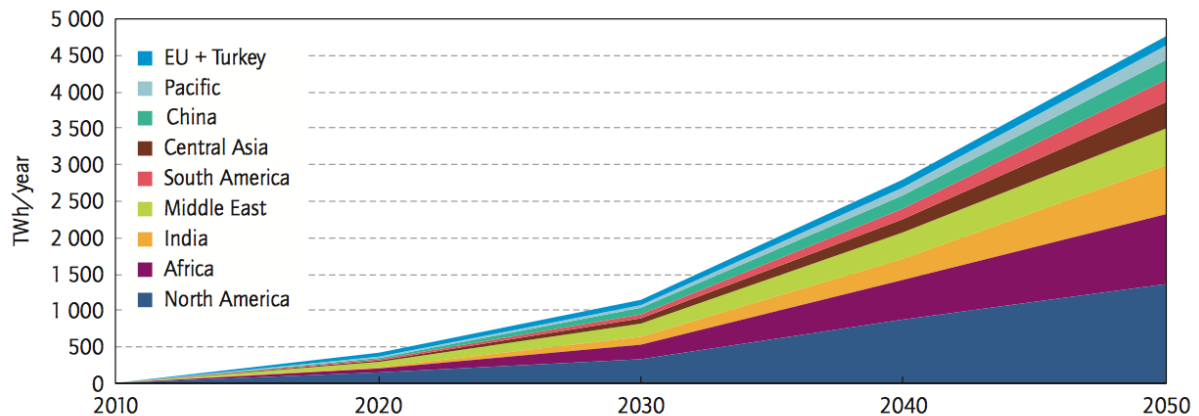


Figure 32 : Évolution de la production mondiale d'électricité solaire à concentration jusqu'en 2050.

En tenant compte des attentes thermiques, financières, environnementales et de disponibilité pour les nouveaux matériaux de stockage, l'étude va se focaliser sur deux types de matériaux. Tout d'abord, les matériaux naturels tels que les roches naturelles seront considérés. Les roches naturelles sont et seront encore beaucoup utilisées en tant que TESM pour le CSP grâce à leurs disponibilités et leurs propriétés thermiques. Une autre piste intéressante à explorer est la revalorisation de coproduit ou de déchets en matériau de stockage à haute température. Cette approche permet d'éviter un épuisement de nos ressources naturelles et d'utiliser un déchet qui est souvent stocké et disponible en très grande quantité.

A.5.1 Roches naturelles

À la surface du globe, on peut recenser trois types de roche, les roches ignées (magmatiques ou endogènes), les roches métamorphiques et les roches sédimentaires. Les roches se créent, se transforment et se détruisent à des vitesses imperceptibles pour nous, le cycle des roches sur la Figure 33 permet de présenter les différents phénomènes mis en jeu [87].

varient. Les différents types de texture dépendent principalement de la vitesse de cristallisation. Les roches ignées proviennent de la cristallisation de roches fondues. Les températures de fusion pour les différentes roches varient énormément. Les granites possèdent une des températures de fusion les plus faibles à 750°C et les roches basaltiques nécessitent des températures supérieures à 1000°C [88].

A.5.1.2 Les roches métamorphiques

Le métamorphisme, qui signifie « changer de forme » en grec, correspond à un changement de constitution minéralogique d'une roche initiale. Les roches métamorphiques proviennent de roches sédimentaires ou ignées qui ont subi des changements minéralogiques et de textures en conséquence de l'augmentation de la pression, de la température et de la déformation de la croûte terrestre. Il existe différents degrés ou grades de métamorphisme pour décrire les conditions de pression, commençant à 300 MPa, et de température, à partir de 200 °C, sous laquelle la roche s'est formée. Dans le processus métamorphique, la chaleur est la clé, car l'augmentation de température permet la recristallisation et la formation de nouveaux minéraux à travers le processus de diffusion entre les grains. Généralement, les réactions métamorphiques se produisent à l'état solide. Parmi les différents types possibles de métamorphisme, il est possible d'en distinguer deux principaux, le métamorphisme de contact (ou thermique) et le métamorphisme régional (ou général). Le métamorphisme de contact se déroule autour des intrusions magmatiques et entraîne une augmentation de la température au contact du magma. Le métamorphisme régional est plus fréquent et couvre de grandes superficies. Il est lié aux déformations tectoniques au cœur des chaînes de montagnes sous des conditions de haute pression et haute température. Les roches métamorphiques sont caractérisées par la déformation et la présence de contraintes dirigées qui permettent la recristallisation des minéraux avec des orientations préférentielles ou non. Lorsque les roches sont orientées, elles sont classées selon leur degré de métamorphisme. Les structures orientées sont la schistosité (clivage) et/ou la foliation (feuilletage). Lorsque les roches ne sont pas orientées, elles sont classées selon leur composition chimique. Les changements minéralogiques et texturaux de roches non orientées pendant le métamorphisme dépendent de la composition de la roche d'origine (la protolithe), la pression et la température à laquelle la roche est soumise. Quelques exemples de roches métamorphiques sont les suivants le gneiss, le schiste, le marbre et le quartzite. Le gneiss est une roche foliée avec un degré de métamorphisme élevé (> 450 °C). Le schiste est une roche schistosité (d'où son nom) et foliée avec un degré de métamorphisme moyen (300 °C à 450 °C). Le marbre est une roche non

orientée provenant de la calcite (CaCO_3) et il a été soumis à des températures et des pressions extrêmes. Enfin, le quartzite est le produit du métamorphisme régional avec comme minéral d'origine le quartz (SiO_2). Les quartzites sont l'une des roches les plus dures que l'on connaisse, entièrement cristallines et formées à des températures et des pressions extrêmes [87].

A.5.1.3 Les roches sédimentaires

Les roches sédimentaires proviennent d'une sédimentation qui se dépose en couches. Ces roches se forment à la surface de l'écorce terrestre (exogène). Les roches sédimentaires ne constituent pas plus de 5 % du volume de la croûte terrestre (de la surface jusqu'à 35 km de profondeur), mais couvrent approximativement 75 % de la surface de la Terre. Il existe ensuite trois grands types de roches sédimentaires, les roches détritiques, chimiques et biologiques. Les roches sédimentaires détritiques proviennent de la destruction et de l'érosion de roches ignées, métamorphiques ou sédimentaires existantes. Les roches sédimentaires biologiques sont liées à l'activité des organismes vivants et proviennent de certains minéraux qu'ils synthétisent. Et les roches sédimentaires chimiques proviennent de la précipitation d'une solution de sels minéraux. Ces sédiments sont ensuite transportés par l'eau ou le vent. Après le transport, le matériau érodé est déposé, compacté et consolidé (diagenèse) ce qui conduit à la formation de roches sédimentaires. Ces roches sont généralement en couches et la superposition reflète la variabilité des processus de transport et de dépôt. De plus, les roches peuvent être très poreuses. Les pores sont les vides entre les grains qui ne sont pas remplis pendant la sédimentation. La manière du compactage et de la diagenèse ainsi que la composition des phases minérales auront un impact direct sur sa résistance mécanique et ses propriétés [88].

A.5.1.4 Propriétés des roches naturelles

En gardant en considération les critères établis par l'AIE, les roches naturelles doivent répondre à certaines exigences pour être utilisées en tant que TESM dans les centrales solaires. La roche doit posséder une capacité de stockage ($\rho.C_p$) élevée pour réduire le volume du stockage thermique et cela entraînera une baisse du coût au niveau des matériaux, mais également de la cuve. La conductivité thermique de la roche naturelle doit être suffisamment élevée pour éviter toute limitation dans le matériau et augmenter les performances du système de stockage thermique. Le matériau devra résister au cyclage et à la

température d'utilisation sans se fissurer ou se désagréger. Enfin, la roche devra être assez résistante pour soutenir la charge des roches qui sont au-dessus d'elle. Si l'on considère un lit de plus de 20 mètres pour une roche de densité moyenne, la charge moyenne est inférieure à 1 MPa [88].

Le Tableau 8 regroupe une liste non-exhaustive de roche naturelle avec leurs types, leurs densités, leurs chaleurs spécifiques et leurs capacités de stockage à 20 °C. La composition minérale, la texture, la structure et la saturation en eau influencent énormément les propriétés des roches mesurées [88]. Certaines valeurs peuvent être surestimées et il est donc important de considérer ces données comme indicative d'ordre de grandeur [89]. On peut ainsi constater que de manière générale les roches ont une bonne capacité de stockage. Mais comme dans le cas du basalte, une grande différence est constatée sur les valeurs de la chaleur spécifique disponibles dans la littérature [90, 91].

Les conductivités thermiques des roches naturelles peuvent varier de $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à environ $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à température ambiante [92, 93]. Les relations entre la conductivité thermique et la température peuvent sensiblement varier entre les différents roches et minéraux. Une grande majorité des roches ont tendance à avoir une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la température [93]. Des recherches ont montré que les roches ayant une teneur élevée de silice (SiO_2) ont tendance à présenter une conductivité thermique élevée [88]. Le basalte, par exemple, est riche en fer, magnésium et calcium, mais il est pauvre en silice, sa conductivité thermique est de l'ordre de $1,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [90]. Au contraire, le quartzite est une roche métamorphique composée principalement de silice, sa conductivité thermique est de l'ordre de $5,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [88].

La résistance mécanique des roches est habituellement d'un ordre de grandeur toujours supérieur à la charge de 1 MPa établie précédemment. Les roches naturelles ayant une teneur en quartz ont habituellement une résistance plus importante. Les roches constituées de grains fins présentent également des niveaux de résistance mécanique généralement supérieures à des roches ayant des grains plus élevés ou des porosités internes importante [88]. Deux exemples de roches à grains fins, le basalte possède une résistance à la compression pouvant atteindre 350 MPa [94] et le quartzite a une résistance d'environ 190 MPa à température ambiante [95].

Roches	Types	Masse volumique	Chaleur spécifique	Capacité de stockage
		ρ kg m ⁻³	C_p J kg ⁻¹ K ⁻¹	ρC_p MJ m ⁻³ K ⁻¹
Amphibolite	Métamorphique	3010	700	2,11
		3010	1134	3,41
Anhydrite	Sédimentaire	2950	590	1,74
Anorthosite	Ignée (intrusive)	2740	800	2,20
Ardoise	Métamorphique	2780	740	2,06
		2770	1113	3,08
Argile	Sédimentaire	2680	860	2,30
Basalte	Ignée (extrusive)	2870	898	2,58
		2800	1500	4,20
Calcaire	Sédimentaire	2770	680	1,88
		2760	880	2,43
Calcite	Minéral	2700	800	2,16
Diabase	Ignée (intrusive)	2790	731	2,04
		2790	860	2,40
Diorite	Ignée (intrusive)	2870	1140	3,27
Dolérite	Ignée (intrusive)	2900	900	2,61
Gabbro	Ignée (intrusive)	3000	650	1,95
Gneiss	Métamorphique	2700	770	2,08
		2700	979	2,64
Granite	Ignée (intrusive)	2650	600	1,59
		2620	1172	3,07
Granodiorite	Ignée	2840	650	1,85
		2730	1046	2,86
Grès	Sédimentaire	2640	775	2,05
Marbre	Métamorphique	2760	883	2,44
Péridotite	Ignée (intrusive)	2740	705	1,93
		3190	1005	3,21
Quartzite	Métamorphique	2640	731	1,93
		2500	830	2,08
		2640	1013	2,67
Schiste	Métamorphique	2770	790	2,19
		2900	1096	3,18
Syénite	Ignée (intrusive)	2820	460	1,30
Talc	Minéral	2780	1000	2,78
Tuf	Ignée	2690	795	2,14
		2750	1090	3,00

Tableau 8 : Densité et chaleur spécifique de roches naturelles à 20°C [89-91].

A.5.1.5 Sélection des matériaux naturels

Un grand nombre de candidats pour le stockage d'énergie thermique a été listé dans le Tableau 8. Il a été nécessaire de sélectionner deux candidats pour les tester avec les fluides de transfert innovants.

Tout d'abord, les roches sédimentaires, comme le calcaire, seront écartées, car les contraintes thermiques peuvent fragmenter ces roches. Les roches sédimentaires ne se sont pas formées à de hautes températures et les cyclages en température sont susceptibles de modifier ce matériau. De plus, celles-ci ont également tendance à avoir des capacités de stockage plus faible que les autres roches. De nombreuses roches ignées et métamorphiques sont plus susceptibles d'être adaptées au stockage thermique [88]. Compte tenu des caractéristiques (notamment thermiques) relativement proches de ces différentes roches, il est difficile d'effectuer un choix à priori mais il n'est pas possible d'envisager une étude systématique de tous les candidats dans le cadre de ce travail.

Pour la suite de l'étude, une roche ignée et une roche métamorphique seront sélectionnées. Le basalte, une roche ignée extrusive, a été choisi comme premier matériau de stockage naturel [Figure 34]. Cette roche a déjà été étudiée à de nombreuses reprises et a montré qu'elle résiste bien aux chocs thermiques à haute température (600 °C) [96, 97]. Constitué de grains fins, le basalte possède une bonne capacité de stockage, une conductivité intéressante et une bonne résistance. La roche métamorphique sélectionnée est le quartzite [Figure 35]. Ce matériau est déjà connu en tant que TESM [57, 98]. Le quartzite possède une bonne compatibilité avérée avec les sels fondus et l'air. Sa teneur élevée en silice lui confère une conductivité thermique ainsi qu'une résistance élevées. Sa densité et sa chaleur spécifique sont acceptables même s'ils peuvent être un peu inférieurs à la limite établie par l'IAE.



Figure 34 : Basalte.



Figure 35 : Quartzite.

A.5.2 Matériaux issus de coproduits ou de déchets

Pour pouvoir faire face aux besoins croissants en TESM sans pour autant entrainer l'épuisement de nos ressources naturelles, mais aussi de garder une optique de baisse des coûts et de proposer un matériau ayant un impact environnemental très faible, le CNRS PROMES travaille depuis quelques années sur une approche innovante. Cette approche consiste à redonner une nouvelle vie à des coproduits ou à des déchets industriels. Dans un

monde de consommation, ces matériaux ont du mal à être revalorisés et sont pour une majorité stockés. De nombreuses thèses se sont succédées au sein du laboratoire sur ce domaine [11, 85, 99-101]. Ces travaux réalisés sur des matériaux d’origines différentes (amiante, laitiers de sidérurgie et cendres volantes) avaient comme objectifs communs d’étudier la faisabilité de l’approche et de proposer un matériau mise en forme ou non à échelle laboratoire mais adapté à la fonction de stockage. Le Tableau 9 regroupe et compare des matériaux classiquement utilisés dans le CSP, des matériaux naturels et les matériaux issus de coproduits ou déchets. Ces derniers ont une capacité de stockage égale ou supérieure aux matériaux communément utilisés. Sans mise en forme, ces matériaux sont vraiment peu coûteux même lorsqu’on les compare à des matériaux naturels ce qui démontre leur intérêt évident au-delà de l’aspect environnemental.

Matériaux	T max °C	ρ kg m ⁻³	Cp J kg ⁻¹ K ⁻¹	ρ Cp MJ m ⁻³ K ⁻¹	k W m ⁻¹ K ⁻¹	Prix € kg ⁻¹	Prix € K kWh ⁻¹
Solar Salt	600	1899	1495	2,84	0,54	0,625	1505
Béton	400	2750	916	2,52	1	0,08	314
Céramiques HT	1200	3500	866	3,03	1,35	4,5	18707
Basalte	600	2870	898	2,58	1,5	0,03	130
Quartzite	600	2500	830	2,08	5,7	0,03	130
Cofalit (déchets amiantés)	1000	3120	982	3,06	2-1,5	0,008	29
Laitier de sidérurgie	1000	2980	996	2,97	3,5-2	-	-

Tableau 9 : Comparaison de différents matériaux de stockage thermique [85, 101].

La thèse de G. Dejean propose une étude complète sur les différents procédés de sidérurgie et sur le laitier sidérurgique de haut fourneau. Le matériau a été étudié, mis en forme, caractérisé (propriétés thermophysiques et thermomécaniques) et cyclé thermiquement jusqu’à 1000 °C [101]. Il a élaboré une cinquantaine de plaques de géométries différentes, notamment des plaques planes et ondulées, afin de démontrer la possibilité d’élaborer des géométries plus ou moins complexe à échelle d’un laboratoire. Pouvoir revaloriser un coproduit issu de la sidérurgie et assurer sa mise en forme directement sur le site de production industriel constitue un atout évident. Dans cette optique, un nouveau coproduit de milieu sidérurgique sera envisagé. Le travail effectué sur ce matériau issu de l’industrie de la fonderie sera présenté et détaillé dans la partie suivante. Son positionnement est néanmoins abordé dans cette partie bibliographique.

A.5.2.1 Procédé sidérurgique

La sidérurgie est un terme généraliste qui définit à la fois l'industrie, mais aussi la méthode d'obtention de la fonte, du fer et de l'acier à partir de minerai de fer. La nomination des métaux est réalisée à partir de la teneur en carbone. La limite entre fonte et aciers se situe à environ 2 % en C et celle du fer et acier est vers 0,01 % en C [102]. De l'extraction jusqu'à sa forme finale, la fonte subit beaucoup de transformations. De provenance minière, la matière première est expédiée vers un centre d'agglomération. Cette étape, devenant de plus en plus fréquente, permet de fripper le minerai de fer pour le rendre utilisable en état par les fours. L'agglomération apporte un traitement thermique préliminaire (frittage) en élevant un mélange constitué de différents minerais de fer et de la castine (fondant) à 950 °C environ. Après le frittage, l'aggloméré est concassé et criblé [Figure 36]. Cette matière première traitée permettra d'alimenter les différents procédés sidérurgiques.



Figure 36 : Aggloméré de minerai de fer.

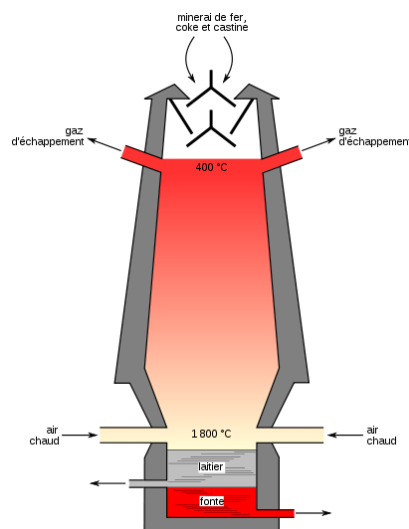


Figure 37 : Schéma d'un haut fourneau.

Le haut fourneau (appelé également Blast Furnace) permet la transformation des agglomérés de minerai de fer en fonte, appelé fonte de première génération [Figure 37]. Cette transformation est la réduction chimique et le passage des oxydes de fer en fonte liquide. Le haut fourneau peut être représenté comme une énorme colonne d'acier doublée de briques réfractaires. Les agglomérés, ainsi que du coke et du calcaire sont chargés par la partie haute (appelé le gueulard). Les matériaux y sont montés en température jusqu'à 1800°C environ grâce à de l'air préchauffé et insufflé par le bas du four. Les matières premières ont besoin d'environ 6 à 8 heures pour descendre au fond du four où elles sont transformées en fonte et en laitier liquide. À intervalle de temps régulier, la fonte de première génération et le laitier sont évacués séparément. La réduction d'oxyde de fer étant très efficace, la fonte est

composée à environs de 99,5 % de fer. Les autres composants minéraux sont évacués par le laitier [101].

Jusqu'à la seconde moitié du 18^{ème} siècle, la production de fonte à partir de minerai était exclusivement le rôle des hauts fourneaux. Des petits hauts fourneaux ont été utilisés pour faire fondre de la fonte et de la ferraille. Ces fours sont désormais appelés des fours cubilots (appelé Cupola Furnace) [Figure 38]. L'émergence du cubilot a marqué le début de la production de fonte sans utiliser d'aggloméré de minerai de fer [103]. Le cubilot, ayant un fonctionnement très proche du haut fourneau, est composé d'un cylindre en acier tapissé des briques réfractaires, le tout est disposé sur une plaque soutenue par des colonnes. La charge du cubilot est constituée de métaux, de coke de charbon et de calcaire. La part de métaux, de manière générale, est composée d'un tiers de fonte de première génération, d'un tiers de vieille ferraille et d'un tiers de masselotte (masse de métal restante après la coulée dans un moule). L'air chaud pénètre dans la partie basse à travers les tuyères et brûle le coke. Les fumées chaudes produites montent à travers la charge, la chauffe et le fait fondre. Un orifice permet de récupérer la fonte liquide et une autre au-dessus permet d'évacuer le laitier qui surnage [Figure 39].

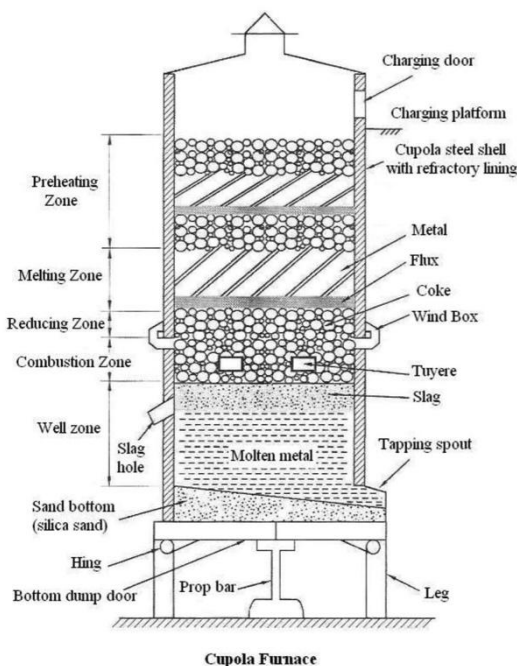


Figure 38 : Schéma d'un four cubilot.

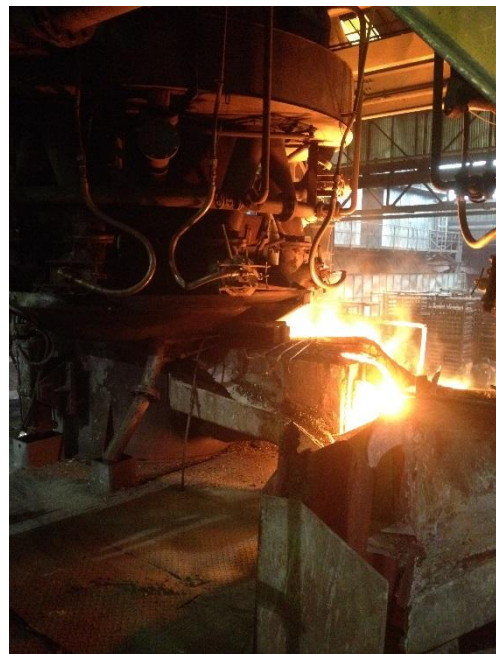


Figure 39 : Photo d'un four cubilot.

A.5.2.2 Laitier de sidérurgie

Le laitier de sidérurgie est un coproduit constitué de matières minérales stables. Ils en existent plusieurs types, ils sont différenciés et nommés en fonction de leur origine. Pour le cas étudié, le coproduit du cubilot est appelé « Cupola slag ». Le laitier est constitué des oxydes non réduits provenant de la gangue du minerai, des fondants et des cendres du coke. Il est constitué d'oxydes majoritaires tels que la silice SiO_2 , la chaux CaO , l'alumine Al_2O_3 et la magnésie MgO . On peut y retrouver des oxydes secondaires comme du fer FeO et du manganèse MnO . Pour chaque tonne de fonte produite, cela génère entre 250 et 300 kg de laitier. La production mondiale de la fonte brute est de 1167 millions de tonnes pour l'année 2013 [104]. Cela équivaut à une production de laitier d'environ de 350 millions de tonnes. Ce coproduit pourrait donc subvenir à lui seul aux besoins de TESM pour les centrales solaires.

Le traitement du laitier en sortie de fours est réalisé de plusieurs manières différentes. Elles sont différenciées en fonction de leur refroidissement, qui peut être lent ou rapide. Le refroidissement lent consiste à déverser à l'air libre le laitier dans une fosse. Ce processus peut entraîner la cristallisation du matériau. Pour augmenter la vitesse de refroidissement, le matériau est arrosé pour le fragmenter ensuite. Le refroidissement rapide, quant à lui, impose un choc brutal de température au laitier. Le laitier obtenu est sous forme de sable vitreux. Ce refroidissement rapide peut s'opérer par deux manières distinctes. La granulation est le refroidissement par trempe thermique avec de l'eau. Le bouletage consiste à refroidir le laitier par injection d'air et d'eau [105]. Le refroidissement choisi détermine grandement la voie de revalorisation du laitier. Le refroidissement lent va produire des granulats de laitier qui serviront essentiellement à être utilisé comme remblai de route. Le refroidissement rapide va permettre de valoriser le laitier en constituants de liants hydrauliques, de liants dans le béton et liants dans les graves laitiers après concassage grossier et activation [105]. Mais l'intérêt des industriels pour le laitier ne date que des années 2000. En France, plus de 15 millions de tonnes de laitiers sont stockées en vue d'une revalorisation future. Cet intérêt est à la fois économique et environnemental.

A.5.2.3 Laitier de cubilot

Il existe une grande variété de laitier dans le milieu de la sidérurgie. Le laitier de cubilot a été sélectionné pour plusieurs raisons. Tout d'abord, comme présenté précédemment, le cubilot est un four de plus petite taille que le haut fourneau. Il produit donc

une quantité plus faible de laitier. Pour pouvoir travailler sur site industriel au cours de notre étude, il était donc nécessaire d'avoir une faible production de laitier pour y réaliser les tests. Le laitier de cubilot permet également d'étudier un nouveau coproduit ayant une composition chimique très proche du laitier de haut fourneau. Les précédentes études sur la cristallisation et la mise en forme du laitier de haut fourneau se sont très bien déroulées [101]. Le coproduit de cubilot semble être un bon candidat pour la valorisation du laitier en céramique pour le stockage thermique.

Le Tableau 10 présente les compositions chimiques du laitier de cubilot et du laitier de haut fourneau. Entre les laitiers de cubilot, certaines différences sont visibles entre les différentes sources bibliographiques. Ces différences proviennent principalement des charges, c'est à dire de la quantité de fonte de première génération par rapport à la ferraille. Malgré cela, il est possible de cibler une tendance que la composition citée par « Cupola Handbook » représente bien [106]. Lorsque le laitier de cubilot est comparé au laitier de haut fourneau, les compositions sont assez proches avec une majorité de silice et de chaux.

% (masse)	Cupola Furnace slag					Blast Furnace slag	
	Cupola Handbook 1975 [106]	Aderibigbe 1982 [107]	Agarwall 1991 [108]	Anuwattana 2009 [109]	Baricova 2010 [110]	Fredericci 2000 [111]	Francis 2004 [112]
SiO ₂	40-50	50,02	42	47,31	55,19	35,8	36,97
CaO	25-38	7,26	34	24,09	33,68	43,5	26,64
Al ₂ O ₃	10-20	24,30	8	12,12	7,29	11,8	14,79
Fe ₂ O ₃	1-8	15,50	-	5,05	1,15	0,3	0,33
MgO	-	2,14	11	-	0,49	6,2	6,70
MnO	1-5	-	3	-	-	0,7	3,29
TiO ₂	-	-	-	0,12	-	0,8	-
Na ₂ O	-	-	-	<0,01	-	0,1	1,43
K ₂ O	-	0,78	-	0,1	-	0,5	0,65
S	-	-	-	-	-	0,8	1,09
C	-	-	-	-	-	0,4	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0,1	-
BaO	-	-	-	-	-	-	6,16

Tableau 10 : Compositions chimiques du laitier de cubilot et de haut fourneau.

Une recherche bibliographique indique que les principales études sur le laitier de cubilot ont été réalisées en vue d'une utilisation en tant que ciment pour la production de

béton [107, 110]. Sans réduire la résistance du béton, il est possible de remplacer jusqu'à 20 % du ciment de Portland par du laitier pour baisser les coûts de manière significative [107].

G. Agarwal et al. en 1991 travaillèrent principalement sur la dévitrification du laitier de cubilot. La phase cristalline pour le laitier de cubilot est la wollastonite en structure solide (wollastonite structured solid solution) avec des oxydes de Mn, Mg ou Fe, dénommé également « complexe-wollastonite ». L'auteur indique qu'un traitement à 950 °C pendant une heure permet de dévitrifier le laitier de cubilot. Cependant, la température du matériau ne doit pas excéder une valeur supérieure à 1120 °C pour éviter la formation de diopside. Les phases secondaires qui apparaissent à un stade ultérieur ont tendance à réduire la dureté de la vitrocéramique [108]. L'auteur étudia également l'influence de la dureté en modifiant la composition des principaux constituants du laitier, à savoir la chaux et la silice [113].

A.6 Objectifs de l'étude

Le solaire à concentration est une des technologies très prometteuses pour la production d'électricité verte dans les années à venir. Cependant, les fluctuations de l'énergie solaire imposent l'utilisation d'une hybridation ou d'un stockage pour garder une efficacité acceptable. Le développement de cette filière est donc de fait lié à la mise en place de moyens de stockage adaptés, suffisamment performants, viable écologiquement et économiquement.

Le fluide de transfert est un élément indispensable au bon fonctionnement d'une centrale CSP. L'approche adoptée de notre étude est assez originale en proposant d'utiliser comme HTF les huiles végétales, communément utilisées dans l'alimentaire. Si l'utilisation de ces huiles pour une application industrielle n'est pas nouvelle, beaucoup d'interrogations restent en suspens pour l'application envisagée. Leur stabilité en température, leurs propriétés thermiques ou thermophysiques ainsi que leurs compatibilités avec des matériaux sont des informations assez peu disponibles dans des gammes de températures supérieures à 200 °C. Une attention particulière dans cette étude sera de déterminer si les huiles végétales peuvent être véritablement considérées des bonnes candidates pour une utilisation en tant que HTF pour le CSP.

La technologie de stockage la plus mature, est le stockage en chaleur sensible avec deux cuves qui permet une séparation physique entre les fluides chaud et froid. Dans une optique de réduction des coûts, les stockages thermiques à deux cuves ont été remplacés par des stockages thermocline (SMT) utilisant un réservoir unique. En substituant le fluide par des medias solides, peu coûteux et disponibles en grande quantité, l'impact financier du stockage par rapport à la centrale complète diminue encore. Le stockage thermocline sur lit de roche (DMT) est l'un des stockages qui apparaît comme le plus pertinent financièrement. Cependant, ce procédé possède quelques inconvénients comme une moins bonne efficacité par rapport à un stockage SMT et le milieu solide peut induire des fatigues mécaniques ainsi que des détériorations possibles de la paroi pendant les cyclages. Ce stockage est ainsi pour le moment mal maîtrisé du fait de la complexité de l'échange entre les particules et le fluide. Quelques expérimentations ont été réalisées depuis les années 1980, mais le manque de communication à leur propos nécessite de nouvelles expérimentations. La compréhension du stockage DMT est aujourd'hui réalisée principalement par modélisation. Les modèles sont validés grâce à un seul déstockage expérimental (Sandia National Laboratory) et une multitude d'hypothèses sur les conditions de l'expérimentation. Malgré une bibliographie

importante, les avis divergent au sujet du comportement de la zone thermocline. Ainsi, le premier objectif de l'étude menée sur le réservoir de stockage sera de permettre une compréhension plus fine des phénomènes en jeu pendant les phases de stockage et de déstockage par la réalisation d'un démonstrateur. Une approche numérique sera également réalisée pour décrire le comportement du stockage thermique sous différentes conditions d'utilisation.

Pour le stockage DMT, le choix du matériau de stockage est crucial en terme de performances, de taille du réservoir, mais également de coût. Deux approches différentes vont être étudiées, tout d'abord l'utilisation de roche naturelle et ensuite l'utilisation d'un matériau issu de déchet ou d'un coproduit. Pour les matériaux naturels, deux matériaux d'origines différentes sont sélectionnés. Le basalte, une roche ignée, et le quartzite, une roche métamorphique, seront testés en association avec des huiles végétales. Les études précédemment menées au laboratoire ont permis de montrer le potentiel d'une filière de revalorisation de déchets ou de coproduits après transformation en vitrocéramique. La mise en forme directement sur site industriel de ce type de matériaux assurerait la pérennité de cette approche. Un nouveau coproduit de la sidérurgie, en la qualité du laitier de cubilot, semble offrir cette opportunité. Il fera l'objet de développement afin de valider ou non cette option. De nouvelles pièces à géométrie contrôlée seront conçues pour le stockage thermocline et elles seront développées en partenariat avec un industriel au sein même de la fonderie.

Partie B : Composants du système de stockage d'énergie, en la qualité du fluide de transfert et des matériaux de stockage

B.1 Introduction

La partie précédente a permis d'établir un état d'avancement de la recherche sur le HTF, le procédé de stockage thermique et les TESM. Le développement suivant est focalisé plus particulièrement sur les composants du système de stockage en la qualité du fluide de transfert et des matériaux de stockage. Tout d'abord, l'étude est consacrée au potentiel industriel des huiles végétales pour une utilisation en tant que HTF dans les centrales solaires, qui était jusque-là inexploité. L'absence de certaines propriétés thermiques et thermophysiques utiles nécessite une attention particulière à leurs déterminations. Une sélection de sept différentes huiles végétales est étudiée afin de proposer des fluides thermiques appropriés pour le CSP. Puis, l'étude suivante se focalise sur l'élaboration d'un matériau de stockage innovant issu d'un coproduit de la sidérurgie. Les besoins croissants de TESM, respectant les critères établis par l'AIE, ont orienté le choix de l'étude vers une revalorisation du laitier de cubilot. Dans un premier temps, le coproduit brut est analysé afin d'identifier les caractéristiques clés pour sa revalorisation. Puis le matériau issu du coproduit est mis en forme et cristallisé pour permettre une utilisation en tant que modules de stockage dans les procédés de stockage thermique. Deux méthodes sont étudiées et utilisées pour contrôler le refroidissement nécessaire à une cristallisation satisfaisante du laitier de cubilot. Différentes géométries sont alors élaborées pour proposer de multiples solutions pour les stockages DMT. Enfin, cette partie se conclut par une étude de la compatibilité physicochimique des huiles végétales et des TESM. Les candidats sont testés sur des périodes variables dans des conditions similaires à une utilisation dans une centrale solaire. L'analyse de différentes caractéristiques a permis d'apprécier la dégradation en fonction du temps des deux composants et la présence éventuelle d'impuretés induites. L'objectif de cette dernière étude est d'appréhender le comportement des huiles végétales pour une nouvelle application industrielle.

B.2 Fluide de transfert

B.2.1 Les huiles végétales, un fluide de transfert innovant ?

Le fluide de transfert est l'un des éléments les plus importants pour le fonctionnement d'une centrale CSP. Il permet de faire le lien entre le récepteur solaire et le groupe de puissance en transférant la chaleur du premier au second. Plusieurs études ont examiné les critères importants pour la sélection d'un fluide de transfert pour les centrales solaires [114, 115]. Le Tableau 11 regroupe ces critères sous la forme d'une liste.

1)	Température limite basse faible (température de solidification)
2)	Température d'utilisation élevée (évaporation et stabilité thermique)
3)	Pression de vapeur faible (< 1 atm.)
4)	Capacité de stockage thermique élevée
5)	Conductivité thermique élevée
6)	Viscosité dynamique faible
7)	Compatibilité chimique (faible corrosivité) avec les matériaux de contact (alliages et matériau de stockage)
8)	Faible coût
9)	Disponible en quantité industrielle
10)	Écobilan acceptable
11)	Faible toxicité, inflammabilité et explosivité

Tableau 11 : Critères pour la sélection d'un fluide de transfert.

Avant tout, la sélection du HTF est réalisée en fonction de sa température de travail. La gamme de température d'opération du fluide est importante pour garantir les performances de la centrale solaire. Les fluides ayant une température de solidification proche de la température ambiante sont privilégiés, car un maintien à température de toutes les conduites pourrait entraîner des surcoûts et une consommation importante en énergie. Une majorité des huiles thermiques utilisées dans le CSP possède une pression de vapeur importante et cela nécessite l'utilisation d'infrastructures adéquates. Les propriétés thermiques et thermophysiques (k , ρ et C_p) doivent être élevées pour favoriser les transferts de chaleur dans le récepteur solaire, mais également pour une utilisation possible en tant que matériau de stockage. Pour limiter au maximum la puissance de la pompe, la viscosité devra être la plus faible possible. La compatibilité du fluide, c'est-à-dire la corrosivité, devra être négligeable avec les matériaux de contact (tube et réservoir) et également avec les matériaux de stockage. Pour éviter tout incident malencontreux durant son utilisation, le fluide devra avoir une faible toxicité, inflammabilité et explosivité. Et enfin, le candidat idéal devra respecter un écobilan

acceptable, être disponible en grande quantité et être peu coûteux pour ne pas être un frein au développement des centrales solaires.

Jusqu'à présent les recherches publiées en vue d'utiliser les huiles végétales en tant que HTF sont assez rares. Selon les critères établis, il est potentiellement possible de déterminer si l'huile végétale est un fluide de transfert adapté. Pour une étude plus complète, l'huile synthétique Therminol VP1[®], considérée comme l'huile solaire de référence, sera utilisée comme élément de comparaison. Le Tableau 12 compare les différents critères pour le fluide synthétique et végétal.



Huile thermique			
		Therminol VP1	Huile de colza
Composition		73,5% oxyde de diphenyle – 26,5% diphenyle	Acide gras
Température de solidification		12°C	-21°C
Température maximale d'utilisation		400°C	250°C
Point éclair		110°C	285°C
Pression de vapeur		2,4 bars à 300°C 10,9 bars à 400°C	0 bar à 300°C
Capacité de stockage thermique (250°C)		1,89 MJ m ⁻³ K ⁻¹	2,02 MJ m ⁻³ K ⁻¹
Conductivité thermique (250°C)		0,106 W m ⁻¹ K ⁻¹	0,139 W m ⁻¹ K ⁻¹
Viscosité dynamique (250°C)		0,29 mPa s	2,5 mPa s
Compatibilité chimique		N/A	Bonne
Coût d'investissement		5,7 € kg ⁻¹	0,8 € kg ⁻¹
Disponibilité		Faible	Élevée
Écobilan	GES	3 kg CO ₂ eq kg ⁻¹	2 kg CO ₂ eq kg ⁻¹
	Consommation d'eau	4,5 L kg ⁻¹	4,8 L kg ⁻¹
Dangerosité		Élevée	Faible

Tableau 12 : Comparaison de la Therminol VP1 et l'huile végétale de colza [8, 24, 27, 116].

L'huile synthétique Therminol VP1[®] possède une température d'utilisation limite de 400°C et une viscosité dynamique très faible [24]. L'huile végétale de colza retenue pour comparaison semble être un fluide en totale adéquation aux critères lorsqu'on la compare à la référence. Sa température maximale d'utilisation de 250°C est fixée aux vues des recherches effectuées durant ce projet. Sous atmosphère contrôlée d'azote et à la vue sa température de point éclair, une utilisation est possible jusqu'à 300°C. Sa capacité de stockage thermique est supérieure à celle de la Therminol VP1 d'environ 8 % pour une température égale à 250°C. Outre les aspects thermiques ou thermophysiques, les huiles végétales jouissent d'une

disponibilité importante avec des prix jusqu'à sept fois moins chers que l'huile thermique traditionnelle, en sachant que dans une centrale solaire, l'huile synthétique Therminol VP1 en qualité de HTF peut représenter jusqu'à 12 % de l'investissement total [117]. Dans le cadre de la lutte perpétuelle de réduction des coûts, les huiles végétales, malgré une température limite plus basse, ont un avantage certain. L'autre point positif est un écobilan plus favorable. À noter également que les GES de l'huile de colza sont surestimés, car contrairement à l'huile synthétique son utilisation dans une centrale solaire n'est pas comptabilisée [116]. Comparativement à la Therminol VP1, les huiles végétales permettent de proposer une ressource très bien répartie à travers le monde. La Figure 40 représente une carte du monde avec la production des huiles végétales par pays en 2014 [31]. Ayant comme objectif une utilisation dans les centrales solaires, les projets opérationnels, en construction ou en cours de développement, sont indiqués par les bulles de couleurs. La taille de la bulle représente la puissance électrique cumulée des centrales solaires [118]. Il est intéressant d'observer une bonne concordance entre la localisation de la production d'huile végétale et le développement des centrales CSP. Cela offre un avantage certain, contrairement à l'huile synthétique VP1 fabriquée exclusivement aux États-Unis. Enfin, on peut également considérer les huiles végétales sont moins nocives que leurs homologues synthétiques. En effet, Mercurio et al. montrent que les huiles végétales sont plus biodégradables en raison de l'absence de composé aromatique [119]. Les huiles végétales sont donc de bons candidats pour une application en tant que fluide de transfert avec des facilités de manipulation, de transport et de traitement après leur utilisation.

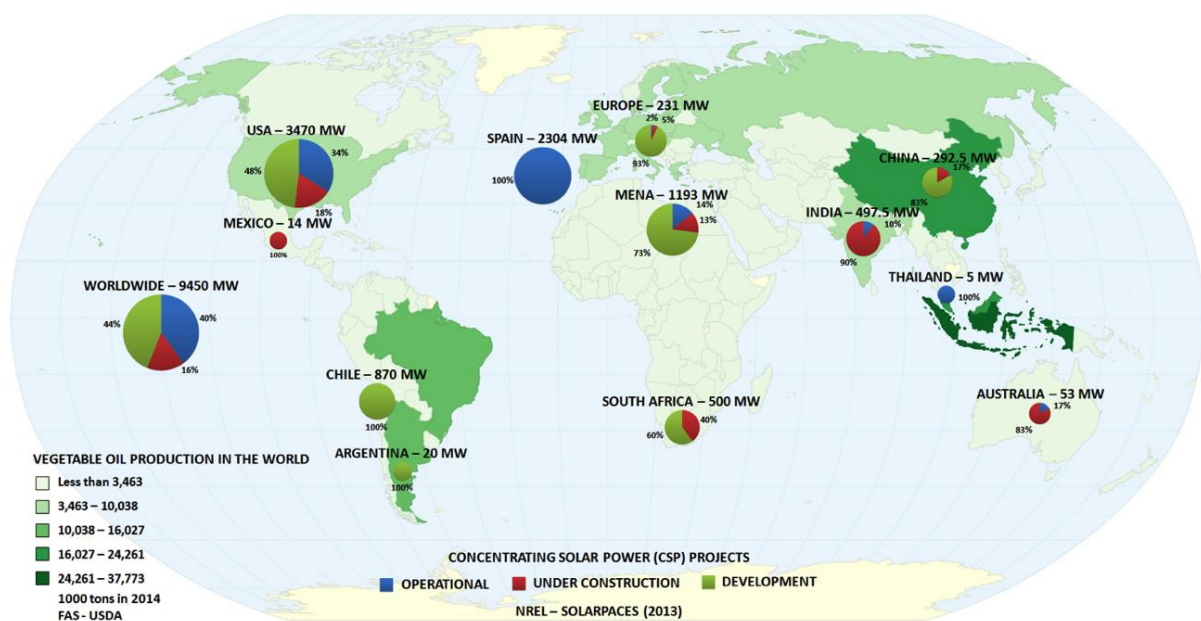


Figure 40 : Carte du monde avec la production d'huiles végétales et les projets de CSP.

B.2.2 Identification des candidats

Sur le globe terrestre, il existe plus de 4000 espèces végétales dont il est possible d'extraire une huile végétale [120]. Les huiles végétales les plus courantes sont énumérées dans le Tableau 13 en fonction de leurs températures du point éclair. Cette température n'est pas à confondre avec la température d'auto-inflammation. Le point éclair ou point d'inflammabilité, correspond à la température la plus basse à laquelle l'huile émet suffisamment de vapeur pour s'enflammer sous l'effet d'une source d'énergie. Cependant, cette température n'est pas suffisante pour que la combustion s'entretienne d'elle-même. Ce tableau permet également de renseigner la siccativité du corps gras, qui avec l'indice d'iode, permet de déterminer la disposition d'une huile à sécher en présence d'oxygène. Deux facteurs permettent également d'apprécier la part de la production mondiale de chaque huile végétale en 2014 et leurs productions annuelles en tonne par hectare cultivé. Le dernier élément, qui est loin d'être négligeable, est le coût financier de chaque huile (au 1^{er} janvier 2015). Les huiles végétales sont surtout produites pour l'alimentaire. La fraction restante est destinée aux usages industriels, cela concerne principalement les applications liées au biofuel. De ce fait, les propriétés thermiques ou thermophysiques des huiles listées sont très rares à des températures supérieures à 100°C. La sélection des candidats potentiels pour une utilisation en tant que HTF a été réalisée à partir des données disponibles facilement dans la bibliographie.

Huiles végétales	Point éclair	Siccativité Indices d'iode	Part de la production mondiale	Production annuelle d'huile par hectare	Prix pour l'année 2015 par tonne
Olive	225°C	84	1 %	1,02 t ha ⁻¹	4481 €
Coprah	230°C	10	2 %	2,26 t ha ⁻¹	1155 €
Babassu	234°C	16	< 1 %	N/A	N/A
Jatropha	236°C	105	< 1 %	1,59 t ha ⁻¹	434 €
Lin	241°C	180	< 1 %	0,40 t ha ⁻¹	1207 €
Coton	243°C	106	3 %	0,27 t ha ⁻¹	991 €
Arachide	258°C	93	3 %	0,89 t ha ⁻¹	1315 €
Ricin	265°C	85	< 1 %	1,19 t ha ⁻¹	1038 €
Mais	277°C	127	< 1 %	0,15 t ha ⁻¹	769 €
Palme	280°C	45	35 %	5,00 t ha ⁻¹	642 €
Colza	285°C	105	15 %	1,00 t ha ⁻¹	774 €
Tournesol	316°C	125	8 %	0,80 t ha ⁻¹	1004 €
Soja	330°C	130	27 %	0,38 t ha ⁻¹	708 €

Tableau 13 : Comparaison de différentes huiles végétales [27, 31, 120, 121].

Comme exposé précédemment, un des arguments de l'utilisation d'une huile végétale est sa diversité et sa production sur les différents continents. Pour augmenter les chances de voir un jour ces huiles être utilisées, une approche sélective sera réalisée. Une sélection d'huiles végétales permettra de définir leurs propriétés thermiques et thermophysiques en fonction de la température. Cette étude proposera un choix d'huiles diversifiées pour les futures applications solaires, quelle que soit la localisation.

Pour cette sélection, sept huiles végétales différentes vont être sélectionnées en fonction des éléments disponibles dans le Tableau 13. Tout d'abord, pour une utilisation en tant que fluide de transfert, la température du point éclair est primordiale. Elle permet de donner une indication sur une stabilité éventuelle de l'huile végétale à haute température. Ainsi, les huiles de palme, colza, tournesol et soja vont être caractérisées. Ces huiles ont un point éclair supérieur à 280°C, ce qui est idéal pour une utilisation à 210°C et elles représentent 85 % de la production mondiale. Des huiles moins connues, comme l'huile de coprah, de coton et de jatropha, sont ensuite choisies. L'huile de coprah ou plus familièrement parlant l'huile de coco est produite à partir de l'albumen séché de la noix de coco. Cette huile non siccatrice, ayant un point éclair à la limite de 231°C, représente 2 % de la production mondiale avec une efficacité de production très importante. L'huile de coton possède une température du point éclair égale à 243°C et représente 3 % de la production mondiale pour une valeur inférieure à 1000 € pour une tonne. Enfin, l'huile de jatropha ou pourghère est extraite des graines du *Jatropha Curcas*. L'arbuste est principalement utilisé comme haie afin de délimiter les parcelles des agriculteurs en Amérique centrale, en Afrique et en Asie. La particularité de l'arbuste est qu'il est capable de se développer sur n'importe quel type de sol, même ceux impropres aux cultures alimentaires. Son huile n'est pas comestible et elle est considérée comme "l'or vert" pour la fabrication de biodiesel. Ce dernier candidat, pour l'utilisation en tant que fluide de transfert, permet d'atténuer le conflit possible entre l'énergétique et l'alimentaire en sélectionnant une huile impropre à la consommation et pouvant se développer dans des zones autres que celles des cultures traditionnelles. De plus, l'huile de jatropha possède une efficacité de production élevée et un tarif très attractif. La Figure 41 représente les localisations possibles pour les cultures des différentes huiles végétales citées précédemment. Les choix effectués sont en adéquation avec le désir de proposer un fluide de transfert local afin de diminuer les coûts et obtenir ainsi un écobilan favorable. Pour conclure, les huiles végétales sélectionnées pour la détermination des

propriétés thermiques et thermophysiques entre la température ambiante et 250°C sont les huiles de colza, de soja, de tournesol, de palme, de coton, de coprah et de jatropha.

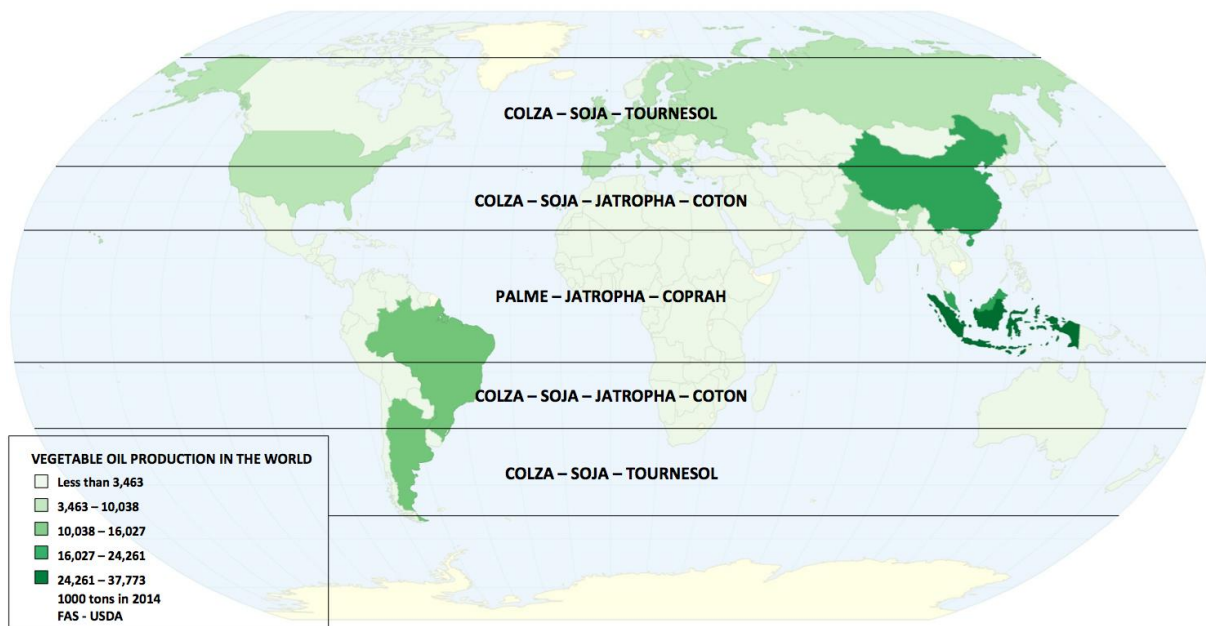


Figure 41 : Localisation possible des zones de culture pour la fabrication d'huiles végétales.

B.2.3 Propriétés thermiques et thermophysiques des huiles végétales

Cette partie est consacrée à la caractérisation des propriétés thermiques et thermophysiques des huiles végétales sélectionnées précédemment. Les huiles de colza, soja, tournesol, palme, coprah, coton et jatropha ont des origines et des méthodes de production différentes. Les huiles de colza, de soja et de tournesol sont des huiles raffinées directement et approvisionnées auprès d'une grande surface française. L'huile de palme, connue pour ces nombreux débats dans l'hexagone, provient des champs de culture du Burkina Faso. Les huiles de coprah et de coton, peu connues des consommateurs occidentaux, sont originaires de l'agriculture burkinabè. Enfin, l'huile de jatropha, seule huile non consommable, provient de plantations mise en place pour la fabrication du biocarburant au Burkina Faso. Le Tableau 14 regroupe la composition en acides gras de ces différentes huiles végétales. Cette composition en acides gras varie en fonction de la provenance de l'huile et impacte sur les propriétés thermiques et thermophysiques. Il est donc primordial de bien définir cette composition. Pour réaliser cette caractérisation, les huiles végétales ont été analysées par chromatographie à phase gazeuse au sein du laboratoire CIRAD à Montpellier.

Les compositions d'acide gras des huiles végétales testées concordent avec les données disponibles dans la bibliographie [Tableau 3]. Ces huiles possèdent des compositions

sensiblement différentes. L'huile de coprah est saturée à hauteur de 93,1 % contrairement à l'huile de colza qui est insaturée à 90,2 %. Ces différences permettront d'établir un avis critique de leurs propriétés et de l'influence ou non de l'insaturation.








Nombre de carbones	Acides gras	Colza	Soja	Tournesol	Palme	Coprah	Coton	Jatropha
								
C 8 : 0	Caprylic					9,9 %		
C 10 : 0	Capric					7,9 %		
C 12 : 0	Lauric					50,0 %		
C 14 : 0	Myristic					16,1 %		
C 16 : 0	Palmitic	4,8 %	11,3 %	6,3 %	41,7 %	7,2 %	26,9 %	16,0 %
C 18 : 0	Stearic	1,4 %	2,9 %	3,4 %	5,6 %	2,0 %	2,5 %	6,1 %
C 18 : 1	Oleic	60,8 %	23,3 %	32,5 %	42,5 %	5,1 %	17,2 %	41,6 %
C 18 : 2	Linoleic	19,2 %	52,4 %	55,4 %	6,7 %	1,2 %	47,9 %	32,5 %
C 18 : 3	Linolenic	8,9 %	5,8 %					
C 20 : 0	Arachidic							
C 20 : 1	Gadoleic	1,3 %						
Composants mineurs		3,7 %	4,2 %	2,4 %	3,6 %	0,6 %	5,5 %	3,8 %
Saturaté		6,1 %	14,3 %	9,7 %	47,3 %	93,1 %	29,4 %	22,1 %
Mono-insaturé		62,1 %	23,3 %	32,5 %	42,5 %	5,1 %	17,2 %	41,6 %
Polyinsaturé		28,1 %	58,2 %	55,4 %	6,7 %	1,2 %	47,9 %	32,5 %

Tableau 14 : Composition en acides gras des huiles végétales testées.

Pour ce projet de recherche consacré au stockage d'énergie thermique, les propriétés thermiques et thermophysiques à température d'utilisation, c'est-à-dire 210°C, sont indispensables. Cependant, les huiles végétales ont pour principale vocation actuelle un usage alimentaire et il existe peu de données sur ces propriétés au-delà de 100°C. Cette lacune dans les données expérimentales doit être corrigée par un intervalle de température plus important pour permettre à l'utilisation industrielle des huiles végétales de se développer. Dans cette optique, les propriétés des huiles végétales citées seront caractérisées de la température ambiante jusqu'à 250°C. La conductivité thermique et la chaleur spécifique seront mesurées pour les propriétés thermiques. La viscosité dynamique et la masse volumique seront déterminées pour ce qui concerne les propriétés thermophysiques. Les résultats

expérimentaux seront confrontés à la littérature existante et toutes les données seront corrélées à l'aide d'équations polynomiales.

Pour permettre une caractérisation des huiles végétales pertinente, un traitement thermique préalable sera effectué. Chaque huile sélectionnée sera maintenue une heure à 250°C. Ce processus permet d'éviter un phénomène non reproductible de recombinaison moléculaire. Ce phénomène provoque de fortes variations de la masse volumique ou de chaleur spécifique aux alentours de 150°C. Une première élévation de la température permet de stabiliser les huiles végétales afin qu'elles puissent être alors caractérisées. L'objectif est leurs utilisations en tant que fluide de transfert, un traitement de courte durée n'altère en rien les huiles et cela n'est donc pas néfaste aux mesures des propriétés thermiques et thermophysiques.

B.2.3.1 Conductivité thermique

La mesure de la conductivité thermique d'huiles végétales, ou typiquement de liquide en fonction de la température n'est pas une chose aisée. La conductivité thermique est un paramètre fondamental pour déterminer le transfert thermique dans le fluide. La méthode utilisée est basée sur la détection synchrone de la 3^{ème} harmonique du courant d'excitation du fil (méthode 3ω). Cette étude sur la conductivité thermique a permis de mettre en place une nouvelle collaboration avec l'Université de Reims qui s'est traduit par des revalorisations scientifiques. La méthode 3ω ainsi que l'ensemble des équations la régissant est décrite en détail en Annexe 1 (Article SFT 2015). La fréquence fondamentale a été fixée à 1 Hz avec un volume testé d'environ 25 mL. Les échantillons contenus dans un flacon en verre entouré de sable de quartz ont été placés dans une étuve à 260°C pendant sa mise en température. L'amplitude du signal et la phase ont été enregistrés en continu au cours du refroidissement du liquide jusqu'à température ambiante. La rampe moyenne de la température observée est d'environ 2°C min⁻¹. Les conductivités thermiques obtenues sont des valeurs relatives, une référence est donc nécessaire. L'huile synthétique Jarytherm DBT, fournie par Arkema [122], est une huile dont les propriétés thermiques sont bien connues, elle a donc été choisie comme référence. L'appareil de mesure a une erreur de reproductibilité à long terme, c'est-à-dire sur une période de six mois, de 1,2 %.

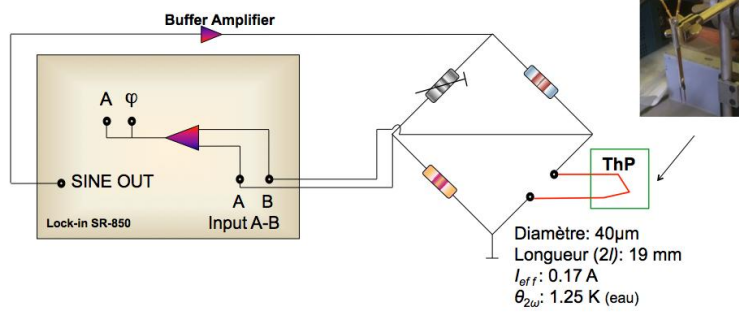


Figure 42 : Dispositif expérimental pour la méthode 3w composé d'une sonde thermique (ThP), d'un pont de Wheatstone, d'un amplificateur (Lock in) et d'un amplificateur tampon.



Figure 43 : Creuset en céramique avec le flacon d'huile et le sable de quartz.

Les conductivités thermiques obtenues pour une plage de température allant de 25°C à 230°C pour l'ensemble des huiles végétales sélectionnées sont illustrées sur la Figure 44. Les conductivités thermiques tracées sont les résultats obtenus après la corrélation polynomiale. Les allures sont réajustées avec les mesures de l'eau à température ambiante avant et après chaque test. Les résultats expérimentaux et corrélés de l'huile de colza sont représentés sur ce graphique.

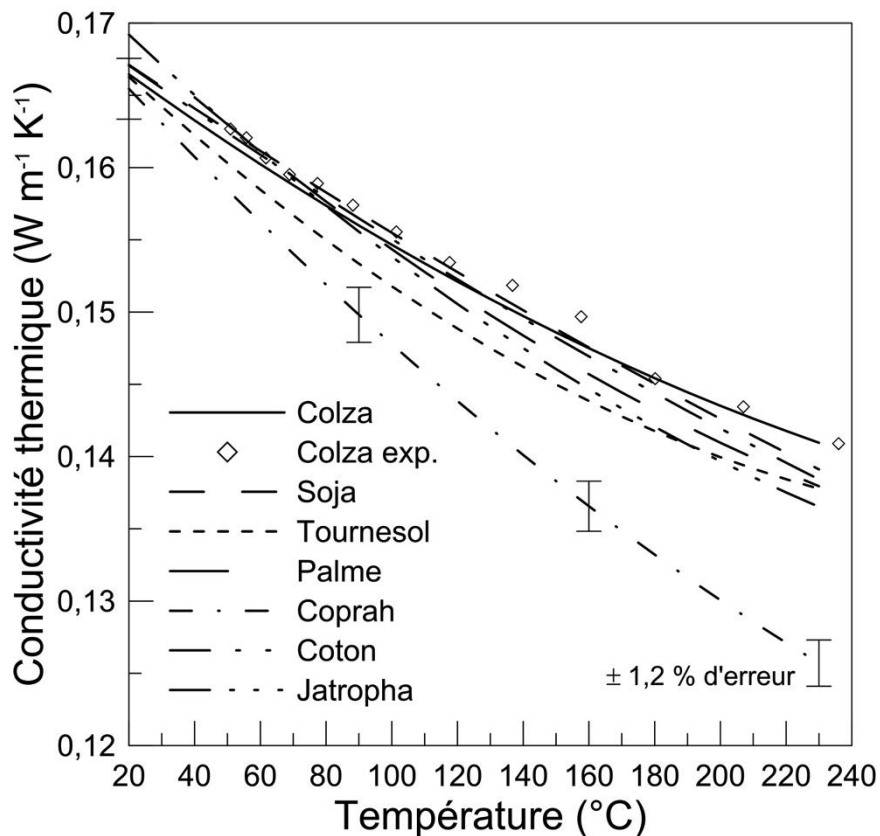


Figure 44 : Conductivités thermiques des huiles végétales en fonction de la température.

L'huile de palme n'a été mesurée qu'à partir de 40°C, étant donné que cette huile est solide au-dessous de cette température. Pour les huiles végétales étudiées, la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la température. En se concentrant sur les huiles de coprah et colza, qui ont des différences significatives de compositions en acides gras, il est possible de distinguer deux comportements différents. Pour l'huile de coprah, qui est saturée à 93,1 %, sa conductivité thermique varie de 0,1654 W m⁻¹ K⁻¹ pour 20°C à 0,1257 W m⁻¹ K⁻¹ pour 230°C. Une diminution plus forte est visible de l'ordre de 20 % par rapport aux huiles moins insaturées. Selon la Figure 44, les huiles ayant des proportions plus importantes d'acides gras insaturés ont une conductivité thermique plus élevée. L'huile de colza, étant insaturée à 90,2 %, détient la plus haute conductivité thermique à 230°C et sa diminution est moins prononcée. Sa conductivité varie de 0,1664 W m⁻¹ K⁻¹ pour 20°C à 0,1410 W m⁻¹ K⁻¹ pour 230°C. Dans le cas intermédiaire, pour les huiles végétales qui contiennent environ la même quantité d'acides gras, les valeurs absolues des conductivités thermiques et leurs dépendances en température sont similaires.

Pour pouvoir apprécier la pertinence des précédents résultats, deux d'entre eux sont comparés à la littérature. Les Figure 45 et Figure 46 permettent une comparaison des conductivités thermiques de la littérature pour respectivement l'huile de tournesol et soja. Une première constatation est visible : les données disponibles dans la littérature ne dépassent pas 80°C. En 2008, Brock et al. définirent les conductivités thermiques ainsi que la diffusivité thermique pour l'huile de tournesol et de soja de 20°C à 70°C grâce à un analyseur thermique (Decagon Inc. KD2) et un bain thermostatique [123]. Balderas Lopez et al. mesurèrent en 2013 la diffusivité thermique de liquide par photo-acoustique et en estimèrent la conductivité thermique d'huiles végétales à température ambiante [124]. En 2009, Turgut et al. définirent les conductivités thermiques de 25°C à 80°C pour les huiles de tournesol, de maïs et d'olive par la méthode du fil chaud [125]. La méthode photo-acoustique permet d'estimer une conductivité thermique d'huile de tournesol de 0,17 W m⁻¹ K⁻¹ ± 0,02 et pour l'huile de soja de 0,15 W m⁻¹ K⁻¹ ± 0,03 à température ambiante [124]. Brock et al. indiquent une variation de la conductivité thermique de l'huile de tournesol de 0,165 W m⁻¹ K⁻¹ ± 0,010 pour 21°C à 0,155 W m⁻¹ K⁻¹ ± 0,018 pour 68,7°C. L'huile de soja, quant à elle, possède une gamme allant de 0,180 W m⁻¹ K⁻¹ ± 0,012 pour 21 °C et 0,160 W m⁻¹ K⁻¹ ± 0,009 pour 69,5 °C [123]. Pour la dernière méthode utilisant le fil chaud, les précisions de mesure n'ont pas été indiquées. Une différence de 4 % est visible entre cette méthode et nos résultats sur la conductivité thermique [125].

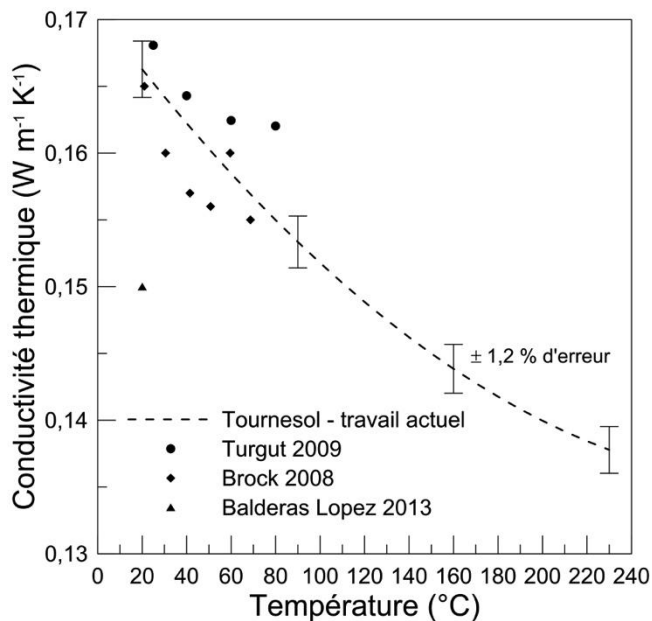


Figure 45 : Comparaison de la conductivité de l'huile de tournesol avec la littérature [123 - 125].

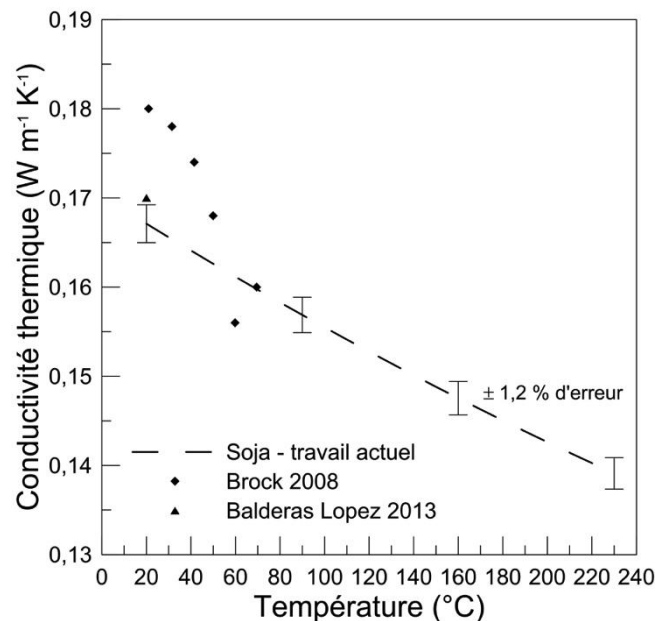


Figure 46 : Comparaison de la conductivité de l'huile de soja avec la littérature [123 - 124].

En tenant compte des précisions des méthodes utilisées dans la littérature, les valeurs de conductivités thermiques obtenues sont acceptables. L'instrument de mesure utilisant la méthode 3ω est compact, peu coûteux et permet d'avoir une excellente reproductibilité de mesure.

B.2.3.2 Chaleur spécifique

Les valeurs de la chaleur spécifique des huiles végétales ont été caractérisées par un calorimètre Setaram C80 à l'Université de Reims. La chaleur spécifique est une grandeur physique mesurable qui représente la quantité de chaleur par unité de masse nécessaire pour élever la température d'un degré Celsius. Cette propriété est un paramètre important pour l'utilisation des huiles végétales comme fluide de transfert. Le calorimètre est programmée pour effectuer une rampe de température de 1°K min^{-1} avec une précision de mesure donnée par le constructeur de $\pm 0,1 \%$ des valeurs de la chaleur spécifique. Cependant, une valeur de reproductibilité de $3,75 \%$ a été déterminée après plusieurs mesures de la chaleur spécifique en température. La chaleur spécifique des huiles végétales sélectionnées est mesurée à partir de la température ambiante à 240°C .

La Figure 47 illustre la variation de la chaleur spécifique de sept huiles végétales en fonction de la température. La chaleur spécifique des huiles augmente avec l'augmentation de la température. Contrairement à d'autres matériaux, l'évolution de la chaleur spécifique n'est pas linéaire et de grosses variations sont visibles comme pour l'huile de palme.

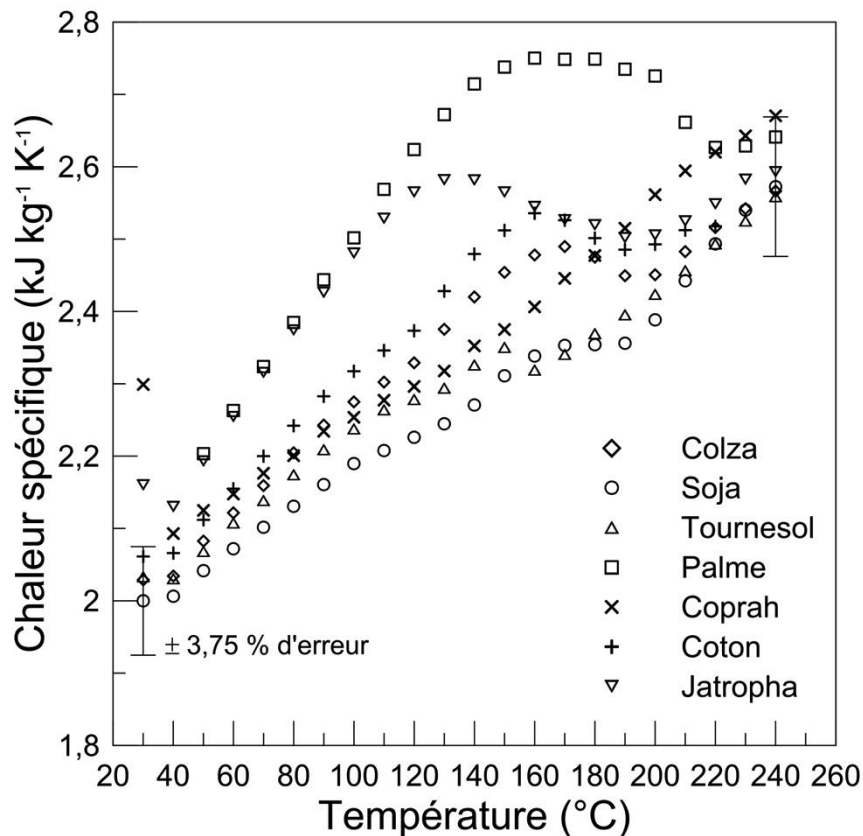


Figure 47 : Chaleurs spécifiques des huiles végétales en fonction de la température.

Dans le cas de la chaleur spécifique, l'influence de la composition en acides gras des huiles végétales est plus importante. Le nombre de carbones de l'acide gras est un paramètre pertinent pour évaluer sa température et son enthalpie de fusion. Le Tableau 15 expose ces deux grandeurs pour différents acides gras. Une première constatation est visible, plus le nombre de carbones est important pour un acide gras saturé et plus le point de fusion augmente. Les acides insaturés les plus répandus ont des températures de fusion négatives. Pour un fluide de transfert, il faudra favoriser une huile insaturée afin d'éviter les risques de solidification dans les conduites. L'influence du nombre de carbones pour les acides gras saturés est la même pour l'enthalpie de fusion. Lorsque l'acide gras est insaturé, les enthalpies de fusion peuvent diminuer d'un facteur supérieur à deux. En ce qui concerne cette grandeur, un acide gras saturé possédant un grand nombre de carbones est apprécié.

<i>Nombre de carbones</i>	<i>Acides gras</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>	<i>Enthalpie de fusion (kJ kg⁻¹)</i>
C 8 : 0	Caprylic	16,5	-
C 10 : 0	Capric	30,6	155,5
C 12 : 0	Lauric	42,9	175,8
C 14 : 0	Myristic	53,5	198,3
C 16 : 0	Palmitic	59,8	212,8
C 18 : 0	Stearic	67,6	226,3
C 20 : 0	Arachidic	70,6	236,9
C 18 : 1	Oleic	-5,7	152,2
C 18 : 2	Linoleic	-13,0	119,1
C 18 : 3	Linolenic	-21,0	115,0

Tableau 15 : Température de fusion et enthalpie de fusion pour les acides gras purs [126-127].

L'enthalpie de fusion des différentes huiles est calculée à partir de la part de chaque acide gras pur dans leur composition. Le Tableau 16 regroupe les enthalpies calculées pour les différentes huiles végétales caractérisées. Les huiles fortement saturées à grand nombre de carbone sortent du lot comme l'huile de palme, de coprah et de jatropha. Les tendances d'enthalpies de fusion sont similaires à celles de la chaleur spécifique sur la Figure 47. Une correspondance est donc envisageable entre ces deux grandeurs afin de comparer l'ensemble des huiles végétales entre elles.








	<i>Colza</i>	<i>Soja</i>	<i>Tournesol</i>	<i>Palme</i>	<i>Coprah</i>	<i>Coton</i>	<i>Jatropha</i>
<i>Huiles végétales</i>							
Enthalpie de fusion kJ kg ⁻¹	138,9	135,3	136,5	174,0	161,2	146,1	149,9

Tableau 16 : Enthalpies de fusion calculées pour les huiles végétales testées.

Pour apprécier les résultats expérimentaux, deux huiles végétales en la qualité de l'huile de tournesol (Figure 48) et l'huile de soja (Figure 49) sont comparées à la littérature existante pour la chaleur spécifique. Récemment deux auteurs ont particulièrement travaillé sur les mesures de chaleur spécifique pour de nombreuses huiles végétales. Santos et al. travaillèrent sur huit huiles végétales dans une gamme de température allant de 40°C à 180°C [128]. Et Fasina et al. mesurèrent la chaleur spécifique pour douze huiles de 35°C à 180°C

[129]. En 1945, Clark et al. mesurèrent la variation de chaleur spécifique pour différentes huiles végétales de 1°C à 270°C [130]. Puis en 1979, Formo et al. estimèrent une corrélation pour cette grandeur thermique de la température ambiante jusqu'à 180°C [131]. Et enfin, Tochitani et al. évaluèrent la capacité thermique de l'huile de soja allant de sa température de fusion à une température de 150°C [132].

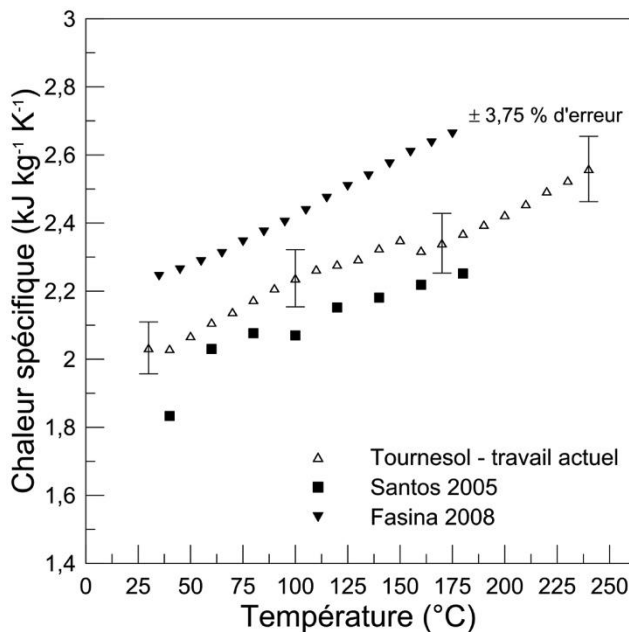


Figure 48 : Comparaison de la chaleur spécifique de l'huile de tournesol avec la littérature [128-129].

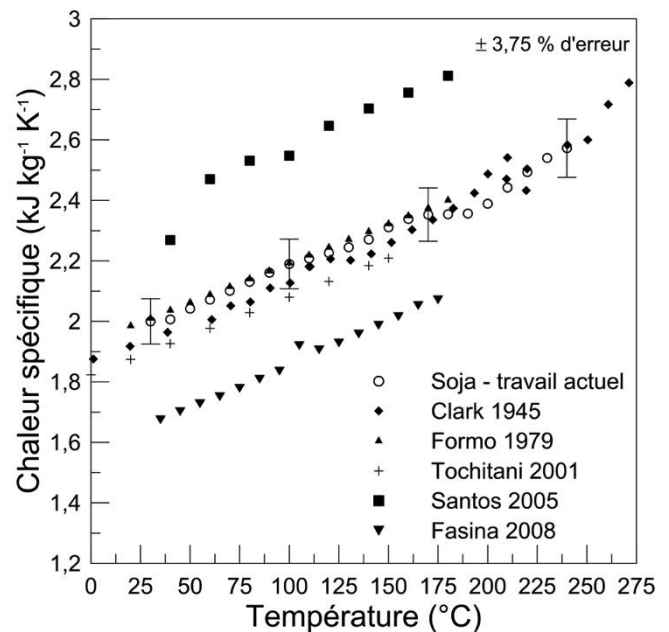


Figure 49 : Comparaison de la chaleur spécifique de l'huile de soja avec la littérature [128-132].

Même si l'ordre de grandeur des résultats expérimentaux semble concorder, il existe néanmoins des différences avec les résultats des deux auteurs les plus récents, c'est-à-dire Santos et al. [128] et Fasina et al. [129]. Cette dispersion est sans doute le résultat de la différence entre les appareillages utilisés. Dans leur cas, c'est un DSC (Differential Scanning Calorimeter) qui est mis à contribution pour les mesures de chaleur spécifique en température. Malgré la bonne prédisposition de ces deux instruments (DSC et Calorimètre) à mesurer cette propriété, le niveau de précision peut tout de même varier. Le calorimètre C80 utilise une rampe de température plus faible, 1°K min⁻¹ contre 5°K min⁻¹ pour le DSC. Avec une quantité d'huile plus importante et un fluxmètre plus précis, le calorimètre remplit sur le papier toutes les conditions pour des mesures plus précises. En ajoutant une erreur, une répétabilité et une composition des huiles non connues pour les résultats provenant de la littérature, les résultats expérimentaux semblent de bonnes qualités et cohérents.

B.2.3.3 Viscosité dynamique

La viscosité dynamique des différentes huiles végétales a été déterminée grâce à un rhéomètre ARES-G2 de TA Instrument (Rheonova, France). La viscosité dynamique est le rapport de la contrainte de cisaillement au gradient de vitesse perpendiculaire au plan de cisaillement. Cette grandeur est importante lors d'une utilisation en tant que fluide de transfert, car elle interagit dans tous les phénomènes liés à la mécanique des fluides. Le rhéomètre est équipé d'une géométrie cône-plan pour les mesures et la température est régulée par un four avec une précision de 0,5°C. La gamme de taux de cisaillement explorée est limitée aux valeurs basses par la précision du rhéomètre et aux plus forts taux par une éjection probable du liquide hors de la géométrie. Chaque essai est effectué deux fois sur des échantillons différents à température isotherme pour évaluer la reproductibilité. Le volume nécessaire pour les différentes mesures est de 100 mL d'huile. Les résultats sont donnés avec une précision de 10 % en considérant les imperfections des géométries et la précision du rhéomètre. La viscosité dynamique est effectuée pour les différentes huiles végétales à 50°C, 100°C, 150°C, 200°C et 250°C.

La viscosité dynamique obtenue pour des températures allant de 50°C à 250°C pour l'ensemble des huiles végétales est illustrée sur la Figure 50. La viscosité dynamique diminue de manière hyperbolique avec l'augmentation de la température. Cet effet de la température sur la viscosité de l'huile végétale a été attribué à la diminution des forces intermoléculaires, ce qui rend l'écoulement plus aisé et donc la réduction de la viscosité [133]. Tout comme la chaleur spécifique, la composition en acides gras a une influence certaine sur le profil de la viscosité. Pour les acides gras saturés, la viscosité dynamique augmente avec l'augmentation du nombre de carbones présent dans l'acide gras [134]. Cette influence est visible par la plus faible viscosité de l'huile de coprah par rapport à l'huile de palme. Les huiles végétales possèdent également des acides gras mono-insaturés et polyinsaturés, principalement de l'acide oléique (C18 :1) et de l'acide linoléique (C18 :2). Des études ont démontré que ces deux acides gras ne se comportent pas de la même manière avec l'évolution de la température, l'acide oléique provoque une augmentation de la viscosité avec la température tandis que l'acide linoléique impose une forte baisse avec l'élévation de la température. L'auteur suggère que les huiles possédant plusieurs doubles liaisons ont une viscosité plus faible en raison de leur structure librement remplie [135]. L'huile de colza, avec 60,78 % d'acide oléique, a une viscosité plus élevée que l'huile de soja composé à 52,37 % d'acide linoléique. Une dernière constatation est visible, la variation de la viscosité est très importante pour des températures

allant de l'ambiante à 100°C environ. L'influence de la différence de composition diminue ensuite pour converger vers une viscosité dynamique sensiblement identique à 250°C.

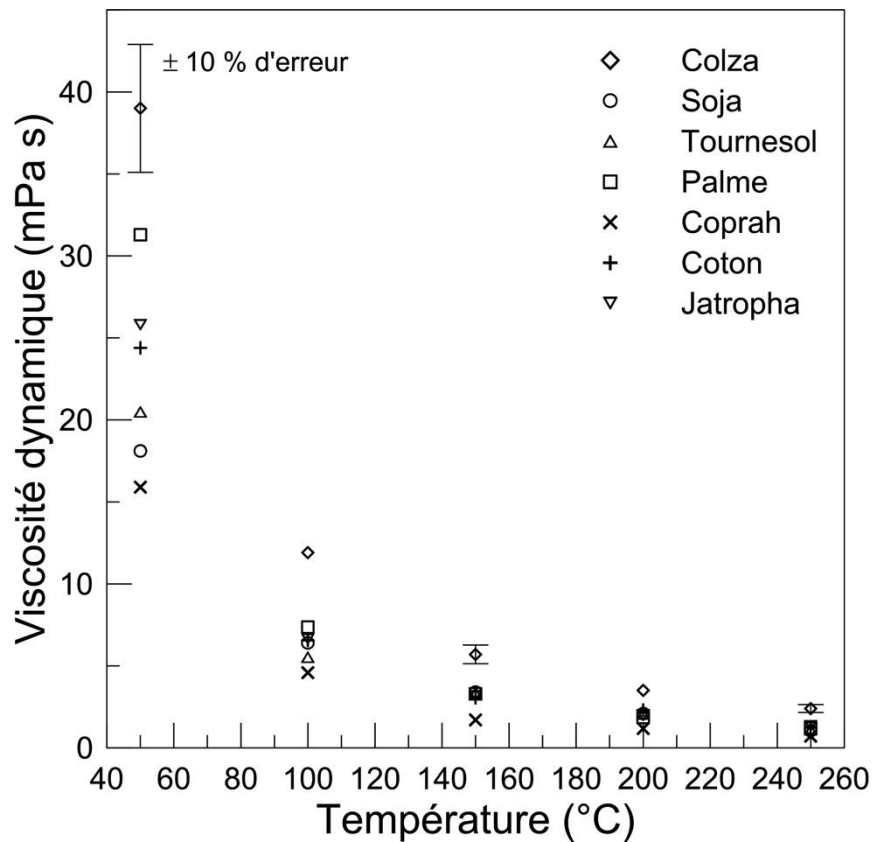


Figure 50 : Viscosités dynamiques des huiles végétales en fonction de la température.

Les données bibliographiques concernant la viscosité dynamique sont plus nombreuses comparées aux autres grandeurs caractérisées, car cette propriété thermophysique est nécessaire pour des recherches liées dans l'utilisation d'huiles végétales en tant que biofuel. Les méthodes de mesures sont sensiblement identiques. Ce qui différencie les études se sont les gammes de température. Une grande majorité des recherches se sont focalisées sur la mesure de la viscosité de la température ambiante à 110°C [123, 129, 131, 133-146]. Au-delà de cette température, les mesures de la viscosité dynamique ont été réalisées par Esteban et al. jusqu'à 140°C [147] et par Fasina et al. jusqu'à 180°C pour de nombreuses huiles végétales [129]. La Figure 51 et la Figure 52 illustrent respectivement la comparaison entre les huiles végétales de tournesol et soja avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.

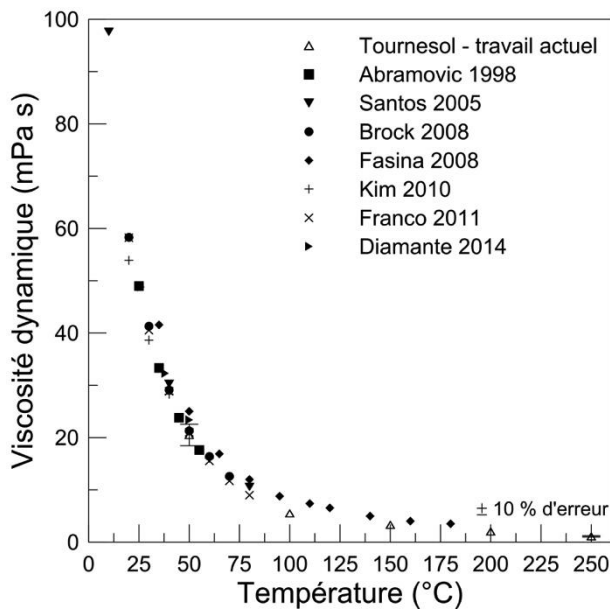


Figure 51 : Comparaison de la viscosité dynamique de l'huile de tournesol avec la littérature [123, 129, 133, 138, 141, 144].

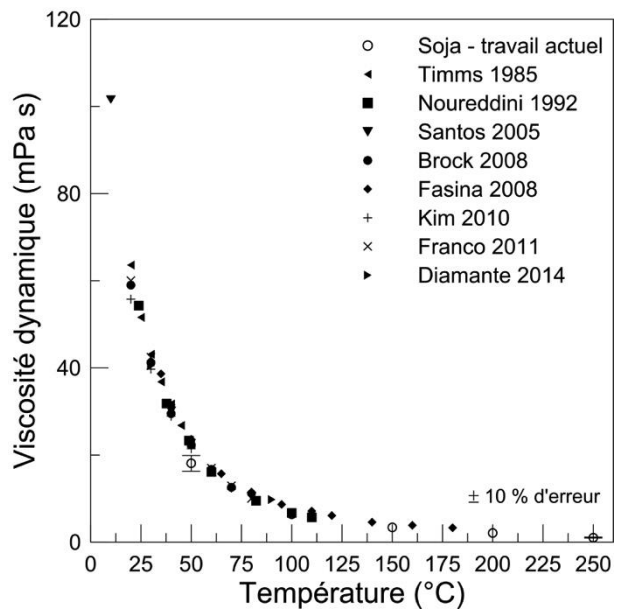


Figure 52 : Comparaison de la viscosité dynamique de l'huile de soja avec la littérature [123, 129, 133-136, 138, 144].

La multitude de données disponibles permet une analyse plus rigoureuse sur les résultats expérimentaux obtenus pour la viscosité dynamique. Quelques faibles différences sont visibles à 50°C. Pour une majorité des auteurs, les mesures de viscosité sont réalisées en dynamique. Pour les résultats expérimentaux obtenus, chaque donnée a été obtenue à une température constante. Malgré cela, le profil reste très correct et permet de fournir des viscosités dynamiques à 200°C et 250°C.

B.2.3.4 Masse volumique

La détermination de la masse volumique des huiles végétales a été réalisée à l'aide d'un pycnomètre développé pour l'occasion au sein du laboratoire CNRS PROMES (Figure 53). La masse volumique est une grandeur physique, unité de masse par unité de volume, dépendant de la température. Le pycnomètre permet de mesurer la dilatation volumique des huiles et son évolution en fonction de la température pour une masse constante (Figure 54). L'instrument est placé dans une étuve pouvant maintenir l'huile de la température ambiante à 300°C. Le calibrage de l'instrument de mesure a été contrôlé avec une huile synthétique (Jarytherm DBT d'Arkema) pour une gamme de température allant de la température ambiante à 250°C [122]. L'étalonnage avec cette huile de référence a permis de déterminer une reproductibilité des mesures de $0,63 \text{ kg m}^{-3}$ et une erreur théorique de 5,13 % avec un intervalle de confiance de 95 % ($k=2$). La détermination de la masse volumique des huiles

végétales sélectionnées a été réalisée pour une gamme de mesure allant de température ambiante à 250°C. L'huile de palme, étant à l'état solide à température ambiante et ayant une température de fusion de 40°C, a été caractérisée avec une température de départ de 50°C.



Figure 53 : Pycnomètre.

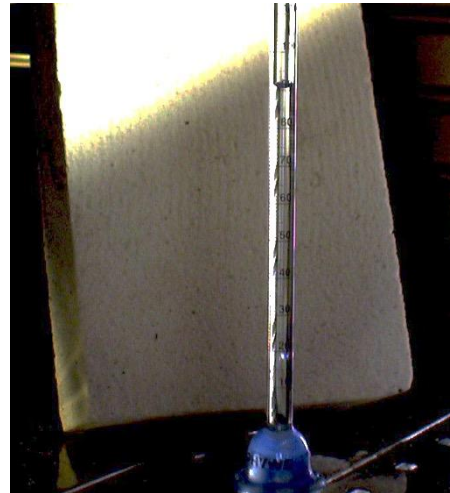


Figure 54 : Dilatation de l'huile à l'intérieur du tube en verre.

La variation de la masse volumique des différentes huiles végétales est représentée sur la Figure 55. La masse volumique diminue de manière linéaire avec l'augmentation de la température. Lorsque la température augmente, les molécules se dispersent et le fluide se dilate en occupant un espace plus grand. La masse du fluide restant identique, cette dilution provoque une diminution de la masse volumique. La composition en acides gras des huiles végétales intervient pour la masse volumique à température ambiante, mais aussi sur les profils en fonction de la température. Pour les acides gras saturés, la masse volumique diminue avec l'augmentation du nombre de carbones présent dans l'acide gras [148]. Cette analyse se confirme pour les masses volumiques à 25°C pour lesquelles il est clairement visible que l'huile de coprah possède la masse volumique la moins élevée avec $915,6 \text{ kg m}^{-3}$. L'influence des acides gras insaturés est également marquée, le coefficient de dilatation diminue avec la présence d'acide gras mono-insaturé et polyinsaturé. Aux vues des profils des masses volumiques pour les huiles de soja et de tournesol, les acides polyinsaturés, tels que l'acide linoléique (C18 :2), semblent limiter de manière plus significative la dilatation thermique. Dans le cas d'une utilisation de l'huile végétale comme fluide de transfert, les compositions en acides gras principalement insaturés seront préférées, car la diminution de la masse volumique en fonction de la température est plus faible.

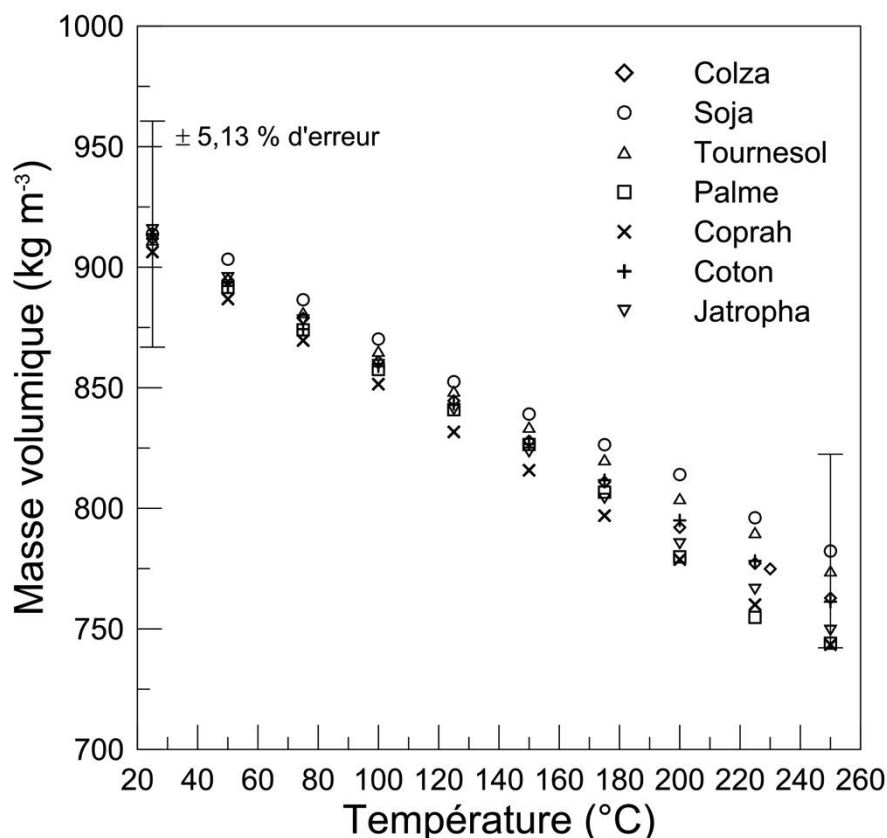


Figure 55 : Masse volumique des huiles végétales en fonction de la température.

Pour confronter les résultats expérimentaux, les huiles de palme (Figure 56) et de soja (Figure 57) ont été comparées à la littérature existante pour la masse volumique en fonction de la température. Au delà de la viscosité dynamique, Esteban et al. mesurèrent la masse volumique de plusieurs huiles végétales jusqu'à 140°C grâce à un densitomètre et un bain thermostaté [147]. En ce qui concerne les données existantes pour l'huile de palme, les premiers résultats sont disponibles dès 1985 par l'intermédiaire de Timms et al. pour des températures allant de 50°C à 200°C [136]. Abollé et al. [149] en 2009 et Kibbey et al. [139] en 2014 déterminèrent la masse volumique de l'huile de palme. En 1992, Nouredine et al. travaillèrent sur la masse volumique des huiles végétales et des acides gras jusqu'à une température de 110°C, dont l'huile de soja [148]. Puis Franco et al. en 2011 déterminèrent la masse volumique de six huiles végétales en fonction de la température. Grâce à un densitomètre standard en verre, ils évaluèrent la masse volumique pendant une phase de refroidissement de 80°C à 20°C [138].

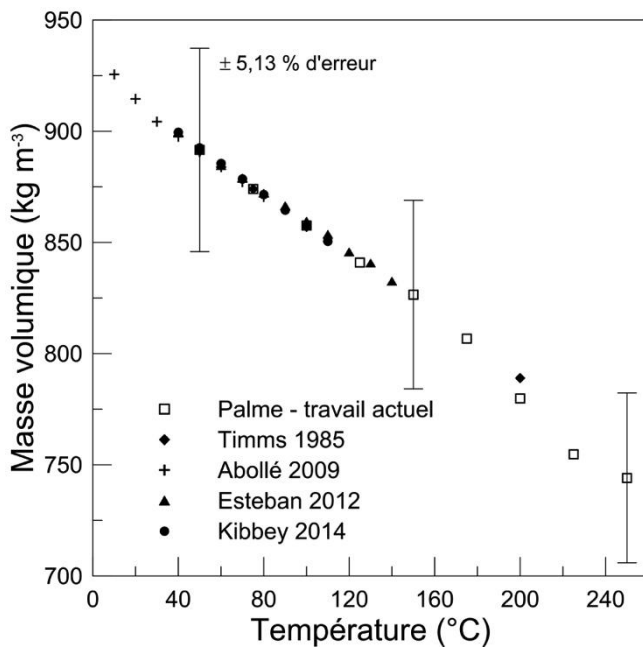


Figure 56 : Comparaison de la masse volumique de l'huile de palme avec la littérature [136, 139, 147, 149].

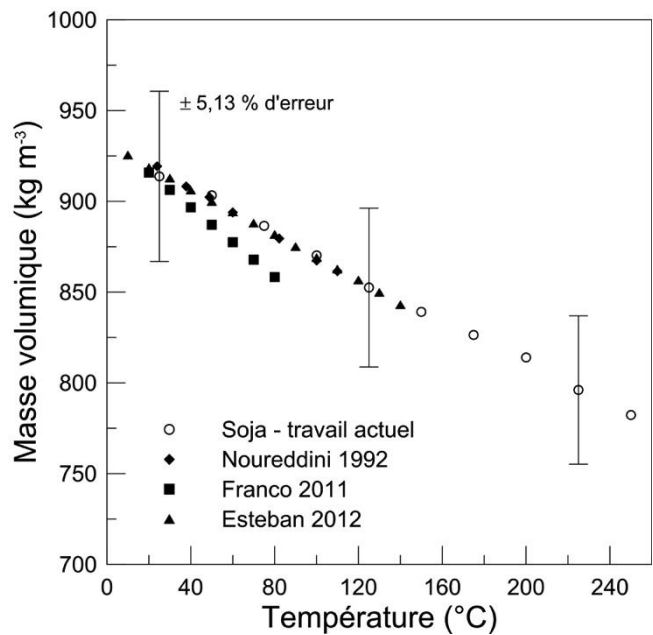


Figure 57 : Comparaison de la masse volumique de l'huile de soja avec la littérature [138, 147, 148].

Bien qu'une différence soit visible avec la littérature pour l'huile de soja, les résultats expérimentaux sont dans l'ensemble très concordants. Les variations de la masse volumique en fonction de la température sont ainsi parfaitement décrites pour deux huiles aux compositions en acides gras différentes.

B.2.3.5 Corrélations des propriétés des huiles végétales

La réalisation des différentes caractérisations des propriétés thermiques et thermophysiques des huiles végétales permet de déterminer différentes corrélations pour ces propriétés. Ces corrélations utilisent les données expérimentales pour établir une équation représentant au mieux les évolutions mesurées expérimentalement. La qualité des corrélations est définie par un coefficient de détermination (r^2) pour chaque huile végétale. Ces équations permettront d'être un lien entre les nombreuses caractérisations et la modélisation numérique.

B.2.3.5.1 Conductivité thermique

Comme la conductivité thermique dépend principalement de la température, l'équation polynomiale du second degré a été adoptée pour corrélérer les valeurs des conductivités thermiques expérimentales (5).

$$\lambda(T) = aT^2 + bT + c \quad (5)$$

Le Tableau 17 contient les coefficients polynomiaux a , b et c pour les différentes huiles végétales avec la gamme de température correspondante. L'unité de la corrélation de la conductivité thermique est $W m^{-1} K^{-1}$.

<i>Huiles végétales</i>	<i>Colza</i>	<i>Soja</i>	<i>Tournesol</i>	<i>Palme</i>	<i>Coprah</i>	<i>Coton</i>	<i>Jatropha</i>
a ($\times 10^{-7} W m^{-1} K^{-3}$)	2,00	0,92	3,50	2,58	2,44	1,06	2,80
b ($\times 10^{-4} W m^{-1} K^{-2}$)	- 1,714	- 1,563	- 2,232	- 2,113	- 2,503	- 1,629	- 2,258
c ($W m^{-1} K^{-1}$)	0,1698	0,1702	0,1706	0,1729	0,1703	0,1702	0,1736
r^2	0,99214	0,99486	0,99214	0,99382	0,99567	0,99214	0,99222
<i>Gamme de température</i> (°C)	25 à 230	25 à 230	25 à 230	40 à 230	25 à 230	25 à 230	25 à 230

Tableau 17 : Coefficients a , b et c pour l'équation de la conductivité thermique.

B.2.3.5.2 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique évolue fortement avec la température. Pour respecter au mieux les profils expérimentaux, une équation polynomiale du quatrième degré a été utilisée pour corrélérer les valeurs de la chaleur spécifique exprimée en $kJ kg^{-1} K^{-1}$ (6).

$$C_p(T) = dT^4 + eT^3 + fT^2 + gT + h \quad (6)$$

Le Tableau 18 comporte les coefficients polynomiaux d , e , f , g et h pour les différentes huiles végétales avec la gamme de température correspondante.

<i>Huiles végétales</i>	<i>Colza</i>	<i>Soja</i>	<i>Tournesol</i>	<i>Palme</i>	<i>Coprah</i>	<i>Coton</i>	<i>Jatropha</i>
<i>d</i> ($\times 10^{-9} \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-5}$)	1,621	0,807	0,760	2,782	- 0,830	1,373	2,262
<i>e</i> ($\times 10^{-7} \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-4}$)	- 8,735	- 3,705	- 3,310	- 16,443	4,647	- 7,924	- 10,423
<i>f</i> ($\times 10^{-5} \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-3}$)	14,933	5,491	4,147	30,534	- 8,632	14,060	12,947
<i>g</i> ($\times 10^{-3} \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-2}$)	- 5,976	- 0,409	1,200	- 16,320	8,856	- 5,443	0,441
<i>h</i> ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	2,0985	1,9664	1,9506	2,4558	1,8447	2,1186	1,9608
<i>r</i> ²	0,99016	0,99508	0,99356	0,99582	0,99932	0,98861	0,98443
<i>Gamme de température</i> (°C)	25 à 240	25 à 240	25 à 240	40 à 240	25 à 240	25 à 240	25 à 240

Tableau 18 : Coefficients *d*, *e*, *f*, *g* et *h* pour l'équation de la chaleur spécifique.

B.2.3.5.3 Viscosité dynamique

La viscosité dynamique possède une évolution hyperbolique en fonction de la température. La fonction de puissance a été corrélée avec les valeurs expérimentales de la viscosité dynamique et il sera exprimé en mPa s (7).

$$\mu(T) = iT^j \quad (7)$$

Le Tableau 19 contient le facteur de puissance *i* et l'exposant *j* pour les différentes huiles végétales avec la gamme de température correspondante.

<i>Huiles végétales</i>	<i>Colza</i>	<i>Soja</i>	<i>Tournesol</i>	<i>Palme</i>	<i>Coprah</i>	<i>Coton</i>	<i>Jatropha</i>
<i>i</i> (mPa s K^{-1})	39498	14991	17596	86602	31518	26932	32867
<i>j</i>	- 1,7645	- 1,6966	- 1,7295	- 2,0299	- 1,9365	- 1,7978	- 1,8371
<i>r</i> ²	0,99933	0,98421	0,99022	0,99984	0,99556	0,99255	0,99882
<i>Gamme de température</i> (°C)	50 à 300	50 à 250	50 à 250	50 à 250	50 à 250	50 à 250	50 à 250

Tableau 19 : Coefficients *i* et *j* pour l'équation de la viscosité dynamique.

B.2.3.5.4 Masse volumique

La masse volumique évolue de manière linéaire avec l'augmentation de la température. Cette tendance linéaire est obtenue avec les différentes valeurs expérimentales de la masse volumique et elle sera exprimée en kg m^{-3} (8).

$$\rho(T) = kT + l \quad (8)$$

Le Tableau 20 comporte les coefficients k et l pour les différentes huiles végétales avec la gamme de température correspondante.

<i>Huiles végétales</i>	<i>Colza</i>	<i>Soja</i>	<i>Tournesol</i>	<i>Palme</i>	<i>Coprah</i>	<i>Coton</i>	<i>Jatropha</i>
k ($\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-1}$)	- 0,6691	- 0,5917	- 0,6081	- 0,7584	- 0,7239	- 0,6607	- 0,7392
l (kg m^{-3})	928,19	929,77	925,98	933,33	923,64	926,36	933,47
r^2	0,99961	0,99809	0,99973	0,99183	0,99981	0,99883	0,99990
<i>Gamme de température</i> (°C)	25 à 250	25 à 250	25 à 250	50 à 250	25 à 250	25 à 250	25 à 250

Tableau 20 : Coefficients k et l pour l'équation de la masse volumique.

B.2.3.6 Comparaisons des différentes huiles végétales

Les huiles végétales se différencient principalement par leurs provenances et leurs compositions en acides gras. L'influence de cette composition sur les propriétés thermiques et thermophysiques est très nette lors de leur évolution de la température ambiante à 250°C. Le Tableau 21 regroupe les propriétés des différentes huiles végétales caractérisées à la température haute d'utilisation de la centrale solaire, c'est-à-dire 210°C.

L'utilisation des huiles végétales en tant que fluide de transfert est une application industrielle potentielle nouvelle. Les huiles sélectionnées et testées ont des propriétés thermiques et thermophysiques assez similaires. Il n'y a donc aucune solution unique possible à priori pour le choix des huiles végétales pour une utilisation en tant que fluide dans les centrales solaires. Cela confère à ce nouveau fluide un éventail de possibilités en fonction de leurs températures, leurs coûts et leurs localisations. La forte disponibilité des huiles, quel que

soit le lieu, est un avantage certain pour le déploiement d'énergie renouvelable nécessitant un fluide de transfert pour des pays en voie de développement.








	<i>Colza</i>	<i>Soja</i>	<i>Tournesol</i>	<i>Palme</i>	<i>Coprah</i>	<i>Coton</i>	<i>Jatropha</i>
Propriétés thermiques à 210°C							
Point éclair °C	285	330	316	280	230	243	236
λ W m ⁻¹ K ⁻¹	0,143	0,141	0,139	0,140	0,128	0,141	0,139
μ mPa s	3,155	1,722	1,695	1,674	1,004	1,800	1,781
Cp kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	2,492	2,440	2,444	2,677	2,587	2,508	2,509
ρ kg m ⁻³	787,7	805,5	798,3	774,1	771,6	787,6	778,2
ρ Cp MJ m ⁻³ K ⁻¹	1,963	1,965	1,951	2,072	1,996	1,975	1,953

Tableau 21 : Synthèse des propriétés thermiques et thermophysiques à 210°C [27].

Cette partie, complétée avec des analyses comparatives et des caractérisations, met en évidence le potentiel important des huiles végétales. Cependant pour une utilisation comme HTF et dans un réservoir de stockage, des recherches complémentaires doivent être menées. Ces résultats ont été réalisés sur des huiles végétales neuves, mais il est important de connaître leurs comportements en température, en fonction du temps et de la présence de matériaux de stockage. Cette étude supplémentaire permettra d'apporter des éléments de réponses sur la compatibilité physicochimique entre huiles et matériaux.

B.3 Élaboration d'une vitrocéramique à partir d'un coproduit de la sidérurgie

Le besoin croissant d'un TESM économiquement et environnementalement viable a incité les acteurs de la recherche et industriel à étudier les potentiels offerts par les coproduits et déchets industriels disponibles. Ce travail est une suite des travaux initialement développés par le laboratoire CNRS PROMES. En 2014, G. Dejean réalisa une étude sur la valorisation de laitiers sidérurgiques comme matériaux de stockage pour une application dédiée au CSP et au CAES (Compressed Air Energy Storage) et travailla plus particulièrement sur le laitier de haut fourneau. Les travaux ont été principalement menés à échelle du laboratoire. Pour pouvoir franchir les limites du laboratoire et permettre la revalorisation du laitier en vitrocéramique, une collaboration avec une fonderie et un laboratoire, située dans les Ardennes, a été mise en place pour viser une élaboration semi-industrielle. L'intégration du laboratoire LISM – IFTS et la Fonte Ardennaise à notre projet a permis de conjuguer les connaissances sur le métier de la fonderie, la réalisation de moules et la possibilité de pouvoir réaliser des mises en forme directement sur le site industriel. La Fonte Ardennaise produit de la fonte pour l'industrie automobile grâce à un cubilot. Le laitier de cubilot s'écoule et est refroidi rapidement sur un tapis roulant l'emmenant vers l'extérieur du bâtiment. Lors du refroidissement rapide, le laitier se solidifie sous forme amorphe. Actuellement, le retraitement du coproduit engendre des frais pour la fonderie. Pour notre étude, une première partie consistera à étudier ce nouveau coproduit, mais plus précisément la composition chimique et le comportement thermique du laitier de cubilot vitrifié. Puis une attention particulière sera faite sur les vitrocéramiques et leurs méthodes d'élaboration. La dernière partie exposera les expérimentations sur site, une comparaison des céramiques et un retour d'expérience.

B.3.1 Étude du matériau brut

Pour pouvoir mettre en forme et réaliser une vitrocéramique à partir d'un coproduit telle que le laitier de cubilot, il est nécessaire de connaître les propriétés chimique et thermique du matériau brut. Le laitier est une phase liquide qui rassemble les éléments oxydés se trouvant dans la charge et produit lors de la fusion dans le cubilot. La composition chimique du matériau permet de représenter les oxydes principaux et secondaires. Le Tableau 22 indique la composition chimique du laitier de cubilot de la Fonte Ardennaise. Deux compositions a) et b) ont été réalisées sur le coproduit par la fonderie en 2005 et le laboratoire

CNRS PROMES en 2014 respectivement. Ces informations indiquent une certaine régularité dans la composition chimique du laitier de cubilot. Les trois principaux oxydes sont la silice, la chaux et l'alumine à hauteur de minimum 92 %. La décomposition de la castine permet l'apport de chaux nécessaire à la formation de laitier. La silice et l'alumine proviennent majoritairement du garnissage. Les oxydes secondaires ne sont pas en restes, malgré leurs faibles proportions en masse, ils peuvent impacter sensiblement sur les propriétés du matériau et la formation de la phase cristalline. Dans le cas du laitier de cubilot, les oxydes secondaires sont principalement des oxydes de manganèse (MnO), de magnésium (MgO) et de fer (Fe₂O₃) provenant essentiellement des impuretés et des poussières de la charge. Les autres coproduits précédemment étudiés au laboratoire, c'est-à-dire le Cofalit à base de déchets amiantés, les cendres volantes, possède des oxydes majoritaires identiques à des proportions différentes. L'indice de basicité IB permet de représenter la composition du coproduit du cubilot [150]. Ce critère est exprimé par le rapport des oxydes basiques sur les oxydes acides (9).

$$IB = \frac{CaO + MgO}{SiO_2} \quad (9)$$

Le laitier est considéré comme basique si l'indice IB est supérieur à 1. Pour le laitier de cubilot de la Fonte Ardennaise, l'IB caractérise le laitier comme acide et indique une stabilité. Entre les deux compositions de laitier de cubilot, les IB sont identiques.

% (masse)	Cupola Furnace slag	
	La Fonte Ardennaise a)	PROMES-CNRS b)
SiO ₂	45,30	44,16
CaO	37,05	36,78
Al ₂ O ₃	10,90	11,20
Fe ₂ O ₃	0,54	0,40
MgO	1,08	0,55
MnO	2,25	4,30
TiO ₂	0,44	0,48
Na ₂ O	-	0,25
K ₂ O	-	0,58
C	-	1,29
IB	0,842	0,845

Tableau 22 : Composition chimique et indice de basicité pour laitier de cubilot.

Comme démontré au cours des études précédentes sur d'autres coproduits, l'influence de la méthode de refroidissement a un impact sur la structure du matériau. Un refroidissement rapide permet l'obtention d'une vitrocéramique avec une part vitreuse très importante. A contrario, le matériau cristallise lors d'un refroidissement lent. Malgré une cristallisation, une part vitreuse est toujours présente au sein du laitier. Avec la composition des oxydes majoritaires, on peut représenter le laitier du cubilot au sein d'un diagramme ternaire CaO, SiO₂ et Al₂O₃ et connaître ainsi le domaine de sa phase cristalline à l'équilibre [Figure 58]. La structure majoritaire attendue du laitier de cubilot est la Wollastonite, représentée par le cercle noir. Le Cofalit, par exemple, avec 47,7 % de SiO₂, 25,4 % de CaO et 10,2 % de Al₂O₃, possède deux phases cristallines majoritaires avec de la Wollastonite et de l'Augite [85]. La Wollastonite est une phase cristalline composée de deux éléments principaux : la chaux (CaO) et la silice (SiO₂) [151].

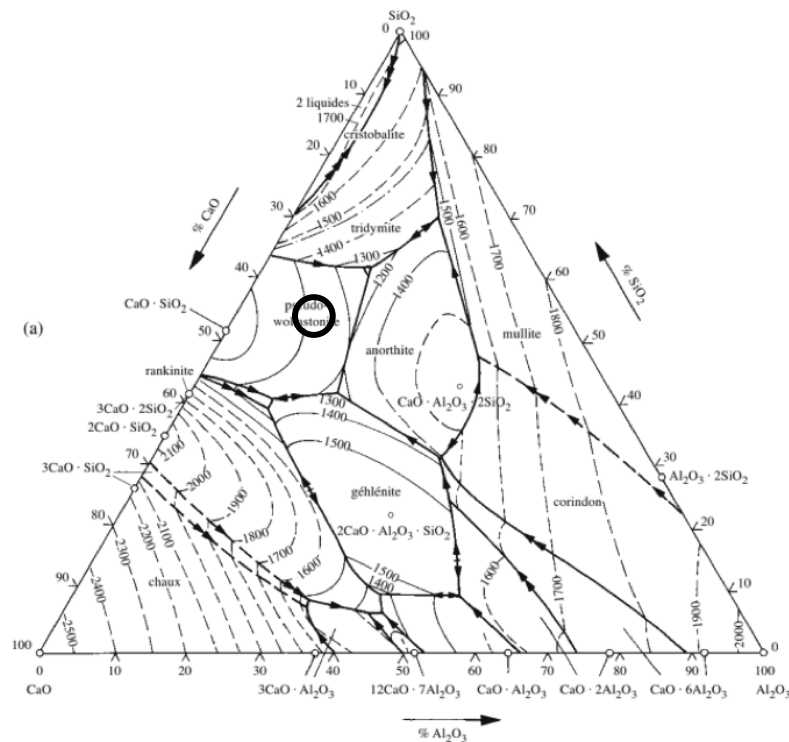


Figure 58 : Diagramme ternaire CaO, SiO₂ et Al₂O₃.

Une phase cristalline unique a été déterminée à l'aide de la composition du matériau. Cependant, des analyses supplémentaires sont nécessaires pour connaître l'influence de la température sur le matériau et sur la formation de la phase cristalline. Pour cela, un diffractomètre de rayons X (DRX) Haute Température a été réalisé sur le matériau brut vitrifié. L'analyse a été effectuée au sein du laboratoire CEMHTI avec un diffractomètre Bruker D8 Advance. Un double cycle avec un chauffage et un refroidissement de 10°C min⁻¹ entre la température ambiante et 1600°C est appliqué au laitier vitreux. Le DRX permettra de

préciser la nature des changements de phase tout en suivant de manière continue en fonction de la température toutes les évolutions structurales. Les Figure 59 et Figure 60 représentent ces évolutions structurales pour deux cycles pour un échantillon de laitier de cubilot vitrifié sous forme de poudre. Le diagramme de diffraction des rayons X du laitier brut à température ambiante est caractéristique d'un amorphe.

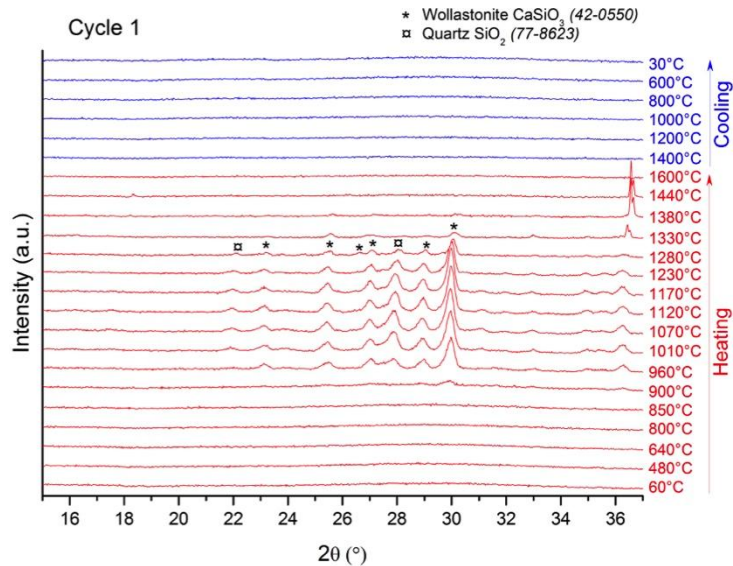


Figure 59 : Diagramme de diffraction de rayons X in situ en température du laitier brut lors du premier cycle.

Une durée totale de cinq minutes est nécessaire par diffractogramme soit 50°C environ entre le début et la fin du diagramme. Le double cycle permet de compléter, si besoin, la cristallisation du laitier et de présenter une même structure cristalline avant fusion.

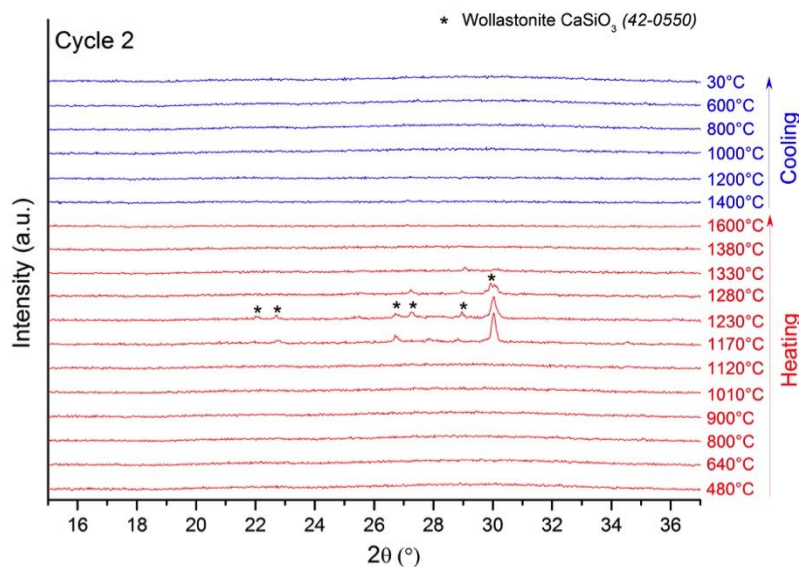


Figure 60 : Diagramme de diffraction de rayons X in situ en température du laitier brut lors du deuxième cycle.

Au cours de la première montée en température ($10^{\circ}\text{K min}^{-1}$), on observe l'apparition de wollastonite CaSiO_3 qui intervient vers 900°C . Très rapidement ($T = 950^{\circ}\text{C}$), cette cristallisation est suivie par la formation de quartz SiO_2 signalée par la présence d'un pic autour de 28° (2θ). L'intensité des réflexions correspondantes à chaque phase augmente jusqu'à 1200°C puis décroît progressivement jusqu'à 1400°C (fusion des cristaux). A cette température, seuls les pics du ruban chauffant en platine sont visibles au-delà de 36° (2θ). Durant le refroidissement ($10^{\circ}\text{K min}^{-1}$) de ce premier cycle, aucune recristallisation n'a été détectée.

Au cours du second cycle, une nouvelle cristallisation de wollastonite est observable lors de la montée en température mais cette fois autour de 1150°C . A noter que lors de ce second cycle, les cristaux de wollastonite se forment dans un verre massif et non plus une poudre ce qui peut expliquer ce décalage en température. De plus, les pics attribués au quartz n'ont pas été observés lors de ce second cycle. A partir de 1350°C , la wollastonite a totalement disparue et comme précédemment aucune recristallisation n'est perceptible au cours du refroidissement.

Le diffractomètre en températures peut être complété par une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). En effet, le DSC permet d'informer sur la stabilité thermique d'un matériau, ses températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion. Cette caractérisation a été effectuée sur le matériau vitreux avec un cycle de 200°C à 1600°C avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^{\circ}\text{K min}^{-1}$. Le laboratoire CEMHTI s'est chargé de cette mesure en utilisant un DSC MHTC96 commercialisé par Setaram. La Figure 61 représente le profil de la quantité d'énergie échangée du laitier de cubilot vitrifié en fonction de la température.

Le DSC permet de renseigner le comportement et des modifications sur le laitier de cubilot. Lors de la montée en température, les thermogrammes collectés mettent en évidence la présence d'une transition vitreuse à 745°C suivie d'une cristallisation à une température de 937°C , comme observé par le DRX en température. La dérivée du signal indique que cette cristallisation est légèrement élargie en accord avec la présence de deux phases détectées sur les diagrammes de diffraction. Un pic de fusion principal à 1197°C puis un plus petit à 1280°C sont observables et s'étendent jusqu'à 1400°C .

Aucune recristallisation n'a été détectée durant un refroidissement à $10^{\circ}\text{K min}^{-1}$. Cependant la dérivée du signal montre quelques légères variations exothermiques à partir de

1395°C qui peuvent être attribuées à un début de solidification du matériau. La transition vitreuse est également perceptible au cours du refroidissement à une température de 735°C.

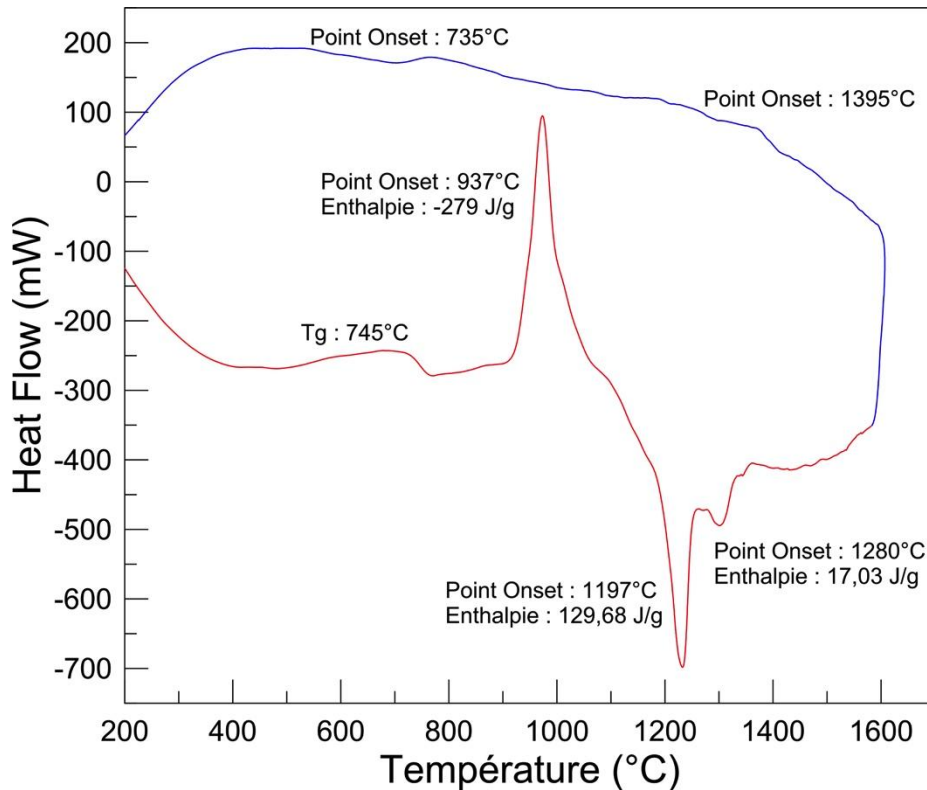


Figure 61 : DSC de 200°C à 1600°C du laitier brut (chauffage-refroidissement).

La connaissance de la composition des oxydes ainsi que l'étude de l'influence de la température ont permis de faire un pas important sur la compréhension du laitier de cubilot. Le Tableau 23 regroupe les principales caractéristiques chimique, thermique du laitier brut. Pour compléter les précédentes informations, une mesure de la densité absolue a été réalisée sur le matériau vitrifié à température ambiante. L'instrument de mesure est un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 commercialisé par Micromeritics. Toutes les informations sur la composition chimique, la phase cristalline unique et les températures clés vont permettre de développer une méthodologie pour élaborer et mettre en forme une vitrocéramique cristallisée à partir du coproduit qu'est le laitier de cubilot.

Nom	Laitier de cubilot Cupola Furnace slag (CF)
Origine	Fonte Ardennaise Vivier au Court, France
Photo	
Composition chimique	SiO ₂ = 44,16 CaO = 36,78 Al ₂ O ₃ = 11,20
Phase cristalline	Wollastonite (CaO - SiO ₂)
Température de transition vitreuse, T _g	745°C
Température de cristallisation, T _c	937°C
Température de fusion, T _{fus}	1197°C
Densité absolue, ρ _{abs}	2880 kg m ⁻³

Tableau 23 : Caractéristique du laitier de cubilot.

B.3.2 Élaboration d'une vitrocéramique

B.3.2.1 Description d'une vitrocéramique

Une vitrocéramique est un matériau composé d'une matrice vitreuse et de grains cristallins obtenus par un traitement thermique adapté. Ce matériau contient un volume de cristaux pouvant varier de quelques pour cent à plus de 90 %. Cette céramique semi-cristalline permet de combiner les propriétés du verre (facilité de mise en forme, absence de porosité) avec celles de la céramique (thermique, mécanique ...). Les propriétés de la phase cristalline dépendent essentiellement de sa structure et de sa composition [101, 152].

L'élaboration d'une vitrocéramique à partir de déchets ou coproduits n'est pas un sujet nouveau et il est possible de trouver de nombreux travaux l'abordant. Les matériaux utilisés étaient les laitiers et les poussières de haut fourneau, les cendres volantes... Cependant les recherches n'avaient pas pour objectif l'obtention d'une vitrocéramique pour le stockage à haute température avant les investigations du laboratoire CNRS PROMES [85, 101].

B.3.2.2 Méthode d'élaboration d'une vitrocéramique

Pour élaborer une vitrocéramique à partir d'un coproduit, comme le laitier de cubilot, il existe différentes méthodes efficaces. Dans cette étude, les trois méthodes les plus répandues seront développées, notamment la voie nucléation – croissance ou dévitrification, la voie pétrurgique et le frittage de poudres. Une étude complète des méthodes d'élaborations a été réalisée lors de précédente recherche [101].

La méthode de dévitrification ou de nucléation – croissance est l'élaboration de vitrocéramique la plus utilisée. Elle consiste en deux étapes successives, une phase de nucléation à basse température suivie d'une phase de croissance cristalline à plus haute température. L'étape de nucléation permet la formation de germes submicroscopiques au sein de la matrice vitreuse à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse [152]. Cette phase préliminaire permet de favoriser une forte croissance cristalline à température de cristallisation.

La méthode par voie pétrurgique est une évolution de l'élaboration par nucléation – croissance. Lorsque les températures de nucléation et de croissance cristalline sont très proches, il est possible d'effectuer une étape unique à une température intermédiaire. La mise en forme et la cristallisation sont réalisées simultanément avec un palier et un refroidissement lent contrôlé de la température. Cette méthode, bien qu'économiquement et énergétiquement avantageuse, n'est pas adaptée à tous les matériaux.

La méthode par frittage consiste à compacter une fine poudre vitreuse ou cristalline sous forte pression et éventuellement à chaud [152]. Cette méthode est bien adaptée pour la mise en forme et l'utilisation de poudres.

Pour notre étude, les méthodes de dévitrification et de pétrurgie seront expérimentées pour la forme d'une vitrocéramique. Une analyse sera réalisée sur les matériaux obtenus. La méthode par frittage n'est pas intéressante dans cette utilisation en sachant que le laitier est disponible liquide en sortie de cubilot.

B.3.3 Élaboration à échelle semi-industrielle

L'analyse du laitier de cubilot brut a permis de mettre en avant son potentiel pour l'élaboration d'une vitrocéramique pour le stockage thermique. Cette partie permettra de comprendre l'intérêt de l'élaboration de modules de stockage à géométrie contrôlée. Pour le passage à une échelle plus industrielle, la fonderie ainsi que les équipements utilisés seront

présentés. L'ensemble des expérimentations et des caractérisations seront développés avec tout d'abord les essais préalables puis la conception de vitrocéramiques mise en forme.

B.3.3.1 Intérêt des modules de stockage à géométrie contrôlée

Il existe deux manières d'envisager le media de stockage pour le stockage thermocline sur lit de roche. Le réservoir peut contenir un milieu composé de granulats ou de modules de stockage à géométrie contrôlée. Le granulats, provenant généralement de roches naturelles, possède une géométrie non contrôlée. Le laitier de cubilot vitrifié pourrait être utilisé comme media de stockage compte tenu de la gamme de température d'utilisation et de la température de transition vitreuse. Cependant, le coproduit vitrifié ne possède pas une résistance suffisante pour une utilisation en stockage thermique haute température et il risque de se désagréger au cours des cycles. Cette géométrie non contrôlée présente par ailleurs une surface d'échange mal maîtrisée. Le granulats est généralement considéré comme une sphère par simplification pour les modélisations numériques. Cette hypothèse peut engendrer des erreurs et impose à minima une phase d'identification entre modélisations thermiques et expérimentations. L'utilisation d'une géométrie contrôlée pour le système de stockage permettrait de connaître avec exactitude la surface d'échange. Cette surface d'échange, en considérant une sphère de diamètre équivalent, est certes plus faible, mais elle permet de réajuster la taille du stockage thermique en fonction des besoins. Une géométrie contrôlée adaptée donne aussi la possibilité d'augmenter la surface d'échange et par la même occasion l'efficacité du système. Les pièces à géométries contrôlées commercialisées sont principalement des céramiques, mais leur principal désavantage est leur coût très élevé. L'utilisation du coproduit de sidérurgie prend donc tout son sens, car il permet de combiner ressources importantes, faible impact environnemental et matériau économiquement abordable. Pour une utilisation comme matériau filaire, notre étude s'est focalisée sur l'élaboration de modules en céramique à géométrie contrôlée issue de laitier de cubilot, tels que la sphère, le cylindre et l'anneau Raschig.

B.3.3.2 La Fonte Ardennaise et les équipements utilisés

La Fonte Ardennaise est un groupe français fondé en 1927 dont son principal domaine d'activité est la fonderie de fonte. Située à Vivier-au-Court dans les Ardennes, la fonderie alimente le secteur automobile avec une production moyenne de 90 tonnes par jour [Figure 62]. Du côté du coproduit du cubilot, sa production moyenne est de 614 kg h⁻¹ soit 4 à 5

tonnes par jour. Sa coulée est située à l'opposé de celle de la fonte [Figure 63]. La configuration de cette fonderie est optimale, car elle permet d'accéder à la coulée de laitier sortant à une température de 1350-1400°C sans perturber le fonctionnement de l'usine. Le débit volumique du laitier mesuré est d'environ 0,4 L s⁻¹.



Figure 62 : Photographie de la sortie de la fonte.



Figure 63 : Photographie de la sortie de laitier.

Pour élaborer une vitrocéramique à partir du laitier de cubilot, la température du matériau doit pouvoir être contrôlée et connue. Pour cela dans le cadre de notre étude, deux fours ont été mis en place au sein de la fonderie pour préchauffer les moules et appliquer le traitement thermique adéquat. La Figure 64 représente le four utilisé commercialisé par Lenton Furnaces avec une température maximale de 1300°C. Un deuxième four de Nabertherm P300 pouvant atteindre 3000°C a été principalement utilisé pour les recuits. Les températures ont été mesurées en plusieurs points durant les différents traitements avec un Data Logger YC-747UD. Les sondes de température utilisées sont des thermocouples type N, chemisés et d'un diamètre de 1 mm. Un doigt de gant en graphite a été conçu spécifiquement pour la mesure de la température au cœur du laitier.



Figure 64 : Photographie du four et de l'acquisition.

Pour la mise en forme de la vitrocéramique, différents moules ont été utilisés. La Figure 65 illustre les moules pour la conception de cylindre, de sphère et d'anneau de Raschig. Dans un objectif de mise à façon industrialisable, des moules constitués de différents matériaux ont été testés. Les matériaux des moules expérimentés sont du graphite, de la fonte GS (Graphite Sphéroïdal), de la fonte GL (Graphite Laminaire), de l'acier doux de type E24 et du sable. Les fontes GL et GS sont des fontes grises possédant une structure graphitique différente obtenue pour un refroidissement lent. Pour les moules métalliques, un poteyage est réalisé, cela consiste à enduire le moule d'un liquide riche en carbone pour faciliter le démoulage.



Figure 65 : Moules : a) cylindre en graphite, b) sphère en fonte GS et c) anneau de Raschig en acier E24.

Pour un développement semi-industriel, les moules doivent permettre de réaliser de multiples coulées, de résister au traitement thermique ainsi qu'aux chocs thermiques et de permettre un démoulage aisé.

B.3.3.3 Expérimentations préalables

Les expérimentations dites préalables se dérouleront en plusieurs étapes. Tout d'abord, des échantillons de laitier de cubilot vitrifié sont traités thermiquement à différentes températures hautes. Puis un retour d'expérience sera réalisé sur la nature du matériau composant le moule pour les coulées ainsi que sur la déformation des pièces mise en forme.

Pour apprécier le comportement et l'évolution structurale cristalline, une première étude est réalisée sur des échantillons bruts ayant subi un traitement rapide en sortie de cubilot. Les échantillons de laitier de cubilot vitrifié sélectionnés sont de tailles similaires (1 cm environ). Chaque pièce est maintenue une heure à température haute puis subissent un refroidissement lent d'environ $1^{\circ}\text{K min}^{-1}$. La Figure 66 illustre les différents DRX à température ambiante pour des températures de traitement comprises entre 800 et 1100°C. La campagne de caractérisation pour le diffractogramme a été réalisée au laboratoire LISM – IFTS.

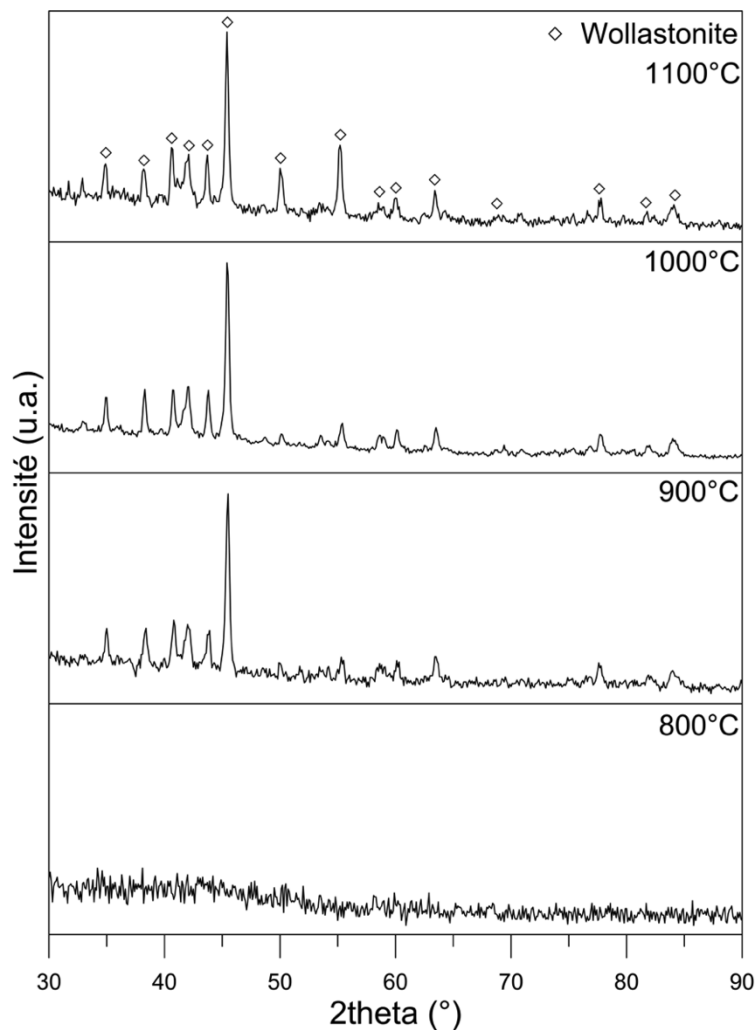


Figure 66 : DRX après traitement thermique.

L'échantillon de laitier traité à 800°C ne présente pas de pic de diffractogramme. Cette température ne favorise pas la cristallisation pendant une heure de traitement. Ce résultat indique que la cinétique de croissance cristalline est favorisée à plus haute température [152]. Pour une température comprise entre 900 et 1100°C, une phase cristalline, la wollastonite est observable. L'intensité des pics caractéristiques croît avec la température. À une température égale à 1100°C, le diffractogramme est plus évident et l'intensité des pics secondaires est mieux définie. Ces tests nous indiquent que la température adéquate pour assurer un maximum de croissance cristalline se situe entre 1000 et 1100°C.

Quelle que soit la méthode d'élaboration de la vitrocéramique, le moule est un élément indispensable pour la réussite de la mise en forme. La conception du moule et le matériau utilisé ont nécessité beaucoup d'attention durant cette étude. Comparé à de la fonte, le laitier est plus visqueux et des interactions sont possibles avec le moule. Trois grandes familles de matériaux ont été testées, c'est-à-dire le sable, les métaux et le graphite. Les nombreuses coulées permettent de bénéficier d'un retour d'expérience sur les moules. Le sable, couramment utilisé dans les fonderies pour la confection de moule, possède de bonnes qualités. Cependant pour une application semi-industrielle, le sable est difficilement manipulable et le traitement thermique associé le fragilise. Concernant les moules métalliques, la fonte GL, GS et de l'acier doux E24 ont été utilisés. Ces moules présentent de bonnes propriétés mécaniques et la possibilité de les réutiliser un grand nombre de fois. Un poteyage est toutefois primordial pour éviter des interactions irréversibles entre le moule et le laitier. De plus, des traitements thermiques prolongés provoquent la formation d'une couche d'oxyde et rendent le démoulage complexe par l'augmentation progressive de la rugosité de la paroi [Figure 67].

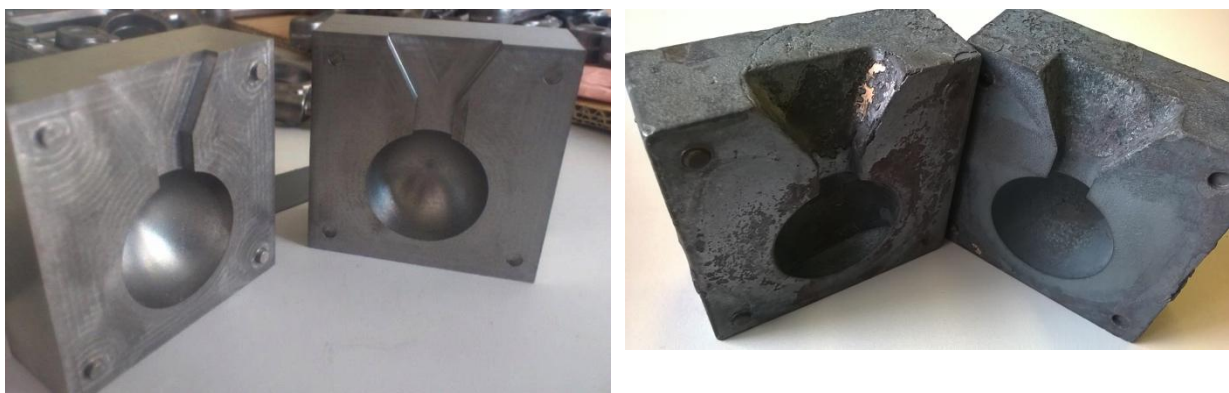


Figure 67 : Moule en fonte GS avant et après une dizaine de coulées.

Pour finir, le moule en graphite n'interagit nullement avec le matériau fondu et permet donc un démoulage en toute simplicité par ces effets autolubrifiants connus. Cependant, le

matériau se décompose à haute température et nécessite de le renouveler régulièrement lors de traitement prolongé [Figure 68].

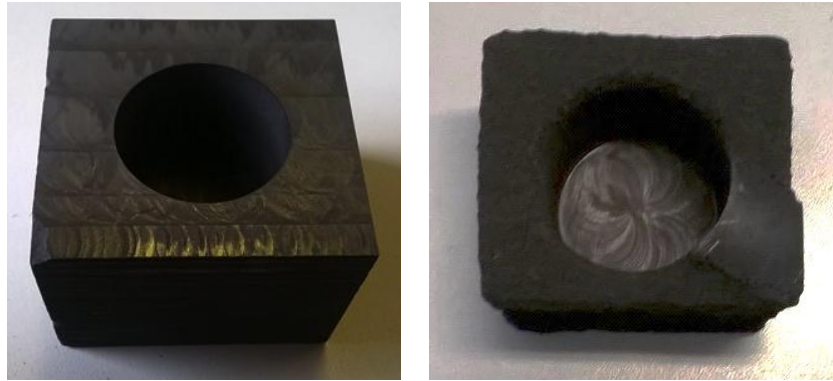


Figure 68 : Moule en graphite avant et après une coulée.

Pour les différentes expérimentations, les moules métalliques ont principalement été utilisés. Ils n'ont pas servi uniquement à la mise en forme après la coulée, mais également aux traitements pétrurgique ou de dévitrification. En effet, une vitrocéramique fortement vitreuse ne parvient pas à garder sa forme initiale pendant le traitement thermique. La Figure 69 illustre la déformation lors d'une dévitrification d'une sphère de 4 cm vitreuse.



Figure 69 : Pertes de forme d'une sphère de 4 cm.

À des températures supérieures à la transition vitreuse, la vitrocéramique fortement vitreuse se déforme de manière plastique et la forme obtenue est conservée après le refroidissement. Comme illustré sur la Figure 69, la sphère de droite s'affaisse par la diminution de la viscosité. Pour éviter ce phénomène, la viscosité du laitier doit être augmentée et pour cela le pourcentage d'oxydes formateurs de réseau vitreux comme la silice. Cependant l'augmentation de silice modifierait l'indice de basicité et diminuerait la croissance de cristallisation [153].

B.3.3.4 Élaboration de vitrocéramique à géométrie contrôlée

Les précédents travaux ainsi que les tests préalables ont permis de définir un protocole expérimental où la mise en forme et le refroidissement sont primordiaux [85, 101]. L'objectif de cette étude est d'élaborer des modules à géométrie contrôlée en vitrocéramiques à partir du laitier du cubilot. Une sphère, un cylindre et un anneau de Raschig vont être conçus à partir de deux méthodes différentes d'élaboration. Les vitrocéramiques issues de la voie pétrurgique et de la dévitrification seront analysées et comparées. Ces élaborations imposent un traitement thermique différent, mais toutes les étapes précédentes sont identiques. La Figure 70 représente les étapes avant le traitement thermique. Le moule est préchauffé à une température de 900°C, puis la coulée est réalisée à la sortie de laitier du cubilot et enfin le moule est replacé dans le four.

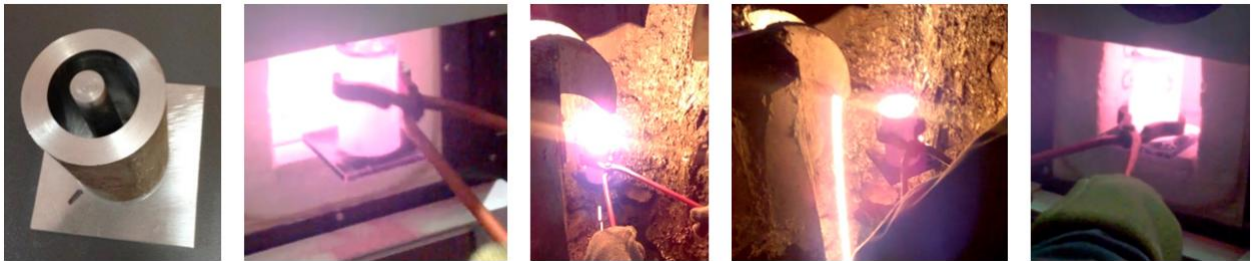


Figure 70 : Méthode d'élaboration d'une vitrocéramique.

Pour permettre les acquisitions de température, trois thermocouples de type N sont utilisés. La Figure 71 illustre la position de chaque sonde de température. Pour connaître la température du laitier, un thermocouple avec son doigt de gant en graphite est placé au centre du moule. Puis un thermocouple est placé au centre de la paroi de 3 mm et le dernier est situé à proximité du moule dans le four.

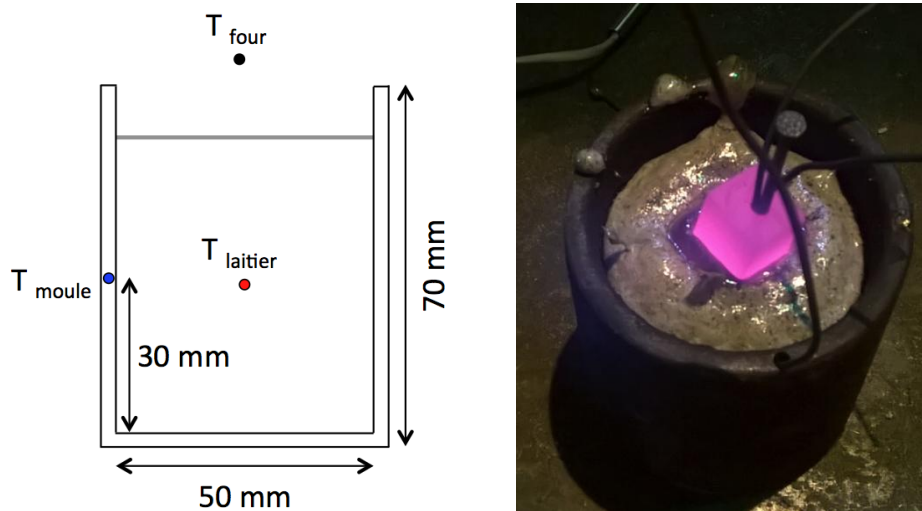


Figure 71 : Instrumentation du moule.

B.3.3.4.1 Elaboration d'une vitrocéramique par la voie nucléation – croissance

L'élaboration d'une vitrocéramique en deux étapes, c'est-à-dire une phase de nucléation puis une phase de croissance cristalline, a été expérimentée avec le laitier de cubilot. La dévitrification est habituellement appliquée sur un verre déjà mis en forme. Dans notre cas, le traitement thermique est appliqué tout de suite après la coulée. Une température de nucléation et une température de croissance cristalline doivent être déterminées ainsi que leurs durées. La température recommandée de nucléation est définie en ajoutant 20 à 60°C à la température de transition vitreuse [154]. En connaissant la température T_g , la température de nucléation choisie est de 780°C. Une période de 10 heures a été privilégiée pour obtenir une nucléation suffisante. Le passage d'une phase à l'autre est réalisé par un chauffage avec une vitesse de 2°K min^{-1} . La température de croissance cristalline a été sélectionnée à partir du deuxième pic exothermique visible sur le DSC et des résultats préalables. Par la suite, une température de cristallisation de 1070°C est préférée sur une durée suffisamment longue pour une cristallisation volumique complète. Comparées aux études précédentes sur l'élaboration de modules de stockage, toutes les durées ont été augmentées, car le laitier de cubilot cristallise difficilement. Après la cristallisation, un refroidissement lent à 1°K min^{-1} est effectué. La Figure 72 reprend l'ensemble de ces informations appliquées à l'élaboration d'une vitrocéramique par dévitrification.

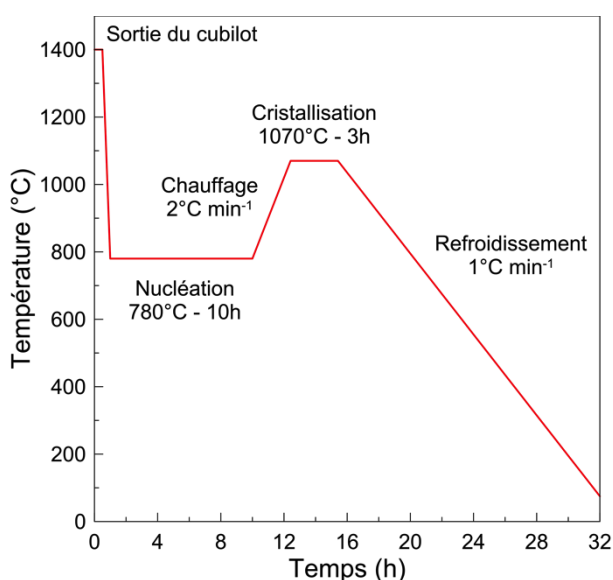


Figure 72 : Traitement par dévitrification.

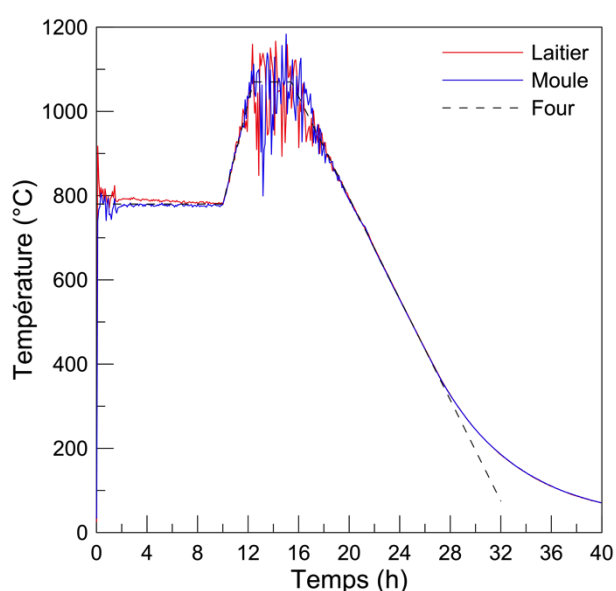


Figure 73 : Température durant le traitement.

La Figure 73 illustre les températures du laitier, du moule et du four pendant le traitement thermique. Au début de l'expérimentation, le laitier refroidit rapidement jusqu'à la

température de nucléation. Ensuite le moule subit consécutivement le chauffage, le palier de cristallisation et le refroidissement. Les mesures de températures sont fortement perturbées à haute température pendant la durée du palier puis se stabilisent. Le cylindre réalisé, qui a été instrumenté, sera ensuite caractérisé pour définir si la vitrocéramique obtenue est adéquate pour une application en tant que matériau de stockage.

B.3.3.4.2 Elaboration d'une vitrocéramique par la voie pétrurgique

Après l'élaboration en deux étapes avec une nucléation et une croissance, le laitier du cubilot a subi par ailleurs une étape unique avec l'élaboration par voie pétrurgique. Cette fois-ci une température unique doit être déterminée pour permettre la mise en forme et la cristallisation simultanée. Pour garder une cohérence avec la précédente méthode d'élaboration et aux résultats préliminaires, la température de croissance cristalline choisie est de 1070°C. Une durée de 3 heures a été définie pour permettre la mise en température et l'évolution de la structure cristalline sur des géométries plus volumineuses. La vitesse de refroidissement pour permettre de parachever la cristallisation sera de l'ordre de 1°K min⁻¹. La Figure 74 récapitule les différentes étapes pour l'élaboration d'une vitrocéramique.

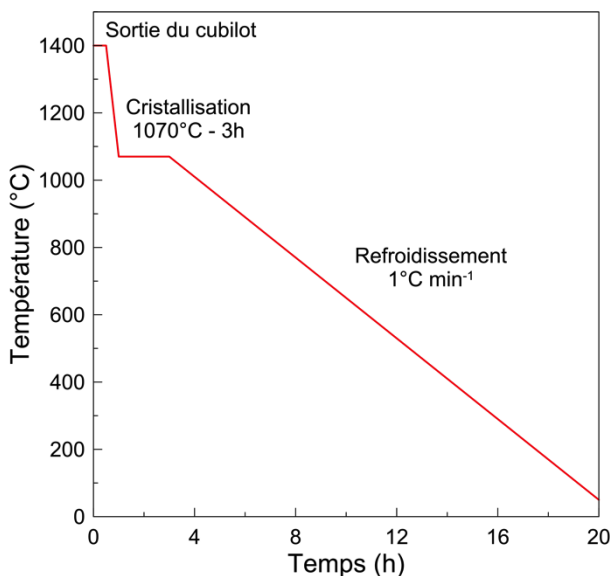


Figure 74 : Traitement par pétrurgie.

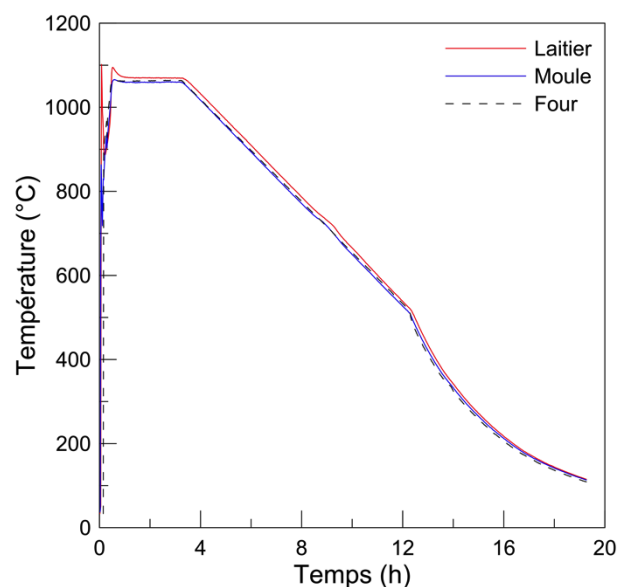


Figure 75 : Température durant le traitement.

La Figure 75 représente les profils de température du moule métallique, du laitier de cubilot et de l'air dans le four pendant le traitement pétrurgique. Aucun bruit du signal n'est visible sur les températures. Une légère différence est visible entre la température au centre du moule et à la paroi, mais l'ensemble accuse les mêmes tendances. Par la suite, la pièce

obtenue par voie pétrurgique sera examinée et confrontée aux matériaux issus de l'élaboration par dévitrification.

B.3.3.4.3 Comparaison des vitrocéramiques élaborées

L'obtention des deux vitrocéramiques par dévitrification et pétrurgie nécessite l'étude de différentes caractéristiques pour établir si les méthodes sont adéquates dans la conception de matériau de stockage thermique. Les caractérisations se dérouleront en deux temps avec dans un premier temps une analyse de la structure cristalline par DRX à température ambiante et des imageries au microscope électronique à balayage (MEB). Dans un second temps, des analyses sur les propriétés thermophysiques et mécaniques seront effectuées.

L'analyse du diffractomètre a été réalisée pour les deux échantillons et ils sont visibles sur la Figure 76. Comme évalué sur les autres caractérisations, la wollastonite est identifiée comme phase cristalline majoritaire.

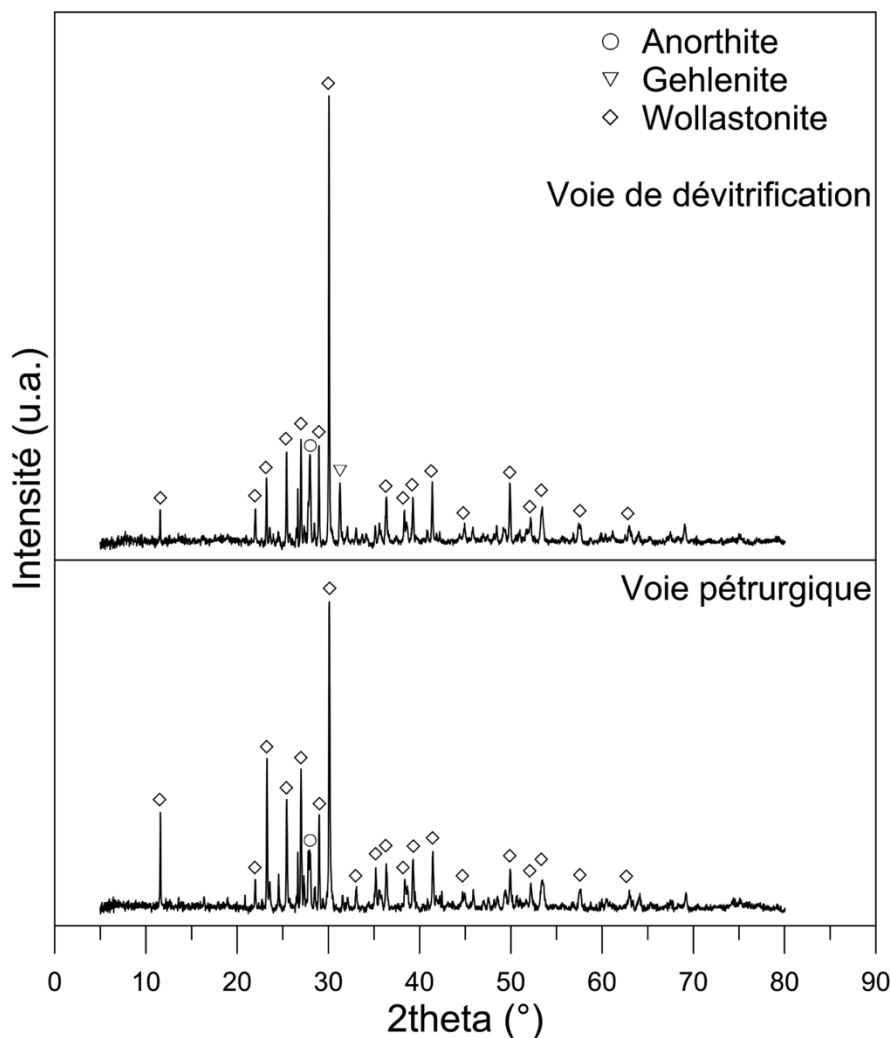


Figure 76 : Comparaison des DRX pour les deux méthodes.

Par rapport aux analyses précédentes, des phases cristallines secondaires sont aussi détectées comme l'anorthite et la gehlenite. Pour l'élaboration par voie pétrurgique, la wollastonite est clairement visible avec un pic significatif pour l'anorthite. Lors du traitement thermique par dévitrification, l'intensité des pics a augmenté pour la wollastonite. La superposition des spectres indique qu'il s'agit de la même structure cristalline, quel que soit le traitement appliqué. Toutefois, un pic diffère avec la création d'une phase cristalline secondaire représentative de la gehlenite.

La caractérisation de la structure de la vitrocéramique se poursuit par l'analyse des imageries réalisées par MEB. La Figure 77 et la Figure 78 illustrent respectivement une imagerie par électrons secondaires de la méthode de dévitrification et de la pétrurgie à différents grossissements. Les deux échantillons présentent une structure similaire avec une matrice cristalline homogène.

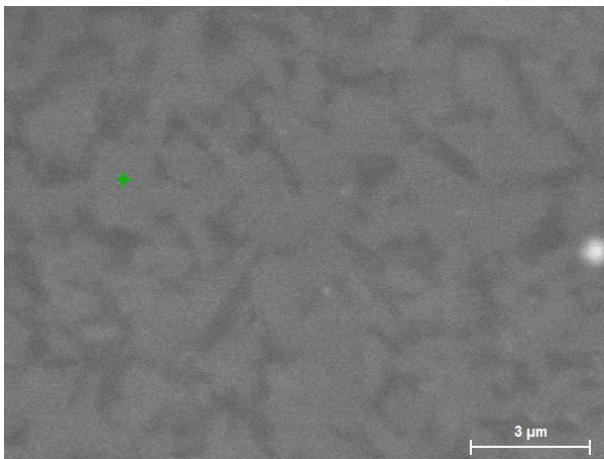


Figure 77 : MEB – dévitrification.

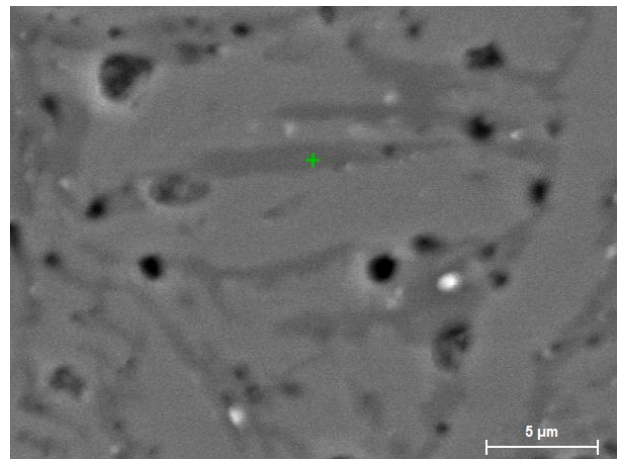


Figure 78 : MEB – pétrurgie.

Une faible porosité et peu de microfissure sont visibles. Les taches blanches représentent des inclusions d'oxydes métalliques provenant certaines de la fonte du cubilot. Les imageries, pour la vitrocéramique élaborée par dévitrification, ne permettent pas de visualiser la taille des grains. La microstructure de l'échantillon développé par voie pétrurgique indique la présence de cristaux en formes de plaquettes "allongées" (environ 15 µm). L'assombrissement de la phase claire est causé par une évolution de la composition chimique, notamment par une chute de la teneur en calcium et silicium.

L'analyse structurale ne permet pas suffisamment de discrétiser les deux approches entre elles. Pour y parvenir, les deux échantillons seront étudiés davantage notamment au niveau de leurs propriétés thermophysique et mécanique. Pour cela, la densité absolue a été mesurée à température ambiante avec un pycnomètre à hélium. Pour les propriétés

mécaniques locales des matériaux, des analyses ont été effectuées par une technique d'indentation instrumentée. La nanoindentation, réalisée au laboratoire CNRS PROMES grâce à un NanoIndenter II commercialisé par NanoInstruments, consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur (une pointe) de géométrie connue dans le matériau. En fonction de la force appliquée et de la profondeur de pénétration, on peut définir le module élastique ou de Young et la dureté. Toutes les caractéristiques des deux vitrocéramiques obtenues sont regroupées dans le Tableau 24.



Laitier de cubilot Cupola Furnace slag (CF)		
Nom		
Méthode d'élaboration	Voie nucléation – croissance	Voie pétrurgique
Photo		
Couleur	Violet – noir	Beige
Composition chimique	$\text{SiO}_2 = 44,16$ $\text{CaO} = 36,78$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,20$	
Phase cristalline	Wollastonite ($\text{CaO} - \text{SiO}_2$)	
Densité absolue, ρ_{abs}	2811 kg m^{-3}	2669 kg m^{-3}
Dureté	7,984 GPa	5,932 GPa
Module de Young	105,2 GPa	96,1 GPa

Tableau 24 : Caractéristique des vitrocéramiques élaborées.

La vitrocéramique obtenue par voie de nucléation – croissance possède une densité, une dureté et un module de Young plus importants. La germination a permis d'augmenter la masse volumique et le module de Young de 5 % et 8,7 % respectivement. L'augmentation de la masse volumique est très intéressante pour le stockage thermique car cela permet d'augmenter la capacité de stockage et donc réduire la quantité de matériau à mettre en œuvre. Par rapport à la voie pétrurgique, la phase de traitement supplémentaire a changé la couleur de la céramique en passant d'une couleur beige à une couleur violet-noir avec une composition chimique similaire.

Des analyses supplémentaires devront être réalisées, comme le cyclage thermique, pour déterminer avec exactitude si les vitrocéramiques conçues sont pertinentes pour une utilisation en tant que matériau de stockage pour les centrales solaires à concentration. Toutefois, la littérature permet de nous renseigner sur les propriétés thermiques de la phase cristalline majoritaire. Composée exclusivement de wollastonite, la conductivité thermique de cette structure cristalline est de l'ordre de $4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à température ambiante [85]. En ce qui concerne les autres céramiques, les conductivités thermiques sont souvent plus faibles, le Cofalit par exemple possède une conductivité thermique de $1,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La chaleur spécifique de la wollastonite varie de $808 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $1094 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour une température allant de 77 à 717°C [155].

Une fois les analyses thermomécaniques effectuées, il sera possible de modifier le protocole de traitement thermique, très énergivore, afin de définir un moyen plus rapide et moins coûteux en énergie pour élaborer des vitrocéramiques à partir de laitier de cubilot. La suite des recherches va se focaliser sur la méthode nucléation – croissance. Les précédents essais laissent sous-entendre une cristallisation complète et très rapide avant ou à 1070°C pour la méthode de dévitrification. Les défauts, visibles dans le matériau avant la nucléation, sont toujours présents après la cristallisation. L'accommodation des contraintes n'est pas atténuée avec la diminution de la viscosité. Une diminution de la durée de croissance et une suppression du refroidissement sont envisagées pour les nouvelles expérimentations.

B.3.3.4.4 Modules de stockage élaborés

Une partie de cette étude a été de proposer une solution innovante et pertinente qui réponde aux besoins importants en matériaux de stockage pour le CSP. Les matériaux naturels sont de très bons candidats, disponibles en grande quantité et de faible coût. En désirant revaloriser les déchets ou les coproduits, la démarche effectuée présente aussi un intérêt sociétale, car les quantités de déchets sont de plus en plus importantes et les voies de valorisations faibles. Les recherches effectuées montrent que l'élaboration de vitrocéramique, provenant du laitier de cubilot, possède un fort potentiel d'un point de vue énergétique, environnemental et économique. Les vitrocéramiques issues de coproduit de la sidérurgie possèdent des propriétés thermiques et thermophysiques similaires aux matériaux naturels avec certainement une température maximale d'utilisation plus élevée [Tableau 9]. Désirant favoriser l'intérêt des industriels pour la revalorisation du laitier de sidérurgie, toutes les

conceptions et mises en forme ont été réalisées directement sur site industriel à la Fonte Ardennaise.

Différentes pièces, pouvant être utilisées comme module de stockage pour un stockage thermocline sur lit de roche, ont été élaborées telles que des cylindres, sphères et anneaux de Raschig. La Figure 79 représente trois cylindres cristallisés de diamètre différent c'est-à-dire 3 cm, 5 cm et 7,5 cm. La forme géométrique cylindrique a été la première étudiée par sa simplicité de conceptions et d'instrumentations.



Figure 79 : Conception de cylindres en laitier de 7,5 cm, 5cm et 3 cm.

La Figure 80 illustre deux sphères de 4 cm de diamètre. La sphère est la forme géométrique la plus connue pour le stockage thermique et elle est régulièrement utilisée comme hypothèse géométrique dans toutes les modélisations numériques pour le stockage DMT. Deux sphères différentes sont visibles, une vitrocéramique avec une phase totalement vitreuse (à gauche) et une autre intégralement cristallisée (à droite).



Figure 80 : Conception de sphères de 4 cm (vitreuse à gauche et cristallisée à droite).

La Figure 81 illustre les premiers essais d'un module de stockage sous la forme d'un anneau Raschig. Des essais supplémentaires sont nécessaires afin d'obtenir un module intact.

Cette vitrocéramique, dans un système de stockage filaire, possède un fort potentiel car elle permet de contrôler le nombre de Biot et les pertes de charges. Cette géométrie améliore de façon considérable la surface d'échange sans pour autant augmenter les pertes de charge. L'anneau de Raschig est idéal pour l'optimisation d'un système de stockage thermique.



Figure 81 : Conception d'un anneau de Raschig.

Pour conclure, plusieurs modules de stockage de forme et de taille différentes ont été réalisés. Les recherches vont être poursuivies par les différents acteurs pour permettre la fabrication de vitrocéramiques performante et tenter d'aboutir à une chaîne d'opération unitaire permettant à terme une production en quantité industrielle.

B.4 Compatibilité entre le fluide de transfert et le matériau de stockage

La compatibilité, de manière générale, signifie la capacité d'un élément à s'accorder avec un autre. Dans notre cas, la compatibilité est principalement celle du fluide de transfert et du matériau de stockage soumis à des conditions proches de leurs futures utilisations. L'incompatibilité entre les éléments, quelles soient chimique ou physicochimique, est une réaction reproductible si les conditions sont les mêmes. Souvent minimisée dans les procédés, la compatibilité physicochimique entre le HTF et le TESM reste primordiale et influe à contre temps sur le système. Des interactions sont possibles entre le fluide, les matériaux de stockage, le réseau de tuyauterie, l'atmosphère utilisée dans le système ... sous des conditions particulières pouvant coupler température et pression. L'incompatibilité des deux éléments principaux du système de stockage peut affecter considérablement l'efficacité du système par une évolution des propriétés thermiques. Une augmentation de l'impact économique est probable avec le remplacement prématuré des huiles et des matériaux de stockage. Enfin l'incompatibilité peut détériorer les installations et donc la rendre dangereuse pour les utilisateurs. L'objectif de la compatibilité physicochimique est de prévenir les évolutions au cours du temps de l'huile thermique et du TESM. Ces transformations peuvent être perceptibles grâce à différentes caractéristiques. La caractéristique chimique permettra de suivre la modification du corps gras en fonction du type de matériaux et de la durée. La caractéristique de transfert thermique consistera à étudier la variation des propriétés thermiques et thermophysiques des huiles végétales. La caractéristique de stabilité thermique permettra de renseigner sa capacité à résister en température. Le dernier aspect, pour observer les transformations, concerne le TESM. À une température haute de 210°C, les modifications des caractéristiques chimiques et thermiques du matériau solide lui-même sont minimes. De ce fait, la caractéristique examinée sera uniquement l'imprégnation possible du TESM en contact avec l'huile thermique. Tous ces aspects chimiques ou thermiques permettront de répondre à une question : peut-on utiliser les huiles végétales comme fluides de transfert innovant en contact avec des céramiques de type alumino-silicates dans les centrales solaires ?

B.4.1 Méthodes employées

Pour apprécier la compatibilité entre un HTF et un TESM, deux méthodes peuvent être employées. Le vieillissement peut être réalisé par cyclage thermique ou de manière isotherme. Le vieillissement par cyclage thermique consiste à faire varier de façon cyclique la

température du matériau de stockage ainsi que du fluide mis en contact, de la température basse à la température haute. Cette méthode de cyclage est inspirée des conditions réelles d'utilisation et permet de reproduire le vieillissement induit par la centrale solaire. Un minimum de 10 000 cycles est nécessaire pour simuler une durée de vieillissement du matériau de 30 ans [45]. Les installations de cyclage thermique peuvent être rapidement complexes et coûteuses. Le principal inconvénient de cette méthode est que les résultats peuvent être minimisés par rapport à la réalité, car les matériaux ne sont maintenus qu'une courte période à haute température. La méthode de cyclage est souvent complétée par un vieillissement isotherme. Cette méthode isotherme consiste à étudier la viabilité des matériaux à une température fixe définie, le plus souvent à température haute. Souvent utilisés pour des tests de longue durée, les TESM sont alors immergés de manière statique dans le HTF à la température haute d'utilisation. Durant les essais, le fluide est uniquement agité par mouvement convectif dans le réacteur. Bien que ces conditions ne soient pas représentatives de celles des centrales solaires, ces tests fournissent des informations précieuses sur la capacité des matériaux à résister aux conditions extrêmes d'utilisation.

Dans cette étude, la compatibilité sera réalisée par méthode isotherme. Les matériaux ainsi que le fluide de transfert seront maintenus sur des durées différentes à une température de 210°C sans aucune agitation mécanique. Des dégradations devraient être visibles plus rapidement que par la méthode de cyclage. Ce vieillissement permet également la multiplication des réacteurs pour la réalisation de test en parallèle sans forcément un investissement plus important.

B.4.2 Banc de compatibilité

Pour examiner la compatibilité entre les différents éléments constituant le stockage thermique, un banc expérimental spécifique a été développé pour appliquer la méthode de vieillissement isotherme. L'objectif du banc est de maintenir à une température de 210°C les huiles végétales sélectionnées avec les différents matériaux. Les matériaux sont contenus dans un réacteur d'un volume de 3,4 L. Les schémas d'un réacteur sont visibles sur la Figure 82. Pour chaque test de vieillissement, environ 3 kg de matériau est immergé dans 1,5 L d'huile végétale. Un volume de 0,5 L est laissé libre pour permettre à l'huile de se dilater. Pour étudier uniquement les interactions entre le fluide et le solide, les réacteurs sont composés d'acier inoxydable et l'atmosphère oxydante est remplacée par une atmosphère contrôlée fixe

d'azote. De ce fait, les résultats d'une éventuelle dégradation seront dus à la compatibilité physicochimique des matériaux, de la température et de la durée.

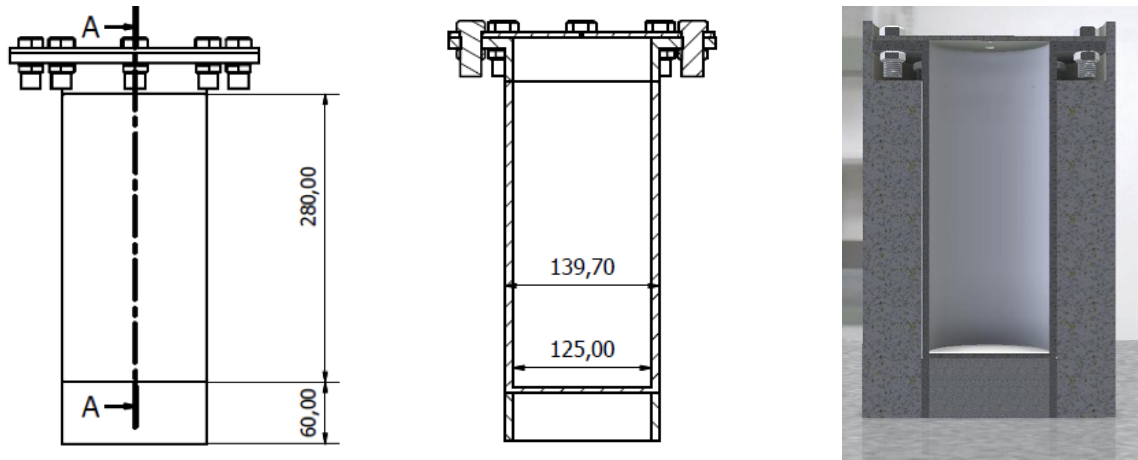


Figure 82 : Schéma des réacteurs.

Dans sa globalité, le banc de compatibilité est composé d'une armoire électrique et de quatre réacteurs identiques [Figure 83]. L'armoire électrique est constituée d'un relais statique et d'un régulateur PID pour chaque réacteur. Un collier chauffant de 750 W est disposé autour de chaque réacteur et permet de maintenir le tout à une température fixe de 210°C. L'élément chauffant est régulé grâce à un thermocouple de type K à l'intérieur du réservoir dans le fluide. Tous les réacteurs sont isolés par le dessous et les côtés pour éviter au maximum les pertes vers l'extérieur.

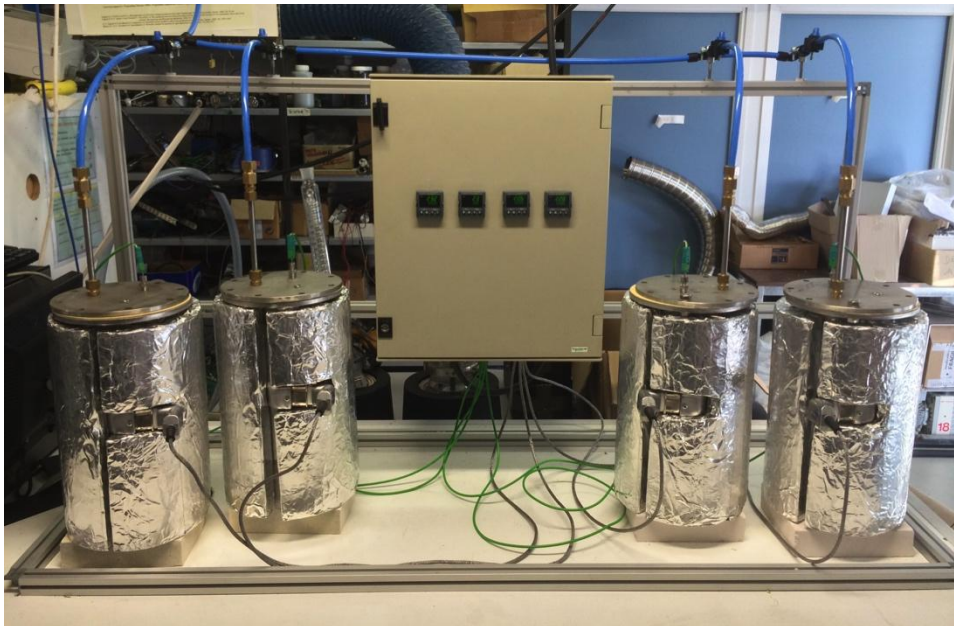


Figure 83 : Banc de comptabilité avec le coffret électrique et les quatre réacteurs.

B.4.3 Couples HTF/TESM sélectionnés

L'identification des candidats pour la réalisation de compatibilité entre le fluide et le solide a été réalisée à partir des huiles préalablement caractérisées et des matériaux préalablement sélectionnés. L'ensemble des éléments constituant le stockage thermique sera testé à une température analogue à celle de la centrale solaire, c'est à dire une température de 210°C, sous une atmosphère contrôlée d'azote. Une sélection sera réalisée pour apprécier la compatibilité physicochimique. Pour cela, une huile végétale unique sera testée avec différents matériaux de stockage sur des périodes comprises entre 720 heures (1 mois) et 2160 heures (3 mois). Ces tests permettront de réaliser une comparaison des caractéristiques en tenant compte d'une durée variable et de matériaux différents.

Pour cette sélection, l'huile végétale de colza est choisie pour être testée seule et avec quatre matériaux de stockage sensiblement différents. Cette huile, provenant des graines de colza, semble être le meilleur choix pour cette étude à la vue des différentes informations décrites dans le Tableau 13 et le Tableau 21. Les propriétés thermiques et thermophysiques caractérisées ne sont pas les plus élevées, mais sont dans le même ordre de grandeur que les autres huiles. L'huile de colza possède un des points éclair les plus élevés, qui est égal à 285°C, permettant une meilleure stabilité en température, une utilisation à 210°C et une limitation des risques d'accident et d'incendie. En s'appuyant sur son indice d'iode (105), l'huile de colza peut être considérée comme une huile non siccatrice. Malgré un indice à la limite de 110, correspondant à une huile semi-siccatrice, aucune pellicule ne devrait être visible. Avec une bonne efficacité de production de 1 tonne par hectare et par an, elle représente 15 % de la production mondiale d'oléagineux. De plus, cette huile est disponible dans de nombreuses régions du monde et elle possède un coût plus faible comparé aux autres huiles végétales. En ce qui concerne les matériaux de stockage, les deux matériaux naturels sélectionnés dans la partie A. 5. 1, le basalte et le quartzite, seront testés. Une céramique composée d'alumine, reconnu pour être très inerte chimiquement, et un coproduit de laitier de haut fourneau brut ont été choisis pour apprécier leurs compatibilités avec cette huile végétale.

<i>Huile végétale</i>	<i>720 heures (1 mois)</i>	<i>1440 heures (2 mois)</i>	<i>2160 heures (3 mois)</i>
	Seule	Seule	Seule
	Basalte		
Colza	Quartzite	Quartzite	Quartzite
	Alumine	Alumine	Alumine
	Laitier	Laitier	Laitier

Tableau 25 : Tests de compatibilité réalisés.

Le Tableau 25 regroupe l'ensemble des tests de compatibilités effectués. Malheureusement par manque de temps, la compatibilité physicochimique pour une période de deux et trois mois entre l'huile de colza et le basalte n'ont pu être réalisés.

B.4.4 Compatibilité de l'huile de colza avec plusieurs matériaux de stockage

L'incompatibilité d'une huile ou d'un matériau peut affecter le procédé de stockage thermique. L'huile de colza sera vieillie seule puis avec différents matériaux (alumine, basalte, laitier et quartzite) sur des périodes allant de 720 à 2160 heures. Les transformations seront appréciées grâce à différentes caractéristiques. La caractéristique chimique est composée d'analyse de la composition en acide gras, de l'indice d'acidité et de la coloration des huiles. La caractéristique de transfert thermique examinera les propriétés thermiques (conductivité thermique et chaleur spécifique) et les propriétés thermophysiques (viscosité dynamique et masse volumique) des huiles testées. La caractéristique suivante sur les huiles végétales concerne la stabilité thermique ainsi que leurs points éclair. La dernière caractéristique est liée aux comportements des matériaux solides avec l'absorption de l'huile végétale.

B.4.4.1 Caractéristique chimique

La caractéristique chimique permet d'avoir un aperçu de l'état de détérioration du corps gras. Ces résultats vont varier en fonction du matériau qui est couplé à l'huile végétale et de la durée du test de compatibilité. Cette caractéristique est examinée grâce à la composition en acide gras, l'indice d'acide et la coloration des différents échantillons. Tous les résultats obtenus sont disponibles en Annexe 2.

La composition en acides gras, réalisée par une chromatographie en phase gazeuse, est effectuée sur toutes les huiles ayant subi un vieillissement. L'instrument de caractérisation

permet de suivre l'évolution des chaînes d'atomes de carbone ainsi que la présence de simple ou de doubles liaisons. La Figure 84 représente l'évolution de la composition en acide gras de l'huile de colza neuve jusqu'à une période de 2160 heures.

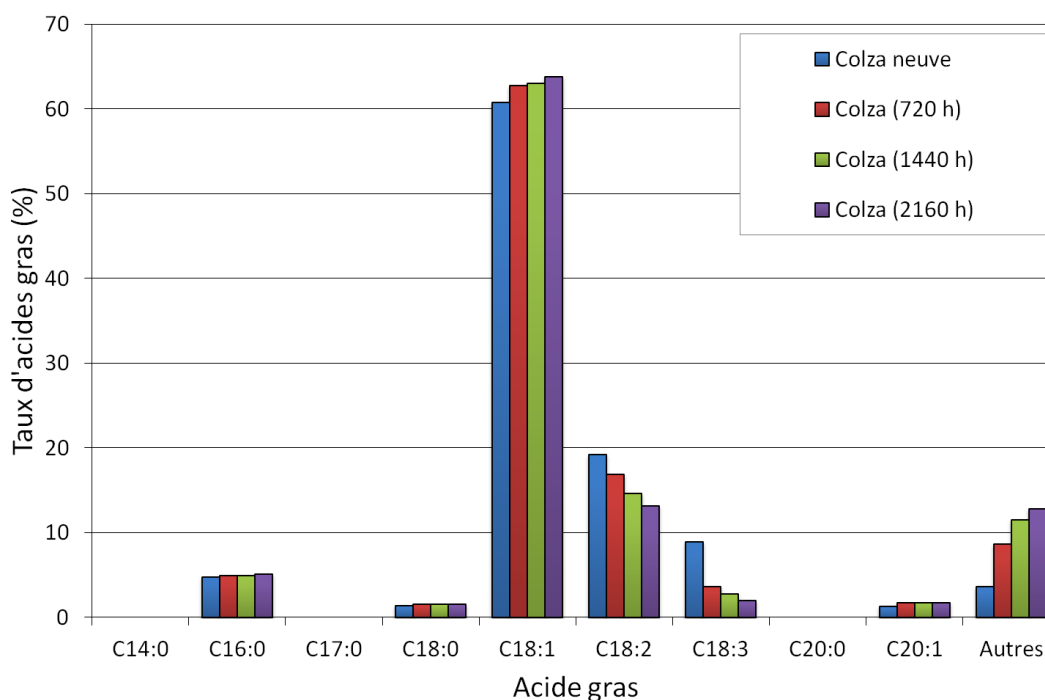


Figure 84 : Evolution de la composition en acide gras de l'huile de colza.

Lors du vieillissement, les acides gras insaturés représentent les principales modifications comparées aux acides gras saturés. Une migration est visible des acides gras polyinsaturés (C18 :2 et C18 :3) vers des acides gras mono-insaturés (C18 :1 et C20 :1). La part « Autres » correspond aux pics observés, mais non identifiés ayant un nombre de carbone et de liaison différents à ceux indiqués.

L'introduction de différents matériaux avec l'huile de colza induit les mêmes tendances migratoires des acides gras polyinsaturés vers des acides gras mono-insaturés. La Figure 85 permet un aperçu des compositions en acides gras après une période de 2160 heures pour les différents matériaux. Bien que les tendances soient similaires, les matériaux solides accentuent les modifications. Le quartzite sort un peu du lot avec des taux d'acide oléique (C18 :1) et linoléique (C18 :3) plus élevés et un taux d'acide linoléique (C18 :2) plus faible après les tests de compatibilité. Ces analyses révèlent que selon les matériaux couplés, les modifications des propriétés thermiques et thermophysiques seront certainement différentes.

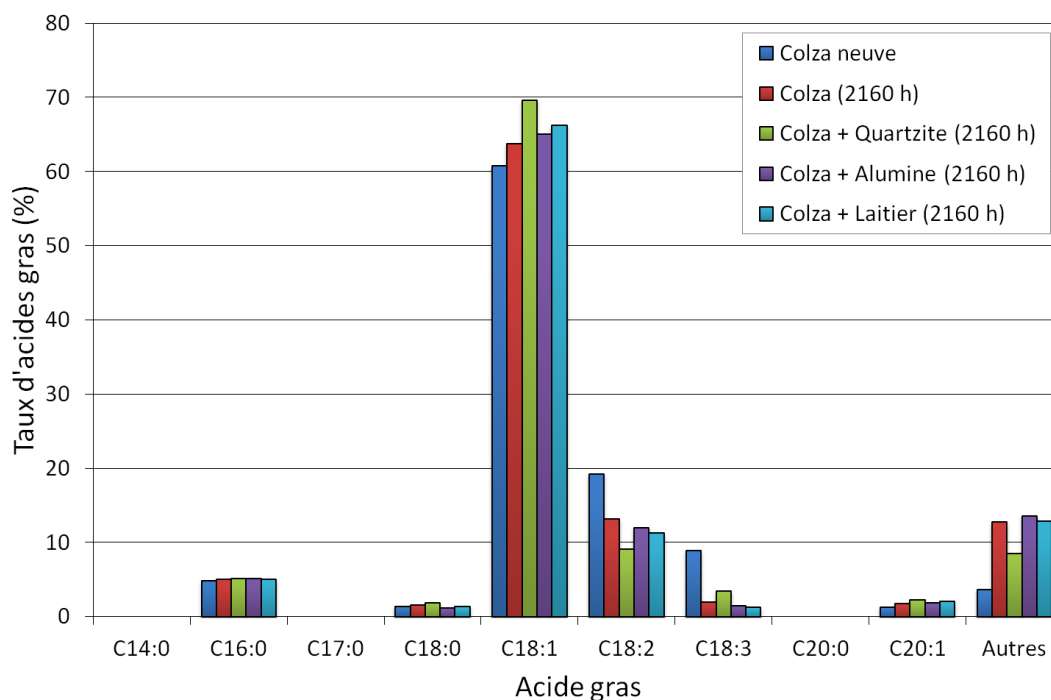


Figure 85 : Composition en acides gras pour l'huile de référence et les huiles vieilles 2160 heures.

L'indice d'acide (IA) témoigne d'un état de détérioration potentiel d'une huile végétale et représente la masse d'hydroxyde de potassium (ou potasse) en milligramme nécessaire afin de neutraliser l'acide gras libre contenu dans un gramme d'huile. Le Tableau 26 regroupe les indices d'acide pour les différents tests de compatibilité. L'huile de colza neuve possède un indice d'acide très faible, adéquat pour l'alimentaire. Dès qu'un vieillissement est engagé, l'IA évolue et augmente rapidement. La présence de matériaux solides accroît la présence d'acide gras libre et donc augmente la détérioration. L'introduction de laitier dans l'huile de colza entraîne un IA trois fois plus important que pour les autres matériaux. L'évolution entre les différents matériaux n'est pas identique. L'introduction de quartzite provoque une forte élévation de l'acidité puis elle décroît en fur et à mesure du vieillissement. Certaines évolutions sont difficilement explicables. L'IA soulève peut-être un problème de reproductibilité entre les expérimentations pour valider les différentes évolutions. Par la suite, l'indice d'acide permettra d'être un indicateur sur l'évolution de certaines propriétés thermiques.

<i>Huiles végétales testées</i>	<i>Indice d'acide (mgKOH/g)</i>
Colza neuve	0,08
Colza (720 h)	2,2
Colza (1440 h)	2,39
Colza (2160 h)	3,22
Colza + Quartzite (720 h)	10,25
Colza + Quartzite (1440 h)	6,12
Colza + Quartzite (2160 h)	4,74
Colza + Alumine (720 h)	3,65
Colza + Alumine (1440 h)	2,75
Colza + Alumine (2160 h)	3,91
Colza + Laitier (720 h)	3,96
Colza + Laitier (1440 h)	6,71
Colza + Laitier (2160 h)	13,45
Colza + Basalte (720 h)	11,79

Tableau 26 : Indices d'acides.

La coloration de l'huile végétale est le dernier paramètre d'étude pour les caractéristiques chimiques. La variation de la couleur permet d'indiquer de façon qualitative la détérioration de l'huile. Pour cela, chaque test de compatibilités a été photographié pour apprécier les évolutions de coloris [Figure 86]. Les huiles, comparées à la référence, brunissent au fur et à mesure du vieillissement. Les roches, comme le quartzite, ont tendance à colorer un peu plus l'huile de colza sans pour autant être annonciateur d'une dégradation avancée. Dans le cas de l'étude de la compatibilité physicochimique de l'huile végétale dans une utilisation de fluide de transfert, la coloration peut être une aide afin d'observer le degré de détérioration, mais ne pourra être en aucun être utilisé comme un outil décisionnel.

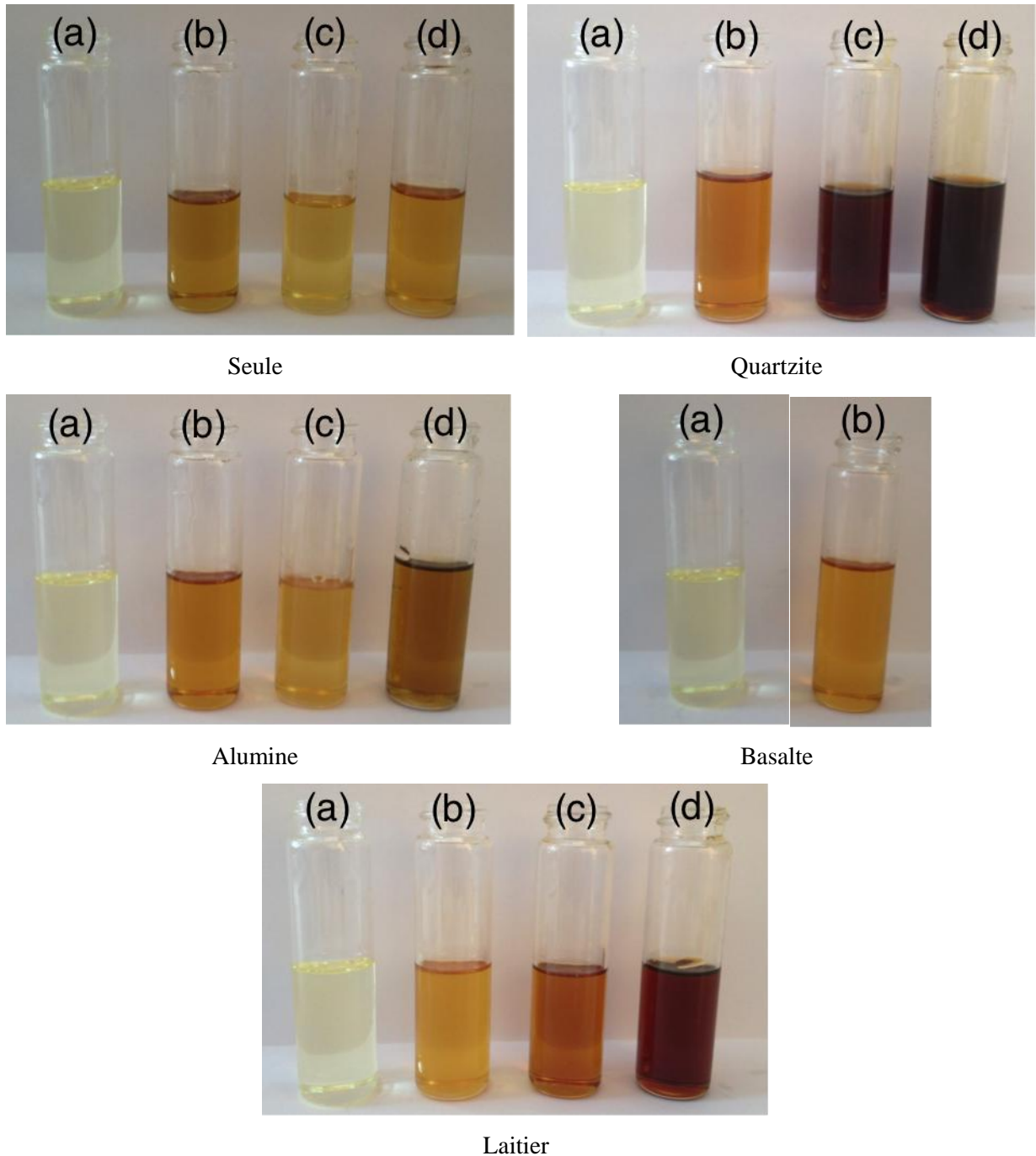


Figure 86 : Photographies de l'huile de colza vieilli ((a) l'huile neuve, (b) 720 h, (c) 1440h et (d) 2160h)

B.4.4.2 Caractéristiques de transfert thermique

Les caractéristiques de transfert thermique permettent une compréhension et une observation des évolutions des propriétés thermiques et thermophysiques des huiles végétales lors d'un vieillissement. L'utilisation d'une huile en tant que fluide de transfert impose une certaine exigence sur ces propriétés. Une forte évolution d'une des propriétés pourrait exiger un renouvellement de l'huile dans l'installation. Pour apprécier des différences marquées, les

huiles, notamment celles ayant subi un vieillissement de 2160 heures, seront utilisées. Les propriétés thermiques examinées sont la conductivité thermique et la chaleur spécifique. Puis les propriétés thermophysiques observées sont la viscosité dynamique et la masse volumique. Tous les résultats obtenus sont disponibles en Annexe 2.

En premier lieu, la conductivité thermique représente un paramètre fondamental pour le transfert thermique. Une chute importante de cette grandeur physique entraînerait une baisse de l'efficacité du fluide de transfert. La Figure 87 représente les profils de la conductivité thermique de 40°C à 240°C pour l'huile de colza neuve et les huiles vieilles seules et couplées avec des matériaux.

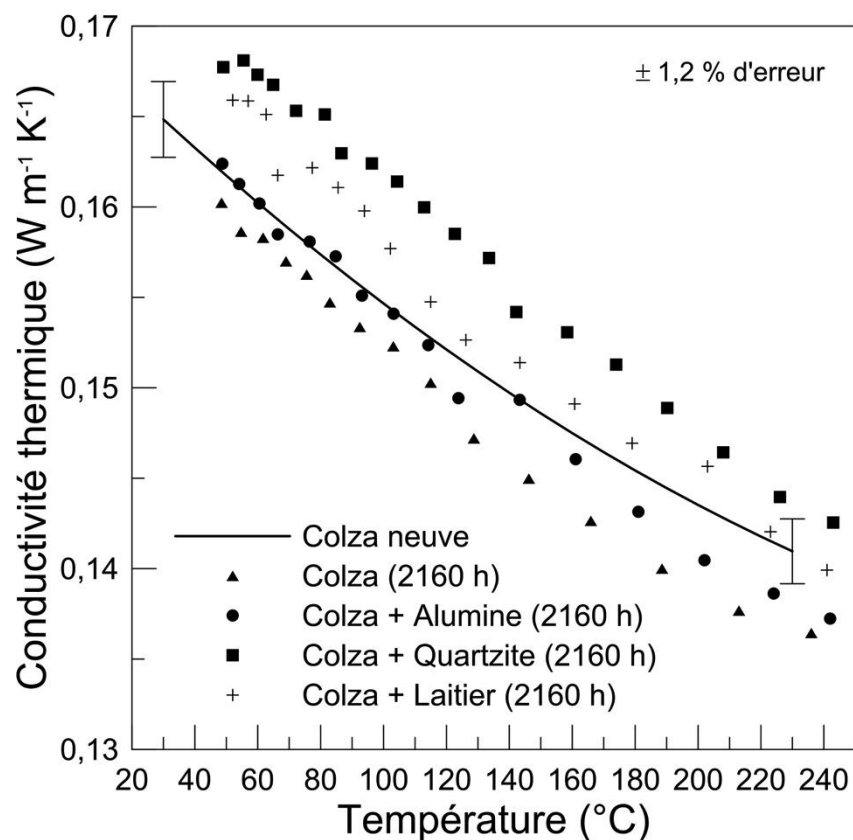


Figure 87 : Conductivités thermiques de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles.

L'huile de colza testée seule durant 2160 heures présente une légère diminution de la conductivité thermique de 2 % de moyenne sur le profil. L'introduction de matériau de stockage permet de limiter la baisse de la conductivité, par exemple l'alumine avec une baisse de 0,7 % par rapport à l'huile de référence. Dans certains cas, l'ajout de matériau entraîne une augmentation de 1,9 % et 3,8 % de la conductivité thermique pour respectivement le laitier et le quartzite. Aux vues des différents résultats et en connaissant la marge d'erreur de l'instrument de mesure (1,2 %), la détérioration de l'huile végétale n'affecte pas de façon

significative cette propriété thermique. Par la suite, cette grandeur physique ne sera plus étudiée pour des périodes de compatibilité inférieures à 2160 heures.

La chaleur spécifique est un paramètre essentiel pour l'utilisation des huiles végétales comme fluide de transfert. La Figure 88 illustre l'évolution de la chaleur spécifique de la température ambiante à 240°C. On y retrouve l'huile de référence, l'huile de colza vieillie seule et les huiles testées avec des matériaux de stockage.

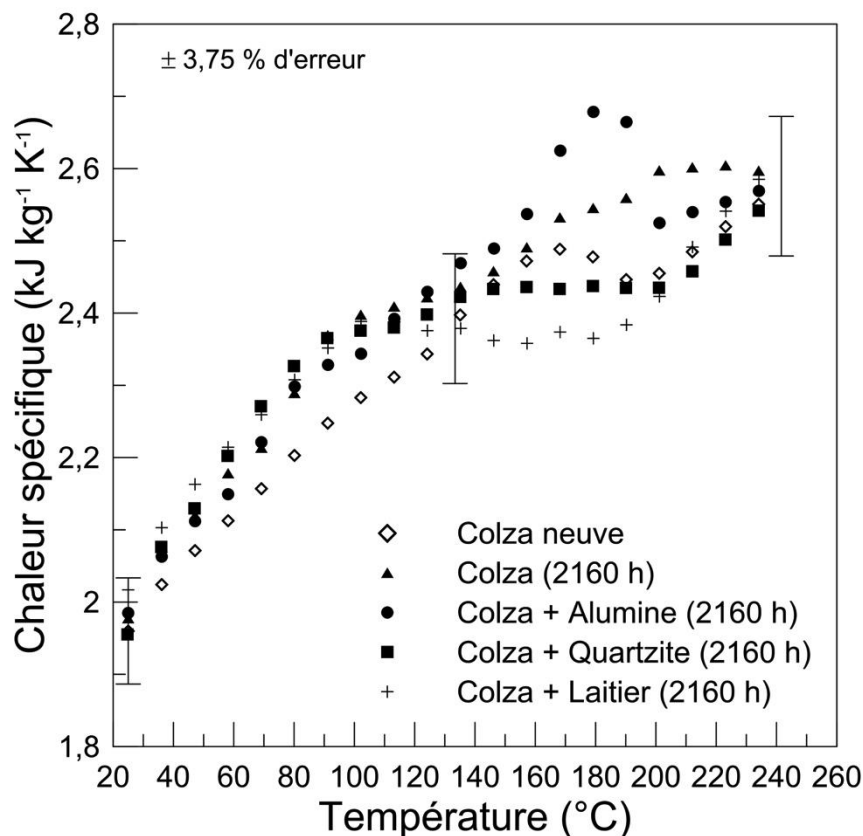


Figure 88 : Chaleurs spécifiques de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles.

Tous les profils de chaleurs spécifiques suivent une augmentation avec l'élévation de la température. En ce qui concerne les huiles végétales, la variation de cette grandeur n'est pas linéaire et des pics sont visibles comme pour l'huile de colza et l'alumine à 180°C. De manière générale, le vieillissement de l'huile entraîne une augmentation de la chaleur spécifique nettement visible jusqu'à 150°C environ. Des variations inexplicables peuvent être observées de 150 à 210°C avec deux plateaux pour les huiles couplées avec du laitier et du quartzite. Les chaleurs spécifiques se regroupent à 240°C. Malgré une bonne précision de 0,1 %, l'estimation de la reproductibilité est de 3,75 %. L'augmentation moyenne du profil de la chaleur spécifique est comprise dans cette valeur de reproductibilité. D'autres caractérisations de cette grandeur sont nécessaires pour définir exactement les différentes évolutions. Quoi

qu'il en soit, la compatibilité sur une durée de 2160 heures ne laisse entrevoir aucune baisse pouvant être nuisible, voir une augmentation. Pour la suite de l'étude du vieillissement, la chaleur spécifique ne sera plus détaillée pour des durées inférieures à 2160 heures.

La viscosité dynamique est une propriété importante dans tous les phénomènes liés à la mécanique des fluides. L'augmentation de cette grandeur a un impact économique direct sur les pompes nécessaires pour pouvoir faire circuler le fluide.

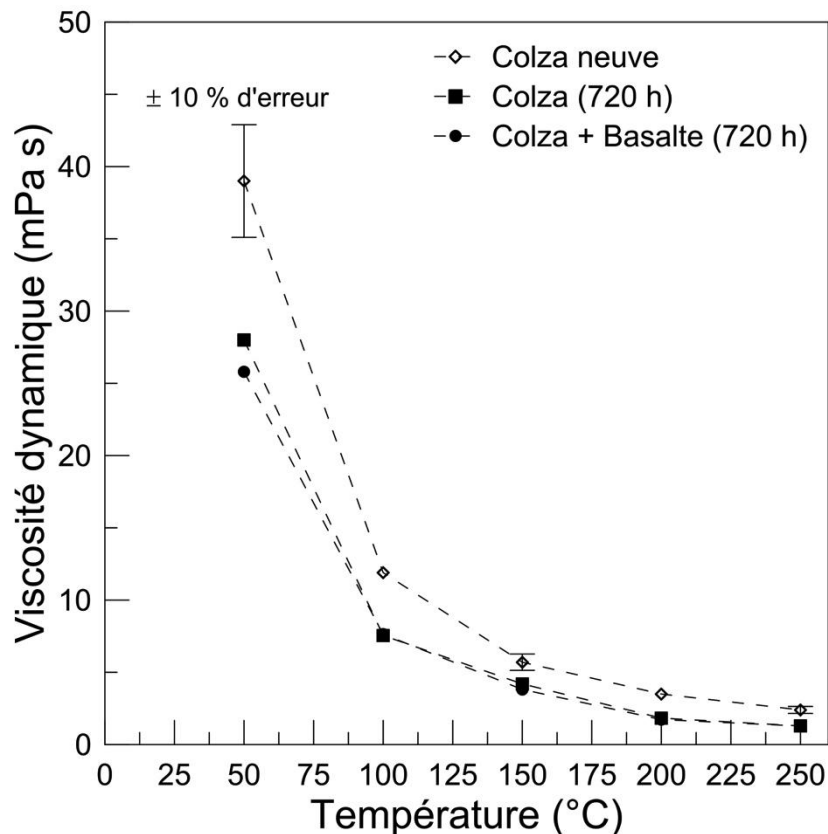


Figure 89 : Viscosités dynamiques de l'huile de colza neuve, vieillie 720 h et l'huile de colza et basalte vieillie 720 h.

La Figure 89 représente la variation de la viscosité dynamique de 50 à 250°C pour l'huile de colza neuve, l'huile de colza vieillie 720 heures et l'huile de colza combinée au basalte sur une période de 720 heures également. Malgré une augmentation de la part d'acide oléique (C18 :1) pour les huiles vieilles, la compatibilité à 210°C sur une période d'un mois entraîne une chute de 30 % de la viscosité dynamique à 50°C. L'introduction du basalte n'a pas d'influence particulière et permet d'obtenir la même chute par rapport à la référence. Dans une utilisation du fluide à température, la tendance hyperbolique est un avantage, car tous les profils se rejoignent à 200-250°C.

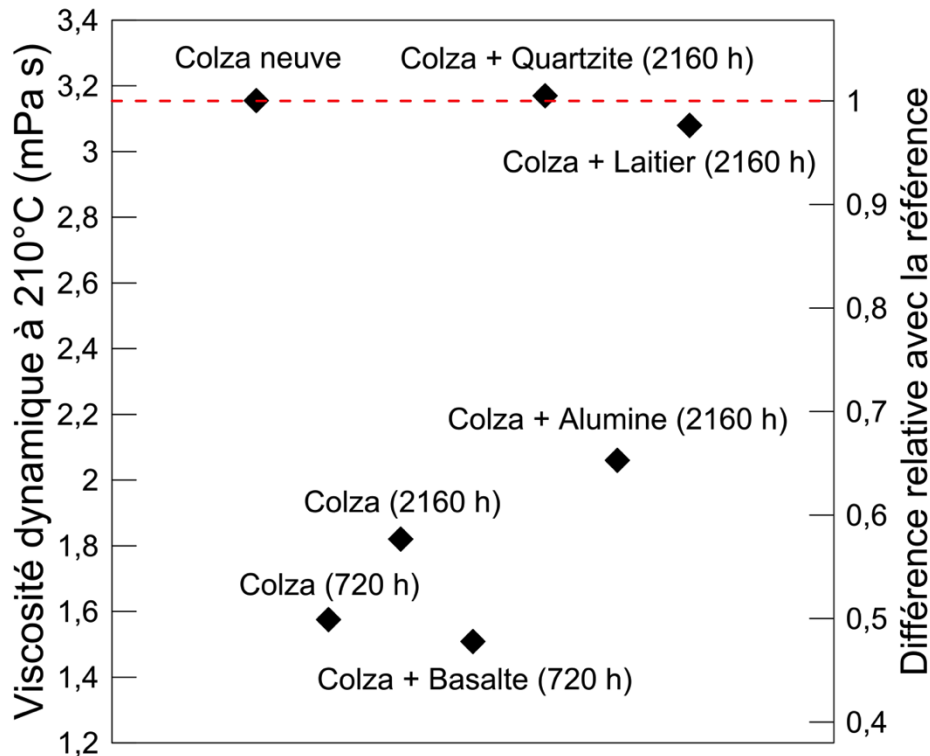


Figure 90 : Viscosités dynamiques et différence relatives des huiles testées.

La Figure 90 permet d'apprécier la viscosité dynamique ainsi que la différence relative des huiles testées à une température de 210°C. Si l'on observe l'huile de colza vieillie seule, sur une période de 720 heures, la viscosité dynamique chute fortement. Cette grandeur réaugmente lorsque l'huile atteint 2160 heures de vieillissement. Cette baisse brutale pouvant aller jusqu'à 50 % de la valeur de référence est visible pour la compatibilité entre le basalte et l'huile de colza. Après trois mois de compatibilité, l'huile couplée avec un matériau possède une viscosité plus élevée que l'huile vieillie seule tout en restant inférieure ou égale à la référence. En conclusion, sur cette durée de compatibilité, la viscosité dynamique évolue, mais reste inférieure ou égale à celle de l'huile de référence à une température égale à 210°C. Une augmentation de la viscosité à température ambiante est perceptible pour des huiles vieillies 2160 heures. Une attention particulière devra être portée sur la viscosité dynamique pour des périodes plus importantes.

La masse volumique est une propriété thermophysique importante pour la détermination de la capacité de stockage thermique. Tout comme la chaleur spécifique, sa valeur ne doit pas diminuer de manière trop importante au risque d'avoir une huile moins performante. La Figure 91 permet de visualiser le profil de la masse volumique de la température ambiante à 250°C pour l'huile de référence et les huiles vieillies 2160 heures.

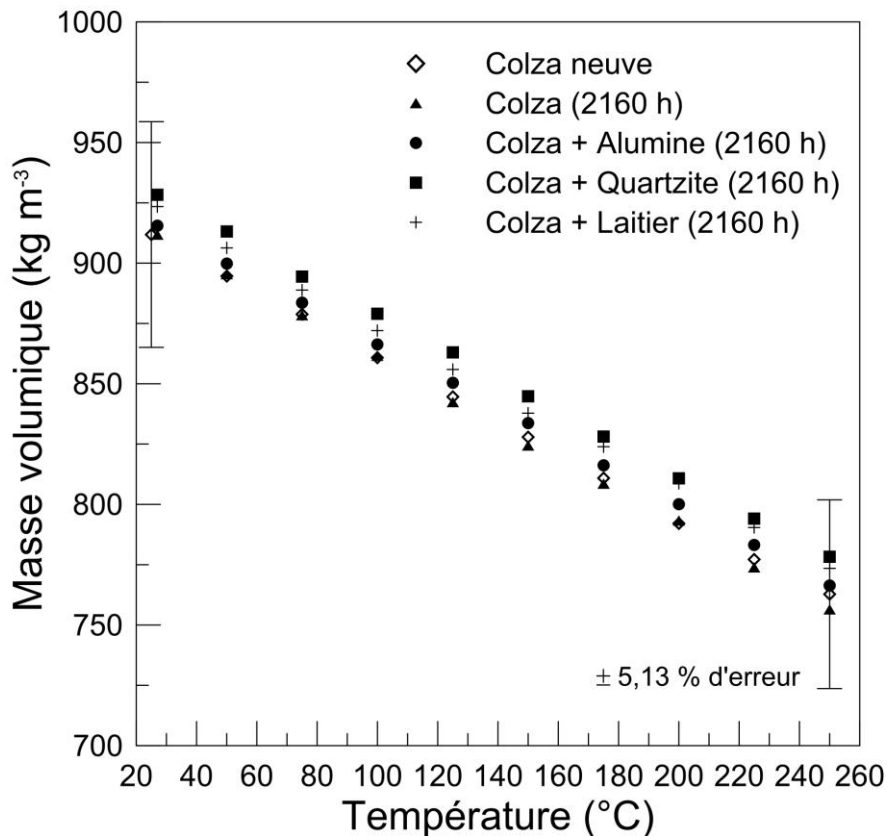


Figure 91 : Masses volumiques de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles.

Que l'huile soit vieillie ou non, les profils, c'est-à-dire les coefficients de dilatation volumique, sont sensiblement les mêmes. Les différences de masses volumiques entre les huiles testées et la référence sont donc identiques à température ambiante et à 250°C. Toutes les masses volumiques pour des huiles couplées avec des matériaux de stockage sont plus élevées que la référence. La différence moyenne pour l'huile de colza et le quartzite est de 2 % par rapport à l'huile de colza neuve. L'huile de colza testée seule est plus faible de 0,2 %. L'introduction de matériau semblerait avoir permis l'ajout de particules solides en suspension dans le liquide, de manière plus importante pour les matériaux naturels. Les sphères d'alumine immergées dans de l'huile végétale n'influencent que faiblement la masse volumique avec une augmentation moyenne de 0,7 % sur le profil. Aux vues des résultats et en connaissant l'erreur de l'instrument de mesure, on peut considérer que le vieillissement de l'huile végétale n'affecte pas la masse volumique.

B.4.4.3 Caractéristique de stabilité thermique

Lors du vieillissement des huiles végétales testées, la caractéristique dite de stabilité thermique permet d'apprécier les évolutions des températures de décomposition ou de dénaturation. Une diminution de la stabilité thermique peut entraîner une augmentation du

facteur de dangerosité. Pour cela, différentes caractérisations vont être réalisées telles que l'évolution du point éclair et de la température de stabilité thermique. Tous les résultats obtenus sont disponibles en Annexe 2.

Comme expliqué précédemment, le point éclair ou point d'inflammabilité correspond à la température la plus basse à laquelle l'huile émet suffisamment de vapeur pour s'enflammer sous l'effet d'une source d'énergie. La détermination du point éclair est réalisée grâce à la méthode Cleveland à vase ouvert (ISO 2592). Les caractérisations ont été effectuées au laboratoire IESPM et présentent une précision de la température du point éclair de 0,1°C. La chute de la température du point éclair peut être symptomatique d'une dégradation de l'huile végétale. Le point éclair a été déterminé pour certaines huiles vieilles, notamment les huiles testées 2160 heures et l'huile de colza neuve. La Figure 92 représente les différentes températures des points éclair caractérisés en fonction de leurs indices d'acides correspondants. Ces deux paramètres ont pu être associés pour quantifier la diminution du point éclair en fonction de l'augmentation de l'IA. Des résultats supplémentaires sont nécessaires, mais une première interprétation par une équation polynomiale du second degré a pu être réalisée. L'équation (10) reprend la corrélation afin de déterminer la température du point éclair en degré Celsius en fonction de l'indice d'acide en mg KOH g⁻¹.

$$T_{\text{Point éclair}} = 327,589 - 11,504 IA + 0,481 IA^2 \quad (10)$$

L'huile de colza neuve possède une température de point éclair de 326°C, ce qui est plus élevé que ce que la littérature laissait présager. Après un vieillissement à 210°C pendant 2160 heures, l'huile seule a un point éclair égal à 298°C. L'introduction de matériaux de stockage provoque une chute plus importante de cette température et le colza couplé au laitier présente une température de 260°C. Deux phases sont visibles en ce qui concerne l'évolution du point éclair par rapport à l'indice d'acide, il existe en premier lieu une baisse importante de plus de 60°C puis une stabilisation à partir de 10 mg KOH g⁻¹.

Malgré la diminution de ce paramètre, dès qu'un vieillissement de maximum 2160 heures est appliqué, une température de 260°C pour l'huile la plus détériorée est parfaitement acceptable pour une application utilisant le fluide à 210°C. La différence de température de 50°C permet d'avoir un écart suffisamment important pour limiter le risque d'incendie au sein de l'installation.

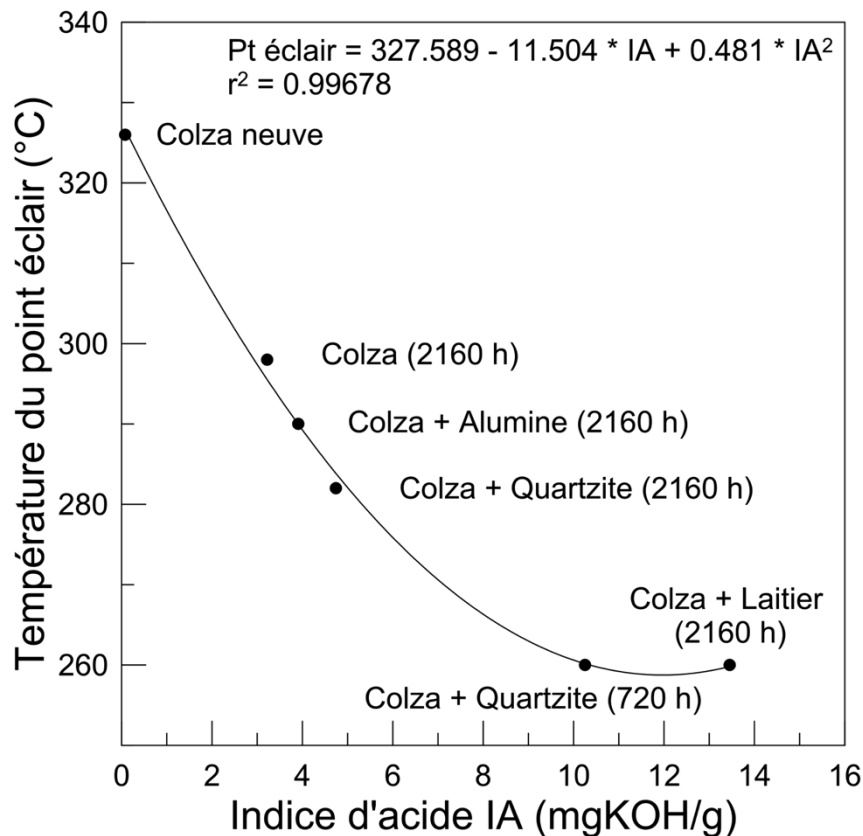


Figure 92 : Points éclair de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles en fonction de l'indice d'acide.

La température de stabilité thermique, T_3 , indique la stabilité d'un élément à haute température. Un élément avec une bonne stabilité possède une résistance élevée à la décomposition thermique. Dans le système métrique, la stabilité thermique est la variation de la masse avec l'élévation de la température, mesurée en degré Celsius. Une Analyse Thermogravimétrique (ATG) permet de renseigner ce critère et les mesures ont été réalisées au laboratoire CNRS PROMES sur une instrumentation Setaram SETSYS Evolution 1750. Une température de stabilité thermique doit être supérieure à la température d'utilisation de l'huile afin d'éviter une dégradation accélérée et une augmentation de la dangerosité de l'installation. Pour les mesures, une masse approximative de 70 mg d'huile est chauffée dans un creuset en platine jusqu'à une température de 500°C sous un flux d'azote. La stabilité thermique, T_3 , définit la température à laquelle une perte de 3 % de la masse déshydratée est visible durant une rampe de $10^\circ\text{K min}^{-1}$. La masse déshydratée considérée est la masse prise à une température supérieure à 100°C afin d'être certain de l'évaporation de la teneur en eau initiale contenue dans les huiles végétales. La Figure 93 illustre l'évolution de la masse adimensionnée en fonction de la température pour l'huile de colza neuve et les huiles vieilles 2160 heures. Tout comme le point éclair, la stabilité thermique peut être couplée à l'indice

d'acide des huiles végétales. La Figure 94 représente les différentes températures de stabilité thermique en fonction de l'indice d'acide. L'augmentation de l'indice d'acide provoque une baisse linéaire de la température de stabilité thermique. L'équation (11) permet de déterminer la stabilité thermique en degré Celsius en fonction de l'indice d'acide en mg KOH g^{-1} .

$$T_3 = 388,480 - 3,646 IA \quad (11)$$

L'huile de colza neuve a une stabilité thermique de $391,7^\circ\text{C}$. L'introduction de TESM provoque une chute plus significative que l'huile vieillie seule. Ce graphique informe également que la stabilité thermique n'évolue pas obligatoirement avec la période de compatibilité. Les deux huiles vieilles 720 heures ont une température de stabilité thermique plus faible que des huiles vieilles avec des matériaux sur des périodes plus longues. Le vieillissement de l'huile sur une plus longue période stabilise les propriétés de l'huile végétale. L'influence du type de matériau immergé dans l'huile végétale est identique au cas du point éclair.

Malgré la baisse de la stabilité thermique, l'huile la plus détériorée à un vieillissement de 2160 heures possède une température T_3 de $346,4^\circ\text{C}$. Compte tenu de la température haute d'utilisation de la centrale CSP, l'huile thermique a un écart suffisamment important pour éviter la détérioration de l'huile.

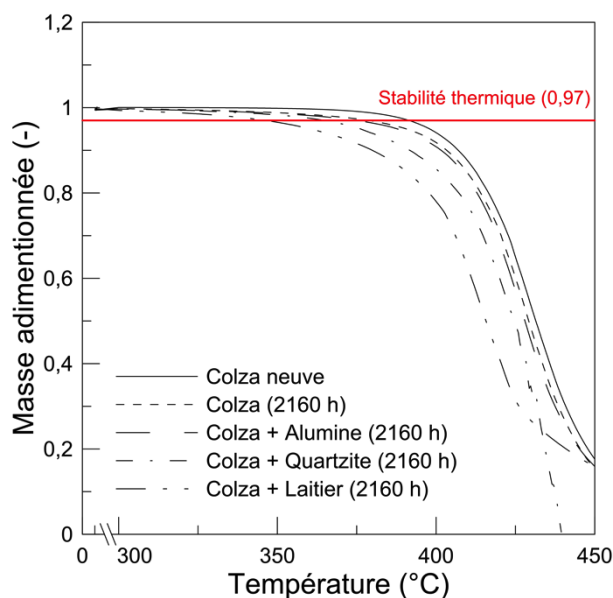


Figure 93 : Évolution de la masse adimensionnée en fonction de la température pour l'huile de colza neuve et les huiles vieilles.

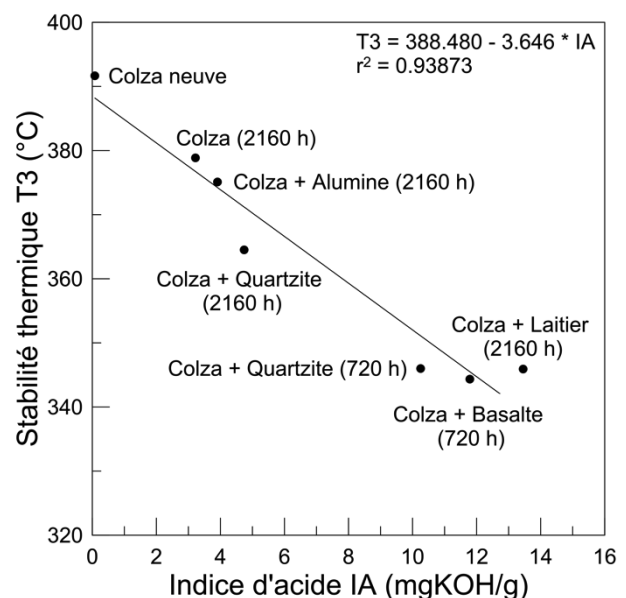


Figure 94 : Température de la stabilité thermique de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles en fonction de l'indice d'acide.

B.4.4.4 Caractéristique d'imprégnation

La dernière caractéristique concerne uniquement le matériau de stockage immergé dans l'huile végétale durant les tests de compatibilité. Que ce soit les matériaux naturels, la céramique d'alumine ou le coproduit de sidérurgie, ils résistent parfaitement à des températures supérieures à 600°C sous une atmosphère oxydante [96-98]. À la température haute d'utilisation de la centrale CSP de 210°C, les contraintes thermiques et les modifications des caractéristiques chimiques ou thermiques des matériaux sont négligeables. Partant de ce principe, seule l'imprégnation est étudiée sur les durées les plus longues de vieillissements des matériaux. Si une absorption d'huile est avérée, des études complémentaires devront être menées afin de définir l'impact des modifications de matériaux. La vérification d'une éventuelle imprégnation a été réalisée par microscope électronique à balayage (MEB) complété par une prise de la masse avant et après les tests.

Pour chaque test de compatibilité, une masse d'environ 3 kg est introduite dans les réacteurs avec un diamètre moyen de particules de 4 cm pour les matériaux naturels et le coproduit. La sphère d'alumine présente un diamètre de 2 cm. La Figure 95 illustre l'état de deux réacteurs après 720 heures de compatibilité à 210°C avec du quartzite et de l'alumine couplé à l'huile végétale de colza.

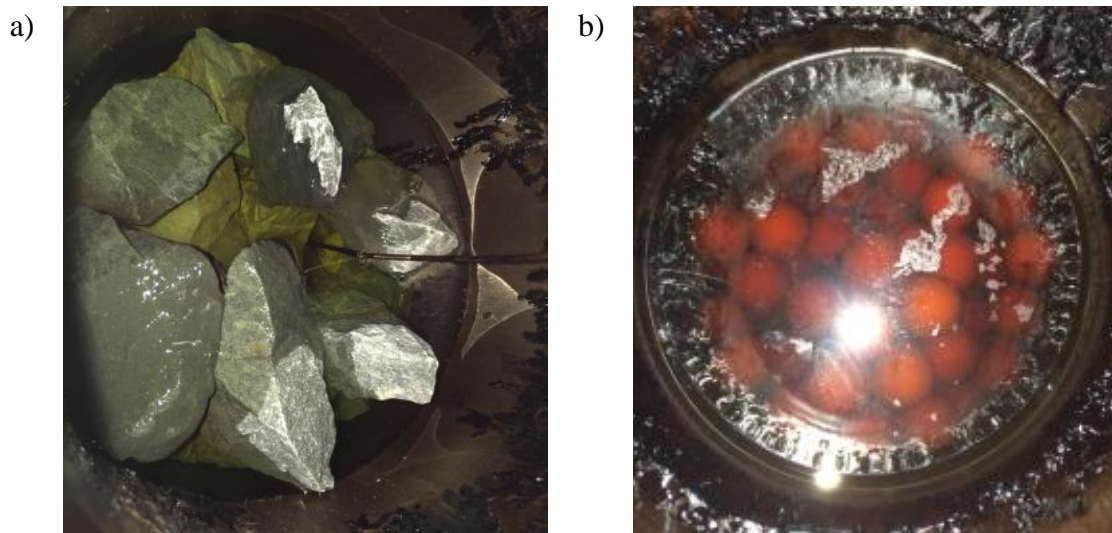


Figure 95 : Photographies de l'intérieur du réacteur après 720 heures de compatibilité

a) quartzite et b) alumine.

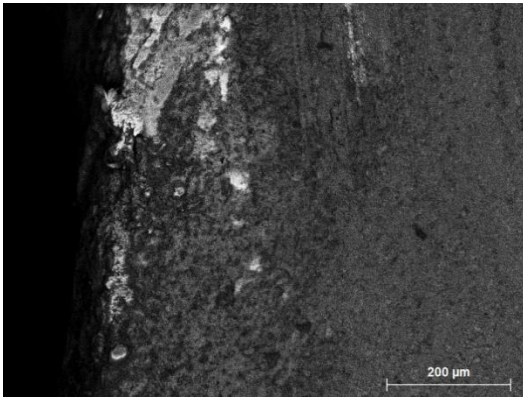
Tout d'abord, l'imprégnation de l'huile dans le matériau est quantifiable par imagerie MEB. Pour cela, chaque matériau a été découpé en section droite et préparé pour être analysé. La Figure 96 représente les imageries MEB par électron secondaire pour chaque matériau.

L'huile végétale composée d'une chaîne carbonée, une composition des atomes présents a été réalisée sur la surface de la coupe. Une cartographie de l'atome de carbone a été superposée sur les images d'électrons secondaires du laitier et du quartzite. Quels que soient les échantillons, aucune imprégnation d'huile n'est visible. Sur la cartographie, les points rouges représentent la présence d'huile et on n'en retrouve uniquement sur la surface extérieure de la roche en contact avec le fluide, mais aucune présence dans la coupe transversale. Pour compléter les imageries MEB, la masse est examinée avant et après les tests de compatibilité. Les résultats confirment ceux de la cartographie, car une augmentation maximale de 0,8 % est appréciable. Cette augmentation provient vraisemblablement d'un restant d'huile sur la surface et dans les porosités de surface des roches.

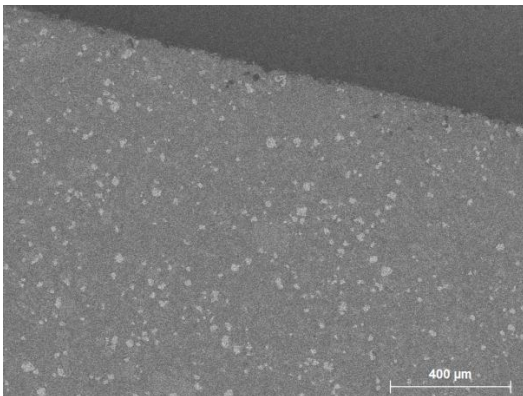
La Figure 97 regroupe différentes photographies des matériaux de stockage avant et après imprégnation. Tout d'abord, la sphère d'alumine ne présente pas de traces visibles d'une quelconque immersion dans de l'huile. Pour les autres matériaux, la présence d'huile a noirci la surface de contact.

Pour conclure sur la caractéristique d'imprégnation liée aux différents matériaux, aucune trace d'huile n'a été décelée dans le matériau en proche surface. L'huile de colza n'imprègne donc pas les matériaux de stockage lors des différentes études de compatibilité d'une durée maximale de 2160 heures. Malgré un noircissement prononcé des matériaux non céramiques, aucune étude supplémentaire ne sera réalisée sur le matériau. Les propriétés thermiques, thermophysiques et mécaniques sont considérées comme stables et inchangées. Aucun surcoût de la quantité d'huile n'est à donc envisager par l'imprégnation du HTF dans le matériau de stockage.

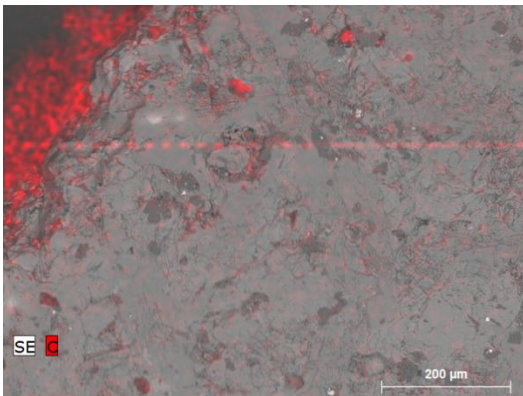
Alumine après 2160 heures d'imprégnation



Basalte après 720 heures d'imprégnation



Laitier de haut fourneau après 2160 heures d'imprégnation



Quartzite après 2160 heures d'imprégnation

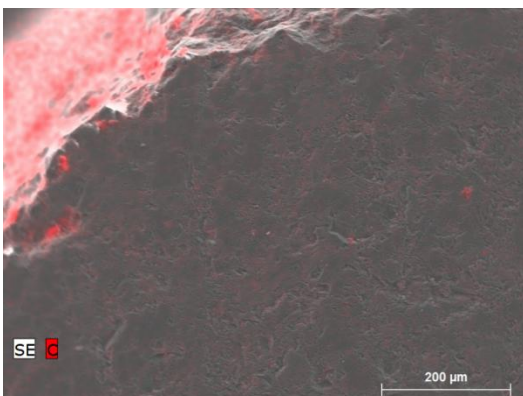


Figure 96 : Imagerie MEB.

Figure 97 : Photographie avant (gauche) et après imprégnation (droite)

B.4.5 Études complémentaires

B.4.5.1 Compatibilité de plusieurs huiles végétales

Les résultats sur l'huile de colza semblent très prometteurs pour une utilisation en tant que HTF. Dans cette optique de promotion des huiles végétales, une deuxième sélection est effectuée pour tester leurs compatibilités physicochimiques. Pour cela, trois huiles végétales complémentaires seront testées seules ou avec un matériau de stockage pour une période équivalente à 720 heures. Ces compatibilités permettront d'indiquer également si l'évolution des caractéristiques mesurées est similaire entre les différentes huiles pour un même matériau.

Pour cette sélection supplémentaire, la roche métamorphique de quartzite est choisie pour être étudiée avec trois nouvelles huiles végétales, c'est-à-dire les huiles de soja, palme et jatropha. Les résultats, concernant l'huile de colza, sont repris des expérimentations de la première sélection et ajoutés dans cette sélection lors des comparaisons. Toutes les huiles végétales choisies sont peu coûteuses et bénéficient d'une production maîtrisée. La répartition géographique des zones de cultures permet de proposer une solution locale pour les pays en voie en développement. L'huile de soja possède le point éclair le plus élevé avec 330°C et sa part représente 27 % de production mondiale. Puis l'huile de palme, qui est actuellement l'huile la plus produite avec 35 % de la part mondiale, détient l'efficacité de production la plus élevée. Les caractérisations ont indiqué que cette huile présente la capacité de stockage la plus élevée avec 2,07 MJ m⁻³ K⁻¹. Et enfin, l'huile de jatropha a été sélectionnée, car elle est non alimentaire et permet donc de limiter un possible conflit entre les usages alimentaires et industriels. La Tableau 27 regroupe l'ensemble des tests de compatibilités effectuées sur une période de 720 heures.

<i>Huiles végétales</i>	<i>720 heures (1 mois)</i>
Colza	Seule
	Quartzite
Soja	Seule
	Quartzite
Palme	Seule
	Quartzite
Jatropha	Seule
	Quartzite

Tableau 27 : Tests de compatibilité réalisés pour la sélection complémentaire.

L'étude précédente concernant la compatibilité de l'huile de colza nous apporte un certain nombre de réponses et nous indique les caractérisations pertinentes à réaliser pour développer le potentiel d'autres huiles végétales. Dans cette sélection, la caractéristique chimique sera étudiée dans son intégralité ainsi que la température de stabilité thermique. Pour une période de 720 heures, il n'est pas utile d'évaluer les caractéristiques thermiques ni d'imprégnation.

La Figure 98 représente la composition en acide gras des huiles référencées dans le Tableau 25. Une composition a été réalisée pour les huiles neuves, vieilles seules et avec du quartzite. Les huiles de soja et de jatropha réagissent de manière similaire à l'huile de colza. Lors du vieillissement, les acides gras polyinsaturés (C18 :2 pour le jatropha et C18 :2 et C18 :3 pour le soja) migrent vers l'acide gras mono-insaturé oléique (C18 :1). Pour ces deux huiles, une légère augmentation de l'acide gras stéarique (C18 :0) est visible. L'huile de palme réagit de manière quelque peu différentes. La diminution de son acide gras polyinsaturé permet une augmentation de ces acides saturés (C16 :0 et C18 :0). Contrairement à toutes les autres huiles analysées, aucune modification n'est perceptible sur l'acide gras oléique. Les modifications des huiles de soja, palme et jatropha sont légèrement accentuées avec la présence du matériau solide. Une faible variation des propriétés thermiques et thermophysiques est fort probable, mais elle ne devrait pas être un frein à l'utilisation de ces huiles végétales.

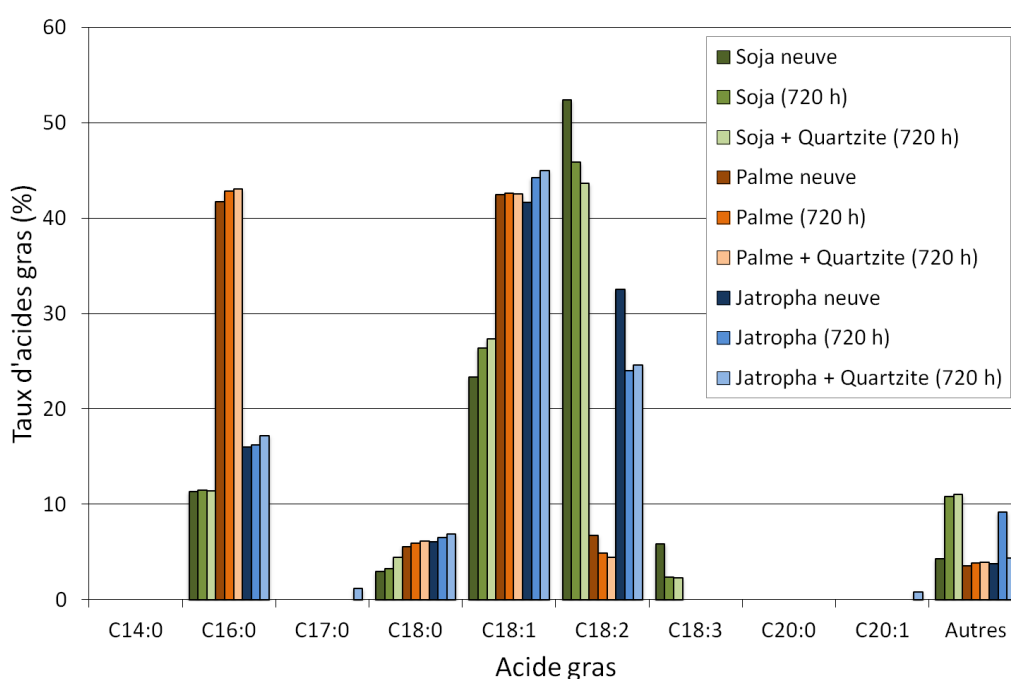


Figure 98 : Composition en acides gras pour les huiles sélectionnées.

L'indice d'acide permet d'apprécier la détérioration de l'huile végétale et la présence d'acides gras libres. Le Tableau 28 regroupe l'indice d'acides pour toutes les nouvelles huiles testées ainsi que celle de l'huile de colza. Pour des huiles raffinées, comme l'huile de colza et soja, l'IA de l'huile neuve est très faible. L'huile de palme et de jatropha possède un indice plus important que l'huile de colza la plus vieillie. Une comparaison est donc toujours nécessaire avec une valeur de référence pour apprécier une détérioration ou non. À des niveaux différents d'acidité, l'IA des huiles de colza, soja et palme augmente avec le vieillissement et surtout avec la présence de quartzite. L'huile de jatropha, quant à elle, se comporte différemment. L'indice d'acide diminue avec le vieillissement de l'huile végétale. L'introduction de matériau de stockage induit une baisse plus légère. L'huile de jatropha se stabilise avec le vieillissement, voir s'améliore.

<i>Huiles végétales testées</i>	<i>Indice d'acide (mgKOH/g)</i>
Colza neuve	0,08
Colza (720 h)	2,2
Colza + Quartzite (720 h)	10,25
Soja neuve	0,13
Soja (720 h)	2,43
Soja + Quartzite (720 h)	12,67
Palme neuve	13,72
Palme (720 h)	20,24
Palme + Quartzite (720 h)	25,21
Jatropha neuve	23,82
Jatropha (720 h)	19,28
Jatropha + Quartzite (720 h)	21,47

Tableau 28 : Indices d'acides.

Le dernier aspect de la caractéristique chimique est la coloration de l'huile. La Figure 99 illustre l'évolution de la couleur de l'huile avec le vieillissement et l'immersion de quartzite. Les précédentes analyses chimiques sur l'huile colza indiquaient que la roche métamorphique brunissait d'avantage l'huile qu'un vieillissement seul. Toutes les huiles expérimentées réagissent de la même façon au niveau de leurs colorations.

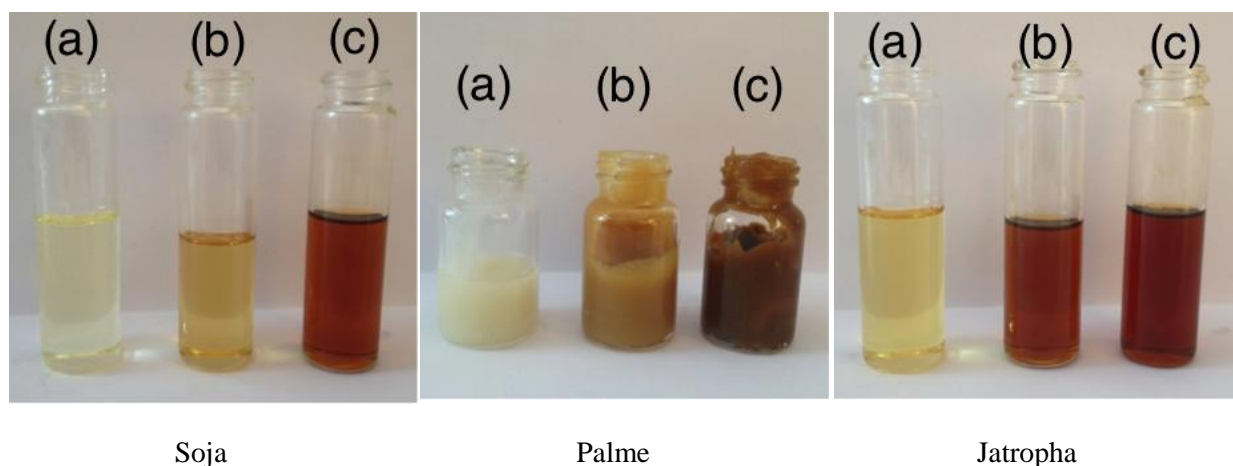


Figure 99 : Photographies de l'huile de colza vieilli ((a) l'huile neuve, (b) vieillie seule et (c) vieillie avec du quartzite).

La température de stabilité thermique permet de renseigner sur la stabilité thermique d'un matériau. Il détermine donc la limite d'utilisation d'un fluide de transfert. Les caractérisations précédentes nous informent sur la corrélation possible entre la stabilité thermique et l'indice d'acide. La Figure 100 représente la diminution des températures de stabilité thermique en fonction de l'augmentation des indices d'acide associés. L'équation (12) permet de réajuster l'équation (11) tout en doublant la plage d'IA (mg KOH g^{-1}) afin de déterminer la stabilité thermique en degré Celsius.

$$T_3 = 385,942 - 3,455 IA \quad (12)$$

La compatibilité en température en présence de matériaux solides induit une chute de la température de stabilité thermique pour l'huile de colza, soja et palme. Tout comme le présageait l'évolution de l'IA, l'introduction de quartzite a permis une légère augmentation de la température de stabilité thermique.

Cette étude complémentaire a permis d'élargir le nombre de candidats potentiels à l'application visée en tant que HTF pour les centrales solaires. L'évolution des caractéristiques chimiques et de la stabilité thermique reste acceptable. Aucune température de stabilité n'est inférieure à 300°C . L'écart avec une température d'utilisation de 210°C reste assez élevé pour permettre l'utilisation de ces huiles végétales sur une durée égale à 720 heures. Des études complémentaires devront être réalisées sur des périodes plus longues afin de déterminer une limite d'utilisation de l'huile végétale.

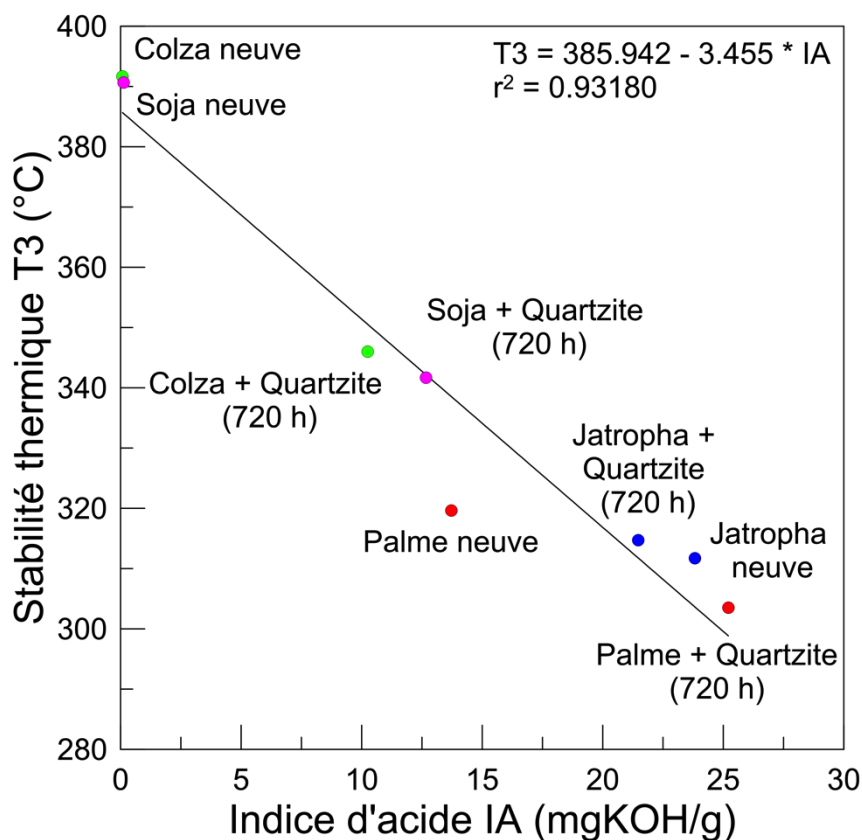


Figure 100 : Température de la stabilité thermique des huiles testées en fonction de l'indice d'acide.

B.4.5.2 Compatibilité de l'huile de colza à 300°C

Dans une utilisation dans le CSP, le principal inconvénient de l'huile végétale est sa température d'utilisation, bien inférieure aux températures des huiles synthétiques. Cette dernière étude sur la compatibilité de l'huile de colza permet d'étudier la possibilité d'augmenter la température de travail de l'huile de colza de 210°C à 300°C. Dans des conditions similaires aux précédents tests, c'est-à-dire sous atmosphère d'azote et aucune agitation mécanique, l'huile de colza a été maintenue seule pendant 500 heures à une température de 300°C.

La Figure 101 représente le spectre de chromatographie à phase gazeuse pour les acides gras de l'huile de colza neuve et vieillie 500 heures à 300°C. Les pics représentatifs de l'huile de colza ne sont plus visibles pour l'huile vieillie. La dégradation est telle que les acides gras majoritaires et les triglycérides de l'huile sont inexistantes sur les analyses.

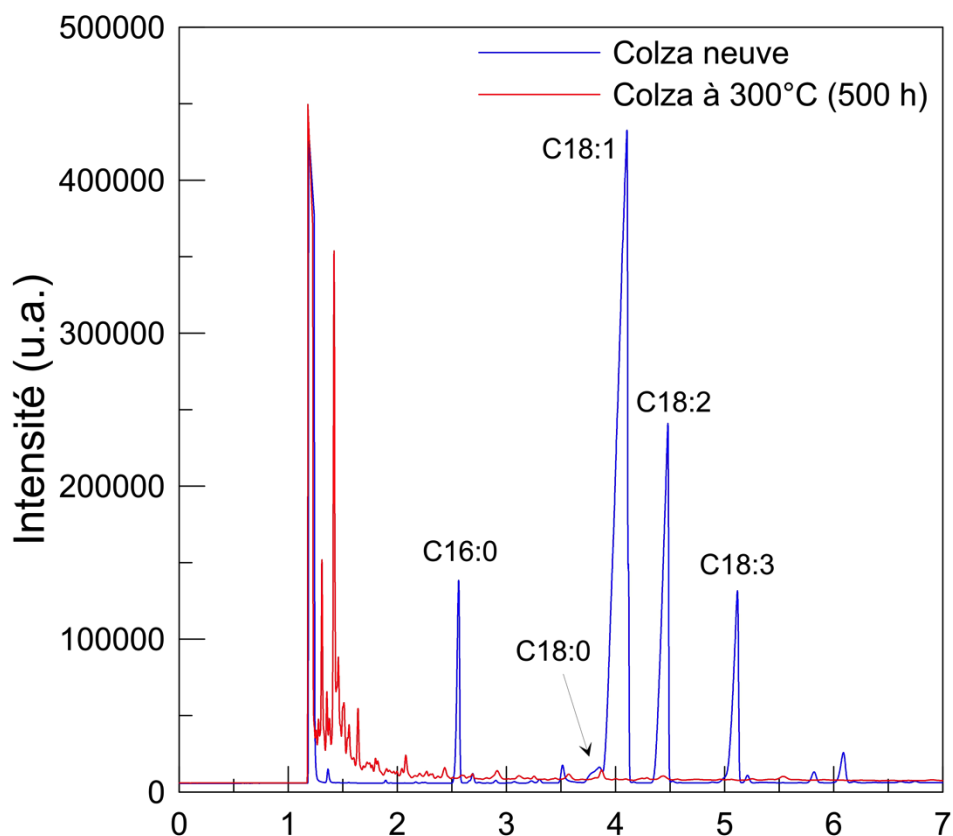


Figure 101 : Spectres des acides gras pour les huiles de colza neuves et vieilles à 300°C.

Cette composition en acides gras peut être complétée par la mesure de l'indice d'acide de l'huile vieillie à 300°C et sa coloration. Malgré un vieillissement plus visible par le noircissement de l'huile sur la Figure 102, l'indice d'acide n'est que de 5,4 mg KOH g⁻¹. Cependant l'indice d'acide semble être faussé car l'acidité ne provient pas uniquement des acides gras à la vue de sa composition.

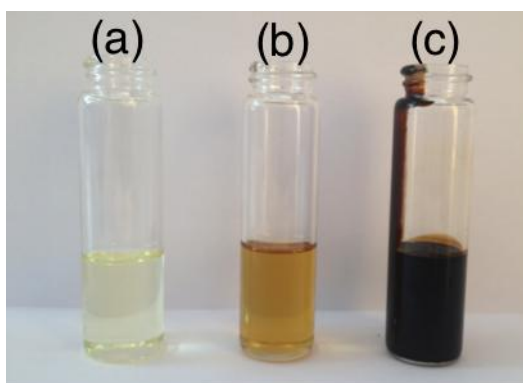


Figure 102 : Photographie de (a) l'huile de colza neuve, (b) l'huile vieillie seule à 210°C et (c) l'huile vieillie à 300°C.

La Figure 103 indique la variation de la masse adimensionnée pour l'huile de colza neuve et vieillie en fonction de la température. Le résultat est sans appel, la température de stabilité thermique pour l'huile vieillie est de 228,7°C contre 391,7°C pour l'huile neuve.

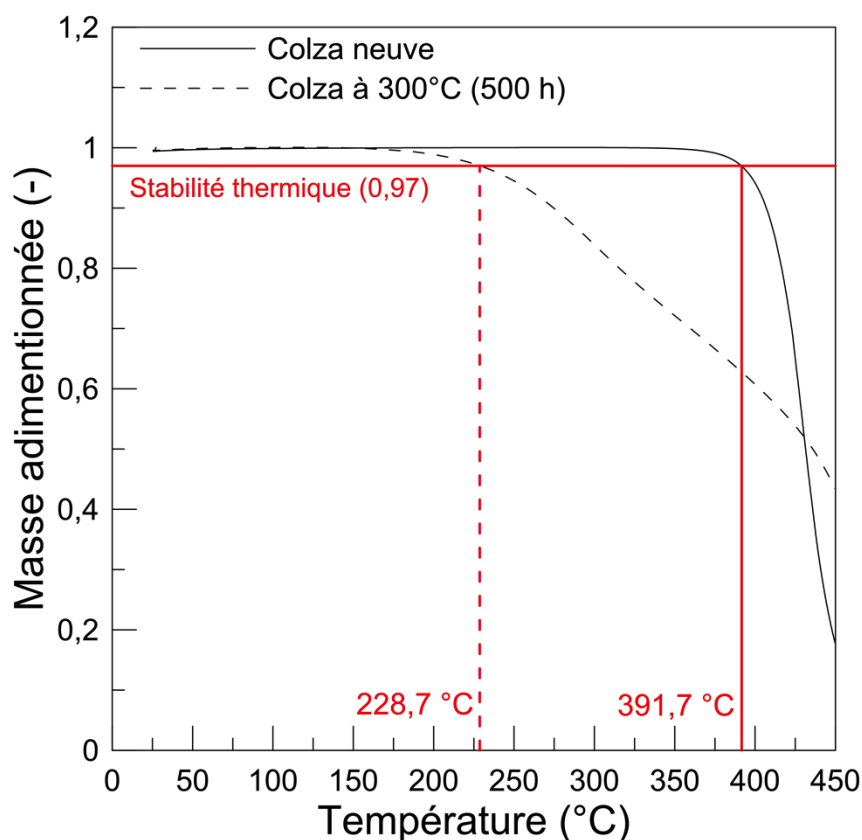


Figure 103 : Évolution de la masse adimensionnée en fonction de la température pour l'huile de colza neuve et vieillie.

Cette étude de compatibilité à plus haute température permet de fournir des renseignements plus complets sur le comportement de l'huile lorsqu'elle est très proche de la dégradation. La stabilité thermique ainsi que sa composition en acide gras indiquent clairement que l'huile n'est plus utilisable dans une application à 300°C au bout de 500 heures. Jusqu'à présent l'indice d'acide était un facteur utile pour la détermination du point éclair et surtout la stabilité thermique. Dans ce cas bien précis, l'IA ne reflète pas la température de stabilité thermique car la dégradation des acides gras est trop importante. À partir d'une température supérieure à 200°C, une réaction de standolisation, c'est-à-dire une réaction de polymérisation thermique, se produit en l'absence d'oxygène. Plus la température est importante et plus la cinétique de standolisation sera rapide [156]. Les essais réalisés précédemment indiquent un amorçage de la polymérisation pour une augmentation des acides gras libres, perceptible par l'indice d'acide. Puis la polymérisation permet de réticuler les

chaînes d'acide gras thermiquement. Cette réaction accroît considérablement la viscosité dynamique et l'indice d'iode (siccativité) [156].

B.4.6 Quel couple à utiliser ?

L'étude de la compatibilité a permis d'examiner le comportement en température de plusieurs huiles, plus spécifiquement l'huile de colza et de nombreux matériaux de stockage. Deux questions reviennent régulièrement lors de ces recherches, quelles couples HTF et TESM utiliser et combien de temps. Une solution unique n'est pas envisageable et cela porterait préjudice à la diversité de l'offre que proposent les huiles végétales. Par rapport aux autres huiles, l'étude de la compatibilité physicochimique de l'huile de colza a été davantage approfondie. Cette huile a été vieillie sur des périodes allant jusqu'à 2160 heures et avec de nombreux matériaux. La diversité des matériaux (roches naturelles, coproduit de la sidérurgie et céramique) indique une bonne compatibilité de l'huile végétale, quel que soit le matériau. La possibilité d'examiner le taux de détérioration en vue d'un renouvellement de l'huile permet de proposer un large choix de matériau solide. Une analyse de l'indice d'acide peut être réalisée sur des échantillons d'huiles provenant de la centrale solaire. Avec les équations établies, le point éclair mais surtout la température de stabilité thermique peuvent être estimées. Lorsque l'huile aura un IA équivalent ou supérieur à 25 mg KOH g^{-1} , sa stabilité thermique sera inférieure à 300°C . Cette limite est une valeur raisonnable pour se prémunir d'éventuel risque de surchauffe de l'huile pour les centrales CSP considérées. La durée de vie établie de l'huile de colza avec des matériaux est de 2160 heures et pourrait être facilement doublée. Il faut savoir que dans une centrale CSP classique, les pertes lors du remplissage ainsi que les fuites hydrauliques représentent $0,5 \text{ \% an}^{-1}$ d'huile synthétique Therminol VP1 sur une durée de 30 ans [157]. Cependant, le taux de renouvellement de cette huile synthétique n'est jamais communiqué. Au cours des vieillissements, l'huile de colza présente des propriétés thermiques et thermophysiques assez stables et l'introduction de matériaux de stockage stabilise quelque peu l'huile. Selon les études complémentaires effectuées, les huiles de colza, soja, palme et jatropha sont également des solutions pertinentes pour une utilisation en tant que fluide de transfert pour les procédés thermiques. Disponibles dans toutes les régions du globe, elles permettent d'utiliser les ressources locales à bas coût pour les pays en voie de développement désireuse de déployer des centrales CSP.

B.5 Conclusion

La partie B est consacrée aux composants du système de stockage en la qualité du fluide de transfert et du matériau de stockage. Les huiles végétales, principalement utilisées dans l'alimentaire, ne possèdent que très peu de données sur les propriétés thermiques et thermophysiques en températures pour permettre une utilisation en tant que fluide thermique. La première partie de l'étude répond directement à ce besoin en termes de conductivité thermique, de chaleur spécifique, de viscosité dynamique et de masse volumique pour des températures allant de l'ambiante à 250°C pour sept huiles végétales. Les huiles sélectionnées, représentant plus de 90 % de la production mondiale, permettent de proposer un éventail de possibilités. Pour plus de simplicité d'utilisation pour les modélisations numériques et pour la communauté scientifique, les données expérimentales de chaque grandeur physique et de chaque huile végétale ont été mises sous la forme de corrélations en fonction de la température.

L'étude suivante concerne l'élaboration de matériaux de stockage à partir de coproduit de cubilot. Ces recherches répondent également à un besoin croissant en TESM correspondant à l'augmentation attendue des systèmes de stockage pour le CSP dans les années à venir. Le laitier de cubilot brut a été analysé puis les recherches se sont focalisées sur l'élaboration d'une vitrocéramique mise en forme. Les méthodes de nucléation – croissance et pétrurgique ont permis d'élaborer des vitrocéramiques ayant comme phase cristalline majoritaire la wollastonite. Pour permettre un transfert plus aisé auprès des industriels, des sphères, cylindres et anneaux de Raschig ont été élaborés sur site industriel en sortie de coulée. Cette étude a donc permis d'initier une méthode de revalorisation d'un coproduit disponible en grande quantité pour en faire des modules de stockage idéal pour les stockages DMT.

Ayant défini des HTF innovants et des TESM, leurs compatibilités physicochimiques doivent être examinées. La dernière étude de la partie B permet d'apprécier le vieillissement de l'huile de colza seule et avec différents matériaux sur des périodes allant jusqu'à 2160 heures à une température de 210°C. Pour apprécier une telle dégradation, les caractéristiques chimiques, de transfert thermique, de stabilité thermique et d'imprégnation ont été étudiées. Les tests révèlent que l'huile évolue chimiquement au cours du temps, mais que ses propriétés thermiques et thermophysiques restent assez stables. L'indice d'acide a pu être couplé à la température de point éclair et de la stabilité thermique. Dans le cas d'une application industrielle CSP, une valeur limite de 25 mg KOH g⁻¹ est définie afin de savoir à quel moment

l'huile doit être partiellement renouvelée dans la boucle du champ solaire. L'huile végétale, pour une température de 210°C et sous atmosphère d'azote, présente une très bonne compatibilité physicochimique avec divers matériaux de stockage.

La partie B présente des résultats très prometteurs sur l'utilisation d'huiles végétales dans les centrales CSP en tant que HTF. Pour des températures de fonctionnement inférieures à 220°C, qui correspondent à la gamme envisagée pour l'ORC, les huiles végétales répondent à la totalité des critères pour la sélection d'un fluide de transfert. L'élaboration de module de stockage en laitier de cubilot reste dans la logique développée par le laboratoire CNRS PROMES depuis quelques années. La conception en cœur même de la fonderie et les différentes géométries conçues permettent de donner une crédibilité supplémentaire auprès d'industriels sur la revalorisation des déchets ou coproduits.

Partie C : Système de stockage d'énergie thermique : expérimentation et modélisation

C.1 Introduction

Pour approfondir la compréhension du stockage thermocline sur lit de roche, l'étude est menée suivant différentes étapes. Bien que des expérimentations de stockage DMT soient développées et présentes dans la littérature [52, 158, 159] les données précises qui permettent de véritablement bien appréhender le fonctionnement d'un stockage ne sont pas accessibles. Pour remédier à cette carence, le laboratoire CNRS PROMES a développé dans le cadre de cette thèse un démonstrateur composé d'un réservoir de stockage DMT et de sa boucle huile. Les résultats de l'expérimentation de laboratoire sont complétés par une compilation des données disponibles sur deux pilotes de tailles industrielles. Trois approches de modélisation, basées sur des hypothèses de départ sensiblement différentes, sont par la suite exposées et commentées. L'étude est poursuivie par une comparaison des profils de température simulés selon différents modèles avec des résultats expérimentaux issus du démonstrateur et des deux pilotes de la littérature. Les investigations permettent de comparer les résultats et performances des modélisations numériques entre elles, d'estimer l'influence de la masse thermique de la paroi, des pertes thermiques et d'autres paramètres clés sur la réponse thermique et donc la performance d'un DMT. Cette partie aboutit à la mise en place d'un outil rapide d'aide au dimensionnement de projets de taille industrielle. Cette méthode basée sur l'ensemble des résultats acquis précédemment est appliquée à une étude de cas correspondant à un stockage thermique de 690 kWh_T.

C.2 Expérimentations d'un stockage thermique DMT

Disposer d'un panel de données expérimentales est le meilleur moyen d'approfondir la compréhension des phénomènes thermiques impliqués pendant les phases de stockage et déstockage. Bien que la littérature soit relativement fournie, les données expérimentales utilisables d'un stockage ou d'un déstockage sont rares. Les laboratoires ayant développé les expérimentations, ne communiquent pas nécessairement toutes les informations nécessaires. Les modèles aujourd'hui disponibles sont ainsi systématiquement validés par comparaison avec une unique expérimentation qui correspond à une phase de stockage opérée sur le réservoir mis en place au Sandia National Laboratory (SNL). Le premier objectif du démonstrateur développé au laboratoire est donc d'acquérir un nombre de données suffisant lors des deux phases complémentaires de stockage et déstockage. Ces expérimentations sont par ailleurs réalisées dans le domaine d'intérêt de l'étude à des niveaux de température intermédiaires du CSP et avec les matériaux précédemment définis : quartzite et huile végétale de colza. Dans un objectif de généralisation, les données issues de phases de déstockage pour les pilotes de Sandia National Laboratory (SNL) et la centrale Solar One sont également discutées. Elles seront mises à profit pour une validation élargie des modèles développés dans la section suivante.

C.2.1 Démonstrateur à échelle de laboratoire

Le démonstrateur a pour objectif d'effectuer des charges et des décharges d'un réservoir de stockage dans des conditions similaires de celles d'une centrale solaire ORC. Le stockage thermique est mise en œuvre grâce à de l'huile végétale de colza et du quartzite avec une température opératoire allant de 160°C à 210°C. Plusieurs mois ont été nécessaires pour concevoir, installer et mettre en route le démonstrateur. La Figure 104 représente le schéma de principe du démonstrateur avec les différents éléments permettant de mener à bien ces tâches. Le démonstrateur peut être divisé en deux parties distinctes : le réservoir de stockage DMT et la boucle d'huile qui lui est associée. Pour des raisons de sécurité, le démonstrateur est placé dans un bac de rétention et entouré de cloisons anti-feu. Les dimensions finies de l'ensemble sont égales à 1,2 m × 3,4 m × 2,5 m (profondeur, largeur et hauteur).

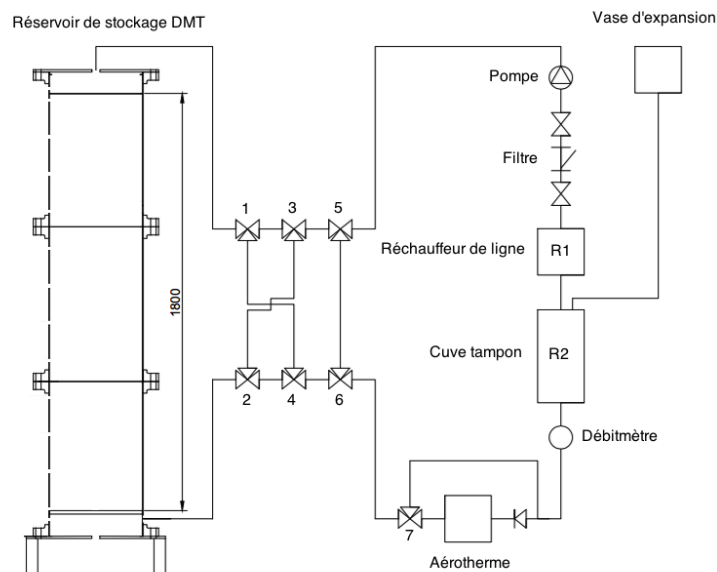


Figure 104 : Schéma de principe du démonstrateur.

La Figure 105 permet d'illustrer par deux photographies le démonstrateur avant et après la mise en place de l'isolation sur les conduites et les différents réservoirs. Le vase d'expansion atmosphérique n'est pas visible sur la photo, car il est placé à l'étage de la pièce au-dessus de l'expérimentation. Contrairement à l'installation finale envisagée, le démonstrateur n'est pas sous atmosphère contrôlée d'azote, plus particulièrement dans le vase d'expansion. La zone en contact avec l'atmosphère oxydante est très faible par rapport au volume total de l'installation et la dégradation de l'huile végétale devrait être sensiblement identique à celle décrite dans la Partie B.



Figure 105 : Photographies du démonstrateur avant et après la mise en place de l'isolation.

Pour faciliter l'explication du travail effectué, les composants du réservoir de stockage et de la boucle huile seront présentés séparément. Pour permettre aux différents éléments de fonctionner ensemble, une automatisation efficace est nécessaire. Le logiciel conçu

spécialement pour l'occasion sera présenté de façon sommaire par la suite. Enfin, la description du démonstrateur s'achèvera avec la présentation des différents garnissages et un récapitulatif complet du démonstrateur.

C.2.1.1 Réservoir de stockage DMT

L'ensemble des pièces a été élaboré à partir de matériau ayant des dimensions standard disponibles sur le marché. Le réservoir est composé de tubes de 400 mm intérieur en acier noir. L'acier noir ou brut est préféré à l'acier inoxydable pour la réalisation de ce démonstrateur car il est plus facile à travailler et moins coûteux. Le réservoir est divisé en trois parties égales sur la hauteur et des brides standard permettent de faire la liaison entre les tubes, la base du réservoir et le couvercle. La conception d'un réservoir en trois parties facilite la mise en place du garnissage mais surtout son changement. L'étanchéité entre les brides est réalisée avec des joints graphites et des visseries. La hauteur du réservoir, sans les pieds, est de 2 m. Cela représente un volume de $0,25 \text{ m}^3$. L'ensemble du réservoir, comprenant les tubes, les brides et les visseries, pèse environ 150 kg.

Pour homogénéiser au maximum la température du fluide avant de le faire circuler dans le milieu granulaire lors de la charge ou de la décharge, le lit est délimité par deux zones « tampons » (zones contenant uniquement du fluide) de 10 cm chacune [Figure 106 a)], ainsi que leurs diffuseurs [Figure 106 c)]. Chaque diffuseur est constitué d'une plaque d'acier circulaire percée d'une multitude de trous de 5 mm de diamètre. Pour supporter la charge du lit de roche, le réservoir est équipé d'une équerre sur sa paroi interne, à la limite de la zone tampon. Un caillebotis circulaire permet de répartir la charge également [Figure 106 b)]. Le milieu granulaire ayant une masse de plusieurs centaines de kilogrammes peut ensuite être disposé sur les différentes grilles, comme illustré sur la Figure 106 d).

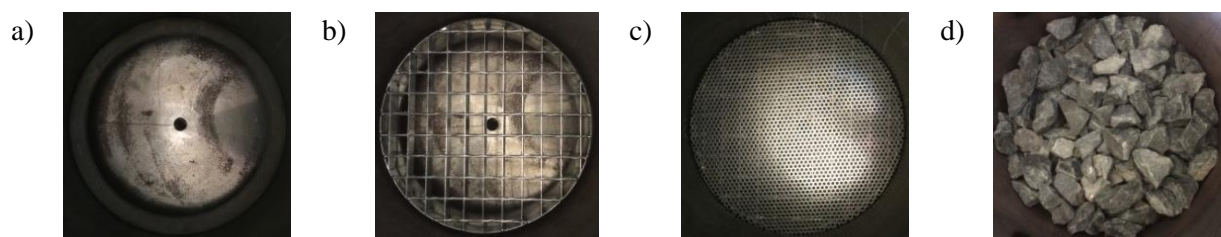


Figure 106 : Photographies du fond du réservoir avec les différents éléments respectant l'ordre de mise en place (de a) à d)).

Pour limiter au maximum les pertes thermiques du réservoir, quatre couches de 5 cm d'épaisseur de laine de roche, résistant à 250°C , sont disposées sur toutes les parois en contact

avec l'extérieur. Les pertes thermiques seront estimées expérimentalement aux températures TH et TL afin que la modélisation numérique puisse prédire de façon plus précise les performances du stockage thermique. Le HTF est alimenté à débit constant dans le réservoir jusqu'à l'équilibre du système. La résistance thermique relative aux déperditions est alors calculée grâce à la différence de température entre l'entrée et la sortie du réservoir. Une interpolation linéaire permet d'estimer la résistance thermique pour les températures intermédiaires.

Pour apprécier les températures lors des phases de stockage et de déstockage, le réservoir est équipé de 26 thermocouples de type K. La Figure 107 illustre l'emplacement des sondes de température dans le système de stockage. Deux thermocouples déterminent la température dans les zones tampons. Des sondes espacées les unes des autres de 0,16 mètre et situées au centre du réservoir permettent une acquisition de la distribution axiale des températures. Pour évaluer la variation radiale de la température, certaines zones sont pourvues de quatre thermocouples pour des mesures à 2 cm, 5 cm et 10 cm de la paroi, et au centre du réservoir [Figure 107].

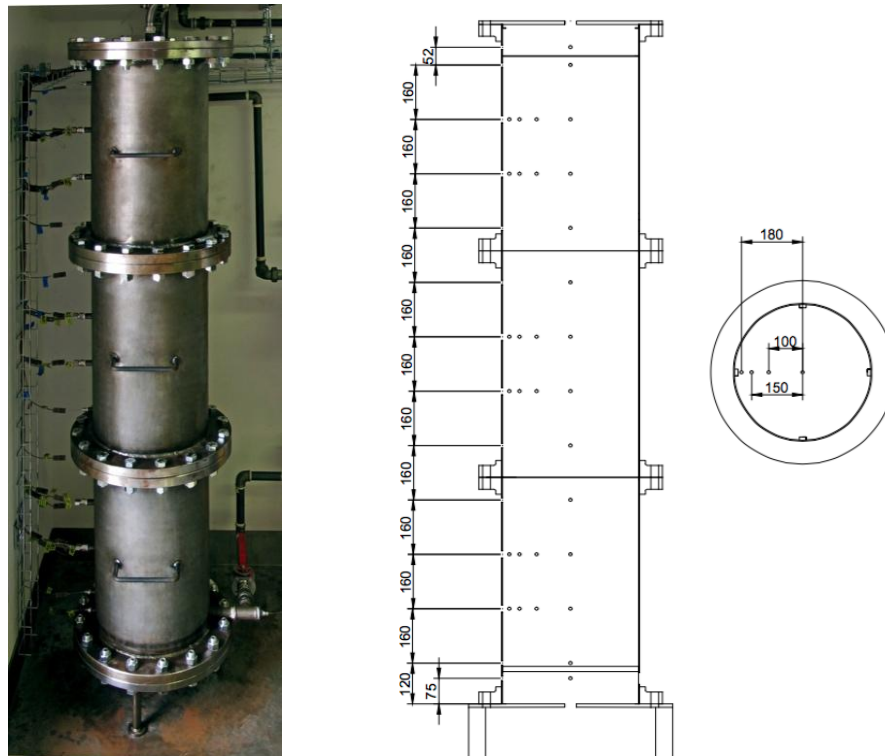


Figure 107 : Instrumentation du réservoir de stockage.

C.2.1.2 Boucle huile

La boucle huile quant à elle a pour principale fonction d'alimenter le réservoir en fluide à la température désirée et à débit constant. Le chauffage de l'huile est assuré grâce à deux éléments différents. La cuve tampon contient un volume d'huile de $0,12 \text{ m}^3$. Ce volume garantit une homogénéité de la température et une quantité d'huile suffisante pour alimenter le réservoir de stockage. Deux résistances électriques de 4 kW chacune (R2) permettent de chauffer l'huile à la température désirée. Ensuite, l'huile chauffée passe de la cuve tampon au réchauffeur de ligne avant d'entrer dans le réservoir. Le réchauffeur de ligne, avec un volume de $0,025 \text{ m}^3$ et une résistance électrique de 1 kW (R1), permet de surchauffer légèrement l'huile végétale circulant pour compenser les pertes thermiques en ligne et ainsi contrôler finement la température d'entrée dans le réservoir. Ces deux éléments sont isolés de la même manière : deux couches d'une épaisseur de 5 cm limitent les pertes thermiques. Lors des phases de déstockage, il est nécessaire de refroidir le HTF. Pour cela, un aérotherme Héliotherme 4000 de la marque CIAT avec une puissance de 25 kW de froid permet d'abaisser la température de l'huile de 210°C à $140\text{-}150^\circ\text{C}$. L'huile est ensuite réchauffée par la cuve tampon pour atteindre la température de 160°C .

Chauffer un fluide de la température ambiante à 210°C provoque nécessairement une augmentation de son volume. Pour laisser le fluide se dilater, un vase d'expansion est installé au premier niveau de la pièce contenant le démonstrateur. Il est installé au point haut de l'installation, dans le but d'avoir un système fonctionnant à pression atmosphérique. Une sonde de niveau permet de contrôler la quantité d'huile dans le vase d'expansion et donc de l'installation complète. Ce choix de fonctionnement peut entraîner une dégradation anticipée de l'huile mais il reste très avantageux par sa facilité de mise en place et par son faible coût.

Pour connecter tous les éléments entre eux, pas moins de 30 m de tubes d'un diamètre DN 1" (26 mm intérieur et 34 mm extérieur) ont été nécessaires. Toutes les connectiques ont été réalisées en interne à la main et l'étanchéité a été réalisée à l'aide de téflon HT (250°C maximum). Toutes les conduites sont isolées avec une épaisseur de 3 cm de laine de roche. La circulation est assurée grâce à une pompe de la marque 3M Pumps, d'une puissance de 0,55 kW, avec un débit maximal de $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ et une hauteur manométrique de 35 m. La pompe est précédée d'un filtre garantissant l'intégrité de son fonctionnement et retenant toutes les impuretés. Le débit volumique de l'installation est mesuré grâce à un débitmètre Brooks MT 3809 avec une précision de $\pm 10 \%$.

Enfin sept électrovannes trois-voies fonctionnant jusqu'à des températures de 250°C, commercialisées par la société Meca-inox, peuvent orienter le HTF en fonction des différents scénarii préétablis [Figure 108]. La « préchauffe » permet de chauffer le HTF à une température de 210°C en isolant le réservoir de stockage. Puis cette étape est suivie de la phase de stockage, qui alimente le haut du réservoir à une température d'entrée égale à 210°C. Avant d'effectuer une phase de déstockage, le HTF de la boucle est refroidi et maintenu à une température de 160°C dans la petite boucle. Enfin la dernière étape est la décharge, le HTF à 160°C est injecté au bas du réservoir et l'aérotherme refroidit progressivement le fluide chaud sortant. Chaque phase intermédiaire précédant la décharge et la charge nécessite une durée d'environ 30 – 40 min, ce qui rend l'enchaînement de cyclages expérimentaux successifs difficilement réalisables.

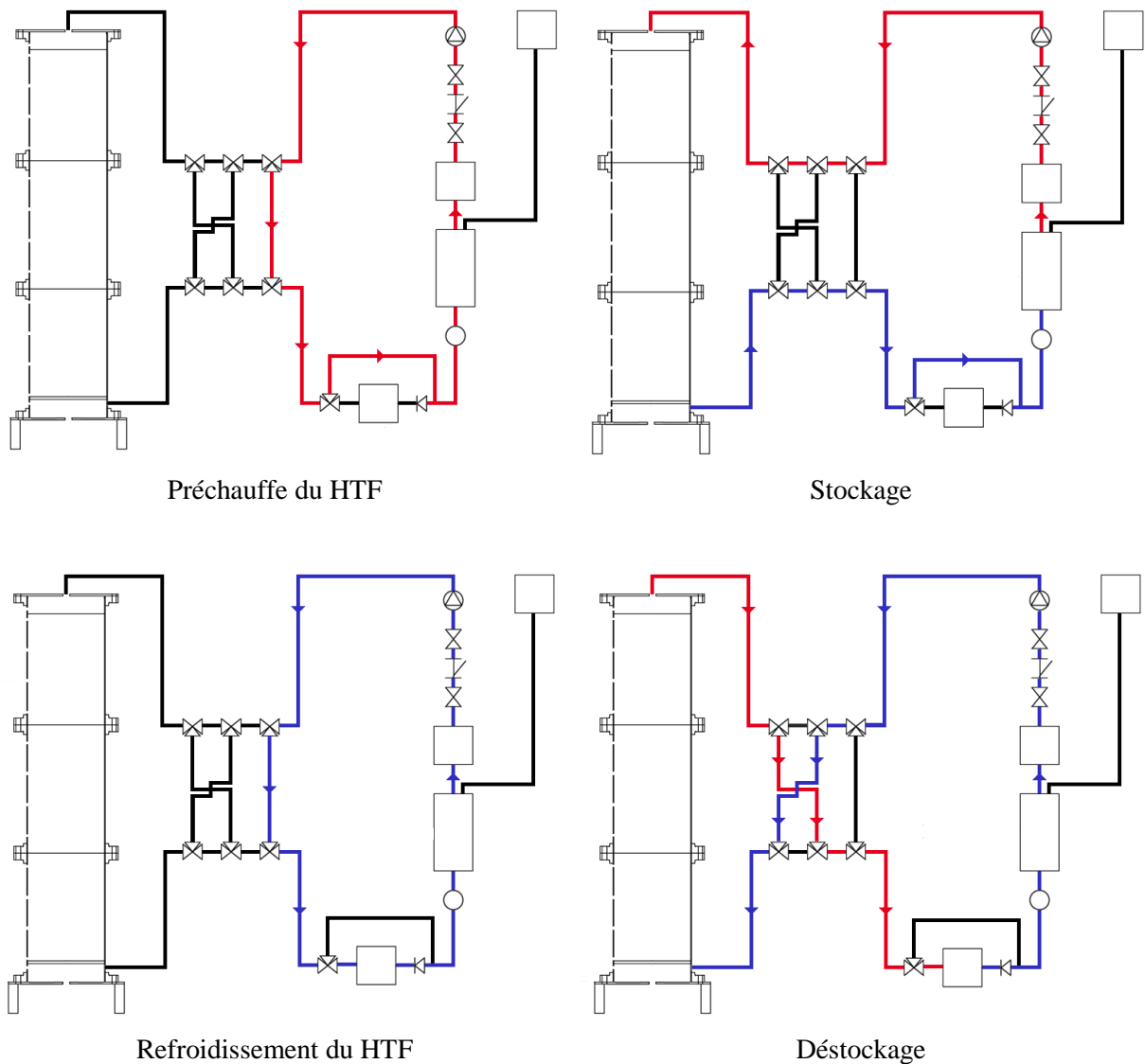


Figure 108 : Schémas de principe des différents scénarii du démonstrateur.

Six électrovannes (1-6) ont pour fonction de modifier le sens de circulation dans le réservoir en utilisant qu'une seule pompe. La dernière électrovanne (7) isole l'aérotherme du reste de la boucle huile suivant les scénarii. Des acquisitions de températures sont réalisées dans la cuve tampon, dans le réchauffeur de ligne, à la sortie de l'aérotherme et à l'entrée et à la sortie du réservoir. Ces températures donnent la possibilité de réguler chacun de ces éléments.

C.2.1.3 Automatisation par LabVIEW

Le logiciel LabVIEW[®] est utilisé pour assurer le contrôle et l'automatisation du démonstrateur ainsi que l'acquisition des données expérimentales. Le logiciel donne la possibilité à l'utilisateur d'interagir avec les sept électrovannes, la pompe et l'aérotherme grâce à une carte Labjack T7 [Figure 109]. Les acquisitions de données sont multiples. Tout d'abord, les acquisitions de température sont réalisées par un Agilent 34970 avec un pas de temps de 10 secondes. Puis la carte Labjack permet également de récolter des informations utiles comme le débit et la hauteur d'huile dans le vase d'expansion. Pour un débit voulu, le logiciel ajuste la vitesse de la pompe grâce à un variateur de fréquence. Pour un refroidissement contrôlé, la température de sortie de l'aérotherme est couplée à un variateur de fréquence et permet d'agir sur le coefficient de transfert en modifiant progressivement la vitesse de rotation du ventilateur de l'aérotherme. Le programme LabVIEW[®] facilite également la mise en place des scénarii avec l'automatisation du positionnement des électrovannes trois voies. L'information sur le niveau d'huile dans le vase d'expansion permet uniquement d'alerter l'utilisateur lorsque la hauteur devient critique. Toutes les données sont enregistrées après chaque acquisition dans un fichier Excel afin de faciliter le traitement des différentes informations.

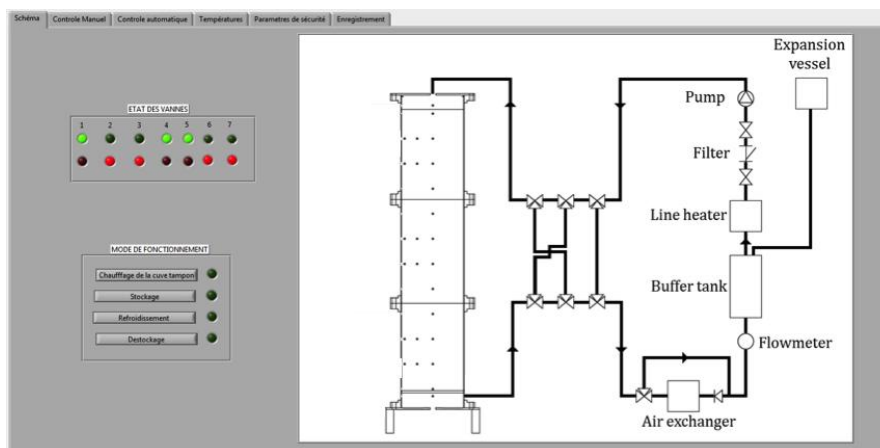


Figure 109 : Programme LabVIEW.

Les résistances électriques R1 et R2 sont pilotées par deux régulations PID externes au programme LabVIEW®. Cette configuration est associée à des modules de sécurité externe qui peuvent contrôler le bon fonctionnement des relais statiques et couper l'alimentation des résistances au moindre défaut. Cette sécurité est accompagnée de consignes automatisées sur LabVIEW® permettant d'arrêter l'étape en cours et de refroidir l'huile de toute l'installation pour garantir son intégrité.

C.2.1.4 Huile végétale et matériau de stockage

L'huile de colza utilisée est commercialisée par l'Huilerie GID en France. Le démonstrateur emploie environ 0,35 m³ d'huile végétale dans toute son installation. Le fluide a été renouvelé régulièrement afin de garder des propriétés thermiques et thermophysiques constantes, quelle que soit la période des expérimentations.

Le matériau associé à l'huile de colza est une roche métamorphique, le quartzite. Toutes les roches utilisées proviennent de la même carrière de quartzite exploitée par Carayon à Saint-Pons de Thomières (34) [Figure 110].



Figure 110 : Carrière de quartzite exploitée par Carayon à Saint-Pons de Thomières.

Pour apprécier l'importance de la surface d'échange du lit de roche, deux granulométries de roches ont été testées. Le Tableau 29 regroupe toutes les informations liées aux différents diamètres de particules. Pour éviter les surcoûts induits par le concassage du matériau, deux granulométries proposées par Carayon ont été sélectionnées. Le quartzite G1 est considéré comme du ballast d'un diamètre moyen de 40 mm commercialisé principalement pour les voies ferrées de la SNCF. Le quartzite G2 est un granulat d'un diamètre moyen de 12 mm. Le réservoir peut contenir un volume de roche correspondant au diamètre de la cuve et d'une hauteur de 1,8 m. La porosité du milieu granulaire est déterminée

grâce à la masse et la densité de quartzite pour un volume de réservoir connu. Pour un milieu constitué de particules d'un même diamètre, les porosités sont assez similaires. Le rapport D / d_p représente le ratio entre les dimensions caractéristiques du réservoir et de la particule. Si ce ratio est supérieur à 30, les écoulements préférentiels en proche paroi sont supposés négligeables [58]. Ce qui n'est le cas que pour le garnissage G2.



	<i>1^{ère} granulométrie (G1)</i>	<i>2^{ème} granulométrie (G2)</i>
Photographies		
Diamètre moyen	0,04 m	0,012 m
Porosité ϵ	0,41	0,39
Masse	325 kg	340 kg
D / d_p	10	33,3

Tableau 29 : Granulométries du démonstrateur.

C.2.1.5 Récapitulatif des caractéristiques du démonstrateur

Le Tableau 30 récapitule toutes les différentes caractéristiques du démonstrateur exposées précédemment pour une granulométrie G1, un déstockage est effectué avec un débit massique de $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$ soit une vitesse de $0,43 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

<i>Paramètres</i>	<i>Démonstrateur CNRS PROMES</i>
Capacité	8,3 kWh _T
HTF TESM	Huile de colza Quartzite
Temps de déstockage, t	3 h
Hauteur du lit de roche, H	1,8 m
Diamètre de cuve, D	0,4 m
Volume, V	0,25 m ³
Porosité, ϵ	0,41
Diamètre de la particule, d_p	$40 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Débit massique du HTF, \dot{m}	$1,9 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$
Température haute, TH	210°C
Température basse, TL	160°C
Résistance thermique à TH, $R_{th, TH}$	0,65 K W ⁻¹
Résistance thermique à TL, $R_{th, TL}$	0,83 K W ⁻¹

Tableau 30 : Caractéristiques du démonstrateur.

Pour débiter les investigations numériques, cette expérimentation de décharge est en effet sélectionnée parmi toutes celles effectuées sur les deux types de granulométrie et pour les cinq vitesses différentes de circulation d'huile.

La Figure 111 représente les profils de température expérimentaux de l'huile de colza au centre du réservoir lors d'une décharge de 3,5 heures. Ces résultats serviront de référence en ce qui concerne le démonstrateur pour les différentes études numériques. Les températures opératoires pour cette expérimentation sont 160°C et 210°C. La courbe de gauche, à $t = 0h$, correspond à l'état initial du réservoir, chauffé quasi intégralement à la température haute de consigne de 210°C. La décharge s'effectue par l'introduction du HTF à la température basse de 160°C par le bas du réservoir. Avec une lecture suivant le temps, c'est-à-dire de gauche à droite, les profils de température représentent un déstockage avec la formation d'une zone thermocline, son évolution et sa sortie.

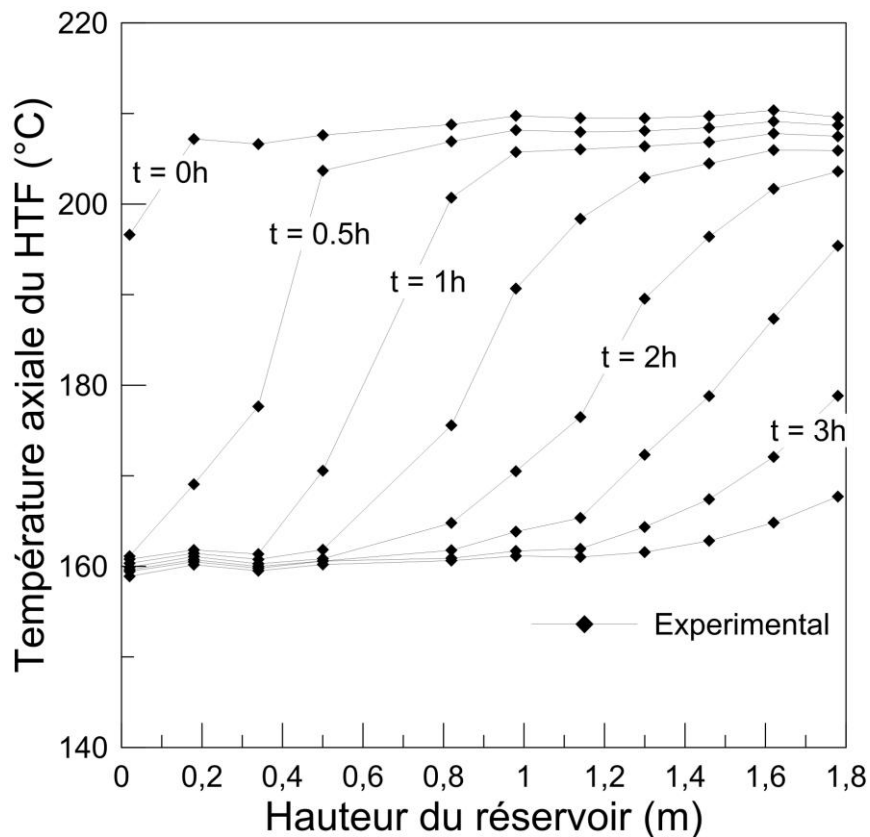


Figure 111 : Profils de température axial lors d'une décharge pour le démonstrateur.

C.2.2 Sandia et Solar One avec leurs courbes de déstockage

Une modélisation de procédé, pour être pertinente se doit d'être représentative pour une large gamme de fonctionnement qui se décline en termes de conditions opératoires (niveau de température, matériau de stockage, HTF, vitesse du fluide, ...) mais aussi de taille

de réservoir dans le cas du stockage thermique. Dans cette optique, deux autres expérimentations sont associées au démonstrateur. Les pilotes suivants, SNL et Solar One, sont sensiblement différents d'un point de vue géométrique ou thermique.

Tout d'abord, Sandia National Laboratory (SNL) a construit en 2001 un réservoir de stockage DMT d'une capacité de 2,3 MWh_T. Le réservoir du SNL mesure 6,1 m de haut et 1,5 m de rayon. Le HTF qui parcourt le stockage est un sel fondu identifié comme du Solar Salt. Il est constitué d'un mélange de potassium et de sodium nitrate. Le réservoir est rempli partiellement d'un mélange de roche de quartzite et de sable de silice. La porosité mesurée du lit est de 0,22 en raison du sable introduit qui réduit le taux de vide entre les particules de quartzite. Le réservoir n'étant pas rempli entièrement de media de stockage, la hauteur du lit avec cette porosité est de 5,2 m. Les températures chaudes et froides du pilote sont respectivement 395°C et 290°C. Le SNL diffuse les données expérimentales de ce pilote pour une décharge. La Figure 112 représente les courbes de température pour une décharge de 2 heures [52]. Cependant, les auteurs ne rapportent ni le débit du HTF ni les températures initiales du réservoir. Ces données sont primordiales pour effectuer une modélisation numérique du réservoir de stockage. Certains auteurs ont estimé la vitesse d'entrée du Solar Salt à $4,36 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ [65, 74]. Dans cette étude, le premier profil de température sera utilisé comme la condition initiale pour les différentes modélisations numériques.

Puis, un réservoir de stockage DMT d'une capacité de 170 MWh_T a été utilisé dans la centrale pilote de Solar One [158, 159]. Le système de stockage d'énergie thermique a été exploité de 1982 à 1986. Il a fourni huit heures de production électrique supplémentaire à la centrale et a présenté une épaisseur de la zone thermocline très faible [Figure 113]. Le réservoir avait une géométrie d'un diamètre de 18,2 m et d'une hauteur de 12 m. Il était composé d'une paroi en acier au carbone, d'une épaisseur de 2,89 cm à la base et de 0,79 cm près du sommet. Le pilote de Solar One a été le seul pilote de ce type de stockage à échelle industrielle à avoir fonctionné. Le réservoir était parcouru par une huile synthétique, la Caloria HT 43, avec une gamme de température allant de 179°C à 295°C. Le milieu granulaire était composé d'un mélange de roche de granite et de sable. La porosité du lit était de 0,22 avec un diamètre moyen de particules de $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Dans cette étude, la vitesse d'entrée du HTF dans le lit de roche a été estimée à partir des différents rapports du laboratoire Sandia [158, 159]. Le premier profil de température sera également utilisé pour définir les températures de la condition initiale.

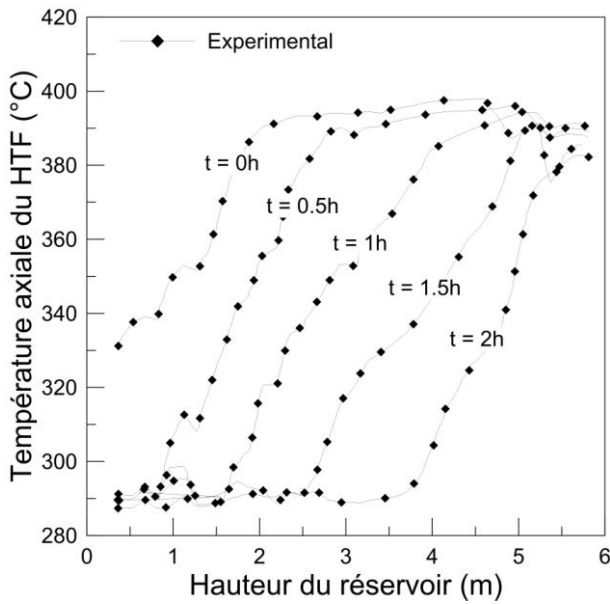


Figure 112 : Profils de température axial lors d'une décharge pour le pilote de SNL [52].

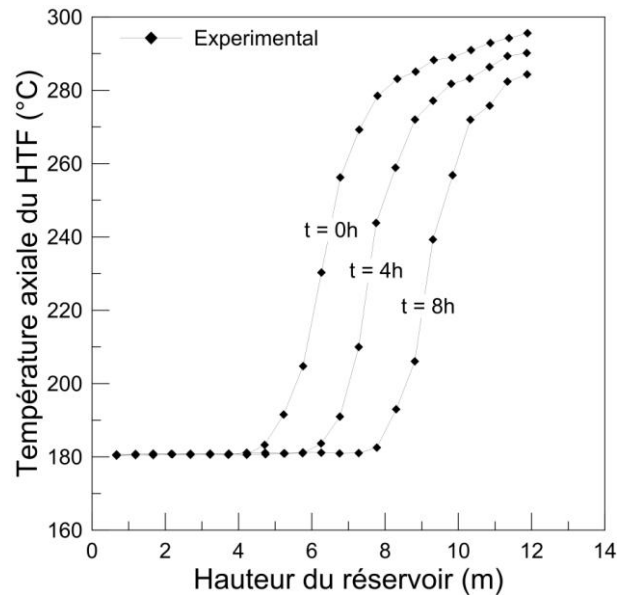


Figure 113 : Profils de température axial lors d'une décharge pour le pilote de Solar One [158, 159].

Le Tableau 31 regroupe la totalité des caractéristiques des deux pilotes expérimentaux de la littérature. Ce sont ces données qui seront utilisées pour le développement de la modélisation.

<i>Paramètres</i>	<i>Pilote de Sandia (SNL)</i> [52]	<i>Pilote de Solar One</i> [158, 159]
Capacité	2,3 MWh _T	170 MWh _T
HTF	Solar Salt	Caloria HT 43
TESM	sable et roche de quartzite	sable et roche de granite
Temps de déstockage, t	2 h	8 h
Hauteur du lit de roche, H	6,1 m	12 m
Diamètre de cuve, D	3 m	18,2 m
Volume, V	42 m ³	3122 m ³
Porosité, ε	0,22	0,22
Diamètre de la particule, d _p	19,1 10 ⁻³ m	4,6 10 ⁻³ m
Débit massique du HTF, ṁ	5,46 kg s ⁻¹	23 kg s ⁻¹
Température haute, TH	395,9°C	295,5°C
Température basse, TL	289°C	179,2°C
Résistance thermique R _{th}	0,15 K W ⁻¹	0,01 K W ⁻¹

Tableau 31 : Caractéristiques des pilotes de SNL et de Solar One.

En ce qui concerne les pertes thermiques des deux pilotes, elles sont calculées avec un coefficient de transfert global pour le réservoir R_{th}. La corrélation (13) représente la convection forcée d'un flux laminaire incompressible sur une paroi plane.

$$h_{air} = \frac{0,664 Re_{air}^{0,5} Pr_{air}^{0,5} k_{air}}{H} \quad (13)$$

L'équation (14) représente le nombre de Reynolds pour déterminer les pertes par convection forcée avec une vitesse moyenne de 5 m s⁻¹.

$$Re_{air} = \frac{u_{air} D}{\mu_{air}} \quad (14)$$

Enfin le coefficient de perte globale pour les réservoirs est déterminé par :

$$R_{TH} = \frac{1}{h_{ext} A_{ext}} = \frac{\ln \frac{r_{ext}}{r_{w,ext}}}{2 \pi \lambda_{iso} H} + \frac{1}{h_{air} A_{ext}} \quad (15)$$

C.3 Établissement des modèles thermiques

Seules les équations liées au bilan purement thermiques sont établies. Le réservoir de stockage est cylindrique. Un HTF circule de manière uniforme à travers la fraction de porosité du milieu granulaire contenu dans le réservoir. Les équations de continuité et de mouvement ne sont pas résolues et l'influence éventuelle du distributeur en haut et bas de réservoir n'est pas traitée dans la modélisation. Le problème est considéré comme axisymétrique selon l'axe vertical au centre du réservoir. Les différences de température radiales sont considérées comme négligeables (hypothèse validée par les mesures dans le cas du démonstrateur), le problème est donc ainsi monodimensionnel.

Les équations de la chaleur mises en place dans cette étude correspondent à différentes approches : un modèle « une phase » unidimensionnel (1D-1P), un modèle « deux phases » unidimensionnel (1D-2P) et un modèle unidimensionnel considérant le milieu granulaire comme composé de particules indépendantes (1D-SP).

La paroi du réservoir et les pertes thermiques sont prises en compte dans les différentes modélisations. Le premier modèle 1D-1P repose sur l'hypothèse selon laquelle qu'il n'existe qu'une seule phase et donc que la température du fluide, du solide et de la paroi sont les mêmes. Les effets induits par la paroi sont donc introduits grâce à un paramètre effectif. Les deux autres modèles (1D-2P et 1D-SP) estiment que les températures du fluide et du solide sont distinctes. Dans ce cas précis, la paroi est considérée comme un nouveau système associé aux équations de la chaleur du milieu granulaire.

Pour tous les modèles numériques, les propriétés thermiques et thermophysiques du HTF dépendent de la température. Par contre, les propriétés thermiques et thermophysiques du solide sont indépendantes de la température car elles sont moins sensibles aux variations de celle-ci.

Contrairement au modèle 1D-SP, les modèles 1D-1P et 1D-2P supposent implicitement que la température dans chaque particule est homogène. La validité de cette hypothèse peut être estimée par le nombre de Biot. Le nombre de Biot, spécialement adapté pour les milieux granulaires, est calculé grâce à l'équation (5) [74].

$$Bi = \frac{Nu}{36(1-\varepsilon)} \frac{k_f}{k_s} \quad (16)$$

Le nombre de Biot prend en compte le nombre adimensionnel de Nusselt (Nu) pour représenter le transfert thermique. L'équation (17) indique la corrélation développée par Wakao et Kagui en 1982 pour déterminer le nombre de Nusselt dans un milieu granulaire [74].

$$Nu = 6(1 - \varepsilon)[2 + 1,1 Re_p^{0,6} Pr^{1/3}] \quad (17)$$

$$Re_p = \frac{\rho_f d_p u}{\mu_f} \quad (18)$$

$$Pr = \frac{C_{pf} \mu_f}{k_f} \quad (19)$$

Le Tableau 32 représente les valeurs du nombre de Biot pour les trois expérimentations. La limite conventionnelle pour le nombre de Biot est de 0,1 pour considérer une température homogène dans l'ensemble de la particule. Pour l'expérimentation développée par SNL, la particule solide présente un nombre de Biot maximum de 0,284. Bien que la limite soit dépassée, la différence de température locale est bien inférieure à l'écart de température dans le réservoir (100°C).

	<i>Démonstrateur</i>	<i>SNL</i>	<i>Solar One</i>
Nu	45,7	87,6	32,7
Bi	0,054	0,284	0,088

Tableau 32 : Nombre de Nusselt et de Biot pour les différentes expérimentations.

C.3.1 Développement du modèle 1D-1P

Le modèle « une phase » est composé d'une unique équation de la chaleur. Cette équation doit être représentative des différents composants du réservoir de stockage. Le système de stockage d'énergie est considéré comme un seul et même milieu. Ce type de modélisation ne prend pas en compte la limitation de transfert de chaleur entre le fluide et le solide. Le milieu granulaire doit donc de fait posséder un faible nombre de Biot pour éviter les limitations dans le solide. Les températures du fluide et du solide sont identiques, quel que soit le temps. Le modèle 1D-1P permet de calculer une température équivalente du milieu T et l'évolution de la zone thermocline par rapport au temps t et à la hauteur du réservoir x . L'équation (20) régit le modèle numérique « une phase ». La partie de gauche de l'équation représente la somme de la variation d'enthalpie et l'enthalpie nette liée à l'écoulement du

fluide. Le premier terme de droite désigne le transfert de chaleur par conduction dans le milieu effectif. Le dernier terme introduit l'échange de chaleur vers l'extérieur du système.

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon (\rho C_p)_{eff} u \frac{\partial T}{\partial x} = k_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + h_{ext} \frac{A_{w \leftrightarrow ext}}{V_{tot}} (T - T_{ext}) \quad (20)$$

L'équation (21) représente la vitesse du fluide à travers le milieu granulaire. Elle est calculée à partir du débit massique, de la densité du fluide et de la section transversale du réservoir.

$$u = \frac{\dot{m}}{\rho_f \left(\varepsilon \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \right)} \quad (21)$$

La capacité de stockage thermique effective $(\rho C_p)_{eff}$ tient compte de la fraction de vide ou porosité ε et des propriétés thermiques et thermophysiques du fluide et du milieu solide. Dans cette étude, en adéquation avec les tailles des réservoirs expérimentaux, la capacité de stockage de la paroi métallique est ajoutée à celle du fluide et du solide. L'équation (22) introduit la capacité de stockage de l'ensemble du système.

$$(\rho C_p)_{eff} = \varepsilon (\rho C_p)_f + (1 - \varepsilon) (\rho C_p)_s + \frac{V_w}{V_f + V_s} (\rho C_p)_w \quad (22)$$

De même, la conductivité effective comprend la conductivité du fluide, du solide et de la paroi. Elle prend en compte la proportion des différents éléments pour calculer une valeur effective [Equation (23)].

$$k_{eff} = \varepsilon k_f + (1 - \varepsilon) k_s + \frac{V_w}{V_f + V_s} k_w \quad (23)$$

Toutes ces hypothèses permettent d'aboutir à des temps de calculs extrêmement rapides pour la formulation 1D-1P. Il reste à déterminer si cet avantage ne s'effectue pas au détriment de la qualité de la description du comportement thermique du réservoir

C.3.2 Développement du modèle 1D-2P

La modélisation numérique « deux phases » unidimensionnelle traite deux systèmes distincts à l'intérieur de la cuve en la qualité du fluide f et du solide s . Pour tenir compte de la paroi w , un bilan supplémentaire est associé aux équations de la chaleur du fluide et du solide.

Le fluide et le solide sont considérés comme deux milieux poreux continus échangeant l'un avec l'autre. Les échanges thermiques de la paroi métallique sont à la fois sur son côté intérieur avec le milieu de stockage et à la fois sur son côté extérieur avec l'environnement. Par conséquent, les trois équations de la chaleur régissant le système de stockage sont :

Pour le fluide :

$$\varepsilon (\rho C_p)_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + u \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) = k_{f_{eff}} \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} + h_V (T_s - T_f) + h_w \frac{A_{f \leftrightarrow w}}{V_f + V_s} (T_w - T_f) \quad (24)$$

Pour le solide :

$$(1 - \varepsilon)(\rho C_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_{s_{eff}} \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + h_V (T_f - T_s) + h_w \frac{A_{s \leftrightarrow w}}{V_f + V_s} (T_w - T_s) \quad (25)$$

Pour la paroi :

$$\begin{aligned} (\rho C_p)_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = k_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2} + h_w \left[\frac{A_{f \leftrightarrow w}}{V_w} (T_f - T_w) + \frac{A_{s \leftrightarrow w}}{V_w} (T_s - T_w) \right] \\ + h_{ext} \frac{A_{w \leftrightarrow ext}}{V_w} (T_w - T_{ext}) \end{aligned} \quad (26)$$

La vitesse du fluide, qui est nécessaire pour résoudre l'équation de la chaleur du fluide, est donnée par l'équation (21). Les conductivités thermiques effectives pour le fluide et le solide sont des propriétés thermiques indispensables pour estimer le transfert de chaleur à l'intérieur du milieu granulaire. De nombreuses corrélations de la conductivité thermique ont été mises en place ces dernières années pour les lits de particules. Xu et al. étudièrent l'impact des différentes conductivités thermiques effectives et les différences qu'elles impliquent sur leurs résultats sont faibles [76]. Dans cette étude, les corrélations (équations (27) et (28)) les plus simples ont été sélectionnées pour estimer leurs valeurs effectives.

$$k_{f_{eff}} = \varepsilon k_f \quad (27)$$

$$k_{s_{eff}} = (1 - \varepsilon) k_s \quad (28)$$

Le coefficient de transfert interstitiel, grandeur volumique, représente les échanges convectifs entre le fluide et le solide dans le réservoir de stockage. L'équation (29) provient de la corrélation de Wakao et Kaguei [76].

$$h_v = \frac{Nu k_{f_{eff}}}{d_p^2} \quad (29)$$

L'équation (30), développée par Beek, suggère une approximation pour le coefficient de transfert de chaleur entre le milieu de stockage et la paroi intérieure [160].

$$h_w = \frac{k_f}{d_p} (2,576 Re^{1/3} Pr^{1/3} + 0,0936 Re^{0,8} Pr^{0,4}) \quad (30)$$

La formulation du modèle 1D-2P permet à priori une description plus précise des différents échanges de chaleur qui interviennent dans le réservoir mais implique nécessairement une perte en vitesse pour les calculs numériques.

C.3.3 Développement du modèle 1D-SP

La modélisation numérique 1D-SP considère qu'un gradient thermique est présent dans les particules solides sphériques. Pour tenir compte de ce phénomène, le milieu granulaire est défini comme un milieu composé de particules indépendantes avec leurs propres profils de température. Les deux systèmes sont unidimensionnels, le fluide utilise la coordonnée axiale avec la hauteur x et le solide utilise la coordonnée radiale dans chaque particule r . Tout comme le modèle 1D-2P, un troisième système représentant la paroi leur est couplé. Les trois équations de la chaleur régissant le système pour le modèle 1D-SP sont :

Pour le fluide :

$$\varepsilon (\rho C_p)_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + u \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) = k_f \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} + h_v (T_{s_{rp}} - T_f) + h_w \frac{A_{int \leftrightarrow w}}{V_f} (T_w - T_f) \quad (31)$$

Pour le solide :

$$(\rho C_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \quad (32)$$

Pour la paroi :

$$(\rho C_p)_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = k_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2} + h_w \left[\frac{A_{int \leftrightarrow w}}{V_w} (T_f - T_w) \right] + h_{ext} \frac{A_{w \leftrightarrow ext}}{V_w} (T_w - T_{ext}) \quad (33)$$

Les équations de la chaleur pour le modèle 1D-SP pour le fluide et la paroi sont très similaires au modèle deux phases. Les principales modifications se situent au niveau du solide avec l'intégration d'un gradient thermique dans chaque particule. Les conditions limites des sphères permettent de tenir compte des échanges convectifs à leurs surfaces. Les échanges convectifs de l'équation (30) entre le milieu de stockage et la paroi sont désormais uniquement effectués par le fluide avec une surface d'échange adaptée.

C.3.4 Conditions initiales et aux limites pour les modélisations

Les conditions initiales et aux limites représentent les conditions imposées sur un système bien précis. Elles sont nécessaires pour résoudre les différentes équations de la chaleur présentées précédemment.

Les conditions initiales sont des conditions imposées au temps $t = 0$, et elles sont communes à toutes les modélisations numériques. Les conditions initiales suivantes sont liées à une phase de décharge. Les températures du fluide, du solide et de la paroi sont identiques à la température initiale de chaque expérimentation. L'équation (34) indique les conditions initiales pour une décharge.

$$T(t = 0) = T_f(t = 0) = T_s(t = 0) = T_w(t = 0) = T_{exp}(t = 0) \quad (34)$$

La modélisation numérique de la décharge ne requiert uniquement que deux conditions pour chaque système car elle est unidimensionnelle. Pour la modélisation 1D-1P ayant un milieu effectif pour le fluide et le solide, les équations (35) et (36) représentent les conditions aux limites du système.

$$T(x = 0) = T_L \quad (35)$$

$$\frac{\partial T(x = H)}{\partial x} = 0 \quad (36)$$

Pour les modèles 1D-2P et 1D-SP, les conditions aux limites du fluide sont identiques. Elles représentent la partie basse et haute du réservoir. L'équation (37) représente la consigne de température T_L pour le fluide à l'entrée du réservoir.

$$T_f(x = 0) = T_L \quad (37)$$

Le fluide de transfert quitte le réservoir par sa partie haute et cela est représenté par une condition adiabatique dans l'équation (38).

$$\frac{\partial T_f(x = H)}{\partial x} = 0 \quad (38)$$

Les différences les plus notables se situent dans la formulation des conditions aux limites du solide pour les modèles 1D-2P et 1D-SP. Le modèle 1D-2P utilise la coordonnée axiale pour résoudre l'équation de la chaleur du solide. L'équation (39) indique les deux conditions aux limites pour le solide.

$$\frac{\partial T_s(x = 0)}{\partial x} = \frac{\partial T_s(x = H)}{\partial x} = 0 \quad (39)$$

La modélisation 1D-SP détermine le gradient thermique dans chaque sphère et ses coordonnées sont donc radiales. L'équation (40) représente la condition limite au centre de la sphère. Quant à l'équation (41), elle désigne les échanges thermiques entre la surface des sphères et le fluide.

$$\frac{\partial T_s(r = 0)}{\partial r} = 0 \quad (40)$$

$$k_s \frac{\partial T_s(r = r_p)}{\partial r} = h_s (T_f - T_{sr_p}) \quad (41)$$

L'équation (42) permet de transformer le coefficient de transfert interstitiel qui est volumique en un coefficient d'échange surfacique entre le fluide et le solide [79].

$$h_s = \frac{h_v}{\frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p}} \quad (42)$$

Le dernier système est la paroi et ces conditions aux limites sont identiques pour les modèles 1D-2P et 1D-SP. La paroi échange uniquement sur ses côtés avec le milieu de stockage et l'extérieur. Ces conditions, pour la partie haute et basse, sont considérées comme adiabatiques.

$$\frac{\partial T_w(x = 0)}{\partial x} = \frac{\partial T_w(x = H)}{\partial x} = 0 \quad (43)$$

C.3.5 Adimensionnalisation des équations

L'adimensionnalisation des équations permet de s'affranchir des grandeurs physiques de certaines variables. Les nouvelles variables adimensionnelles ainsi créées facilitent la résolution ainsi que la programmation des différentes équations. Dans cette étude, uniquement les paramètres liés au temps et à l'espace sont adimensionnés (44).

$$t^* = \frac{t}{\frac{H}{u}} \quad x^* = \frac{x}{H} \quad (44)$$

Le terme (H/u) représente le temps de passage du fluide de transfert dans le réservoir de stockage.

C.3.6 Résolution numérique

Les équations différentielles partielles précédemment établies représentent tous les phénomènes physiques en jeu pour le stockage DMT. Ce système d'équation est résolu dans notre cas par la méthode des différences finies. Les équations établies pour le stockage thermique sont unidimensionnelles, le domaine est donc discrétisé en un nombre N de nœuds régulièrement espacé (Δx) suivant la coordonnée axiale, comme présenté sur la Figure 114.

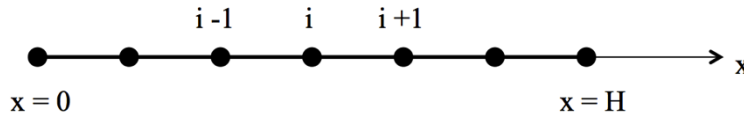


Figure 114 : Discrétisation du domaine.

Les dérivés du premier ordre et du second ordre ont été approximés respectivement par un schéma de type décentré gauche (45) et centré (46) par rapport à x .

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i = \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta x} \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_i = \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta x^2} \quad (46)$$

En plus de la discrétisation axiale, il est nécessaire d'ajouter un paramètre temporel. Le temps est discrétisé en intervalles réguliers (Δt) grâce à un type de schéma décentré droit. La température T_{i+1}^n représente la température T au nœud $x_i = i\Delta x$ à l'instant $t = n\Delta t$. La résolution est effectuée par l'approche implicite qui implique les températures de l'étape $n+1$

pour calculer les températures à l'étape n (47). Le régime implicite est plus stable mais plus complexe à programmer avec des temps de calcul qui peuvent être plus longs [161].

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_i^{n+1} = \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} \quad (47)$$

Toutes ces étapes permettent à un système d'équation ordinaire linéaire à N inconnues pour chaque milieu considéré (sous réserve de considérer les propriétés thermophysiques constantes entre deux pas de temps) d'être traité par inversion de matrice. Les équations de la chaleur pour le fluide et le solide ont des termes couplés, une étape itérative est donc primordiale. La méthode itérative permet de trouver le ou les trois vecteurs températures pour un même pas temps, le processus est répété pour chaque pas de temps de la simulation. Les itérations sont interrompues lorsque le critère de convergence, différence de chaque température entre deux itérations, est inférieur à 10^{-4} .

Pour des raisons de stabilité de la discrétisation, un coefficient est intégré dans la programmation pour détecter les divergences possibles : le coefficient de Courant-Friedrichs-Lewis. Ce nombre aisément calculable permet de prévoir la divergence des résultats dans un problème traitant d'un déplacement de fluide (48).

$$C = u \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (48)$$

Le coefficient doit être inférieur à 1 pour rendre la convergence possible. Ce coefficient vérifie si la dimension entre deux nœuds est inférieure à la distance parcourue dans un intervalle de temps par le fluide. Ce coefficient est contrôlé pour chaque simulation et l'utilisateur est averti à la moindre divergence.

Pour des raisons de rapidité de calcul, les propriétés du fluide ne sont mises à jour que toutes les 4 minutes simulées. Cet intervalle correspond à une différence de température du fluide maximale de $6,9^\circ\text{C}$ et une différence de température moyenne maximale de $0,7^\circ\text{C}$. Au niveau des propriétés thermiques et thermophysiques, cela signifie une erreur maximale de 3,6 % sur la viscosité dynamique du fluide et une erreur maximale de 0,3 % pour les autres propriétés du fluide.

Les calculs numériques ont été programmés et réalisés sur le logiciel Matlab[®]. Ce logiciel est idéal pour le travail matriciel et permet de développer facilement des modèles complexes sans l'utilisation de logiciels onéreux. Des comparaisons de temps de calcul vont

être effectuées lors des premières investigations numériques pour les différents modèles développés. Pour cette raison, les spécifications techniques de l'ordinateur sont renseignées : un système d'exploitation OS X Yosemite version 10.10.3, un processeur Intel Core i7 2,3 GHZ, une mémoire 16 Go DDR3 1600 MHZ et un disque dur SATA SSD de 256 Go.

C.3.7 Sensibilité du maillage

Malgré l'absence de divergence dans les simulations numériques, les résultats numériques sont sensibles aux nombres N de nœuds pour un domaine précis. Powell et al. ont démontré qu'un nombre insuffisant de nœuds pouvait conduire à une diffusion numérique [63]. Afin de diminuer au maximum le temps de calcul sans préjudice sur la justesse des résultats, une étude de sensibilité a été réalisée sur le modèle 1D-2P. La Figure 115 représente des profils de température axiale du fluide pour des tailles de maillage de 40, 400, 4000 et 10 000. La Figure 116 illustre la variation de la température de percée à la fin de la simulation en fonction de la taille du maillage.

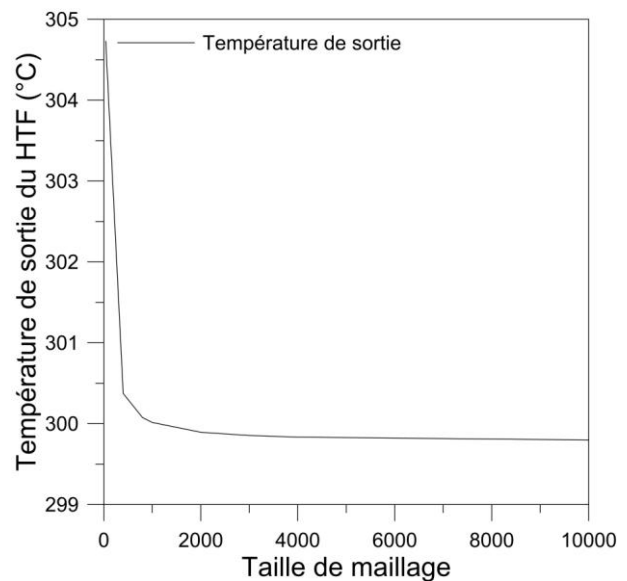
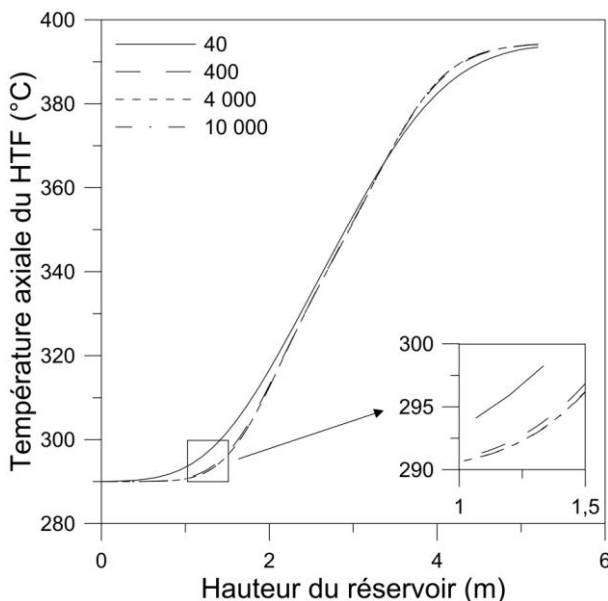


Figure 115 : Sensibilité du profil de température axial en fonction du maillage. Figure 116 : Sensibilité de la dernière température de sortie en fonction du maillage.

Une différence est perceptible lorsque le nombre de nœuds est faible. Pour la suite de notre étude, un maillage de 4000 volumes de contrôle a été choisi car aucune différence significative n'était notable après ce seuil pour les modèles 1D-1P et 1D-2P. Le modèle 1D-SP, considérant le gradient thermique dans la sphère, est très coûteux en temps de calcul. Un maillage de 600 volumes de contrôle pour la hauteur du réservoir et de 100 volumes de contrôle pour la sphère a été sélectionné. Ce maillage est la limite admissible par l'ordinateur

utilisé. L'ensemble des résolutions numériques doit être compatible avec des moyens informatiques de bases afin de faciliter au maximum son utilisation.

C.4 Étude du comportement d'un stockage thermocline sur lit de roche

Les expérimentations des deux pilotes et du démonstrateur ainsi que les différentes modélisations numériques ont été décrites dans les parties précédentes. Toutes les données expérimentales disponibles et les outils numériques ont pour objectif d'appréhender au mieux le comportement d'un stockage thermocline sur lit de roche. Pour cela, cette étude se déroulera en plusieurs étapes : (i) comparaison des trois types de modélisation sur la base des expériences de décharge dites de référence et présentées dans la section précédentes ; (ii) analyse qualitative des résultats expérimentaux obtenus avec le démonstrateur pour une gamme étendue de conditions opératoires et adéquation du modèle retenu pour décrire correctement la zone thermocline pour l'ensemble des phases de décharge ; extension de l'étude à la phase de stockage de l'énergie. Cette partie est complétée d'une estimation de l'impact du vieillissement des propriétés thermiques et thermophysiques de l'huile végétale de colza sur le comportement général du stockage.

C.4.1 Comparaison des modèles numériques

Les trois modèles numériques développés sont comparés avec les différentes données expérimentales disponibles. L'objectif premier est de sélectionner un modèle capable de prédire avec précision le comportement du système de stockage. La modélisation doit pour cela être performante indépendamment de l'échelle du réservoir, de la sélection du HTF ou du TESM et de la gamme de température tout en ayant une vitesse de calcul élevée. Les deux pilotes ainsi que le démonstrateur permettent de confronter les différentes modélisations à des conditions sensiblement différentes.

Pour les calculs numériques, les propriétés thermiques et thermophysiques du HTF et du TESM sont répertoriées respectivement dans le Tableau 33 et dans le Tableau 34. Les propriétés thermiques et thermophysiques de l'huile de colza sont indiquées dans les Tableaux 17, 18, 19 et 20 dans la Partie B. Comme indiqué précédemment, les états initiaux des pilotes de SNL et de Solar One sont fixés avec le premier profil de température disponible. L'état initial du démonstrateur correspond également à la première courbe expérimentale, c'est-à-dire à un réservoir de stockage presque totalement à la température haute T_H .

Caloria HT 43 [54, 162]	ρ_f	kg m^{-3}	$871,1 - 0,713 T$
	C_{pf}	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$1836,8 + 3,456 T$
	k_f	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$0,125 + 0,00014 T$
	μ_f	Pa s	$72,159 T^{-2,096}$
Solar Salt [54]	ρ_f	kg m^{-3}	$2090 - 0,636 T$
	C_{pf}	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$1443 + 0,172 T$
	k_f	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$0,443 + 0,00019 T$
	μ_f	Pa s	$(22,174 - 0,12 T + 2,281 \times 10^{-4} T^2 - 1,474 \times 10^{-7} T^3) / 1000$

Tableau 33 : Propriétés thermiques et thermophysiques pour les HTF.

Quartzite [76]	ρ_s	kg m^{-3}	2500
	C_{ps}	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	830
	k_s	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	5,69
Roche de granite et sable [61]	ρ_s	kg m^{-3}	2643
	C_{ps}	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1020
	k_s	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	2,2

Tableau 34 : Propriétés thermiques et thermophysiques pour les TESM.

La Figure 117 et la Figure 118 représentent les profils de température à l'intérieur du réservoir lors d'une décharge pour respectivement le pilote de Solar One et SNL. Les résultats expérimentaux sont indiqués par des points et les lignes continues et discontinues illustrent les résultats numériques. Les résultats n'indiquent pas de différences significatives entre les trois modèles numériques et l'expérimentation de Solar One. Malgré un nombre de Biot légèrement supérieur à la limite conventionnelle, les modèles ont pu prédire avec exactitudes les profils de température pour le pilote SNL. Ainsi les différentes modélisations semblent prédire très correctement les phénomènes thermiques pour des réservoirs de grande échelle. Il est important de signifier qu'aucun paramètre n'a été ajusté lors des différentes comparaisons entre les modèles et les expérimentations.

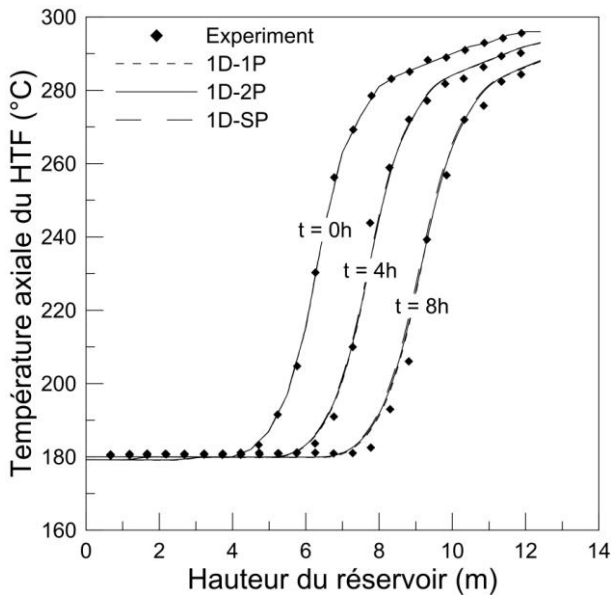


Figure 117 : Comparaisons des modèles pour les profils de température axiale lors de la décharge du pilote de Solar One.

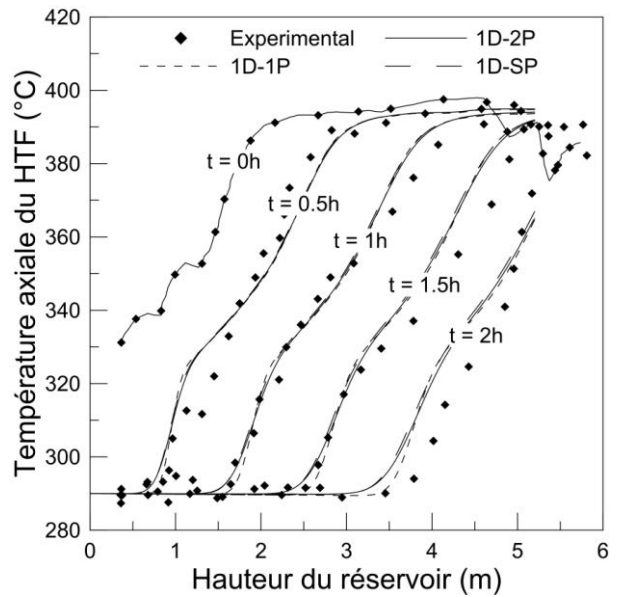


Figure 118 : Comparaison des modèles pour les profils de température axiale lors de la décharge du pilote de SNL.

Par rapport au temps de calcul numérique, le modèle deux phases 1D-2P, 4516 secondes, est 6 fois moins rapide que le modèle monophasique 1D-1P pour la modélisation du pilote SNL. Ceci est logique puisqu'il ne modélise qu'un seul système au lieu de trois pour les deux autres modèles. Pour un maillage équivalent entre les modèles 1D-2P et 1D-SP, le modèle deux phases est 60 fois plus rapides pour le calcul numérique de SNL. Le modèle 1D-SP compte une multitude de sous-systèmes avec le calcul du gradient thermique dans les différentes sphères, il est donc plus long pour effectuer les calculs que les deux autres modèles.

La Figure 119 illustre les profils de température du démonstrateur lors d'une décharge. Comparés aux pilotes précédents, les écarts sont plus prononcés entre les différentes modélisations et les résultats expérimentaux. Le modèle 1D-2P semble donner une meilleure représentation du comportement thermique du système de stockage. Le Tableau 35 regroupe les différentes erreurs calculées à partir des profils de température expérimentaux et des températures calculées par les modèles. Les erreurs pour les modèles 1D-1P et 1D-SP sont sensiblement identiques avec respectivement $1,75^{\circ}\text{C}$ et $1,72^{\circ}\text{C}$ pour l'erreur moyenne et $7,77^{\circ}\text{C}$ et $7,49^{\circ}\text{C}$ pour l'erreur maximale. Le modèle deux phases possède une erreur moyenne de $1,32^{\circ}\text{C}$ et une erreur maximale de $6,4^{\circ}\text{C}$. La limite de précision du modèle 1D-1P peut être due à ses hypothèses inhérentes, le modèle suppose une température identique du fluide et du solide en tout endroit et en tout temps. Cela ne semble pas être correct dans toutes

les situations. Lors du début du processus dans la partie basse du réservoir, le fluide froid est en contact direct avec des particules solides à température haute. En conséquence, la modélisation prédit une température de fluide trop élevée et les résultats simulés diffèrent des résultats expérimentaux. Cette différence est beaucoup moins visible dans les deux précédentes expérimentations car les hauteurs sont nettement supérieures à celle du démonstrateur. Quant au modèle 1D-SP, ses limites ne sont très certainement pas liées aux hypothèses établies. Ce modèle traduit en effet avec plus d'exactitude les phénomènes thermiques dans le stockage thermocline. Cependant cette modélisation est très gourmande en puissance de calcul et le maillage qui a été retenu pour permettre des temps de calculs compatibles avec des moyens informatiques de bases (une des conditions de travail fixée pour cette étude numérique) n'est pas assez fin pour permettre d'atteindre la précision souhaitée.

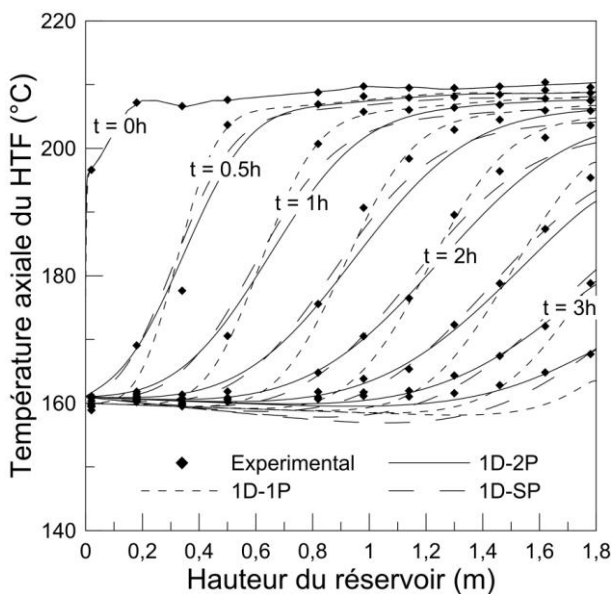


Figure 119 : Comparaisons des modèles pour les profils de température axiale lors de la décharge du démonstrateur.

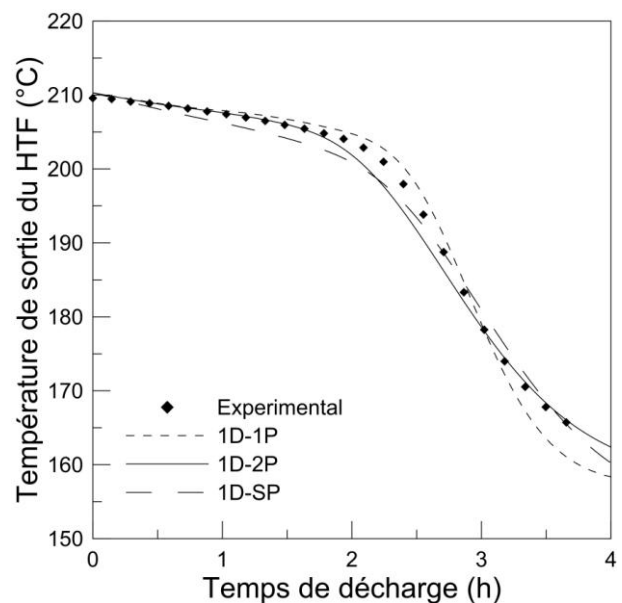


Figure 120 : Comparaisons des modèles pour la température de sortie lors de la décharge du démonstrateur.

La Figure 120 représente la température du fluide en sortie du démonstrateur lors de la décharge. La plupart des données disponibles dans la littérature représentent les profils de température dans le réservoir, pendant une décharge et au cours du temps. Cependant cette température de sortie est importante car elle permet de déterminer l'efficacité du système de stockage. Elle représente également la température d'entrée pour le cycle de puissance dans une centrale solaire à concentration. La température de sortie est donc utilisée dans cette étude pour quantifier d'une autre manière la précision des modèles numériques. Le Tableau 35 regroupe également les erreurs moyennes entre les résultats expérimentaux et les différents

modèles. Comme pour les profils de température à l'intérieur du réservoir, le modèle 1D-2P est le plus précis avec une erreur moyenne de 0,93°C et une erreur maximale de 3,79°C par rapport aux températures de sorties.

<i>Modèle numérique</i>	<i>Erreur moyenne (°C)</i>	<i>Erreur maximale (°C)</i>	<i>Erreur quadratique relative moyenne (rMSE)</i>
Profil de température dans le réservoir			
1D-1P	1,75	7,77	2,1 10 ⁻⁴
1D-2P	1,32	6,40	1,2 10 ⁻⁴
1D-SP	1,72	7,49	1,6 10 ⁻⁴
Température de sortie			
1D-1P	1,33	4,74	1,1 10 ⁻⁴
1D-2P	0,93	3,79	0,6 10 ⁻⁴
1D-SP	1,45	3,05	0,7 10 ⁻⁴

Tableau 35 : Erreur entre les résultats expérimentaux et numériques pour les profils de température et la température de sortie du démonstrateur, $rMSE = 1/n \sum ((T_{exp}-T) / T_{exp})^2$.

Quelle que soit la modélisation développée, le fonctionnement général des systèmes de stockage thermocline sur lit de roche est correctement prédit. Le modèle 1D-1P est très rapide et semble être tout à fait adapté pour simuler le fonctionnement des réservoirs de grandes tailles. Il rencontre cependant certaines difficultés à l'échelle du réservoir du démonstrateur. Le modèle 1D-SP permet de prédire efficacement les profils de températures et les températures de sortie indépendamment de l'échelle du réservoir et du matériau solide. Cependant, ses besoins en puissance de calcul le rendent difficilement utilisable avec un outil informatique basique. Le meilleur choix semble donc être le modèle 1D-2P car il fournit les résultats numériques les plus précis, quelles que soit l'échelle du réservoir et pour une plage de nombre de Biot qui correspond à la réalité des matériaux envisagés pour le stockage. Son temps de calcul (1,25 h) est certes plus important que le modèle 1D-1P (0,3 h) mais il reste tout à fait acceptable pour les futures études. C'est donc cette formulation 1D-2P qui est retenue pour la suite des simulations numériques.

C.4.2 Simplification du modèle 1D-2P

La modélisation deux phases 1D-2P permet de prévoir avec une bonne précision le comportement de la zone thermocline indépendamment de l'échelle du réservoir et des configurations. Mais l'outil numérique nécessite un temps de calcul qui n'est pas négligeable (1,25 h). Afin de surmonter cette limitation, qui pourrait devenir préjudiciable lors d'une simulation d'un cyclage thermique, des simplifications ont été testées.

L'impact des pertes thermiques est tout d'abord évalué sur la précision du modèle 1D-2P. Une simulation est donc effectuée dans le cas d'un réservoir adiabatique (parois parfaitement isolées) tout en tenant compte de la masse thermique de l'enveloppe. Les résultats obtenus sont illustrés de la Figure 121 à la Figure 123. Ces figures permettent de comparer directement les profils simulés avec et sans pertes thermiques. Sur les deux pilotes de grandes tailles, les résultats sont inchangés, l'influence des pertes thermiques sur les installations de grande échelle peut donc être négligée lors de l'étude numérique.

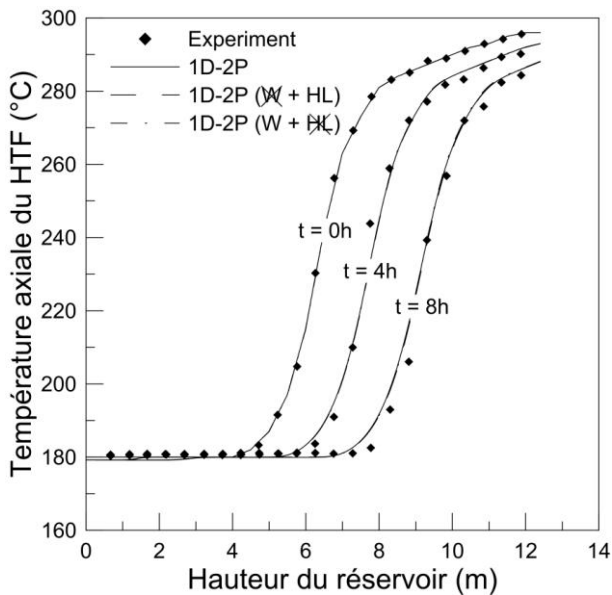


Figure 121 : Comparaisons du modèle 1D-2P avec et sans pertes thermiques (HL) ou paroi (W) pour les profils de température axial lors de la décharge du pilote de Solar One.

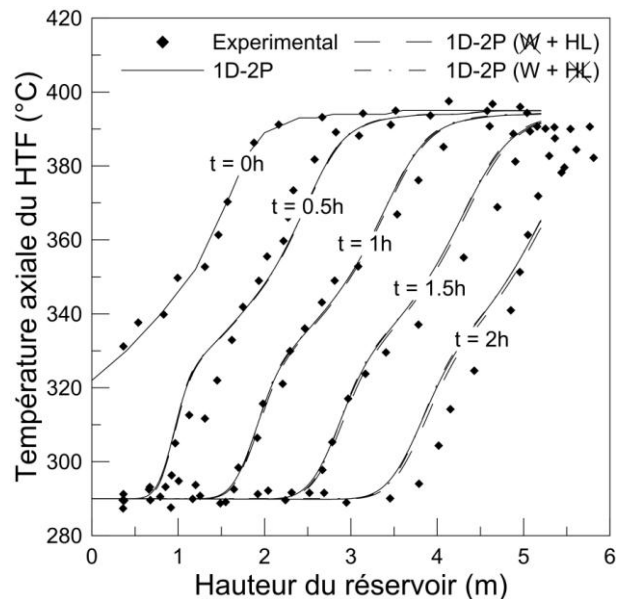


Figure 122 Comparaisons du modèle 1D-2P avec et sans pertes thermiques (HL) ou paroi (W) pour les profils de température axial lors de la décharge du pilote de SNL.

La Figure 123 représente les profils de température lors de la décharge du démonstrateur ainsi que la simulation adiabatique. Le Tableau 36 permet de quantifier les écarts de température entre les modèles et la décharge du démonstrateur avec différentes erreurs. Bien que restant dans une gamme tout à fait acceptable, le modèle adiabatique conduit à une précision moins importante pour le démonstrateur. L'erreur moyenne calculée est de 1,67°C sur les profils internes de température (contre 1,32°C) et l'erreur moyenne sur la température de sortie du fluide est plus que doublée (2,11°C contre 0,9°C). Ces différences proviennent bien évidemment de la part représentative des pertes par rapport à l'énergie stockée. Dans le cas du démonstrateur, l'énergie perdue représente 9,5 % de l'énergie totale stockée durant le test de décharge. Cette part est donc non négligeable pour le démonstrateur. En ce qui concerne les pilotes de Solar One et de SNL, l'énergie perdue représente

respectivement 0,08 % et 0,95 % de l'énergie stockée. Les pertes thermiques sont certainement sous-estimées, mais peu de données expérimentales sont disponibles.

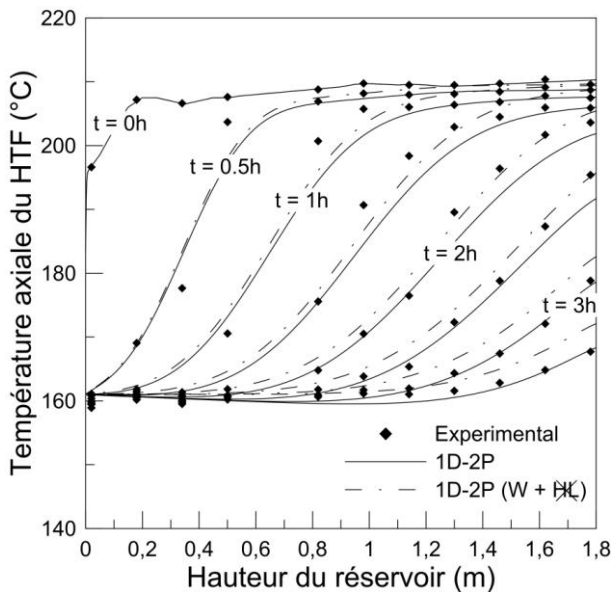


Figure 123 : Comparaisons du modèle 1D-2P avec et sans pertes thermiques (HL) pour les profils de température axial lors de la décharge du démonstrateur.

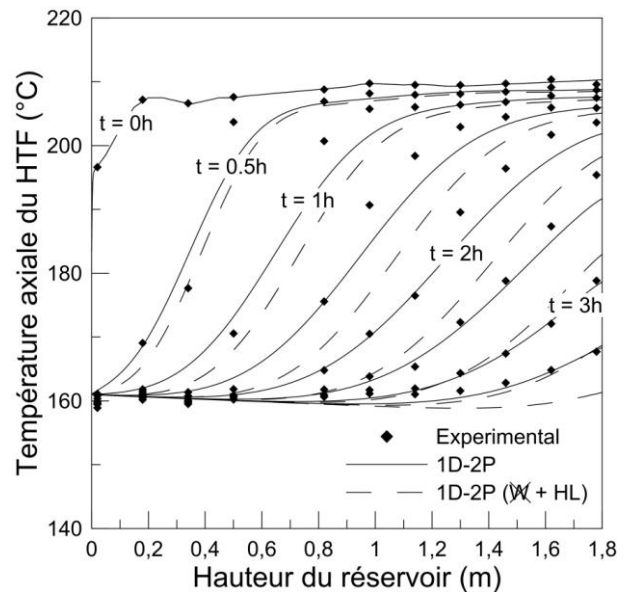


Figure 124 : Comparaisons du modèle 1D-2P avec et sans paroi (W) pour les profils de température axial lors de la décharge du démonstrateur.

De manière similaire, pour permettre la diminution du temps de calcul, il peut être envisagé de négliger la masse thermique de la paroi du réservoir. Les résultats expérimentaux et les modélisations avec et sans la paroi du réservoir pour les deux pilotes sont visibles sur la Figure 121 et la Figure 122. La comparaison du modèle 1D-2P avec et sans paroi pour les profils de température du démonstrateur est illustrée sur la Figure 124. Pour toutes les modélisations avec et sans paroi, les pertes thermiques sont présentes. La suppression du bilan thermique de la paroi n'a aucune influence pour la modélisation du pilote de Solar One. Une légère différence est perceptible pour le pilote SNL. Le gain en temps de calculs est néanmoins limité à 13 %. Par contre, des modifications non négligeables sont induites sur les résultats du démonstrateur. Les erreurs moyenne et maximale sont respectivement de 3,58°C et de 13,8°C pour la modélisation sans paroi lors de la décharge du démonstrateur (Tableau 36). Ce résultat est cohérent avec le fait que la masse thermique de l'enveloppe du réservoir atteint 14% dans le cas du démonstrateur. Pour les pilotes à échelle industrielle, les parois de Solar One et SNL représentent respectivement 0,6 % et 4,1 % de l'énergie stockée. On peut ainsi estimer que la paroi doit être incluse dans le domaine de calcul lorsque sa part dans l'énergie stockée par l'ensemble du système dépasse les 5 %.

<i>Modèle numérique</i>	<i>Erreur moyenne (°C)</i>	<i>Erreur maximale (°C)</i>	<i>Erreur quadratique relative moyenne (rMSE)</i>
Profil de température dans le réservoir			
1D-2P	1,32	6,40	$1,2 \cdot 10^{-4}$
1D-2P - Sans paroi	3,58	13,77	$8,2 \cdot 10^{-4}$
1D-2P - Sans pertes thermiques	1,67	5,75	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Température de sortie			
1D-2P	0,93	3,79	$0,6 \cdot 10^{-4}$
1D-2P - Sans paroi	4,68	12,73	$12,4 \cdot 10^{-4}$
1D-2P - Sans pertes thermiques	2,11	4,52	$1,9 \cdot 10^{-4}$

Tableau 36 : Erreur entre les résultats expérimentaux et numériques pour les profils de température et la température de sortie du démonstrateur, $rMSE = 1/n \sum ((T_{exp}-T) / T_{exp})^2$.

La Figure 125 qui illustre les profils de température du fluide à la sortie du démonstrateur confirment les conclusions précédemment établies. Le modèle adiabatique prédit des températures de sortie trop élevées par rapport à la référence. Quant au modèle sans la paroi, les températures de sortie au début de la décharge sont correctes, mais le retrait de la masse thermique de la paroi entraîne une décharge plus rapide. Pour le cas du démonstrateur, le modèle ne sera pas simplifié.

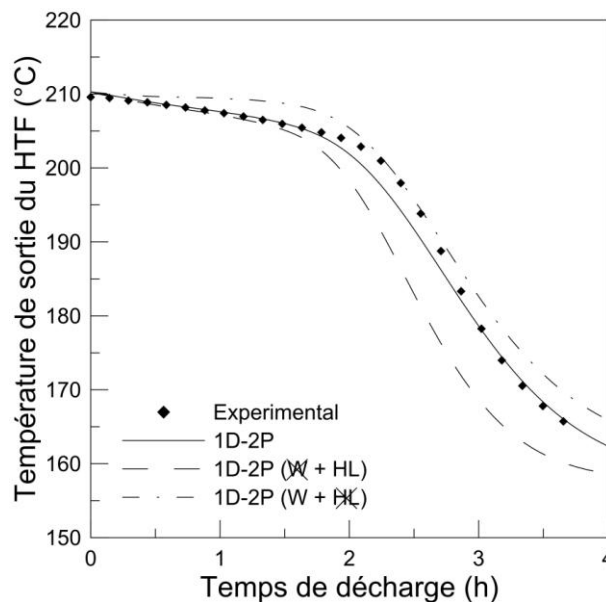


Figure 125 : Comparaisons des variantes du modèle 1D-2P pour la température de sortie lors de la décharge du démonstrateur.

C.4.3 Analyse qualitative des résultats expérimentaux

La section suivante propose une analyse qualitative des résultats expérimentaux obtenus avec le démonstrateur pour une gamme étendue de conditions opératoires tout en veillant à être en adéquation avec le modèle 1D-2P pour permettre une prédiction correcte de la zone thermocline lors des différentes phases de décharges. L'analyse expérimentale se déroule en deux étapes pour apprécier l'influence de la vitesse d'entrée du fluide et de la granulométrie du garnissage.

Deux paramètres, tels que l'efficacité de décharge et la hauteur de la zone thermocline, sont calculés afin d'examiner le comportement d'un système de stockage DMT. Elles permettent de définir des grandeurs qualitatives et comparables, quelle que soient les conditions expérimentales. L'efficacité de décharge n'est pas représentative de l'efficacité globale du système de stockage. Elle indique la quantité d'énergie restituée à une température égale ou supérieure à $T_{cut-off}$ par rapport à l'énergie initialement stockée. L'énergie initialement stockée E_{chg} est déterminée à partir du profil de température initial dans le réservoir de stockage. L'efficacité de décharge est déterminée grâce à l'équation (49).

$$\eta_{dis} = \frac{\int_0^{t_{dis}} \dot{m} C_{pf} \left((T_{f_{out}} > T_{cut-off}) - T_{f_{in}} \right) dt}{E_{chg}} \quad (49)$$

La température de coupure ou de percée « $T_{cut-off}$ » est définie habituellement d'après les besoins en température du système de puissance. Dans le cas de l'étude expérimentale, la température de coupure est fixée à 200°C, ce qui représente 80 % de la différence de température opératoire (50).

$$T_{cut-off} = T_L + 0,8 (T_H - T_L) \quad (50)$$

En complément de l'efficacité de décharge, le développement de la zone thermocline est apprécié par sa variation de hauteur. Cette grandeur permet d'apprécier son comportement thermique ainsi que les performances du stockage thermique. La hauteur de la thermocline est évaluée grâce aux équations (51) et (52). Elle représente la différence de hauteur correspondant aux températures critiques $T_{10\%}$ et $T_{90\%}$. Lorsque ces conditions ne sont pas respectées, la différence de hauteur est remplacée par une hauteur nulle ou égale au réservoir.

$$T_{10\%} = T_L + 0,10 (T_H - T_L) ; T_{90\%} = T_L + 0,90 (T_H - T_L) \quad (51)$$

$$H_{tc} = \begin{cases} H_{T_{90\%}} - H_{T_{10\%}} ; T_{in} \leq T_{10\%} \& T_{out} \geq T_{90\%} \\ H_{T_{90\%}} - 0 ; T_{in} > T_{10\%} \\ H - H_{T_{10\%}} ; T_{out} < T_{90\%} \end{cases} \quad (52)$$

Les sections précédentes ont permis de présenter les résultats expérimentaux du démonstrateur avec une granulométrie G1 (40 mm) et avec un débit massique du HTF de $19 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ soit $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. La modélisation a montré une bonne concordance avec cette expérimentation. Pour continuer dans cette démarche comparative, l'analyse suivante propose une variation expérimentale de la vitesse d'entrée du HTF lors du processus de décharge. Le Tableau 37 regroupe les données concernant les cinq expérimentations testées pour une granulométrie G1, telles que la vitesse d'entrée du HTF, le débit massique et le nombre de Reynolds. La gamme d'étude expérimentale propose une évolution d'un facteur 4 entre les différentes vitesses d'entrées du HTF.

G1		
40 mm		
Débit massique	Vitesse	Nombre de Reynolds
\dot{m}	u	Re
kg s^{-1}	m s^{-1}	-
$11 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	2,72
$19 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	4,67
$29 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	6,85
$37 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	8,98
$49 \cdot 10^{-3}$	$11,8 \cdot 10^{-4}$	11,88

Tableau 37 : Données pour les cinq décharges testées avec une granulométrie G1.

La Figure 126 illustre les profils de température obtenus lors d'une décharge pour un débit massique du HTF de $49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$. Ce débit massique est le maximum admissible par le démonstrateur. L'allure des profils de température à l'intérieur du réservoir est similaire à la première investigation expérimentale. L'augmentation de la vitesse d'entrée accélère le temps de décharge car la zone thermocline est entièrement évacuée avant deux heures. La modélisation est en bonne adéquation avec les profils de températures au centre du réservoir.

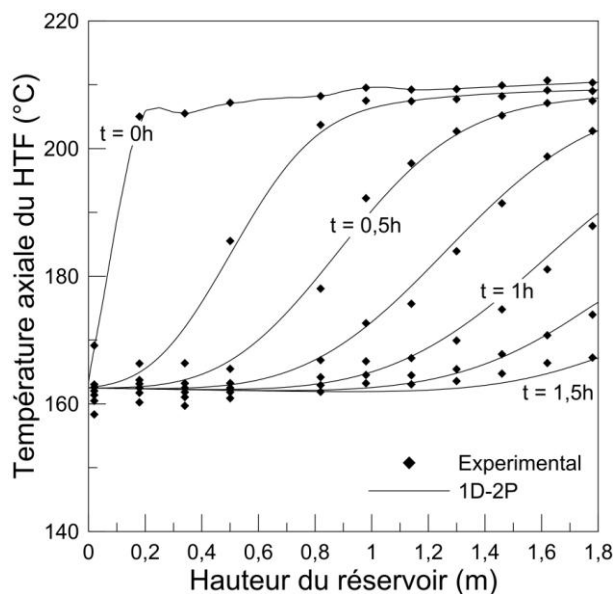


Figure 126 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur
 $G1$ et $49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

La Figure 127 représente les évolutions en fonction du temps de la température d'entrée, de sortie et l'efficacité lors de la décharge du démonstrateur pour un débit massique de $49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$. Le modèle 1D-2P permet une prédiction correcte des différentes températures.

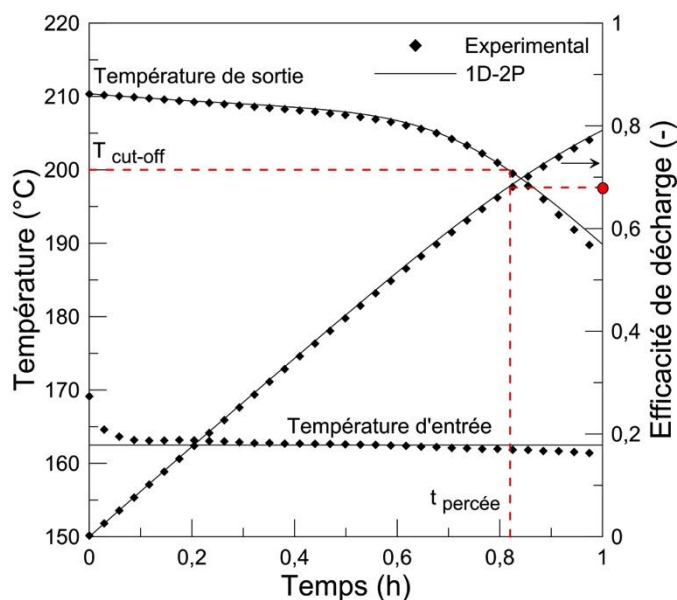


Figure 127 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une décharge du démonstrateur
 $G1$ et $49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

Au début du processus de décharge, la température de sortie du fluide atteint sa valeur maximale puis chute progressivement pendant 0,7 heure. Cette chute progressive correspond principalement aux pertes thermiques. La zone thermocline se déplace au fur et à mesure de la décharge réduisant la taille de la zone isotherme haute (à température chaude). Lorsque la

zone thermocline arrive en haut du réservoir (à partir de 0,7 heure de décharge environ), la zone isotherme a totalement disparu et la température de sortie chute plus rapidement. Au bout de 1 heure, la température mesurée est inférieure à 190°C. L'efficacité de décharge, correspondant au rapport de l'énergie déstockée sur celle initialement stockée, croît quasi linéairement tant que la zone thermocline n'est pas sortie. À partir de 0,7 heure de décharge, l'augmentation de l'efficacité devient plus lente. Dès que la température de percée ou de coupure est atteinte à un temps donné, l'énergie thermique déchargée par la suite n'est plus utilisable. L'efficacité de décharge représente donc l'énergie thermique déchargée utilisable jusqu'au temps dit de « percée », symbolisé par le point rouge. Le Tableau 38 regroupe les résultats expérimentaux et numériques pour l'efficacité de décharge et le temps de percée. Le modèle utilisé permet une bonne détermination de l'efficacité et du temps de percée.

$T_{cut-off} = 200^{\circ}C$	$G1$ $49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$
Valeurs expérimentales	
η_{dis}	67,5 %
$t_{percée}$	0,82 h
Valeurs numériques	
η_{dis}	68,1 %
$t_{percée}$	0,82 h

Tableau 38 : Efficacité de décharge et temps de percée pour un débit massique de $49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

La Figure 128 illustre l'évolution de la hauteur de la zone thermocline lors d'une décharge pour un débit massique de $49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$. Le modèle estime une évolution en fonction du temps de la hauteur tout à fait acceptables. L'évolution de la hauteur de la thermocline comporte trois variations distinctes : la formation, le déplacement et la sortie de la zone thermocline. Lorsque le réservoir est totalement chargé (T_H), l'entrée du HTF à une température T_L entraîne la formation de la zone thermocline. L'établissement de ce gradient engendre une forte augmentation de la hauteur qui est visible du début de la décharge à 0,2 heure. Dès que la zone thermocline est formée, elle se déplace axialement en fonction du temps. Pendant sa migration, la hauteur de la thermocline croît progressivement en raison de la réduction de la qualité des transferts thermiques fluide/solide et de la diffusion thermique du HTF. À partir de 0,7 heure du temps de décharge, la zone thermocline commence à sortir du réservoir. La hauteur du gradient thermique diminue donc progressivement jusqu'à ce que la zone thermocline soit entièrement évacuée. Pour cette configuration, la hauteur maximale de la thermocline est de 1,09 m soit 60 % de la hauteur du lit de roche.

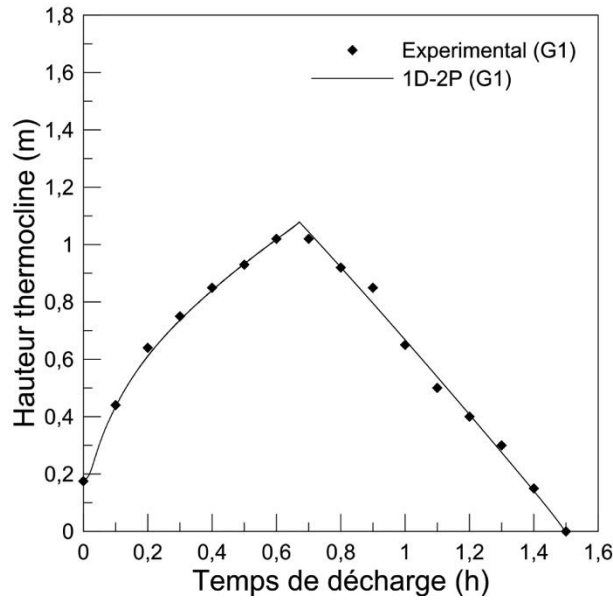


Figure 128 : Hauteur de la thermocline lors d'une décharge du démonstrateur $G1$ et $49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

Pour poursuivre cette analyse qualitative, une vitesse d'entrée du HTF de $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ est sélectionnée. Cette vitesse d'entrée est le minimum admissible par le démonstrateur, car ensuite l'impact des pertes thermiques est trop conséquent. La Figure 129 représente les profils de température à l'intérieur du réservoir lors d'une décharge. La Figure 130 illustre, quant à elle, l'évolution en fonction du temps de la température d'entrée, de sortie et de l'efficacité.

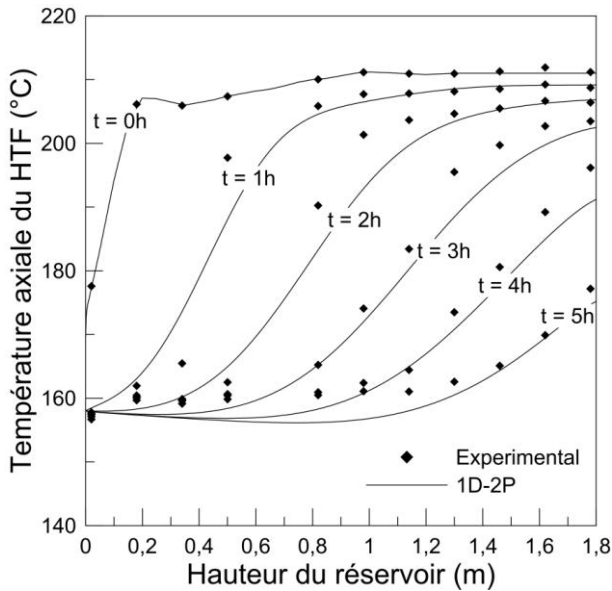


Figure 129 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur $G1$ et $11 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

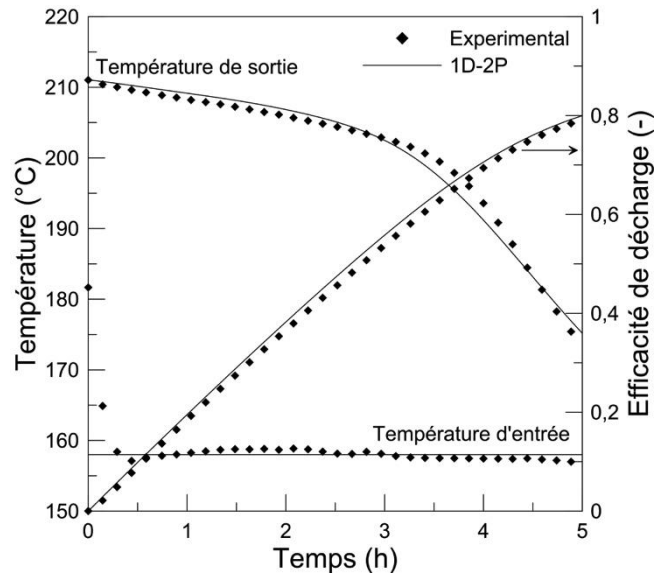


Figure 130 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une décharge du démonstrateur $G1$ et $11 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

La modélisation semble décrire correctement les différentes températures, quelle que soit la vitesse d'entrée du HTF dans le réservoir du démonstrateur. La forte diminution de la vitesse d'entrée permet de proposer un temps de percée de 3,5 heures.

Comme présenté dans la partie A, l'influence de la vitesse d'entrée du fluide sur le développement de la zone thermocline est une source de divergences dans la littérature. Pour augmenter la compréhension du système de stockage, l'ensemble des vitesses du HTF testées est analysé simultanément. La Figure 131 représente l'évolution de l'efficacité de décharge en fonction du débit massique pour une granulométrie G1. La Figure 132 illustre également la variation de l'efficacité mais cette fois-ci en fonction du nombre de Reynolds. Les résultats expérimentaux et numériques présentent des tendances similaires malgré les différences perceptibles. Les différences s'expliquent par l'erreur de mesure du débitmètre qui est de l'ordre de $\pm 10\%$.

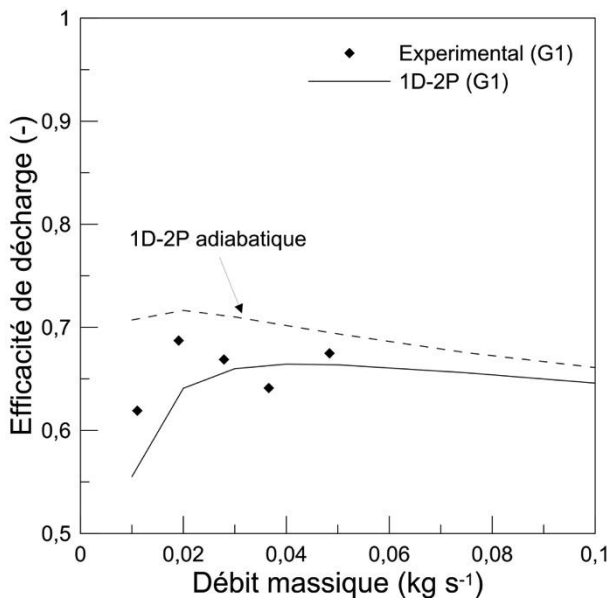


Figure 131 : Variation de l'efficacité de la décharge en fonction du débit massiques.

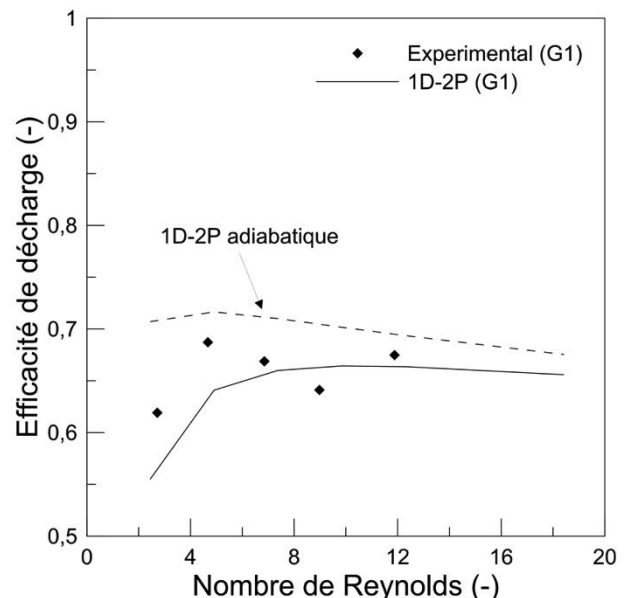


Figure 132 : Variation de l'efficacité de la décharge en fonction du nombre de Reynolds.

Ces graphiques permettent de différencier deux phases distinctes pour un écoulement laminaire. Tout d'abord, l'accroissement de la vitesse entraîne une augmentation rapide de l'efficacité de décharge puis une légère baisse à partir d'un débit massique de $0,03 \text{ kg s}^{-1}$. Lors d'un écoulement lent, deux phénomènes thermiques sont présents. A faible vitesse, le temps de séjour est plus long et les pertes thermiques sont alors plus importantes sur le système de stockage. Cette analyse est confortée par le profil de l'efficacité de décharge en pointillé obtenu avec un modèle 1D-2P adiabatique. Une bonne isolation est nécessaire afin de garantir une efficacité convenable. Même si le système est adiabatique, une baisse de l'efficacité est

perceptible pour des faibles nombres de Reynolds. L'écoulement lent favorise la diffusion du gradient thermique dans le réservoir. Cependant lorsque la vitesse augmente, l'efficacité décroît car le fluide doit parcourir une plus grande distance pour atteindre sa température haute. L'interprétation des données expérimentales et numériques permet d'aboutir à un premier constat, il existe une zone de vitesse optimale correspondant à une efficacité maximale pour une configuration donnée. Avec une granulométrie G1 de 40 mm, le débit massique se situe entre $0,03 \text{ kg s}^{-1}$ et $0,06 \text{ kg s}^{-1}$, soit une vitesse d'entrée du HTF comprise entre $7 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ et $15 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$.

La hauteur de la zone thermocline est une grandeur qualitative du fonctionnement du système de stockage. La Figure 133 représente l'évolution de la hauteur maximale de la zone thermocline en fonction du débit massique pour une granulométrie G1. Tout comme l'efficacité de décharge, deux phases sont observées. L'augmentation de la vitesse du HTF provoque une chute importante de la hauteur puis un accroissement de sa hauteur à partir de $0,03 \text{ kg s}^{-1}$. A vitesse faible, les pertes thermiques ainsi que l'augmentation du gradient thermique par conduction ont pour effet une élévation de la hauteur. Passée la zone optimale de vitesse du fluide, la diminution du temps de séjour plus rapide que l'augmentation du coefficient d'échange thermique donne lieu à un élargissement de la hauteur de thermocline. Le comportement de la hauteur de la zone thermocline est en adéquation à celui de l'efficacité de décharge.

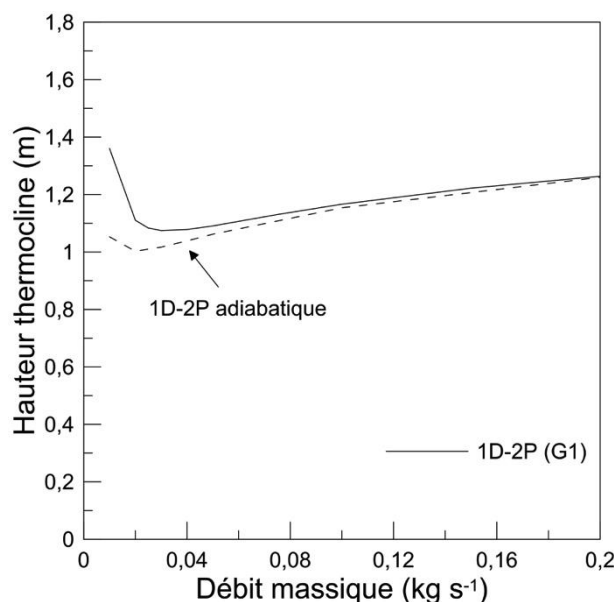


Figure 133 : Variation de la hauteur maximale de la thermocline en fonction du débit massique.

La première étape des analyses expérimentales a permis d'examiner l'influence de la vitesse grâce à l'efficacité de décharge et la hauteur de la thermocline. La gamme étendue des

conditions opératoires n'altère en rien la capacité de la modélisation à prédire le comportement du système de stockage. L'étude de sensibilité de la vitesse d'entrée du fluide indique la présence d'une zone optimale permettant d'avoir une efficacité maximale pour une configuration donnée. L'analyse suivante met en évidence l'impact de la modification du garnissage. La granulométrie G1 (40 mm) et G2 (12 mm) ont respectivement une porosité de 0,41 et 0,39. Aucune limitation thermique n'est présente dans les particules de quartzite, quelle que soit la granulométrie ($Bi = 0,054$ pour G1 et $Bi = 0,031$ pour G2). Compte tenu de la fraction de vide et du nombre de Biot, seul la sensibilité du diamètre de particule est étudiée par la suite. La diminution de la taille des sphères entraîne une augmentation de la surface d'échange totale entre le solide et le fluide de 20 m^2 à 68 m^2 . Pour faciliter l'étude comparative entre les deux granulométries G1 et G2, la gamme de vitesses d'entrée expérimentée est sensiblement identique (Tableau 39). La diminution de taille de particule entraîne une réduction du nombre de Reynolds par rapport aux investigations précédentes.

G2		
12 mm		
Débit massique	Vitesse	Nombre de Reynolds
\dot{m}	u	Re
kg s^{-1}	m s^{-1}	-
$10 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,74
$19 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	1,47
$31 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	2,32
$40 \cdot 10^{-3}$	$10,1 \cdot 10^{-4}$	3,07
$53 \cdot 10^{-3}$	$13,2 \cdot 10^{-4}$	3,99

Tableau 39 : Données pour les cinq décharges testées avec une granulométrie G2.

Pour la granulométrie G1, trois vitesses d'entrées différentes ont été représentées et analysées dans cette étude. Les mêmes expérimentations pour la granulométrie G2 sont illustrées de la Figure 134 à la Figure 139. Chaque débit massique est présenté avec les profils de températures à l'intérieur du réservoir lors de la décharge ainsi que l'évolution de la température d'entrée, de sortie et de l'efficacité en fonction du temps. La modélisation utilisée estime des résultats en bonne adéquation avec le comportement expérimental du stockage thermocline. L'ensemble des expérimentations, pour la granulométrie G1 ou G2, a permis de valider efficacement l'outil numérique. Sa capacité à prédire l'évolution de la zone thermocline lors des phases de décharge ne dépend ainsi pas de la vitesse d'entrée du fluide ou du diamètre moyen des particules.

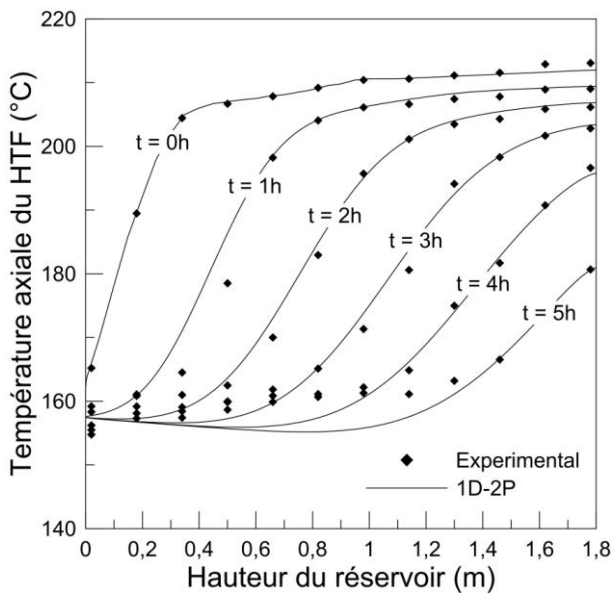


Figure 134 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur $G2$ et $10 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

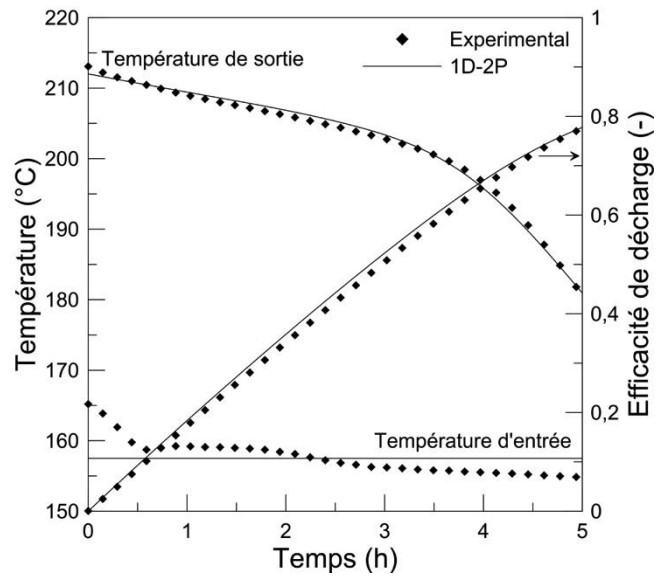


Figure 135 : Profils de température lors d'une décharge du démonstrateur $G2$ et $10 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

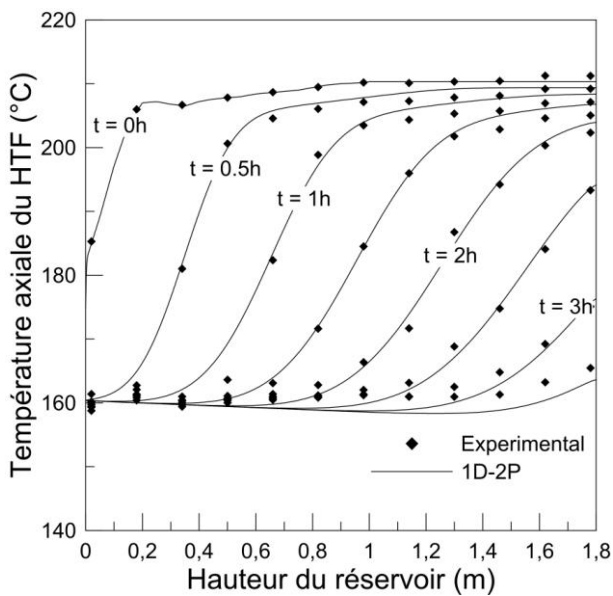


Figure 136 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur $G2$ et $19 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

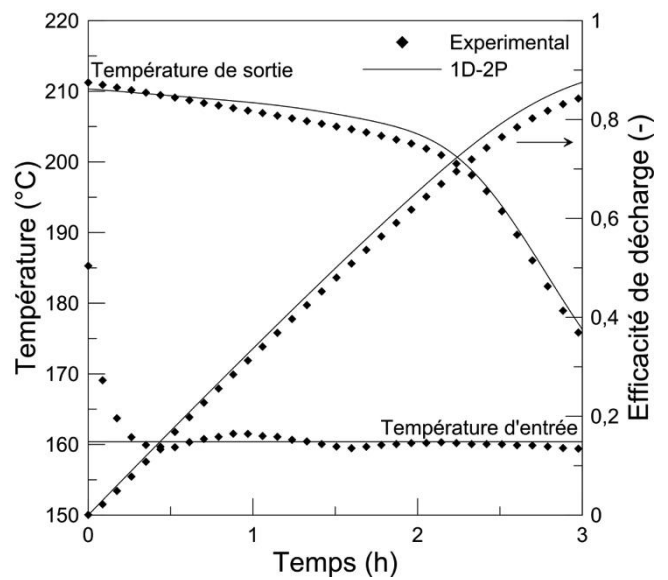


Figure 137 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une décharge du démonstrateur $G2$ et $19 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

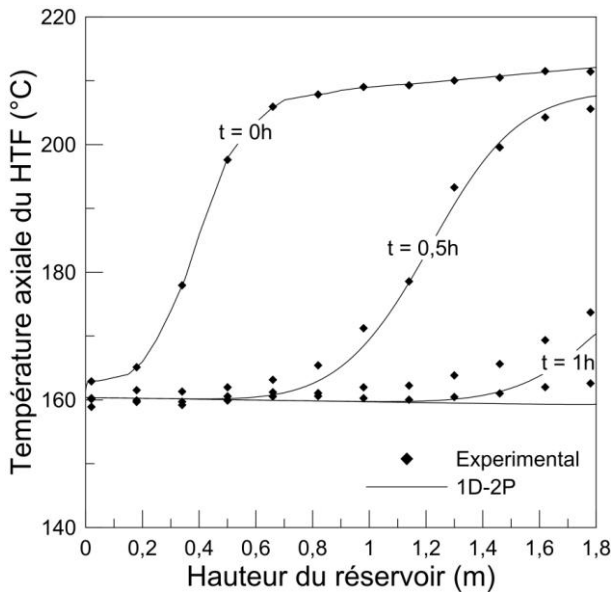


Figure 138 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur G2 et $53 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

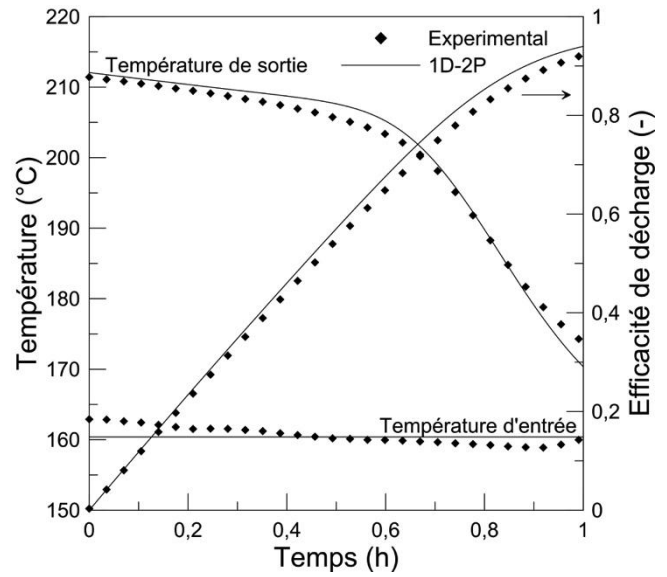


Figure 139 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une décharge du démonstrateur G2 et $53 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

Dans le cas de la granulométrie G1, trois phases distinctes ont été identifiées lors de la décharge. La Figure 140 illustre l'évolution de la hauteur de la zone thermocline pour les deux diamètres de particules en fonction du temps de décharge. Tout d'abord, le diamètre moyen de 12 mm ne permet pas de visualiser la formation du gradient de température car il était initialement présent dans le réservoir lors du début de la décharge. L'augmentation de la surface d'échange des sphères donne lieu à une diminution de la hauteur maximale de la zone thermocline. La hauteur maximale diminue donc de 1,09 m à 0,82 m. La nouvelle hauteur du gradient thermique correspond désormais à 46 % de la hauteur totale du lit de roche (1,8 m). Lors du déplacement de la zone thermocline, l'accroissement de la hauteur est moins importante pour G2 car la qualité des transferts thermiques est amélioré avec la plus grande surface d'échange et la diminution des chemins préférentiels (D / d_p). Pour une meilleure efficacité du système de stockage, la hauteur de thermocline doit être la plus faible possible. D'après le débit massique étudié, la petite taille de particule (G2) semble plus adaptée dans ce type de stockage sans pour autant induire d'importantes pertes de charges. La Figure 141 permet d'apprécier la variation de la hauteur de la thermocline lors d'une décharge du pilote industriel SNL. La zone thermocline, initialement présente dans le réservoir, se développe que légèrement pendant la phase de déstockage. La hauteur du gradient thermique du pilote est de 2,08 m soit 40 % de la hauteur du lit de roche (5,2 m). La hauteur du réservoir contribue donc à réduire la taille de la zone thermocline.

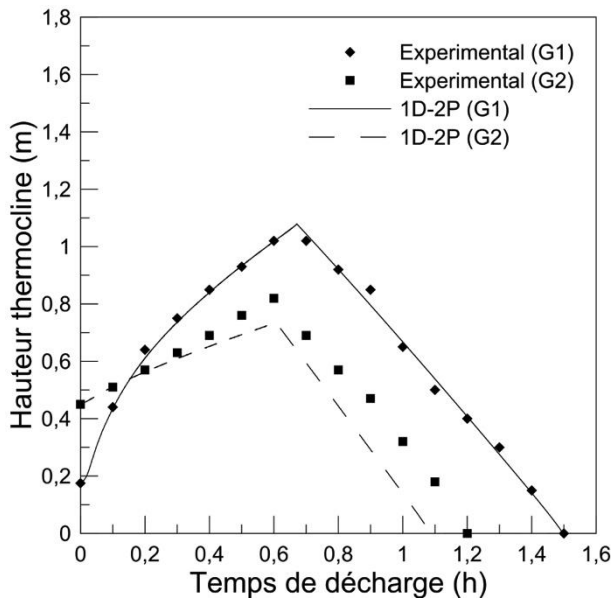


Figure 140 : Comparaisons de la hauteur de la thermocline pour les deux granulométries lors de la décharge ($49-53 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$).

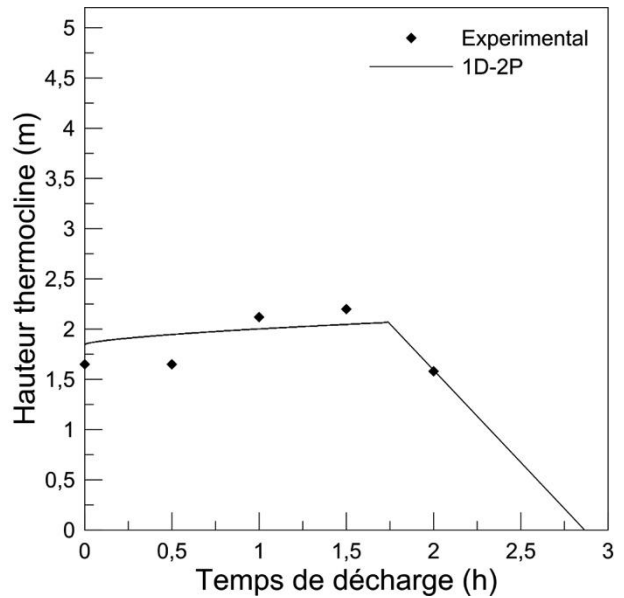


Figure 141 : Comparaisons de la hauteur de la thermocline du pilote SNL lors de la décharge.

L'analyse précédente présente un premier constat de l'influence de la vitesse d'entrée sur le système de stockage. La Figure 142 illustre l'évolution de l'efficacité de décharge en fonction du débit massique pour les granulométries G1 et G2. La Figure 143 représente la variation de l'efficacité de décharge par rapport au nombre de Reynolds.

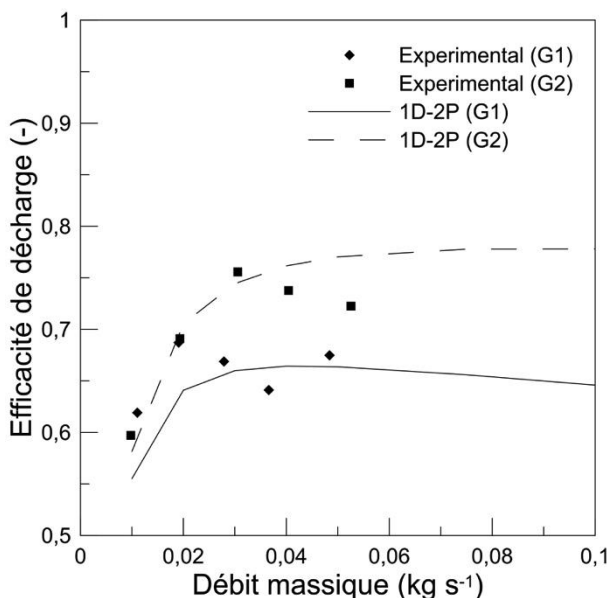


Figure 142 : Variation de l'efficacité de la décharge en fonction du débit massique pour les deux granulométries.

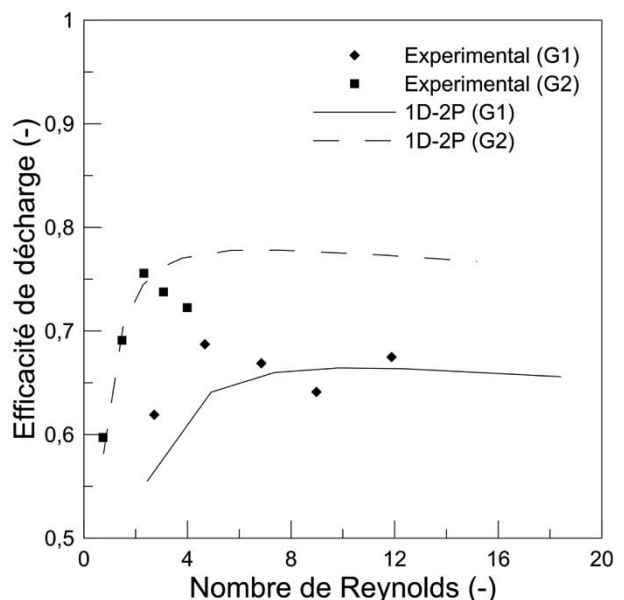


Figure 143 : Variation de l'efficacité de la décharge en fonction du nombre de Reynolds pour les deux granulométries.

Les deux étapes, décrivant l'évolution de l'efficacité de décharge en fonction de la vitesse d'entrée du HTF, sont toujours présentes, quelle que soit la granulométrie. La diminution du diamètre de la particule engendre une augmentation de l'efficacité de décharge dès que l'écoulement est suffisant pour atténuer l'impact des pertes thermiques. La nouvelle configuration du lit de roche entraîne une modification de la gamme de vitesse d'entrée optimale. D'après la tendance des résultats numériques, le débit massique doit être supérieure à $0,04 \text{ kg s}^{-1}$ pour permettre une meilleure efficacité. Le choix de la taille de particule est primordiale afin d'avoir une configuration efficace. Dans la zone d'écoulement privilégiée, le passage d'une particule de 40 mm (G1) à 12 mm (G2) permet une augmentation de l'efficacité de décharge d'environ 9 %.

La Figure 144 représente l'évolution de la hauteur maximale de la zone thermocline en fonction du débit massique pour les deux granulométries. Comme espéré, la changement de la taille de la sphère entraîne une diminution globale des hauteurs du gradient thermique, une fois la zone d'écoulement atteinte.

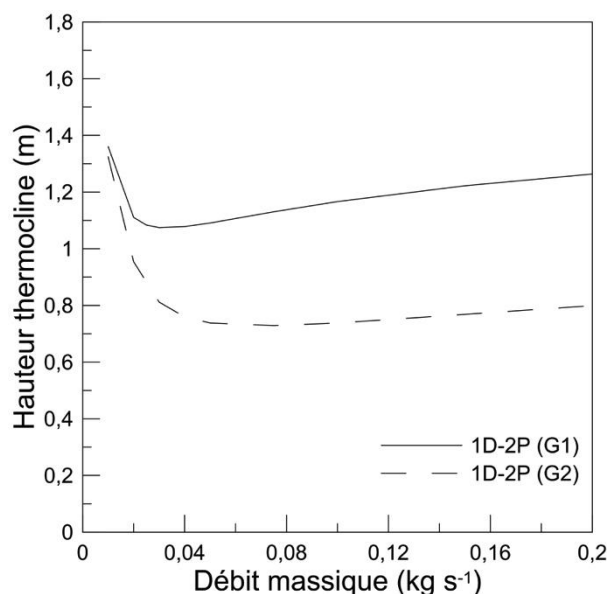


Figure 144 : Variation de la hauteur de la thermocline maximale en fonction du débit massique pour les deux granulométries.

L'analyse qualitative a permis d'examiner l'influence de la vitesse d'entrée du HTF et le diamètre de particule par l'intermédiaire de deux paramètres : l'efficacité de décharge et la hauteur de la thermocline. La sélection de la taille de particule est primordiale pour obtenir un système de stockage DMT compétitif. Même si aucune limitation thermique n'est présente, la granulométrie agit sur la surface d'échange entre le solide et le fluide. Un faible diamètre est à privilégier pour augmenter les performances du stockage thermique. L'étude de l'écoulement

du HTF a permis de démontrer la présence d'une zone optimale. Cependant, cet écoulement privilégié n'est pas généralisable entre les expérimentations. Chaque configuration nécessite une attention particulière afin de sélectionner la vitesse d'entrée adéquate. Sur l'ensemble des conditions opératoires, le modèle 1D-2P s'est montré efficace sans que l'on ait jamais à utiliser de paramètre ajustable.

C.4.4 Processus de charge

Les phases de charge et de décharge sont régies par des phénomènes en tout point identiques. Une différence éventuelle peut être induite par les pertes thermiques qui évoluent différemment au cours de chacune de ces deux phases. Ainsi un processus de charge a été opéré expérimentalement afin de vérifier le comportement thermique du réservoir. Cette expérimentation permet également par comparaison de valider le modèle de simulation lors de cette étape. Les équations qui régissent le phénomène de charge pour un stockage thermocline sont identiques pour le solide (25) et la paroi (26). C'est uniquement le sens de circulation qui est modifié dans le bilan thermique appliqué au fluide [Equation (53)].

$$\varepsilon (\rho C_p)_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} - u \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) = k_{f,eff} \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} + h_V (T_s - T_f) + h_w \frac{A_{f \leftrightarrow w}}{V_f} (T_w - T_f) \quad (53)$$

La modification du processus pour une charge implique également une modification des conditions limites pour le fluide. Les températures du fluide, du solide et de la paroi sont identiques à la température initiale de l'expérimentation [Equation (34)]. Lors d'une charge, le profil de température initiale est quasiment égal à T_L sur l'intégralité du réservoir. L'équation (54) représente la condition limite de la partie haute du réservoir. La température du fluide entrant dans le réservoir est égale à la température réelle d'entrée du démonstrateur.

$$T_f(x = H) = T_{exp,in} \quad (54)$$

Puis le fluide de transfert quitte le réservoir par sa partie basse et cela est représenté par une condition adiabatique dans l'équation (55).

$$\frac{\partial T_f(x = H)}{\partial x} = 0 \quad (55)$$

La Figure 145 et la Figure 146 représentent les profils de températures à l'intérieur du réservoir lors de charges à vitesse de fluide équivalente pour les granulométries G1 et G2.

Comme attendu, le comportement thermique du réservoir est similaire à celui obtenu lors d'une étape de déstockage avec formation d'une zone thermocline ; le passage d'une phase à l'autre n'altère en rien la capacité de la modélisation 1D-2P à prédire l'évolution de la zone thermocline. Contrairement à la décharge, la lecture de ces graphiques en fonction du temps se fait de la droite vers la gauche.

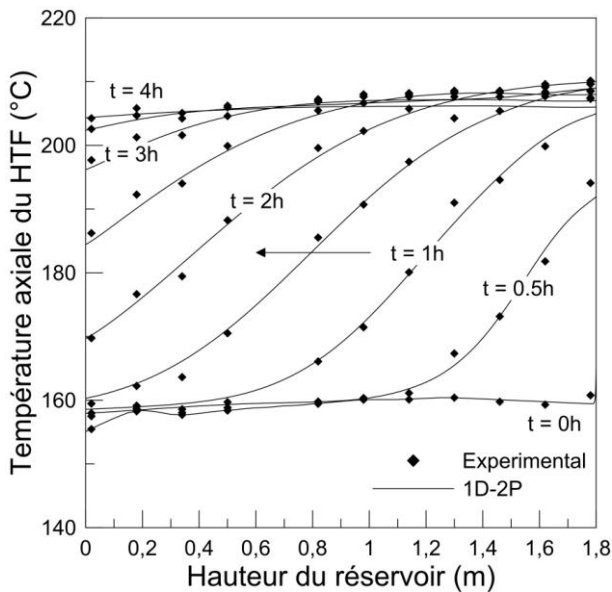


Figure 145 : Profils de température axial lors d'une charge du démonstrateur $G1$ et $29 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

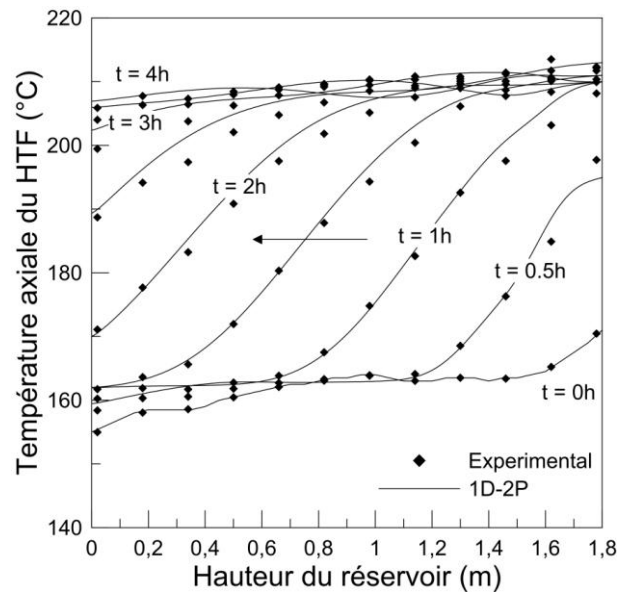


Figure 146 : Profils de température axial lors d'une charge du démonstrateur $G2$ et $30 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

La Figure 147 et la Figure 148 illustrent l'évolution en fonction du temps de décharge des températures d'entrée, de sortie et de l'efficacité pour deux expérimentations avec des tailles de particules différentes. Les températures d'entrée de la modélisation et de l'expérimentation ont été définies comme semblables dans la condition limite d'entrée car il est difficile dans le cas du démonstrateur de fournir une température immédiate à T_H . Tout comme les profils des températures à l'intérieur du réservoir, les températures de sortie présentent une bonne concordance entre la modélisation et l'expérimentation.

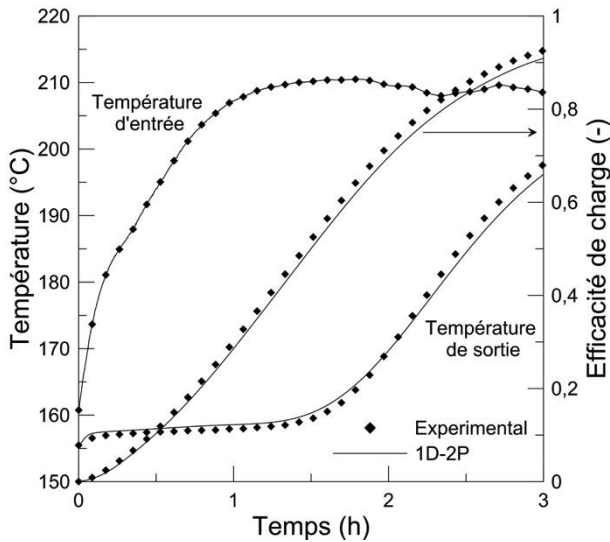


Figure 147 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une charge du démonstrateur $G1$ et $29 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

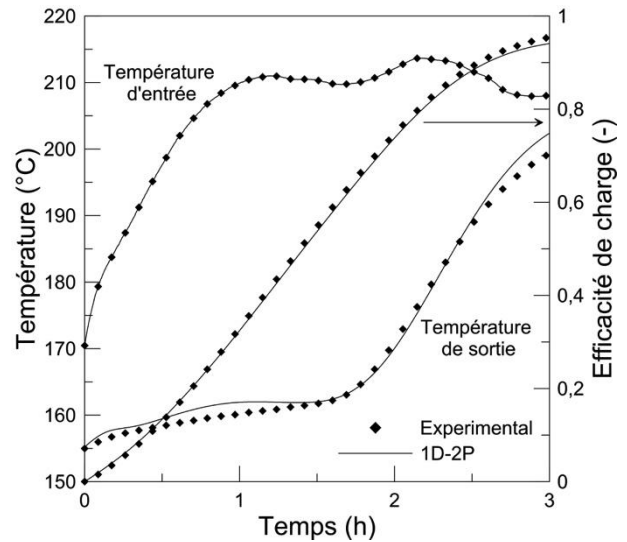


Figure 148 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une charge du démonstrateur $G2$ et $30 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

Pour conclure sur l'étude liée à la charge, la modélisation développée a su se montrer performante dans la prédiction du développement de la zone thermocline. L'outil numérique est adapté pour éventuellement simuler des cyclages thermiques pour un stockage DMT. Une étude de sensibilité aux conditions opératoires et notamment à la vitesse d'écoulement conduirait aux mêmes types de conclusion.

C.4.5 Impact du vieillissement des propriétés du HTF

La Partie B de cette étude a permis d'étudier et de quantifier l'effet de la dégradation des propriétés thermiques et thermophysiques des huiles végétales. L'objectif de cette dernière sous partie est d'évaluer par simulation les variations des profils de température avec une huile vieillie. Pour cela, les propriétés thermiques et thermophysiques de l'huile de colza neuve (Tableau 17, 18, 19 et 20) ont été remplacées par celles présentées dans le Tableau 40. L'équation du profil de la viscosité dynamique est celle de l'huile neuve car la valeur du couple colza et quartzite vieilli 2160 heures est identique à l'huile neuve pour une température de 210°C .

Huile de colza et quartzite vieillie 2160 h	ρ_f	kg m^{-3}	$946,38 - 0,6751 T$
	C_{pf}	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$(8,007 \cdot 10^{-10} T^4 - 2,548 \cdot 10^{-7} T^3 - 4,166 \cdot 10^{-6} T^2 + 7,752 \cdot 10^{-3} T + 1,8143) \times 1000$
	k_f	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$3,36 \cdot 10^{-8} T^2 - 1,489 \cdot 10^{-4} T + 0,1761$
	μ_f	Pa s	$39\,498 T^{-1,7645}$

Tableau 40 : Propriétés thermiques et thermophysiques pour l'huile de colza vieillie 2160 h avec du quartzite.

La Figure 149 représente la comparaison des profils de température à l'intérieur du démonstrateur lors d'une décharge pour un fluide neuf et vieilli. La simulation numérique est effectuée pour une granulométrie de 40 mm et un débit massique de $19 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$. Les profils de température ne montrent aucune différence flagrante entre les deux HTF. Il semble même que l'huile de colza vieillie permet d'augmenter quelque peu le temps de décharge car la capacité de stockage (ρC_p) est légèrement plus élevée. Le vieillissement de l'huile végétale n'entraîne donc pas de dégradation lors d'un fonctionnement équivalent à 3 mois.

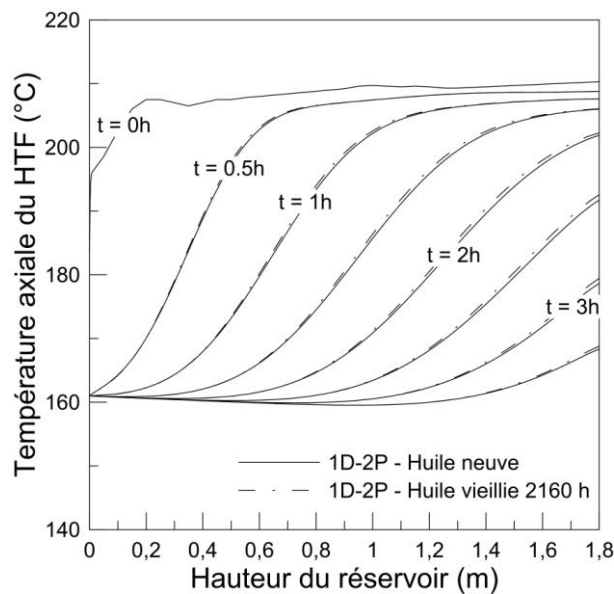


Figure 149 : Comparaison des profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur pour une huile végétale neuve et vieillie $G1$ et $19 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.

C.5 Cas concret : le projet Innotherm III

L'ensemble des expérimentations du démonstrateur et les investigations numériques ont permis de valider un outil numérique performant, sans paramètres ajustables, pour simuler le comportement d'un système de stockage thermocline sur lit de roche. La modélisation permet d'étudier le processus de charge et de décharge indépendamment de la taille du réservoir et des matériaux utilisés et des conditions opératoires (HTF, TESM, températures opératoires). On peut donc utiliser cet outil numérique pour dimensionner un système de stockage DMT à échelle industrielle. Le projet Innotherm III dans lequel est impliqué AQYLON correspond au développement d'une solution de climatisation solaire de 100 kW qui comprend un champ solaire de type Fresnel, un stockage thermique sur lit de roche et un groupe de froid à absorption. Le dimensionnement du stockage d'une capacité de 690 kW_T constitue l'étude de cas retenue pour illustrer la démarche générale proposée.

C.5.1 Contexte et cahier des charges

L'utilisation des systèmes de climatisation en période estivale provoque une surconsommation énergétique qui crée des problèmes de production et d'acheminement de l'énergie électrique. La mise en place d'une climatisation solaire a pour objectif de diminuer ce pic de demande. Cette solution semble en effet très pertinente car elle permet à priori une bonne adéquation entre la ressource solaire et les besoins en air conditionné. Comme pour tout procédé solaire, un stockage d'énergie thermique est nécessaire pour pallier les variations d'intensité du rayonnement et permettre un fonctionnement en soirée. Ce projet vise à proposer une installation ayant un faible impact énergétique, ainsi qu'un faible coût. Le projet Innotherm III est mené par un consortium composé de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ENSAM – Meknès, une entreprise spécialisée dans la fabrication de structures métalliques INTER TRIDIM et AQYLON.

Pour le module de stockage, l'ensemble des choix se base sur les travaux retranscrits dans ce manuscrit. Un stockage thermocline sur lit de roche est donc sélectionné pour satisfaire un besoin journalier de 138 kW_T sur une période de 5 heures. Cette configuration tient compte du besoin en air conditionné en début de soirée et d'éventuelle intermittence susceptible de se produire au cours de la journée. La gamme opératoire de température est de 210°C pour la température haute et de 175°C pour la température basse. Afin de proposer des matériaux disponibles à échelle locale, le HTF sélectionné est de l'huile végétale de colza. Cette huile est disponible en grande quantité au Maroc et les études de vieillissement ont

validé son aptitude à répondre aux conditions de fonctionnement lorsqu'elle est associée au quartzite également exploité dans des gisements dans le nord du Maroc. L'association de ces deux matériaux permet de limiter le bilan carbone et de favoriser le développement de l'économie locale.

C.5.2 Mise en place d'un outil d'aide au dimensionnement

Jusqu'à présent, la modélisation numérique était uniquement utilisée pour la prédiction des performances d'un système de stockage déjà existant. Le dimensionnement d'un stockage DMT implique en fonction de contraintes opératoires fixées par un cahier des charges de définir des choix sur un certain nombre de paramètres qui se déclinent en terme de quantité de matière, volume et géométrie du stockage, Ces paramètres nécessitent d'être choisis prudemment afin de garantir un bon fonctionnement. Une étude approfondie de l'ensemble des équations régissant la modélisation 1D-2P laisse apparaître un certains nombres de paramètres dimensionnels indispensable pour décrire les phénomènes thermiques. Cette investigation a permis de définir une liste de sept paramètres (Tableau 41) qui conditionnent le fonctionnement du stockage thermique lorsqu'un fluide de transfert et un matériau de stockage sont sélectionnés.

<i>Paramètres</i>
1) Puissance thermique, P_{th}
2) Temps de décharge, Δt
3) Température opératoire, ΔT
4) Porosité du lit de roche, ε
5) Diamètre de particule, d_p
6) Hauteur du lit de roche, H
7) Diamètre du réservoir, D

Tableau 41 : Paramètres de base pour un stockage DMT.

Chaque paramètre est renseigné avec une valeur unique lorsqu'il est imposé par le cahier des charges ou avec une plage de valeur qu'il convient d'étudier pour un choix sur la base de l'efficacité développée par le réservoir, critère quantitatif le plus pertinent du point de vue thermique. Les sept grandeurs de base du stockage thermique permettent de déterminer l'ensemble des caractéristiques qui aboutissent au dimensionnement effectif du stockage. La quantité d'énergie totale est calculée à partir de la puissance thermique et du temps de décharge à partir de l'équation (56).

$$E_{tot} = P_{th} \times \Delta t \quad (56)$$

L'énergie totale désirée ainsi que la porosité déterminent le volume du matériau solide (57). Une fois le volume du matériau solide défini, le volume total du réservoir et le volume du HTF sont calculés à partir des équations (58) et (59).

$$V_s = \frac{E_{tot}}{(\rho C_p)_s \Delta T + \frac{(\rho C_p)_f \Delta T}{1 - \varepsilon} - (\rho C_p)_f \Delta T} \quad (57)$$

$$V_{tot} = \frac{V_s}{1 - \varepsilon} \quad (58)$$

$$V_f = V_{tot} - V_s \quad (59)$$

La définition des couples hauteur H et diamètre D qui permettent d'obtenir la quantité d'énergie stockée souhaitée doit être effectuée pour un volume constant. L'équation (60) conduit aux valeurs du diamètre pour chaque hauteur suivant une gamme de valeur préalablement définie.

$$D = 2 \times \sqrt{\frac{V_{tot}}{\pi H}} \quad (60)$$

Afin de limiter le nombre de cas à étudier, différents rapports de H/D sont sélectionnés entre des valeurs comprises de 1 à 4. Le dernier élément à calculer pour définir le stockage est la vitesse du fluide (61).

$$u = \frac{\frac{E_{tot}}{C_{p_f} \Delta T}}{\rho_f \varepsilon \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (61)$$

Une fois les différentes valeurs fixées ou limitées à une plage de variation, le modèle 1D-2P est mis à contribution jusqu'à ce que toutes les combinaisons précédemment définies soient simulées. Pour chaque configuration de réservoir, les pertes thermiques sont estimées à partir de l'équation (15) pour une épaisseur de 20 cm. Les résultats concernant les efficacités et valeurs d'intérêt telle que les profils de température dans le réservoir et du fluide à la sortie du réservoir sont utilement complétés par une approche financière permettant de déterminer l'ordre de grandeur du coût lié à chaque configuration. Pour cela, les coûts de l'huile végétale de colza et du quartzite sont estimés respectivement à 774 € t⁻¹ et à 40 € t⁻¹. Les tarifs ne

tiennent bien évidemment pas compte du transport et de la manutention. Pour le réservoir métallique, un facteur correspondant à 138 € m^{-3} est utilisé pour estimer son coût [52]. Ce facteur est certes simplifié mais il permet d'avoir une estimation des coûts d'un réservoir. L'estimation économique de stockage DMT nécessite un travail en lui-même pour définir plus précisément les coûts qui lui sont associés.

Une programme Matlab a été développé afin d'effectuer l'ensemble des simulations sur la base des valeurs discrètes retenues pour chaque paramètres. La comparaison des résultats de chaque combinaison permet de retenir le meilleur compromis. Cependant, la modélisation ne reste qu'un outil et un travail critique doit être réalisé par l'ingénieur en charge du dossier.

C.5.3 Dimensionnement d'un stockage DMT

Dans le cadre du projet Innotherm III, le cahier des charges impose des paramètres, tels que la puissance thermique de 138 kW_T pour une durée de décharge de 5 heures et une température opératoire comprise entre 175°C et 210°C . Les autres paramètres sont définis par l'opérateur. Le Tableau 42 regroupe l'ensemble des paramètres sélectionnés pour le dimensionnement du système de stockage. Le diamètre de particule, qui conditionnent la valeur de la surface d'échange est compris entre 10 mm et 40 mm avec un pas de 10 mm. Les études numériques précédemment effectuées garantissent que dans cette gamme le modèle 1D-2P est bien adapté, les limitations par conduction thermiques dans les particules sont négligeables. Considérant un lit de particules de taille homogène, la porosité ne varie pas. Considérant le volume de réservoir constant, un rapport H/D, allant de 1 à 4, est utilisé pour étudier plusieurs dimensions du réservoir. Pour se faire, la hauteur du lit de roche évolue de 1 m à 10 m avec un pas de 0,5 pour déterminer les rapports H/D voulus.

<i>Paramètres</i>	
1) P_{th}	138 kW_T
2) t	5 h
3) ΔT	35°C
4) ε	0,4
5) d_p	0,01 m : 0,01 m : 0,04
6) H	1 m : 0,5 m : 10 m
7) D	Déterminé avec H

Tableau 42 : Paramètres sélectionnés pour la modélisation.

C.5.3.1 Dimensionnement réalisé pour une phase de déstockage

Pour traiter les résultats, le seuil de la température de coupure est fixé à 90 % de la différence de température opératoire, ce qui représente une température de 206,5°C lors de la phase de déstockage. Le Tableau 43 représente l'ensemble des résultats pour un temps de décharge égal à 5 heures. Ce tableau permet de renseigner l'efficacité en fonction de différents rapports de hauteur et diamètre pour les quatre diamètres de particules présélectionnés. L'approche financière estime que pour 5 heures de décharge, un investissement de 15 486 € est nécessaire. Les choix précédents pour quantifier l'approche économique ne permettent pas de définir un coût spécifique à chaque changement de taille du réservoir.

		H (m)	Tailles de particules			
			10 mm	20 mm	30 mm	40 mm
Rapport H/D	0,6	2,5	84,3%	81,7%	78,9%	76,1%
	0,8	3	86,3%	83,6%	80,7%	77,8%
	1,0	3,5	87,6%	84,9%	82,0%	79,1%
	1,2	4	88,7%	85,9%	83,0%	80,2%
	1,4	4,5	89,5%	86,7%	83,8%	81,0%
	1,7	5	90,1%	87,3%	84,4%	81,7%
	1,9	5,5	90,6%	87,8%	85,0%	82,3%
	2,2	6	91,0%	88,3%	85,5%	82,8%
	2,5	6,5	91,4%	88,6%	85,9%	83,3%
	2,8	7	91,7%	89,0%	86,3%	83,7%
	3,1	7,5	92,0%	89,3%	86,6%	84,1%
	3,4	8	92,2%	89,5%	86,9%	84,4%
	3,7	8,5	92,4%	89,8%	87,2%	84,7%
	4,1	9	92,6%	90,0%	87,4%	85,0%
	4,4	9,5	92,8%	90,2%	87,7%	85,3%

Tableau 43 : Résultats pour : $P_{th} = 138 \text{ kW}$ et $t = 5 \text{ h}$.

La Figure 150 illustre l'évolution de l'efficacité en fonction du rapport H/D pour les différentes tailles de particules (Tableau 43). Quel que soit le diamètre de particules, l'efficacité augmente avec le rapport de la hauteur et du diamètre. Comme attendu, la diminution du diamètre de particule améliore la performance du réservoir via l'augmentation de la surface d'échange fluide/solide.

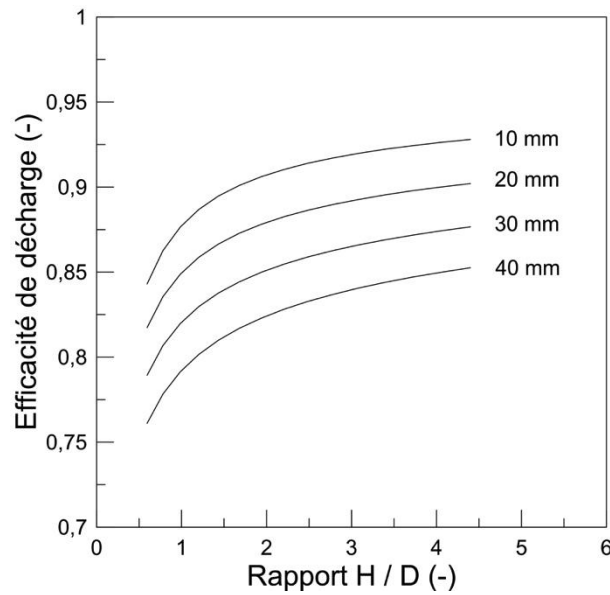


Figure 150 : Variation de l'efficacité de décharge en fonction du rapport H/D et du diamètre de particules.

Les caractéristiques du stockage DMT sélectionné sont présentées dans le Tableau 44. Le diamètre de particule de 10 mm est sélectionné car il présente les meilleures performances. Le rapport de la hauteur et du diamètre retenu est égal à 1,9. Ce rapport intermédiaire est préféré à un rapport plus élevé car il implique une surface d'échange vers l'extérieur moins importante et des fondations pour le réservoir moins coûteuses. Un volume de 35 m³ obtenue avec une hauteur de 5,5 m et un diamètre du lit de roche de 2,84 m est nécessaire pour assurer le stockage des 690 kWh_T.

<i>Paramètres</i>	<i>Innotherm III</i>
Capacité	690 kWh _T
Efficacité de décharge	90,6 %
HTF	Huile de colza
TESM	Quartzite
Temps de déstockage, t	5 h
Hauteur du lit de roche, H	5,5 m
Diamètre de cuve, D	2,84 m
Volume, V	34,8 m ³
Porosité, ε	0,4
Diamètre de la particule, d _p	10 10 ⁻³ m
Débit massique du HTF, ṁ	1,58 kg s ⁻¹
Vitesse du HTF, u	7,9 10 ⁻⁴ m s ⁻¹
Température haute, TH	210°C
Température basse, TL	175°C

Tableau 44 : Stockage DMT sélectionné.

La Figure 151 représente les profils de température au centre du réservoir lors d'une décharge pour la configuration choisie. La Figure 152 illustre la température de sortie ainsi que l'efficacité durant une décharge. L'efficacité de décharge est de 90,6 % pour une température de percée de 206,5°C. Le temps de percée correspondant est de 4,6 heures.

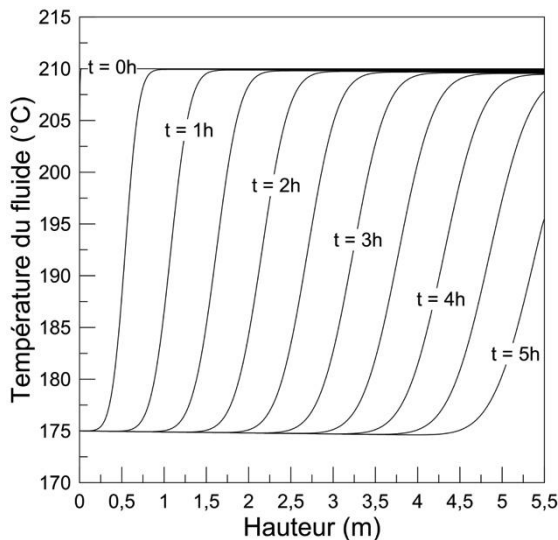


Figure 151 Profils de température axial lors d'une décharge du stockage DMT sélectionné.

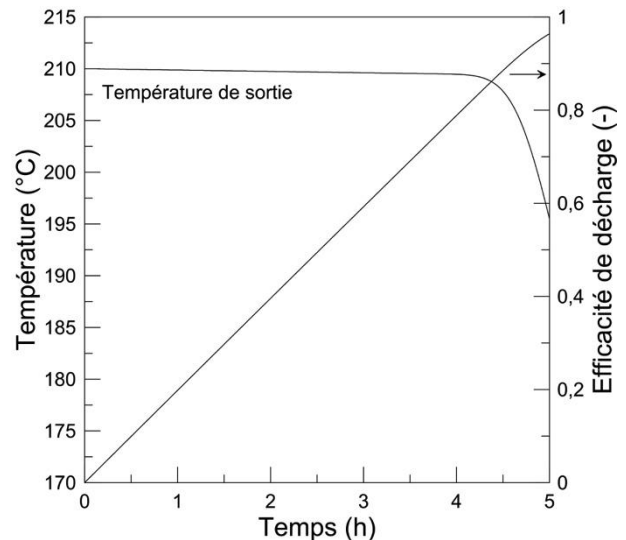


Figure 152 : Température de sortie et efficacité lors d'une décharge du stockage DMT sélectionné.

C.5.3.2 Cyclage du système de stockage

Pour apprécier le comportement du système de stockage lors d'un fonctionnement en condition réelle, le modèle 1D-2P est utilisé pour simuler des cycles successifs de charge et de décharge. Le dernier profil de température à l'intérieur du réservoir après chaque processus de charge ou de décharge est pris comme profil de températures initial de l'étape suivante. La simulation débute toujours par une charge avec un réservoir initialement à T_L . Le processus de charge et de décharge est stoppé lorsque la consigne de coupure est atteinte. Les équations (62) et (63) représentent respectivement la consigne de coupure pour la charge et la décharge selon un seuil établi sur la température de sortie.

$$T_{cut-off, chg} = T_L + \% \text{ seuil } (T_H - T_L) \quad (62)$$

$$T_{cut-off, dis} = T_H - \% \text{ seuil } (T_H - T_L) \quad (63)$$

Les Figure 153 et 154 illustrent l'évolution du dernier profil de température de la zone thermocline avant $T_{cut-off}$ lors de vingt cycles de charge et de décharge successifs avec respectivement un seuil de 10 % ou 20 % sur la température de sortie. La lecture des profils

de température pour la charge et la décharge en fonction des cycles s'effectue dans le sens des flèches présent sur la figure. Au fur et à mesure du cyclage, les profils de température se resserrent suite à une augmentation de la hauteur de la zone thermocline. Ceci est dû au phénomène de diffusion thermique dans cette zone où les gradients thermiques sont importants. Lorsque la consigne de température est exigeante, la zone thermocline ne peut pas être évacuée entièrement. Lors de la décharge, l'échangeur, alimentant le bloc de puissance ou dans ce cas d'étude le groupe froid, ne peut accepter une température en dessous de la température de consigne. Lors du processus de charge, si la température du HTF à l'alimentation du champ solaire est trop élevée, un risque de surchauffe de ce dernier est à craindre. Une grande partie de la zone thermocline reste donc dans le réservoir et la diffusion thermique augmente sa taille. Une vingtaine de cycles sont nécessaires pour parvenir à une stabilisation de la thermocline et donc du fonctionnement et de la performance du réservoir. L'augmentation du seuil sur la température de sortie facilite la régénération de la zone thermocline. Un seuil de 20 %, correspondant à une température de percée de 203°C lors de l'étape de déstockage limite la diffusion de la zone thermocline car elle est évacuée en partie lors du processus de charge ou de décharge.

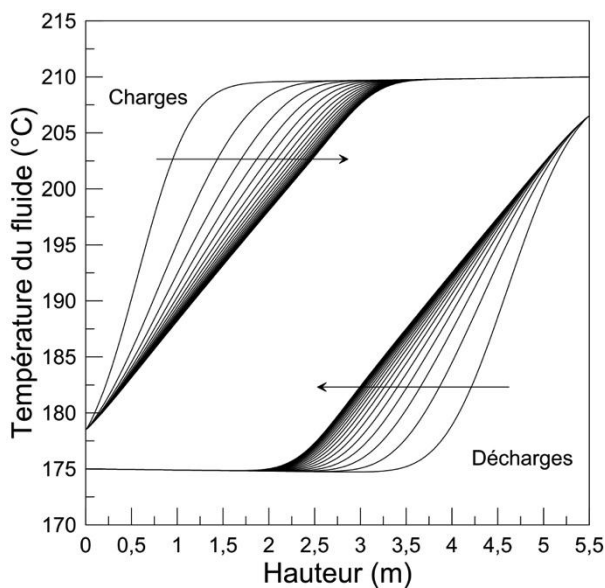


Figure 153 : Evolution du dernier profil de température axial de la thermocline lors de plusieurs cycles de charge et décharge successifs avec un seuil de 10 % de la température de sortie.

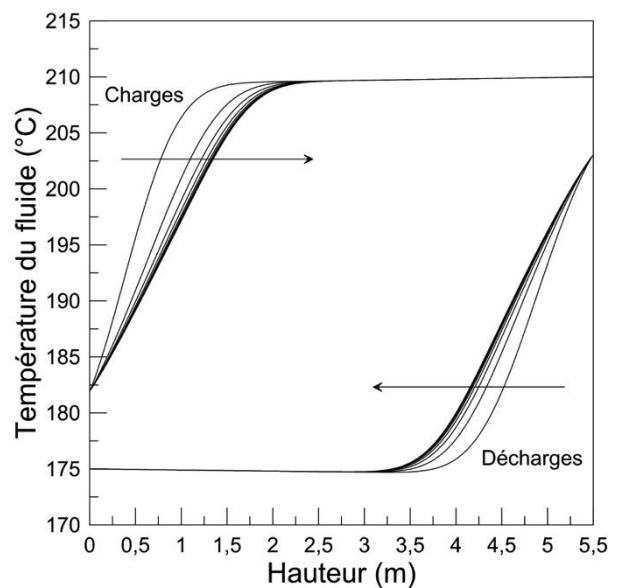


Figure 154 : Evolution du dernier profil de température axial de la thermocline lors de plusieurs cycles de charge et décharge successifs avec un seuil de 20 % de la température de sortie.

La Figure 155 représente l'évolution de l'efficacité globale du stockage thermique en fonction des nombres de cycles pour un seuil de 10 % et de 20 % sur les températures de sortie. L'ensemble des résultats conforte les premières conclusions établies avec l'évolution

de la thermocline en fonction des cycles. L'efficacité globale est le rapport de l'énergie déchargée après chaque cycle et de l'énergie totale stockée (690 kWh_T). Avec un seuil de 10 %, les performances du stockage thermique chutent fortement avant de commencer à se stabiliser dans les alentours de 41 %. Un seuil de 20 % ne permet pas d'éviter pas une chute des performances mais l'efficacité globale se stabilise plus rapidement à 65 %. Ces résultats indiquent clairement qu'un travail important doit être effectué sur les scénarios lors des processus de charge et de décharge pour éviter un véritable « étouffement » du système de stockage. Il est nécessaire d'étudier de façon approfondie l'intégration du stockage thermique au cœur de la centrale solaire de manière à limiter au maximum la perte de performance au cours de cycles successifs.

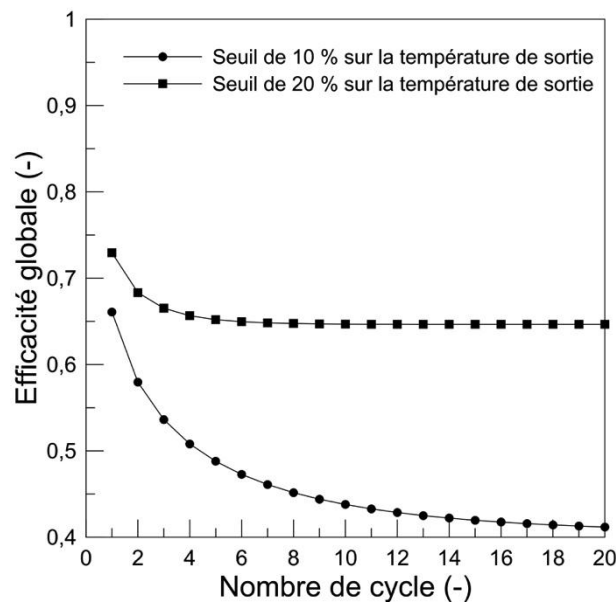


Figure 155 : Evolution de l'efficacité en fonction du nombre de cycles selon le seuil de la température de sortie.

L'étude des cyclages du système de stockage DMT semble donc essentielle car les performances du système peuvent chuter de 90 % d'efficacité pour la décharge à 41 % d'efficacité globale avant d'atteindre un régime de fonctionnement stabilisé. La configuration actuelle qui avait été définie dans le cas idéal d'une phase de déstockage effectuée à partir d'un réservoir totalement chargé doit donc être adaptée pour satisfaire l'objectif correspondant à une capacité de stockage de 690 kWh_T délivrée dans les conditions satisfaisantes pour un bon fonctionnement du procédé de climatisation solaire.

C.5.4 Evolution du système de stockage

La configuration initiale doit être modifiée afin de respecter le cahier de charges préétabli. Pour que le stockage DMT restitue l'énergie voulue, il est nécessaire de surdimensionner la capacité de stockage initiale. La Figure 156 indique la correspondance entre l'énergie totale stockée dans le réservoir et son énergie restituée selon le seuil sur la température sélectionné. L'ensemble des concordances entre les énergies est effectué lorsqu'un régime stable de cyclage est atteint. Pour un seuil équivalent à 10 %, une énergie minimale de 1580 kWh_T est requise. Pour une consigne moins stricte, une énergie stockée de 1050 kWh_T est indispensable. Pour une même énergie restituée, le choix de consigne de température entraîne une modification non négligeable de la taille du réservoir et donc du coût.

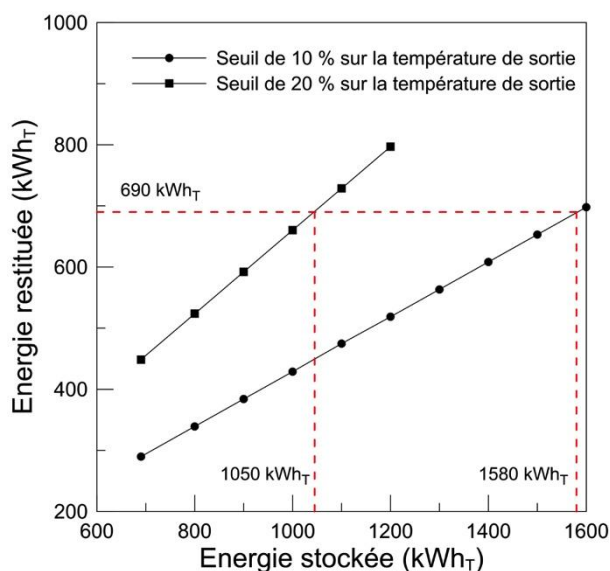


Figure 156 : Variation de l'énergie restituée en fonction de l'énergie totale stockée selon deux seuils.

Pour respecter le cahier des charges, deux configurations sont proposées avec pour chacune sa propre température de consigne. Le Tableau 45 regroupe l'ensemble des paramètres pour les deux configurations sélectionnées. Pour un seuil de 20 % sur la température de sortie, délivrer une énergie de 690 kWh_T à la température de 203°C nécessite un réservoir développant une capacité de stockage de 1050 kWh_T. Cela représente 80 tonnes de TESM. Pour un seuil plus strict de 10 %, délivrer une énergie de 690 kWh_T à la température de 206,5°C impose de dimensionner un réservoir d'une capacité totale de 1580 kWh_T correspondant à 120 tonnes de quartzite. La configuration initiale nécessitait 52 tonnes, l'augmentation de la quantité de TESM pour les configurations 1 et 2 est de respectivement

53 % et 130 %. Ce surdimensionnement est cependant nécessaire pour restituer la quantité d'énergie souhaitée.

<i>Paramètres</i>	<i>Configuration 1</i>	<i>Configuration 2</i>
Capacité	1050 kWh _T	1580 kWh _T
Efficacité globale	64,9 %	41,2 %
Énergie restituée	690 kWh _T	690 kWh _T
HTF	Huile de colza	Huile de colza
TESM	Quartzite	Quartzite
Temps de déstockage, t	5 h	5 h
Hauteur du lit de roche, H	5,5 m	6,5 m
Diamètre de cuve, D	3,51 m	3,96 m
Volume, V	53,1 m ³	79,9 m ³
Masse fluide, m _f	16,9 t	25,5 t
Masse solide, m _s	79,6 t	119,8 t
Porosité, ε	0,4	0,4
Diamètre de la particule, d _p	10 10 ⁻³ m	10 10 ⁻³ m
Débit massique du HTF, ṁ	1,58 kg s ⁻¹	1,58 kg s ⁻¹
Vitesse du HTF, u	5,1 10 ⁻⁴ m s ⁻¹	4,0 10 ⁻⁴ m s ⁻¹
Température haute, TH	210°C	210°C
Température basse, TL	175°C	175°C

Tableau 45 : Paramètres des deux configurations de stockage DMT sélectionné.

L'augmentation de la taille du réservoir, entraîne l'augmentation de la quantité de matériaux et donc du coût. Le Tableau 46 indique les coûts financiers associés aux deux configurations. L'amélioration du stockage de base implique une élévation du coût de 53 % et 129 % pour respectivement la configuration 1 et 2.

<i>Paramètres</i>	<i>Configuration 1</i>	<i>Configuration 2</i>
Prix du fluide	13 111 €	19 729 €
Prix du solide	3 186 €	4 794 €
Prix du réservoir	7 327 €	11 026 €
Prix total	23 624 €	35 548 €
Prix du kWh _T déstocké (690 kWh _T)	34,2 € kWh _T ⁻¹	51,5 € kWh _T ⁻¹

Tableau 46 : Approche économique des deux configurations de stockage DMT sélectionné.

L'ensemble de l'approche économique peut être résumé à son tarif au kWh_T réellement déstocké après cyclage. La configuration 1, avec une capacité de stockage initiale de 1050 kWh_T, présente un coût de 34 € kWh_T⁻¹. La configuration 2 avec une consigne de température plus stricte revient à 52 € kWh_T⁻¹. La littérature retranscrit différentes approches économiques pour le stockage thermocline sur lit de roche. Pacheco et al. estimèrent le coût à 18 € kWh_T⁻¹ pour un stockage DMT de 688 MWh_T utilisant du Solar Salt et du quartzite avec

une différence de température de 84°C. Pour une capacité de stockage de 100 MWh_T, le laboratoire EPRI détermina un coût de 115 € kWh_T⁻¹ pour un stockage DMT direct. L'approche financière réalisée dans ce cas concret est définie après la stabilisation des performances globales lors du cyclage. Les ordres de prix restent cohérents avec la littérature disponible.

C.6 Conclusion

La partie C est principalement dédiée à l'analyse du fonctionnement et des performances du système de stockage thermocline sur lit de roche. L'étude des phénomènes thermique en jeu nécessite des données expérimentales. Dans cet objectif, un démonstrateur avec un réservoir de stockage et sa boucle huile qui lui est associée a été développé et réalisé. Le démonstrateur, d'une capacité d'énergie égale à $8,3 \text{ kWh}_T$, permet d'effectuer des charges et des décharges allant de 1 heure à 5 heures. Composé d'un garnissage de quartzite et d'huile de colza comme HTF, l'expérimentation fonctionne dans une gamme de température comprise entre 160°C et 210°C . Le démonstrateur a permis de caractériser le réservoir pour différentes conditions opératoires qui se déclinent plus particulièrement en termes de tailles des particules du garnissage et de vitesse d'entrée du fluide lors de la décharge. Une faible taille de particule permet d'améliorer l'efficacité thermique du système de stockage. Celle-ci est en effet favorisée par une augmentation de la surface d'échange pour les petites particules qui préviennent de plus toute limitation thermique dans le matériau solide. La vitesse de circulation du fluide est également un paramètre clé dans le développement de la zone thermocline. Le régime d'écoulement doit être laminaire mais si le nombre de Reynolds est trop faible, les performances sont trop fortement influencées par les pertes thermiques et par la diffusion thermique dans le réservoir. Lors de l'augmentation de la vitesse, les performances chutent progressivement car le flux thermiques transporté par convection forcée devient trop important en comparaison du flux échangé entre le fluide et le solide. De manière générique, on peut retenir comme ordre de grandeur que l'efficacité de décharge est d'environ 78 % avec une hauteur de thermocline de 0,8 m pour une phase de déstockage pratiquée avec un réservoir totalement chargé.

La compréhension d'un système thermique passe par l'expérimentation mais également par la modélisation. Pour ce faire, trois formalisme basée sur l'établissement de bilans thermiques ont été mis en place pour simuler le comportement dynamique du réservoir de stockage: un modèle « une phase » unidimensionnel (1D-1P), un modèle « deux phases » unidimensionnel (1D-2P) et un modèle unidimensionnel considérant le milieu granulaire comme composé de particules indépendantes (1D-SP). L'ensemble des simulations numériques développées prédit convenablement le fonctionnement général du démonstrateur. Le modèle 1D-1P est rapide mais il connaît certaines difficultés pour décrire le comportement du démonstrateur. Le modèle 1D-SP prédit efficacement les profils de températures des expérimentations cependant ses besoins en puissance de calcul rend son utilisation

rédhibitoire. Le modèle 1D-2P est le plus efficace car il permet de fournir les résultats les plus précis indépendamment de l'échelle du réservoir et de leurs configurations. Ce modèle a été validé sur la base d'une comparaison systématique entre résultats expérimentaux et simulations des profils de température dans le réservoir, du profil de température du fluide à la sortie et de la valeur de l'efficacité thermique du réservoir, ceci pour l'ensemble des conditions opératoires testées. Sa pertinence a par ailleurs été confirmée via la comparaison avec les profils de température issus des expérimentations à grande échelle de Sandia et Solar One. Le modèle 1D-2P constitue à ce titre un outil numérique qui paraît relativement fiable pour dimensionner des installations de taille industrielles.

Le dimensionnement d'un réservoir de taille industriel constitue la dernière étape de la partie C et permet de faire le lien entre les recherches menées en laboratoire et leurs applications industrielles. Deux outils numériques sont développés pour faciliter le dimensionnement et anticiper le comportement du système de stockage. L'incrémentation des sept paramètres de base d'un stockage DMT aide l'utilisateur à sélectionner la configuration la plus adéquate en travaillant sur la phase de déstockage. À la suite de cette première étape, les caractéristiques du stockage précédemment sélectionné sont affinées en tenant compte de l'influence du cyclage qui loin d'être négligeable doit être prise en compte lors du dimensionnement. Cette influence est fondamentalement associée au niveau d'exigence relative à la valeur de la température de sortie, contrainte directement liée à l'utilisation faite de la chaleur dans le procédé associé. Dans le cas traité, on aboutit à une efficacité de 41,2 % et de 64,9 % pour respectivement un seuil de 10 % et 20 % sur la température de sortie. Pour le seuil le plus strict, un réservoir de 80 m³ est nécessaire, soit 120 t de matériau solide pour un coût total de 35 548 €.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire CNRS PROMES, deux acteurs industriels du monde du solaire à concentration, Aqylon et EDF R&D, et l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT). L'objectif global a été de développer un système de stockage thermique pour les centrales solaires thermodynamiques à concentration basées sur l'utilisation d'un cycle de Rankine fonctionnant à basse température. Ciblée pour des températures opératoires comprises entre 160°C et 210°C, et afin d'aboutir à une solution environnementalement et économiquement viables, le type de stockage a été pensé sur la base de l'utilisation d'huiles végétales comme HTF et de matériaux naturels ou recyclés comme matériaux solides.

L'usage industriel des huiles végétales ne représente qu'une fraction marginale de sa production mondiale a contrario de l'usage alimentaire. L'alternative innovante d'une utilisation des huiles végétales comme fluide de transfert pour une centrale solaire se confrontait à un défaut de données relatives à ses propriétés thermiques, thermophysiques et à son comportement en température. La conductivité thermique, la chaleur spécifique, la viscosité dynamique et la masse volumique ont été déterminées pour sept candidats représentant plus de 90 % de la production mondiale d'huiles végétales. L'huile de colza ainsi examinée présente les propriétés suivantes à 210°C : 0.14 W m⁻¹ K⁻¹ pour la conductivité thermique, 3.2 mPa s pour la viscosité dynamique, 2.49 kJ kg⁻¹ K⁻¹ pour la chaleur spécifique et 788 kg m⁻³ pour la masse volumique. De manière générale, les huiles végétales possèdent les mêmes ordres de grandeur en termes de propriétés thermiques mais leurs stabilités thermiques permettent de les différencier. Toutefois, la sélection de nouveaux HTF ne garantit pas l'intégrité du fluide lors d'un fonctionnement dans les conditions similaires de celle de la centrale solaire. Un banc expérimental a été développé spécifiquement pour appliquer une méthode de vieillissement isotherme afin d'examiner la compatibilité entre des couples HTF et TESM préalablement sélectionnés. L'huile végétale de colza a ainsi été associée avec différents matériaux (alumine, basalte, laitier et quartzite) sur des périodes allant de 720 heures à 2160 heures à une température de 210°C sous une atmosphère contrôlée d'azote. Pour apprécier d'éventuelles dégradations, les caractéristiques chimiques, de transfert thermique, de stabilité thermique et d'imprégnation ont été étudiées. L'ensemble des analyses révèle que l'huile de colza évolue chimiquement au cours du vieillissement jusqu'à 2160 heures tout en gardant des propriétés thermiques et thermophysiques relativement stables. Dans le cas d'une application industrielle CSP, la température de stabilité thermique est

associée à l'acidité qui indique l'état d'avancement de la détérioration de l'huile. Une valeur limite de l'indice d'acide de 25 mg KOH g^{-1} , correspondant à une stabilité thermique de 300°C , permet de déterminer à quel moment le HTF nécessite d'être renouvelé partiellement dans la boucle du champ solaire. Enfin, remarquons que la détermination de l'indice d'acide peut se faire avec un équipement allant du rudimentaire (environ 100 €) à plus sophistiqué (environ 1000 €). Les huiles végétales présentent des propriétés thermiques et un comportement thermique en adéquation avec les attentes inhérentes à une utilisation en tant que HTF pour une centrale solaire. Ces recherches ouvrent de nombreuses perspectives d'étude mais également des perspectives industrielles. L'huile de colza sera très prochainement utilisée pour la première fois dans une installation solaire dans le cadre du projet Innotherm III à une température de 210°C . D'un point de vue de la recherche, la thèse d'Eric Kenda, débuté en juin 2014 dans le cadre du projet CSP4AFRICA, a pour objectif d'étudier le potentiel et le comportement en température de l'huile de Jatropha pour une application solaire. De plus ce travail renseigne les données relatives aux propriétés thermiques et thermophysiques, qui seront profitables à l'ensemble des acteurs gravitant autour d'une utilisation industrielle des huiles végétales.

Les matériaux solides sont un des composants essentiels du système de stockage d'énergie thermique de type thermocline. Les roches naturelles permettent une utilisation immédiate dans un réservoir de stockage. Des précédentes recherches menées au laboratoire CNRS PROMES ont étudié la faisabilité de l'élaboration de vitrocéramiques à partir de déchets ou coproduits issus de différentes industries (amiantes, laitiers de haut fourneau et cendres volantes). Pour encourager le développement d'alternatives aux matériaux traditionnels, l'étude d'un nouveau coproduit a été initiée dans ce travail afin de produire une vitrocéramique adaptée à une utilisation en tant que TESM. La collaboration avec le laboratoire LISM-IFTS et la Fonte Ardennaise a permis de concevoir et de mettre en forme des pièces cristallisées directement sur le site de production industriel. L'étude du matériau brut indique la présence d'oxydes majoritaires tels que la silice, la chaux et l'alumine à hauteur de 92 %. L'élaboration d'une vitrocéramique à partir du laitier de cubilot (175 000 tonnes par an en France [163]) est réalisée grâce à deux méthodes distinctes : la méthode de nucléation – croissance et la méthode par voie pétrurgique. La phase cristalline majoritaire du coproduit lors des différentes élaborations est de la wollastonite. Pour favoriser le transfert technologique auprès des industriels, l'élaboration de modules de stockage à géométrie contrôlée a été initiée. Différents modules, tels que des sphères, cylindres et

anneaux de Raschig ont été conçus en vitrocéramique directement sur le site industriel en sortie de coulée. Cette vitrocéramique, ayant des caractéristiques équivalentes aux matériaux développés par le laboratoire, renforcent les potentiels offerts par les coproduits ou les déchets disponibles pour une utilisation au sein d'un stockage thermique dans une centrale solaire. Un programme de recherche ANR est en préparation pour 2016 afin de poursuivre les recherches initiées dans ce manuscrit sur l'élaboration d'une vitrocéramique à géométrie contrôlée pour le stockage thermique.

La dernière partie de ce travail de thèse concerne le système de stockage thermocline sur lit de roche. Bien que le stockage DMT soit financièrement attractif, la compréhension, des phénomènes thermiques le régissant reste toutefois délicate. La littérature propose de nombreuses recherches expérimentales et numériques. Cependant, les données expérimentales précises permettant de véritablement appréhender le fonctionnement d'un stockage thermocline ne sont pas accessibles. Un démonstrateur, composé d'un stockage DMT d'une capacité d'énergie égale à 8.3 kWh_T et d'une boucle huile, a ainsi été développé au sein du laboratoire. Le stockage thermique est composé de quartzite et d'huile végétale de colza comme HTF, le tout fonctionnant dans les températures opératoires similaires à celle de la centrale solaire. L'expérimentation a permis d'analyser le comportement du stockage sous différentes conditions opératoires tels que la vitesse d'entrée du HTF et le diamètre de particule par l'intermédiaire de deux paramètres : l'efficacité de décharge et la hauteur de thermocline. La compréhension expérimentale du système de stockage a été complétée par la modélisation des phénomènes thermiques. Plusieurs modèles, ayant des hypothèses différentes, ont été développés afin d'étudier le fonctionnement du stockage thermocline. Le modèle 1D-2P (une dimension, deux phases) s'est révélé être d'une grande efficacité, indépendamment de la taille du réservoir, des matériaux et des conditions opératoires. Un stockage DMT de 700 kWh_T a été dimensionné dans le cadre du projet Innotherm III. Mais ne pas extraire la thermocline du réservoir entraîne une perte importante de l'efficacité globale qui inhibe son avantage économique. Les seuils de température à respecter en sortie du réservoir, que ce soit pendant les phases de charge ou décharge, sont dépendants des éléments connectés en amont et en aval du système de stockage (respectivement le champ solaire et le groupe de puissance pour les centrales solaires à concentration). La thèse effectuée dans le cadre du Labex Solstice de Thomas Fasquelle, au sein du laboratoire CNRS PROMES, a pour but de développer des stratégies de contrôle des réservoirs thermoclines à l'aide de simulations dynamiques de l'ensemble de la centrale solaire accompagnées d'essais

expérimentaux, dans le but d'extraire la zone thermocline sans impact majeur sur le reste du circuit.

Référence

- [1] BP, “BP statistical review of world energy 2014,” *bp.com/statisticalreview*, (2014).
- [2] G. Pennequin, and A.-T. Mocilnikar, “L’atlas du développement durable et responsable,” *Eyrolles – Edition d’Organisation*, (2011).
- [3] IAE, “Technology roadmap – Solar thermal electricity,” *OECD/IAE*, (2014).
- [4] Areva, “website,” <http://www.areva.com/FR/activites-1370/traitement-et-recyclage-des-dechets-nucleaires.html>, (2015).
- [5] A. Evans, V. Strezov, and T. J. Evans, “Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 4141–4147 (2012).
- [6] M. Medrano, A. Gil, I. Martorell, X. Potau, and L. 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**, 56–72 (2010).
- [7] D. Barlev, R. Vidu, and P. Stroeve, “Innovation in concentrated solar power,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 2703–2725 (2011).
- [8] X. Py, Y. Azoumah, and R. Olives, “Concentrated solar power: Current technologies, major innovative issues and applicability to West African countries,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **18**, 306–315 (2013).
- [9] O. Behar, A. Khellaf, and K. Mohammedi, “A review of studies on central receiver solar thermal power plants,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **23**, 12–39 (2013).
- [10] S. Pincemin, “Elaborations et caractérisations de matériaux composites à hautes performances énergétiques pour l’intégration d’un stockage thermique dans les centrales électrosolaires,” *Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia* (2007).

- [11] N. Calvet, “Stockages thermiques performants et durables pour procédés solaires : des basses aux hautes températures,” *Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia* (2010).
- [12] H. Price, E. Lüpfert, D. Kearney, E. Zarza, G. Cohen, R. Gee, and R. Mahoney, “Advances in parabolic trough solar power technology,” *Journal of Solar Energy Engineering*, **124**, 109–125 (2002).
- [13] R. Forristall, “Heat transfer analysis and modeling of a parabolic trough solar receiver implemented in engineering equation solver,” *NREL Technical Report*, (2003).
- [14] A. Fernández-García, E. Zarza, L. Valenzuela, and M. Pérez, “Parabolic-trough solar collectors and their applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 1695–1721 (2002).
- [15] F. Cavallaro, “Fuzzy TOPSIS approach for assessing thermal-energy storage in concentrated solar power (CSP) systems,” *Applied Energy*, **87**, 496–503 (2010).
- [16] W. T. Xie, Y. J. Dai, R. Z. Wang, and K. Sumathy, “Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 2588–2606 (2011).
- [17] J. I. Ortega, J. I. Burgaleta, and F. M. Téllez, “Central receiver system solar power plant using molten salt as heat transfer fluid,” *Journal of Solar Energy Engineering*, **130**, 1–6 (2008).
- [18] A. Poullikkas, G. Kourtis, and I. Hadjipaschalis, “Parametric analysis for the installation of solar dish technologies in Mediterranean regions,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 2772–2783 (2010).
- [19] S. Astier, “Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule,” *Techniques de l’Ingénieur*, **33**, 1–20 (2008).
- [20] Clean Energy, “website,” www.cleanenergyactionproject.com/CleanEnergyActionProject/CS.Termosolar_Borges_Hybrid_Power_Plant___Hybrid_Renewable_Energy_Systems_Case_Studies.html, (2015).

- [21] M. J. Montes, A. Abánades, J. M. Martínez-Val, and M. Valdés, “Solar multiple optimization for a solar-only thermal power plant, using oil as heat transfer fluid in the parabolic trough collectors,” *Solar Energy*, **83**, 2165–2176 (2009).
- [22] Q. Huang, G. Lu, J. Wang, and J. Yu, “Thermal decomposition mechanisms of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 159–164 (2011).
- [23] J. Raade, and D. Padowitz, “Development of molten salt heat transfer fluid with low melting and high thermal stability,” *Proceeding at SolarPACES - Perpignan* (2010).
- [24] Therminol, “website,” *www.therminol.com*, (2015).
- [25] A. J. Dijkstra, “Corps gras,” *Techniques de l’Ingénieur*, **33**, (2013).
- [26] T. Daho, “Contribution à l’étude des conditions optimales de combustion des huiles végétales dans les moteurs Diesel et les brûleurs : cas de l’huile de coton,” *Thèse de doctorat, Université de Ougadougou, Burkina Faso* (2008).
- [27] G. Vaitilingom, “Qualité combustible des biocarburants : influences des caractéristiques particulières des huiles végétales terrestres et marines sur leur comportement en tant que remplaçant des produits pétroliers,” *Habilitation à Diriger des Recherches, Université d’Orléans – CIRAD* (2013).
- [28] J. Gornay, “Transformation par voie thermique de triglycérides et d’acides gras. Application à la valorisation chimique des déchets lipidiques,” *Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Lorraine* (2006).
- [29] H. Pelletier, “Modification et photopolymérisation d’huiles végétales en vue de leur application dans les encres et vernis UV,” *Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble* (2005).
- [30] J.-L. Vanhemelruck, “Influence des propriétés du carburant dans les moteurs diesel à injection directe : application aux huiles végétales et leurs dérivés,” *Thèse de doctorat, Université Catholique de Louvain* (1997).

- [31] United States Department of Agriculture, “website,” *www.fas.usda.gov/psdonline/*, (2015).
- [32] Ministère de l’agriculture de l’agroalimentaire et de la forêt , “website,” *www.agriculture.gouv.fr*, (2015).
- [33] IFP Énergies Nouvelles, “website,” *www.ifpenergiesnouvelles.fr*, (2015).
- [34] A. Mawire, A. Phori, and S. Taole, “Performance comparison of thermal energy storage oils for solar cookers during charging,” *Applied Thermal Engineering*, **73**, 1321–1329 (2014).
- [35] G. Pikra, A. Salim, B. Prawara, A. J. Purwanto, T. Admono, and Z. Eddy, “Development of small scale concentrated solar power plant using organic rankine cycle for isolated region in indonesia,” *Energy Procedia*, **32**, 122–128 (2013).
- [36] H. P. Garg, S. C. Mullick, and A. K. Bhargava, “Solar thermal energy storage,” *D. Reidel Publishing Company*, (1985).
- [37] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado, B. Zalba, and L. 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**, 31–55 (2010).
- [38] H. E. Reilly, and G. J. Kolb, “An evaluation of molten-salt power towers including results of the solar two project,” *SAND2001-3674*, (2001).
- [39] J U. Herrmann, and D. W. Kearney, “Survey of thermal energy storage for parabolic trough power plants,” *Journal of Solar Energy Engineering*, **124**, 145–152 (2002).
- [40] F. S. Barnes, and J. G. Levine, “Large energy storage systems handbook,” *CRC Press Taylor & Francis Group*, (2011).
- [41] U. Herrmann, M. Geyer, and R. Kistner, “The AndaSol project,” *Workshop on Thermal Storage for Trough Power Systems*, (2002).

- [42] D. Laing, W.-D. Steinmann, R. Tamme, and C. Richter, "Solid media thermal storage for parabolic trough power plants," *Solar Energy*, **80**, 1283–1289 (2006).
- [43] M. Forster, "Theoretical investigation of the system SnO_x/Sn for the thermochemical storage of solar energy," *Energy*, **29**, 789–799 (2004).
- [44] S. Kuravi, J. Trahan, D. Y. Goswami, M. M. Rahman, and E. K. Stefanakos, "Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants," *Progress in Energy and Combustion Science*, **39**, 285–319 (2013).
- [45] U. Herrmann, B. Kelly, and H. Price, "Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants," *Energy*, **29**, 883–893 (2004).
- [46] G. Angelini, A. Lucchini, and G. Manzolini, "Comparison of thermocline molten salt storage performances to commercial two-tank configuration," *Energy Procedia*, **49**, 694–704 (2013).
- [47] R. Tamme, "Optimised industrial process heat and power generation with thermal energy storage," *IEA ECES Annex 19 – Final Report*, (2010).
- [48] F. G. F. Qin, X. Yang, Z. Ding, Y. Zuo, Y. Shao, R. Jiang, and X. Yang, "Thermocline stability criterions in single-tanks of molten salt thermal energy storage," *Applied Energy*, **97**, 816–821 (2012).
- [49] C. Mira-Hernández, S. M. Flueckiger, and 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 (2014).
- [50] P. Li, J. Van Lew, C. Chan, W. Karaki, J. Stephens, and J. E. O'Brien, "Similarity and generalized analysis of efficiencies of thermal energy storage systems," *Renewable Energy*, **39**, 388–402 (2012).
- [51] C. Libby, "Solar thermocline storage systems – Preliminary design study," *Electric Power Research Institute – Final Report*, (2010).

- [52] J. E. Pacheco, S. K. Showalter, and W. J. Kolb, “Development of a molten-salt thermocline thermal storage system for parabolic trough Plants,” *Journal of Solar Energy Engineering*, **124**, 153–159 (2002).
- [53] M. J. Hale, “Survey of thermal storage for parabolic trough power plants,” *NREL Report – NREL/SR-550-27925*, (2000).
- [54] S. Flueckiger, Z. Yang, and S. V. Garimella, “Thermocline energy storage in the solar One power plant: an experimentally validated thermomechanical investigation,” *Proceedings of the ASME 2011*, 1–7 (2011).
- [55] A. Meier, C. Winkler, and D. Wuillemmin, “Experiment for modeling high temperature rock bed storage,” *Solar Energy Materials*, **24**, 255–264 (1991).
- [56] M. M. Valmiki, W. Karaki, P. Li, J. Van Lew, C. Chan, and J. Stephens, “Experimental investigation of thermal storage processes in a thermocline tank,” *Journal of Solar Energy Engineering*, **134**, 041003–041009 (2012).
- [57] G. Zanganeh, A. Pedretti, S. Zavattoni, M. Barbato, and A. Steinfeld, “Packed-bed thermal storage for concentrated solar power - Pilot-scale demonstration and industrial-scale design,” *Solar Energy*, **86**, 3084–3098 (2012).
- [58] A. Bruch, J. F. Fourmigué, and R. Couturier, “Experimental and numerical investigation of a pilot-scale thermal oil packed bed thermal storage system for CSP power plant,” *Solar Energy*, **105**, 116–125 (2014).
- [59] D. Brosseau, J. W. Kelton, D. Ray, M. Edgar, K. Chisman, and B. Emms, “Testing of thermocline filler materials and molten-salt heat transfer fluids for thermal energy storage systems in parabolic trough power plants,” *Journal of Solar Energy Engineering*, **127**, 109–116 (2005).
- [60] T. E. W. Schumann, “Heat transfer: A liquid flowing through a porous prism,” *Journal of Franklin Institute*, **208**, 405–416 (1929).
- [61] R. Bayón, and E. Rojas, “Simulation of thermocline storage for solar thermal power plants: From dimensionless results to prototypes and real-size tanks,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **60**, 713–721 (2013).

- [62] R. Bayón, E. Rivas, and E. Rojas, “Study of thermocline tank Performance in dynamic processes and stand-by periods with an analytical function,” *Energy Procedia*, **49**, 725–734 (2014).
- [63] K. M. Powell, and T. F. Edgar, “An adaptive-grid model for dynamic simulation of thermocline thermal energy storage systems,” *Energy Conversion and Management*, **76**, 865–873 (2013).
- [64] W. Karaki, P. Li, J. Van Lew, M. M. Valmiki, C. Chan, and J. Stephens, “Experimental investigation of thermal storage processes in a thermocline storage tank,” *Proceedings of the ASME 2011*, 1–7 (2011).
- [65] A. Modi, and C. Pérez-Segarra, “Thermocline thermal energy storage systems for concentrated solar power plants: One-dimensional numerical model and comparative analysis,” *Solar Energy*, **100**, 84–93 (2014).
- [66] K. Sagara, “Thermal performance and pressure drop of rock beds with large storage materials,” *Solar Energy*, **47**, 157–163 (1991).
- [67] D. E. Beasley, and J. A. Clark, “Transient response of a packed bed for thermal energy storage,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **27**, 1659–1669 (1984).
- [68] M. Tesfay, and M. Venkatesan, “Simulation of thermocline thermal energy storage system using C,” *International Journal of Innovation and Applied Studies*, **3**, 354–364 (2013).
- [69] Z. Yang, and S. V. Garimella, “Thermal analysis of solar thermal energy storage in a molten-salt thermocline,” *Solar Energy*, **84**, 974–985 (2010).
- [70] Z. Yang, and S. V. Garimella, “Molten-salt thermal energy storage in thermoclines under different environmental boundary conditions,” *Applied Energy*, **87**, 3322–3329 (2010).
- [71] Z. Yang, and S. V. Garimella, “Cyclic operation of molten-salt thermal energy storage in thermoclines for solar power plants,” *Applied Energy*, **103**, 256–265 (2013).

- [72] S. M. Flueckiger and S. V. Garimella, "Second-law analysis of molten-salt thermal energy storage in thermoclines," *Solar Energy*, **86**, 1621–1631 (2012).
- [73] S. Flueckiger, Z. Yang, and S. V. Garimella, "An integrated thermal and mechanical investigation of molten-salt thermocline energy storage," *Applied Energy*, **88**, 2098–2105 (2011).
- [74] S. Flueckiger, B. Iverson, S. V. Garimella, and J. E. Pacheco, "System-level simulation of a solar power tower plant with thermocline thermal energy storage," *Applied Energy*, **113**, 86–96 (2014).
- [75] M. Hänchen, S. Brückner, and A. Steinfeld, "High-temperature thermal storage using a packed bed of rocks – Heat transfer analysis and experimental validation," *Applied Thermal Engineering*, **31**, 1798–1806 (2011).
- [76] C. Xu, Z. Wang, Y. He, X. Li, and F. 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 (2012).
- [77] D. Cocco, and F. Serra, "Performance comparison of two-tank direct and thermocline thermal energy storage systems for 1 MWe class concentrating solar power plants," *Energy*, **81**, 526–536 (2015).
- [78] R. Anderson, S. Shiri, H. Bindra, and J. F. Morris, "Experimental results and modeling of energy storage and recovery in a packed bed of alumina particles," *Applied Energy*, **119**, 521–529 (2014).
- [79] C. Xu, X. Li, Z. Wang, Y. He, and F. Bai, "Effects of solid particle properties on the thermal performance of a packed-bed molten-salt thermocline thermal storage system," *Applied Thermal Engineering*, **57**, 69–80 (2013).
- [80] A. Bruch, J. F. Fourmigué, R. Couturier, and S. Molina, "Experimental and numerical investigation of stability of packed bed thermal energy storage for CSP power plant," *Energy Procedia*, **49**, 743–751 (2014).

- [81] F. Optiz, and P. Treffinger, “Packed bed thermal energy storage model – Generalized approach and experimental validation,” *Applied Thermal Engineering*, **73**, 245–252 (2014).
- [82] J. T. Van Lew, P. Li, C. L. Chan, W. Karaki, and J. Stephens, “Analysis of heat storage and delivery of a thermocline tank having solid filler material,” *Journal of Solar Energy Engineering*, **133**, 1–10 (2011).
- [83] C. Xu, Z. Wang, Y. He, X. Li, and F. Bai, “Parametric study and standby behavior of a packed-bed molten salt thermocline thermal storage system,” *Renewable Energy*, **48**, 1–9 (2012).
- [84] A. M. Ribeiro, P. Neto, and C. Pinho, “Mean porosity and pressure drop measurements in packed bed of monosized spheres : side wall effects,” *International Review of Chemical Engineering*, **2**, 40–46 (2010).
- [85] A. Meffre, “Matériaux de stockage thermique haute température issus de la valorisation de matières premières secondaires inorganiques,” *Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia* (2013).
- [86] IAE, “Technology roadmap – Concentrating Solar Power,” *OECD/IAE*, (2010).
- [87] S. Suanez, “website,” http://pageperso.univ-brest.fr/~suanez/Pg_Cours/Cours.htm, (2015). (Cours d’un enseignant chercheur du CNRS sur le net)
- [88] K. G. Allen, T. W. Von Backström, D. G. Kröger, and 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 (2014).
- [89] D. W. Waples, and J. 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**, 97–122 (2004).
- [90] H. Gunerhan, and A. Hepbasli, “Utilization of basalt stone as a sensible heat storage material,” *Energy Sources*, **27**, 1357–1366 (2005).

- [91] C. Clauser, “Thermal storage and transport properties of rocks, I: heat capacity and latent heat,” *Encyclopedia of Solid Earth Geophysics, Harsh Gupta Edition, Springer*, (2011).
- [92] C. Clauser, “Thermal storage and transport properties of rocks, II: thermal conductivity and diffusivity,” *Encyclopedia of Solid Earth Geophysics, Harsh Gupta Edition, Springer*, (2011).
- [93] E. C. Robertson, “Thermal properties of rocks,” *US Geological report*, (1988).
- [94] R. Duclos, and J. Paquet, “High-temperature behavior of basalts – role of temperature and strain rate on compressive strength and K_{Ic} toughness of partially glassy basalts at atmospheric pressure,” *International Journal of Rock Mechanical Mineral Science & Geomechanics Abstract*, **28**, 71–76 (1991).
- [95] Z. T. Bieniawski, “Estimating the strength of rock materials,” *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 312–320 (1974).
- [96] H. W. Fricker, “High temperature heat storage using natural rock,” *Solar Energy and Materials*, **24**, 249–254 (1991).
- [97] K. Hall, and M. F. André, “New insights into rock weathering from high-frequency rock temperature data: an Antarctic study of weathering by thermal stress,” *Geomorphology*, **41**, 23–35 (2001).
- [98] D. Brosseau, P. F. Hlava, and M. J. Kelly, “Testing of thermocline filler materials and molten salt heat transfer fluids for thermal energy storage systems in parabolic trough power plants,” *SAND2004-3207*, (2004).
- [99] A. Jeanjean, “Approche d’intégration énergétique dans une maison basse consommation d’énergie,” *Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia* (2013).
- [100] A. Kéré, “Stockage d’électricité par compression adiabatique d’air,” *Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia* (2014).

- [101] G. Dejean, “Valorisation de laitiers sidérurgiques comme matériaux de stockage thermique pour procédés énergétiques durables. Application au CSP et au CAES,” *Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia* (2014).
- [102] J. Le Coze, “Histoires de fontes. Les descriptions du XVIIIe siècle. Partie III : Propositions pour l’interprétation physicochimique de l’affinage des fontes au bas foyer,” *Comptes Rendues Chimie*, **12**, 297–318 (2009).
- [103] R. Moldenke, “Cupola furnace for melting iron,” *Journal of the Franklin Institute*, **175**, 533 (1913).
- [104] WSA, “World Steel Association, World steel in figures 2014,” <http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/World-Steel-in-Figures-2014/document/World%20Steel%20in%20Figures%202014%20Final.pdf>, (2014).
- [105] P. Rossi, L. Gavois, and G. Raoul, “Laitiers de haut fourneau – origine, production et caractéristiques,” *Techniques de l’Ingénieur*, **C5 379**, (2014).
- [106] American Foundry Men’s Society, “Cupola Handbook,” *AFS, Illinois New York*, (1975).
- [107] D. A. Aderibigbe, and A. E. Ojobo, “Properties of cupola slag as a pozzolana and its effects on partial replacement of cement in a mortar,” *Conservation & Recycling*, **5**, 203–208 (1982).
- [108] G. Agarwal, and R. F. Speyer, “Devitrification hardening of cupola slag glass with CaO and SiO₂ additions,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, **135**, 95–104 (1991).
- [109] R. Anuwattana, and P. Khummongkol, “Conventional hydrothermal synthesis of na-A zeolite from cupola slag and aluminium sludge,” *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 227–232 (2009).
- [110] D. Baricova, A. Pribulova, and P. Demeter, “Comparaison of possibilities the blast furnace and cupola slag utilization by concrete production,” *Archives of Foundry Engineering*, **10**, 15–18 (2010).

- [111] C. Fredericci, E. D. Zanutto, and E. C. Ziemath, “Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, **273**, 64–75 (2000).
- [112] A. A. Francis, “Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material,” *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2819–2824 (2004).
- [113] G. Agarwal, and R. F. Speyer, “Devitrification hardening of cupola slag glass with CaO and SiO₂ additions,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, **135**, 95–104 (1991).
- [114] L. Hellet, “Literature review on heat transfer fluids and thermal energy storage systems in CSP plants,” *STERG Report*, (2013).
- [115] K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay, K. Hsu, and A. M. Kannan, “Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review,” *Applied Thermal Engineering*, **146**, 383–396 (2015).
- [116] L. Badey, and N. Lahitte, “Guide de méthodologie simplifiée pour la réalisation des ACV dans le cadre de la mise à disposition de l’information environnementale des huiles végétales,” *Rapport ITERG - FNCG*, (2013).
- [117] T. E. Boukelia, M. S. Mecibah, B. N. Kumar, and K. S. Reddy, “Investigation of solar parabolic trough power plants with and without integrated TES and FBS using thermic oil and solar salt,” *Energy*, DOI: 10.1016/j.energy.2015.05.038, (2015).
- [118] NREL, “website,” *www.nrel.gov*, (2015).
- [119] P. Mercurio, K. A. Burns, and J. Cavanagh, “Testing the ecotoxicology of vegetable versus mineral based lubricating oils : 2. Induction of mixed function oxidase enzymes in barramundi, *Lates calcarifer*, a tropical fish species,” *Environmental Pollution*, **129**, 175–182 (2004).
- [120] G. Santori, G. Di Nicola, M. Moglie, and F. Polonara, “A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining,” *Applied Thermal Engineering*, **92**, 109–132 (2012).
- [121] Indexmundi, “website,” *www.indexmundi.com*, (2015).

- [122] J. D. Arkema, "website," <http://www.arkema.fr/export/shared/.content/media/downloads/products-documentations/hydrogen-peroxide/hydrogen-peroxide-product-tds-fr-jarytherm-dbt.pdf>, 2015.
- [123] J. Brock, M. R. Nogueira, C. Zakrzewski, F. D. C. Corazza, M. L. Corazza, and J. V. De Oliveira, "Experimental measurements of viscosity and thermal conductivity of vegetable oils," *Ciência e Tecnologia Alimentos*, **28**, 564–570 (2008).
- [124] J. A. Balderas Lopez, T. Monsivais Alvarado, G. Galvez Coyt, A. Munoz Diosdado, and J. Diaz Reyes, "Thermal characterization of vegetable oils by means of photoacoustic techniques," *Revista Mexicana de Fisica*, **59**, 168–172 (2013).
- [125] A. Turgut, I. Tavman, and S. Tavman, "Measurement of thermal conductivity of edible oils using transient hot wire method," *International Journal of Food Properties*, **12**, 741–747 (2009).
- [126] S. Sathivel, W. Prinyawiwatkul, I. I. Negulescu, and J. M. King, "Determination of melting point, specific heat capacity and enthalpy of Catfish visceral oil during the purification process," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **85**, 291–296 (2008).
- [127] L. Shilei, Z. Neng, and F. Guohui, "Eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage," *Energy and Buildings*, **38**, 708–711 (2006).
- [128] J. C. O. Santos, M. G. O. Santos, J. P. Dantas, M. M. Conceição, P. F. Athaide-Filho, and A. G. Souza, "Comparative study of specific heat capacities of some vegetable oils obtained by DSC and microwave oven", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79**, 283–287 (2005)
- [129] O. O. Fasina, and Z. Colley, "Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35°C to 180°C", *International Journal of Food Properties*, **11**, 738–746 (2008)
- [130] P. E. Clark, C. R. Waldeland, and R. P. Cross, "Specific Heats of Vegetable Oils," *Industrial & Engineering Chemistry*, **38**, 350–353 (1945).

- [131] F. D. Gunstone, "Vegetable oils in food technology : composition, properties and uses", Blackwell Publishing (2002).
- [132] E. G. Hammond, L. A. Johnson, C. Su, T. Wang, and P. J White, "Soybean Oil", *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Edited by Fereidoon Shahidi*, 567–653 (2005).
- [133] J. C. O. Santos, I. M. G. Santos, and A. G. Souza, "Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils", *Journal of Food Engineering*, **67**, 401–405 (2005)
- [134] H. Nouredini, B. C. Teoh, and L. Davis Clements "Viscosities of vegetable oils and fatty acids", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **69**, 1189–1191 (1992).
- [135] J. Kim, D. N. Kim, S. H. Lee, S.-H. Yoo, and S. Lee "Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake", *Food chemistry*, **118**, 398–402 (2010).
- [136] R. E. Timms, "Physical properties of oils and mixture oils," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **62**, 241–249 (1985).
- [137] C. M. Rodenbush, F. H. Hsieh, and D. S. Viswanath "Density and viscosity of vegetable oils," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **76**, 1415–1419 (1999).
- [138] Z. Franco and Q. D. Nguyen, "Flow properties of vegetable oil–diesel fuel blends," *Fuel*, **90**, 838–843 (2001).
- [139] T. C. G. Kibbey, L. Chen, L.D. Do, and D. Sabatini, "Predicting the temperature-dependent viscosity of vegetable oil/diesel reverse microemulsion fuels," *Fuel*, **116**, 432–437 (2014).
- [140] J. N. Coupland and D. J. McClements, "Physical properties of liquid edible oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **74**, 1559–1564 (1997).
- [141] H. Abramovic, and C. Klofutar, "The temperature dependence of dynamic viscosity for some vegetable oils", *Acta Chimica Slovenica*, **45**, 69–77 (1998)

- [142] A. Abollé, L. Kouakou, and H. Planche " The viscosity of diesel oil and mixtures with straight vegetable oils: Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower " *Biomass and Bioenergy*, **33**, 1116–1121 (2009).
- [143] J. F. Toro-Vasquez, and R. Infante-Guerrero, "Regression models that describe oil absolute viscosity", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **70**, 1115–1119 (1993).
- [144] L. M. Diamante, and T. Lan "Absolute Viscosities of Vegetable oils at Different Temperatures and Shear Rate Range of 64.5 to 4835 s⁻¹", *Journal of Food Processing*, **2014**, 1–6 (2014).
- [145] C. Tangsathitkulchai, Y. Sittichaitaweekul, M. Tangsathitkulchai, "Temperature effect on the viscosities of palm oil and coconut oil blended with diesel oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **81**, 401–405 (2004).
- [146] M. Maskan, "Change in colour and rheological behaviour of sunflower seed oil during frying and after adsorbent treatment of used oil", *European Food Research and Technology*, **218**, 20–25 (2003).
- [147] B. Esteban, J.-R. Riba, G. Baquero, A. Rius, R. Puig, "Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils" *Biomass and Bioenergy*, **42**, 164–171 (2012).
- [148] H. Nouredini, B. C. Teoh, and L. Davis Clements "Densities of vegetable oils and fatty acids," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **69**, 1184–1188 (1992).
- [149] A. Abollé, K. Loukou, and P. Henri " The density and cloud point of diesel oil mixtures with the straight vegetable oils (SVO): Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower " *Biomass and Bioenergy*, **33**, 1653–1659 (2009).
- [150] G. Tihon, "Le cubilot", Editions Techniques des Industries de la Fonderie (2012).
- [151] R. A. Rashid, R. Shamsudin, M. A. A. Hamid, and A. Jalar " In-vitro bioactivity of wollastonite materials derived form limestone and silica sand " *Ceramics International*, **40**, 6847–6853 (2014).

- [152] M. Allix, and L. Cormier, "Vitrocéramiques," *Techniques de l'Ingénieur*, N4 **802**, (2013).
- [153] M. W. Barsoum, "Fundamentals of ceramics", Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia (2003).
- [154] Y. Zhao, D. Chen, Y. Bi, and M. Long " Preparation of low cost glass-ceramics form molten blast furnace slag " *Ceramics International*, **38**, 2495–2500 (2012).
- [155] K. M. Krupka, B. S. Hemingway, R. A. Robie, and D. M. Kerrick " High-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of anthophyllite, diopside, dolomite, enstatite, bronzite, talc, tremolite, and wollastonite" *American Mineralogist*, **70**, 261–271 (1985).
- [156] O. Zovi, "Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émission de composés organiques volatiles (COV)," *Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen* (2009).
- [157] S. J. W. Klein, and E. S. Rubin, "Life cycle assessment of greenhouse gas emissions, water and land use for concentrated solar power plants with different energy backup systems," *Energy Policy*, **63**, 935–950 (2013).
- [158] D. McDonnell, "10 MWe solar thermal central receiver pilot plant, mode 5 (test 1150) and mode 6 (test 1160), test report," *SAND86-8175*, (1986).
- [159] S. E. Faas, L. R. Thorne, E. A. Fuchs, and N. D. Gilbertsen, "10 MWe Solar Thermal Central Receiver Pilot Plant : Thermal Storage Subsystem Evaluation - Final Report," *SAND86-8212*, (1986).
- [160] K. A. R. Ismail, and R. Stuginsky Jr., "A parametric study on possible fixed bed models for pcm and sensible heat storage," *Applied Thermal Engineering*, **19**, 757–788 (1999).
- [161] J. D. Anderson, "Computational fluid dynamics, the basics with applications", Mc Graw-Hill series in mechanical engineering (1995).

- [162] R. W. Carling, and L. G. Radosevich, “Specific heat variations in oil energy storage media and their economic implications,” *Solar Energy*, **22**, 471–475 (1979).
- [163] J. M. Piatek, “Maîtrise de l’Energie dans l’Industrie de la Fonderie,” *Centre Technique des Industries de la Fonderie CTIF - ADEME* (2013).

Nomenclature

Nombres adimensionnés

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 ou fraction de vide, -

Lettres latines

\dot{m}	Débit massique, kg s ⁻¹
A	Surface, m ²
C_p	Chaleur spécifique, J kg ⁻¹ K ⁻¹
D	Diamètre du lit de roche, m
d_p	Diamètre d'une particule, m
E	Énergie, J
H	Hauteur du lit de roche, m
h_{ext}	Coefficient de pertes thermique vers l'extérieur, W m ⁻² K ⁻¹
h_v	Coefficient de transfert interstitiel, W m ⁻³ K ⁻¹
h_s	Coefficient de transfert surface d'une particule, W m ⁻² K ⁻¹
h_w	Coefficient d'échange avec la paroi, W m ⁻² K ⁻¹
k	Conductivité thermique, W m ⁻¹ K ⁻¹
m	Masse, kg
P_{th}	Puissance thermique, W
r_p	Diamètre d'une particule, m
R	Rayon du réservoir, m
R_{th}	Résistance thermique, K W ⁻¹
T	Température, °C
t	Temps, s
u	Vitesse, m s ⁻¹
V	Volume, m ³
x	Coordonnée axiale du lit de roche, m

Indices

tot	représente l'ensemble du réservoir (fluide, solide et paroi)
f↔w	entre le fluide et la paroi
int↔w	entre la surface intérieure et la paroi
s↔w	entre le solide et la paroi
w↔ext	entre la paroi et l'extérieur
abs	absolue
air	air
amb	ambient
c	cristallisation
chg	phase de stockage
cut-off	seuil de coupure
dis	phase de déstockage

eff	effective
exp	expérimentation
ext	extérieur
f	fluide
fus	fusion
g	transition vitreuse
H	haute
in	entrée
int	intérieur
L	basse
out	sortie
p	particule
ref	référence
s	solide
tc	thermocline
w	paroi
3	stabilité thermique

Acronymes

CF	Laitier de cubilot
CSP	Solaire à concentration
DMT	Dual-Media Thermocline
DRX	Diffractomètre de rayons X
DSC	Analyse calorimétrique différentielle à balayage
EMHV	Ester méthyliques
ETBE	Ethyl tertibuthyl ether
GES	Gaz à effets de serre
GL	Graphite laminaire
GS	Graphite sphéroïdal
HTF	Fluide de transfert
HVB	Huile végétale brute
IA	Indice d'acide
IAE	Agence internationale des énergies
IB	Indice de basicité
MEB	Microscope électronique à balayage
ORC	Cycle organique de Rankine
PCM	Matériau à changement de phase
SMT	Single Medium Thermocline
TESM	Matériau de stockage d'énergie thermique

Liste des figures

Figure 1 : Réserves mondiales d'énergies primaires en années de consommation [2].	2
Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une centrale solaire à concentration.	8
Figure 3 : Schéma de principe d'un cylindro-parabolique.	9
Figure 4 : Photo de la centrale CSP Nevada Solar One.	9
Figure 5 : Schéma de principe d'un linéaire Fresnel.	10
Figure 6 : Photo de la centrale LFR.	10
Figure 7 : Schéma de principe d'une centrale à tour.	11
Figure 8 : Photo de la centrale Thémis.	11
Figure 9 : Schéma de principe d'une centrale à concentrateur parabolique.	11
Figure 10 : Photo de la parabole d'Odeillo FR.	11
Figure 11 : Ensoleillement direct annuel en kWh m ² an ⁻¹ [19].	13
Figure 12 : Incendie dans le champ solaire d'Andasol.	15
Figure 13 : Fonction d'ester carboxylique.	16
Figure 14 : Formation de la triglycéride.	16
Figure 15 : Structure chimique d'un acide gras.	17
Figure 16 : Nomenclature des acides gras avec l'acide palmitoléique.	19
Figure 17 : Configuration cis.	19
Figure 18 : Configuration trans.	19
Figure 19 : Évolution de la production d'huiles végétales dans le monde [31].	22
Figure 20 : Évolution des prix des huiles végétales dans le monde [31].	24
Figure 21 : Évolution de la consommation d'huiles végétales dans le monde [31].	25
Figure 22 : Ensoleillement direct et courbes de puissances pour la centrale Andasol [41].	29
Figure 23 : Catégorie de stockage d'énergie thermique dans le CSP [37].	33
Figure 24 : Stockage à deux réservoirs d'Andasol [47].	34
Figure 25 : Principe de fonctionnement du stockage thermocline sur lit de roche.	36
Figure 26 : Schématisation de la température de percée lors d'un déstockage pour deux configurations, a) idéale – b) stockage DMT [50].	37
Figure 27 : Schématisation des profils de température pour le stockage et le déstockage.	38
Figure 28 : Coût du kWh _T pour les différentes capacités de stockage et technologies [51].	39
Figure 29 : Représentation d'une coupe du réservoir de Solar One [53].	41
Figure 30 : Schéma de principe du stockage développé par Sandia [52].	41
Figure 31 : Paramètres étudiés.	45
Figure 32 : Évolution de la production mondiale d'électricité solaire à concentration jusqu'en 2050.	50
Figure 33 : Cycle des roches.	51
Figure 34 : Basalte.	56

Figure 35 : Quartzite.	56
Figure 36 : Aggloméré de minerai de fer.	58
Figure 37 : Schéma d'un haut fourneau.	58
Figure 38 : Schéma d'un four cubilot.	59
Figure 39 : Photo d'un four cubilot.	59
Figure 40 : Carte du monde avec la production d'huiles végétales et les projets de CSP.	68
Figure 41 : Localisation possible des zones de culture pour la fabrication d'huiles végétales.	71
Figure 42 : Dispositif expérimental pour la méthode 3w composé d'une sonde thermique (ThP), d'un pont de Wheatstone, d'un amplificateur (Lock in) et d'un amplificateur tampon.	74
Figure 43 : Creuset en céramique avec le flacon d'huile et le sable de quartz.	74
Figure 44 : Conductivités thermiques des huiles végétales en fonction de la température.	74
Figure 45 : Comparaison de la conductivité de l'huile de tournesol avec la littérature [123 - 125].	76
Figure 46 : Comparaison de la conductivité de l'huile de soja avec la littérature [123 - 124].	76
Figure 47 : Chaleurs spécifiques des huiles végétales en fonction de la température.	77
Figure 48 : Comparaison de la chaleur spécifique de l'huile de tournesol avec la littérature [128-129].	79
Figure 49 : Comparaison de la chaleur spécifique de l'huile de soja avec la littérature [128-132].	79
Figure 50 : Viscosités dynamiques des huiles végétales en fonction de la température.	81
Figure 51 : Comparaison de la viscosité dynamique de l'huile de tournesol avec la littérature [123, 129, 133, 138, 141, 144].	82
Figure 52 : Comparaison de la viscosité dynamique de l'huile de soja avec la littérature [123, 129, 133-136, 138, 144].	82
Figure 53 : Pycnomètre.	83
Figure 54 : Dilatation de l'huile à l'intérieur du tube en verre.	83
Figure 55 : Masse volumique des huiles végétales en fonction de la température.	84
Figure 56 : Comparaison de la masse volumique de l'huile de palme avec la littérature [136, 139, 147, 149].	85
Figure 57 : Comparaison de la masse volumique de l'huile de soja avec la littérature [138, 147, 148].	85
Figure 58 : Diagramme ternaire CaO, SiO ₂ et Al ₂ O ₃ .	92
Figure 59 : Diagramme de diffraction de rayons X in situ en température du laitier brut lors du premier cycle.	93
Figure 60 : Diagramme de diffraction de rayons X in situ en température du laitier brut lors du deuxième cycle.	93
Figure 61 : DSC de 200°C à 1600°C du laitier brut (chauffage-refroidissement).	95
Figure 62 : Photographie de la sortie de la fonte.	99
Figure 63 : Photographie de la sortie de laitier.	99

Figure 64 : Photographie du four et de l'acquisition.	100
Figure 65 : Moules : a) cylindre en graphite, b) sphère en fonte GS et c) anneau de Raschig en acier E24.	100
Figure 66 : DRX après traitement thermique.	101
Figure 67 : Moule en fonte GS avant et après une dizaine de coulées.	102
Figure 68 : Moule en graphite avant et après une coulée.	103
Figure 69 : Pertes de forme d'une sphère de 4 cm.	103
Figure 70 : Méthode d'élaboration d'une vitrocéramique.	104
Figure 71 : Instrumentation du moule.	104
Figure 72 : Traitement par dévitrification.	105
Figure 73 : Température durant le traitement.	105
Figure 74 : Traitement par pétrurgie.	106
Figure 75 : Température durant le traitement.	106
Figure 76 : Comparaison des DRX pour les deux méthodes.	107
Figure 77 : MEB – dévitrification.	108
Figure 78 : MEB – pétrurgie.	108
Figure 79 : Conception de cylindres en laitier de 7,5 cm, 5cm et 3 cm.	111
Figure 80 : Conception de sphères de 4 cm (vitreuse à gauche et cristallisée à droite).	111
Figure 81 : Conception d'un anneau de Raschig.	112
Figure 82 : Schéma des réacteurs.	115
Figure 83 : Banc de comptabilité avec le coffret électrique et les quatre réacteurs.	115
Figure 84 : Evolution de la composition en acide gras de l'huile de colza.	118
Figure 85 : Composition en acides gras pour l'huile de référence et les huiles vieilles 2160 heures.	119
Figure 86 : Photographies de l'huile de colza vieilli ((a)l'huile neuve, (b) 720 h, (c) 1440h et (d) 2160h)	121
Figure 87 : Conductivités thermiques de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles.	122
Figure 88 : Chaleurs spécifiques de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles.	123
Figure 89 : Viscosités dynamiques de l'huile de colza neuve, vieillie 720 h et l'huile de colza et basalte vieillie 720 h.	124
Figure 90 : Viscosités dynamiques et différence relatives des huiles testées.	125
Figure 91 : Masses volumiques de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles.	126
Figure 92 : Points éclair de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles en fonction de l'indice d'acide.	128
Figure 93 : Évolution de la masse adimensionnée en fonction de la température pour l'huile de colza neuve et les huiles vieilles.	129
Figure 94 : Température de la stabilité thermique de l'huile de colza neuve et des huiles vieilles en fonction de l'indice d'acide.	129

Figure 95 : Photographies de l'intérieur du réacteur après 720 heures de compatibilité	130
Figure 96 : Imagerie MEB.	132
Figure 97 : Photographie avant (gauche) et après imprégnation (droite)	132
Figure 98 : Composition en acides gras pour les huiles sélectionnées.	134
Figure 99 : Photographies de l'huile de colza vieilli ((a) l'huile neuve, (b) vieillie seule et (c) vieillie avec du quartzite).	136
Figure 100 : Température de la stabilité thermique des huiles testées en fonction de l'indice d'acide.	137
Figure 101 : Spectres des acides gras pour les huiles de colza neuves et vieilles à 300°C.	138
Figure 102 : Photographie de (a) l'huile de colza neuve, (b) l'huile vieillie seule à 210°C et (c) l'huile vieillie à 300°C.	138
Figure 103 : Évolution de la masse adimensionnée en fonction de la température pour l'huile de colza neuve et vieillie.	139
Figure 104 : Schéma de principe du démonstrateur.	145
Figure 105 : Photographies du démonstrateur avant et après la mise en place de l'isolation.	145
Figure 106 : Photographies du fond du réservoir avec les différents éléments respectant l'ordre de mise en place (de a) à d)).	146
Figure 107 : Instrumentation du réservoir de stockage.	147
Figure 108 : Schémas de principe des différents scenarii du démonstrateur.	149
Figure 109 : Programme LabVIEW.	150
Figure 110 : Carrière de quartzite exploitée par Carayon à Saint-Pons de Thomières.	151
Figure 111 : Profils de température axial lors d'une décharge pour le démonstrateur.	153
Figure 112 : Profils de température axial lors d'une décharge pour le pilote de SNL [52].	155
Figure 113 : Profils de température axial lors d'une décharge pour le pilote de Solar One [158, 159].	155
Figure 114 : Discrétisation du domaine.	164
Figure 115 : Sensibilité du profil de température axial en fonction du maillage.	166
Figure 116 : Sensibilité de la dernière température de sortie en fonction du maillage.	166
Figure 117 : Comparaisons des modèles pour les profils de température axial lors de la décharge du pilote de Solar One.	170
Figure 118 : Comparaison des modèles pour les profils de température axial lors de la décharge du pilote de SNL.	170
Figure 119 : Comparaisons des modèles pour les profils de température axial lors de la décharge du démonstrateur.	171
Figure 120 : Comparaisons des modèles pour la température de sortie lors de la décharge du démonstrateur.	171

Figure 121 : Comparaisons du modèle 1D-2P avec et sans pertes thermiques (HL) ou paroi (W) pour les profils de température axial lors de la décharge du pilote de Solar One.	173
Figure 122 Comparaisons du modèle 1D-2P avec et sans pertes thermiques (HL) ou paroi (W) pour les profils de température axial lors de la décharge du pilote de SNL.	173
Figure 123 : Comparaisons du modèle 1D-2P avec et sans pertes thermiques (HL) pour les profils de température axial lors de la décharge du démonstrateur.	174
Figure 124 : Comparaisons du modèle 1D-2P avec et sans paroi (W) pour les profils de température axial lors de la décharge du démonstrateur.	174
Figure 125 : Comparaisons des variantes du modèle 1D-2P pour la température de sortie lors de la décharge du démonstrateur.	175
Figure 126 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur	178
Figure 127 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une décharge du démonstrateur	178
Figure 128 : Hauteur de la thermocline lors d'une décharge du démonstrateur	180
Figure 129 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur	180
Figure 130 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une décharge du démonstrateur	180
Figure 131 : Variation de l'efficacité de la décharge en fonction du débit massiques.	181
Figure 132 : Variation de l'efficacité de la décharge en fonction du nombre de Reynolds.	181
Figure 133 : Variation de la hauteur maximale de la thermocline en fonction du débit massique.	182
Figure 134 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur	184
Figure 135 : Profils de température lors d'une décharge du démonstrateur	184
Figure 136 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur	184
Figure 137 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une décharge du démonstrateur	184
Figure 138 : Profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur	185
Figure 139 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une décharge du démonstrateur	185
Figure 140 : Comparaisons de la hauteur de la thermocline pour les deux granulométries lors de la décharge ($49-53 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$).	186
Figure 141 : Comparaisons de la hauteur de la thermocline du pilote SNL lors de la décharge.	186
Figure 142 : Variation de l'efficacité de la décharge en fonction du débit massique pour les deux granulométries.	186
Figure 143 : Variation de l'efficacité de la décharge en fonction du nombre de Reynolds pour les deux granulométries.	186
Figure 144 : Variation de la hauteur de la thermocline maximale en fonction du débit massique pour les deux granulométries.	187
Figure 145 : Profils de température axial lors d'une charge du démonstrateur	189
Figure 146 : Profils de température axial lors d'une charge du démonstrateur	189
Figure 147 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une charge du démonstrateur	190
Figure 148 : Température d'entrée, de sortie et efficacité lors d'une charge du démonstrateur	190

Figure 149 : Comparaison des profils de température axial lors d'une décharge du démonstrateur pour une huile végétale neuve et vieillie	191
Figure 150 : Variation de l'efficacité de décharge en fonction du rapport H/D et du diamètre de particules.	197
Figure 151 Profils de température axial lors d'une décharge du stockage DMT sélectionné.	198
Figure 152 : Température de sortie et efficacité lors d'une décharge du stockage DMT sélectionné.	198
Figure 153 : Evolution du dernier profil de température axial de la thermocline lors de plusieurs cycles de charge et décharge successifs avec un seuil de 10 % de la température de sortie.	199
Figure 154 : Evolution du dernier profil de température axial de la thermocline lors de plusieurs cycles de charge et décharge successifs avec un seuil de 20 % de la température de sortie.	199
Figure 155 : Evolution de l'efficacité en fonction du nombre de cycles selon le seuil de la température de sortie.	200
Figure 156 : Variation de l'énergie restitué en fonction de l'énergie totale stockée selon deux seuils.	201

Liste des tableaux

Tableau 1 : Performances des procédés CSP [8, 15].	12
Tableau 2 : Dénomination, formule et structure de l'acide palmitique et linoléique.	20
Tableau 3 : Composition en acide gras d'huiles végétales [27].	21
Tableau 4 : Évolution des huiles végétales.	23
Tableau 5 : Principales caractéristiques pour les matériaux de stockage [44].	32
Tableau 6 : Systèmes de stockage SMT et DMT recensés.	40
Tableau 7 : Critères pour les nouveaux matériaux de stockage thermique.	49
Tableau 8 : Densité et chaleur spécifique de roches naturelles à 20°C [89-91].	55
Tableau 9 : Comparaison de différents matériaux de stockage thermique [85, 101].	57
Tableau 10 : Compositions chimiques du laitier de cubilot et de haut fourneau.	61
Tableau 11 : Critères pour la sélection d'un fluide de transfert.	66
Tableau 12 : Comparaison de la Therminol VP1 et l'huile végétale de colza [8, 24, 27, 116].	67
Tableau 13 : Comparaison de différentes huiles végétales [27, 31, 120, 121].	69
Tableau 14 : Composition en acides gras des huiles végétales testées.	72
Tableau 15 : Température de fusion et enthalpie de fusion pour les acides gras purs [126-127].	78
Tableau 16 : Enthalpies de fusion calculées pour les huiles végétales testées.	78
Tableau 17 : Coefficients a, b et c pour l'équation de la conductivité thermique.	86
Tableau 18 : Coefficients d, e, f, g et h pour l'équation de la chaleur spécifique.	87
Tableau 19 : Coefficients i et j pour l'équation de la viscosité dynamique.	87
Tableau 20 : Coefficients k et l pour l'équation de la masse volumique.	88
Tableau 21 : Synthèse des propriétés thermiques et thermophysiques à 210°C.	89
Tableau 22 : Composition chimique et indice de basicité pour laitier de cubilot.	91
Tableau 23 : Caractéristique du laitier de cubilot.	96
Tableau 24 : Caractéristique des vitrocéramiques élaborées.	109
Tableau 25 : Tests de compatibilité réalisés.	117
Tableau 26 : Indices d'acides.	120
Tableau 27 : Tests de compatibilité réalisés pour la sélection complémentaire.	133
Tableau 28 : Indices d'acides.	135
Tableau 29 : Granulométries du démonstrateur.	152
Tableau 30 : Caractéristiques du démonstrateur.	152
Tableau 31 : Caractéristiques des pilotes de SNL et de Solar One.	155
Tableau 32 : Nombre de Nusselt et de Biot pour les différentes expérimentations.	158
Tableau 33 : Propriétés thermiques et thermophysiques pour les HTF.	169
Tableau 34 : Propriétés thermiques et thermophysiques pour les TESM.	169

Tableau 35 : Erreur entre les résultats expérimentaux et numériques pour les profils de température et la température de sortie du démonstrateur, $rMSE = 1/n \sum ((T_{exp}-T) / T_{exp})^2$.	172
Tableau 36 : Erreur entre les résultats expérimentaux et numériques pour les profils de température et la température de sortie du démonstrateur, $rMSE = 1/n \sum ((T_{exp}-T) / T_{exp})^2$.	175
Tableau 37 : Données pour les cinq décharges testées avec une granulométrie G1.	177
Tableau 38 : Efficacité de décharge et temps de percée pour un débit massique de $49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$.	179
Tableau 39 : Données pour les cinq décharges testées avec une granulométrie G2.	183
Tableau 40 : Propriétés thermiques et thermophysiques pour l'huile de colza vieillie 2160 h avec du quartzite.	191
Tableau 41 : Paramètres de base pour un stockage DMT.	193
Tableau 42 : Paramètres sélectionnés pour la modélisation.	195
Tableau 43 : Résultats pour : $P_{th} = 138 \text{ kW}$ et $t = 5 \text{ h}$.	196
Tableau 44 : Stockage DMT sélectionné.	197
Tableau 45 : Paramètres des deux configurations de stockage DMT sélectionné.	202
Tableau 46 : Approche économique des deux configurations de stockage DMT sélectionné.	202

Annexe 1 : Détermination de la conductivité thermique des huiles végétales

Article pour le congrès de la SFT 2015 à La Rochelle.

Conductivités thermiques des huiles végétales de la température ambiante à 250°C pour une utilisation dans les centrales solaires à concentration comme fluides de transferts.

Jean-François HOFFMANN^{1, 3, 4*}, Jean-François HENRY², Régis OLIVES¹, Didier CARON², Mihaï CHIRTOC², Xavier PY¹

¹ Laboratoire PROMES-CNRS UPR-8521 Université de Perpignan Via Domitia, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, F-66100 Perpignan

² GRESPI – EA 4694, Université de Reims, BP 1039, F-51687 Reims Cedex 2

³ AQYLON, 46-48 rue Renée Clair, F-75892 Paris

⁴ EDF – R&D, MFEE – Nouvelles Filières de Production et Thermochimie, 6 Quai Watier, F-78401 Chatou

* (Auteur correspondant : jean-francois.hoffmann@promes.cnrs.fr)

Résumé : La mesure de la conductivité thermique des liquides en fonction de la température est une opération difficile. Cet article présente une méthode efficace pour mesurer les propriétés thermophysiques des huiles végétales pour une les applications thermiques. La méthode utilisée se base sur la détection synchrone de la 3^{ème} harmonique du courant d'excitation du fil (« méthode 3ω »). Suite au besoin croissant de trouver des fluides de transferts innovants, la conductivité thermique de différentes huiles végétales (colza, soja, tournesol, palme, coprah, coton et jatropha) a été mesurée dans la gamme de température allant de la température ambiante à 250°C. Les conductivités thermiques obtenues diminuent avec l'augmentation de la température et subissent l'influence de la composition en acides gras. La reproductibilité à long terme est de l'ordre de 1.24% pour toutes les mesures.

Nomenclature

c	capacité calorifique, $J.m^{-3}.K^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
C	facteur de calibration, $\Omega.m^2.W^{-1}$	β	coefficient de température de R, K^{-1}
d	diamètre du fil, m	μ	longueur de diffusion thermique, m
f	fréquence, Hz	ρ	résistivité électrique, Ωm
F	amplitude réduite	θ	écart de température, K
I	intensité du courant, A	ω	pulsation de modulation élec., $rad.s^{-1}$
k	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
l	demi longueur du fil, m	p	probe = sonde
r	rayon du fil, m	s	sample = échantillon d'huile
R	résistance électrique, Ω	o	référence
T	température, $^{\circ}C$	Im	Imaginaire

1. Introduction

Les huiles à hautes températures sont largement utilisées comme fluide de transfert dans de nombreuses applications industrielles, y compris les centrales solaires à concentration [1]. Ayant une bonne tenue et longévité en température, les huiles de synthèse possèdent notamment quelques inconvénients non négligeables tels que leurs tarifs (de l'ordre de 6€/L), la toxicité, l'inflammabilité et la pression de vapeur [2]. La tendance d'appauvrissement, des fluides de transfert non-renouvelables, a déclenché la recherche et le développement sur les fluides de remplacement renouvelables. L'huile végétale en tant que fluide de transfert est une solution prometteuse. Cette huile renouvelable, disponible en grande quantité, de faible coût (de l'ordre de 1€/L) possède des propriétés thermiques et thermophysiques équivalentes et ne présente aucune pression de vapeur dans sa gamme de fonctionnement. Un besoin réel et croissant est de déterminer de façon précise les propriétés thermiques jusqu'à 250°C, dont la conductivité thermique k . Actuellement aucune donnée publiée n'existe dans la littérature sur la conductivité thermique des huiles végétales dans cette plage de température. Habituellement les huiles végétales sont considérées comme une matière alimentaire et la conductivité thermique a été mesurée seulement pour comprendre la transformation des aliments. Quelques chercheurs ont mesuré cette grandeur thermique par rapport à cette utilisation [3-7] sur de nombreux échantillons d'huiles végétales. La plage de température explorée n'a que rarement dépassé les 100°C et la composition des huiles n'est généralement pas donnée.

Les deux principales techniques de mesure de la conductivité thermique des fluides sont la technique transitoire du fil chaud [8] et la technique d'oscillation de température [9]. La méthode du fil chaud (THW) utilise un volume de fluide cylindrique, chauffé électriquement à l'aide d'un fil métallique s'étendant le long de l'axe. Le différentiel de la température du fil dans le temps grâce à la variation du signal électrique du fil permet de mesurer la conductivité thermique du fluide. Cependant des limites de la méthode sont liées à l'hypothèse de longueur infinie pour le fil et l'opposition de la convection naturelle. Ce dispositif expérimental rend la mesure de la conductivité thermique complexe par l'introduction d'erreur malgré les nombreuses corrections.

La seconde technique permet de mesurer la diffusivité thermique par l'envoi simultané d'oscillations de température à partir des deux extrémités d'un volume de fluide cylindrique. Cette méthode est fiable même si les paramètres d'utilisation restent difficiles à sélectionner.

Une méthode similaire à la THW est la méthode 3ω . D. G. Cahill a proposé cette méthode en 1987 [10] puis l'a mise en place en 1990 [11] pour mesurer la conductivité thermique de matières solides. La principale différence entre les méthodes THW et 3ω est l'exploitation de la réponse temporelle de la différence de la température dans la première méthode et la réponse en fréquence de la différence de la température pour la seconde. J. S. Powell [12] a utilisé cette technique du fil chaud modulé pour mesurer la conductivité thermique de liquide dès 1991. Tandis qu'A. I. Buzin [13] en 2002, pour une analyse microthermique choisit une sonde thermique, fil de Wollaston excité par un courant alternatif et complètement immergée dans le liquide.

Dans ce travail, nous présentons une méthode efficace pour mesurer la conductivité thermique k des huiles pour les applications thermiques. Elle est basée sur la méthode du fil chaud en régime périodique associée à une détection synchrone sur la 3^{ème} harmonique. En réponse à la nécessité croissante pour les fluides de transfert innovants, la conductivité thermique de différentes huiles végétales a été mesurée dans une plage de température allant de l'ambient à 250°C.

2. Théorie

M. Chirtoc et al. [14-15] ont mis en place un instrument de mesure basé sur la méthode 3ω permettant de caractériser la conductivité thermique des huiles végétales. La sonde thermique (« thermal probe », ThP) utilisée est considérée comme un fil métallique de longueur $2l$ et de rayon r immergé totalement dans le fluide à analyser.

Le fil est excité en courant alternatif $I(t) = I_0 \cos(\omega t)$. La température $\theta(2f, t)$ possède une composante à 2ω proportionnelle à la puissance $I^2(t) R_0$. Pour un fil suffisamment long, $\theta(2f, t)$ est uniforme le long du fil et sur sa section. Le terme en 3ω est généré par le produit de l'excitation en courant à ω et la variation de la résistance électrique à 2ω . À basse fréquence (sous le kHz pour la sonde utilisée), l'énergie thermique stockée par le fil est négligeable et il est possible de considérer que l'intégralité de la puissance dissipée est transmise par conduction dans le fluide.

La valeur du signal 3ω dépend de la distribution moyenne de la température le long du fil. Pour une source linéique périodique dans un milieu infini homogène en géométrie cylindrique, un facteur F peut être exprimé [15]. Ce facteur de forme F est une notation adimensionnée représentant l'impédance de l'interface entre le fil et le liquide et l'impédance thermique de la demi-longueur du fil dans la direction axiale [16].

$$F = \frac{k_p}{k_s} \left(\frac{r}{l}\right)^2 \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\mu_s}{1.2594 r} - j \frac{\pi}{4} \right) \quad (1)$$

Le terme μ_s indique la longueur de diffusion thermique dans le milieu.

$$\mu_s = \sqrt{\frac{k_s}{c_s \pi (2f)}} \quad (2)$$

Le facteur F (et donc l'amplitude du signal 3ω) est inversement proportionnel à la conductivité thermique de l'échantillon k_s .

Dans ce travail, une attention particulière est portée sur l'évolution de la conductivité thermique d'un liquide de l'ambiante à 250°C. En adoptant un schéma de normalisation qui ne requiert, en principe, qu'une seule et unique fréquence d'étude f , la conductivité thermique ne dépend que de la partie imaginaire du signal [15].

$$k_s(T) = k_0(T) \frac{Im(F_0)}{Im(F_s)} \quad (3)$$

La détermination de la conductivité thermique d'un liquide est possible grâce à la partie imaginaire et à la conductivité d'un liquide de référence.

3. Dispositif expérimental

La sonde thermique est constituée d'un fil de nickel (Ni) et ses caractéristiques sont :

d	40 μm
$2l$	19 mm
c	$3.95 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
k_p	$90.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ρ	$6.91 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$
β	$5.19 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
C	$0.272 \times 10^{-18} \Omega^2 \text{ m}^3 \text{ W}^{-1}$

Tableau 1 : *Caractéristique du fil de la sonde thermique.*

La première harmonique 1ω dans le signal de tension est dominante et doit être annulée par un pont de Wheatstone. La sélection de la troisième harmonique 3ω dans le signal différentiel à travers le pont est assurée par un amplificateur à détection synchrone de type Stanford SR850 (Figure 1). La fréquence de l'étude est de 1 Hz. Le volume de liquide testé est de l'ordre de 25 mL. Les échantillons sont placés dans une étuve à 260°C pour la mise en température de celle-ci.

Par la suite, le récipient est sorti de l'étuve et la sonde thermique est introduite dans l'huile. L'amplitude du signal et de phase ont été enregistrées en continu pendant le refroidissement du liquide jusqu'à la température ambiante. La rampe de la température moyenne était d'environ 2 K / min. Le refroidissement final a été accéléré avec un ventilateur.

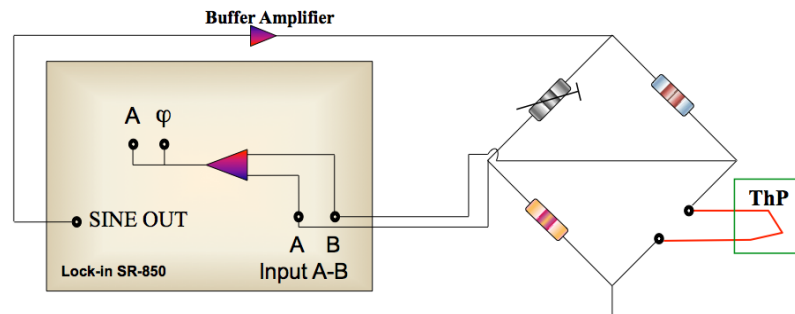


Figure 1 : Dispositif expérimental pour la méthode 3ω composé d'une sonde thermique (ThP), d'un pont de Wheatstone, d'un amplificateur (Lock in) et d'un amplificateur tampon.

La référence permettant la détermination de la conductivité thermique par différence relative est une huile synthétique. Cette huile synthétique a été sélectionnée et testée. Il s'agit de l'huile synthétique Jarytherm DBT commercialisée par Arkema dont les propriétés thermiques telles que la conductivité thermique sont connues pour des gammes de température allant de 0°C à 380°C [17].

$$k_0(T) = -8.2406 \times 10^{-5}T + 0.1297 \quad (4)$$

Les huiles végétales testées, différentes par leurs compositions ou par leurs provenances, sont présentées dans le tableau 2 selon leurs compositions en acide gras. Leurs compositions ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse. Une huile peut être composée de plusieurs acides gras différents. Un acide gras peut être différencié d'un autre par la structure de sa chaîne d'hydrocarbure. Un acide gras saturé possède une chaîne carbonée uniquement composée de liaison simple, c'est le cas des acides ayant une désignation finissant par 0 (l'acide Laurique C12 : 0, l'acide Stéarique C18 : 0, ...). L'acide gras est insaturé si une ou plusieurs liaisons doubles se trouvent entre deux carbones, la fin de sa désignation indique le nombre de liaison double. L'huile de colza, de soja et de tournesol sont des huiles raffinées commercialisées en France. L'huile de palme, de coprah, de coton et de jatropha proviennent du 2IE au Burkina Faso.

<i>Nombre de carbone</i>	<i>Acide gras</i>	<i>Colza</i>	<i>Soja</i>	<i>Tournesol</i>	<i>Palme</i>	<i>Coprah</i>	<i>Coton</i>	<i>Jatropha</i>
C 8 : 0	Caprylic					9.88 %		
C 10 : 0	Capric					7.87 %		
C 12 : 0	Lauric					50.03 %		
C 14 : 0	Myristic					16.13 %		
C 16 : 0	Palmitic	4.78 %	11.32 %	6.29 %	41.73 %	7.18 %	26.87 %	16.01 %
C 18 : 0	Stearic	1.35 %	2.93 %	3.44 %	5.56 %	2.03 %	2.52 %	6.05 %
C 18 : 1	Oleic	60.78 %	23.3 %	32.47 %	42.45 %	5.08 %	17.23 %	41.64 %
C 18 : 2	Linoleic	19.22 %	52.37 %	55.36 %	6.71 %	1.21 %	47.88 %	32.53 %
C 18 : 3	Linolenic	8.92 %	5.84 %					
C 20 : 0	Arachidic							
C 20 : 1	Gadoleic	1.3 %						
Others minors fatty acids compositions		3.65 %	4.24 %	2.44 %	3.55 %	0.59 %	5.5 %	3.77 %
Saturé		6.13 %	14.25 %	9.73 %	47.29 %	93.12 %	29.39 %	22.06 %
Mono-insaturé		62.08 %	23.3 %	32.47 %	42.45 %	5.08 %	17.23 %	41.64 %
Polyinsaturé		28.14 %	58.21 %	55.36 %	6.71 %	1.21 %	47.88 %	32.53 %

Tableau 2 : *Composition en acides gras des huiles végétales* [18].

4. Résultats et discussions

La figure 2 représente la conductivité thermique k_0 de l'huile synthétique Jarytherm DBT en fonction de la température à partir de l'équation (4). L'axe secondaire indique la partie imaginaire expérimentale de l'huile synthétique et de l'huile végétale de colza. Entre les différentes expérimentations, l'écart moyen du signal de l'huile synthétique de référence est de 0,78% sur la partie imaginaire. Les courbes des parties imaginaires des deux huiles associées à la conductivité thermique de la référence permettent de déterminer la conductivité k_s de l'huile de colza comme présentée dans l'équation (3).

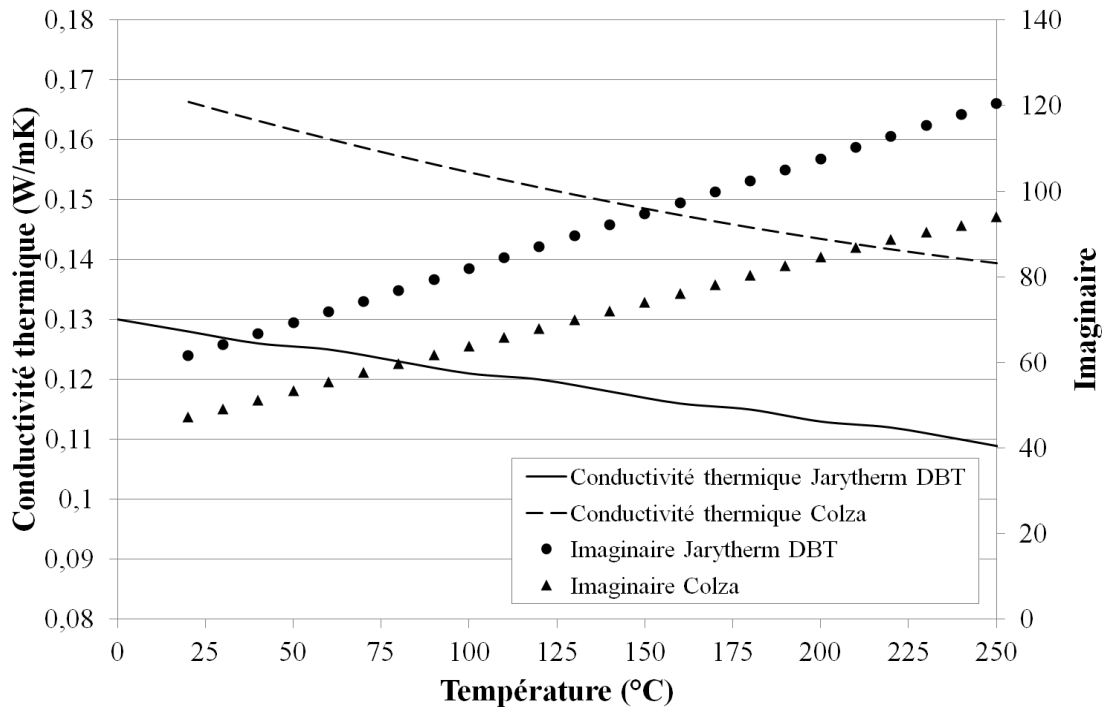


Figure 2: Courbes de la conductivité thermique ainsi que les résultats expérimentaux des parties imaginaires pour l'huile Jarytherm DBT et l'huile végétale de colza.

Les conductivités thermiques de quatre huiles végétales sont tracées sur la Figure 3. Les huiles de colza, coprah et jatropha ont une plage de température de 25°C à 250°C. L'huile de palme a une gamme de température de 40°C à 250°C, car cette huile est solide en dessous de 40°C. Il est à noter que la nature de la composition en acides gras des huiles végétales impacte sur le profil de la conductivité de ces dernières. Ces huiles végétales sélectionnées sont sensiblement différentes par leurs compositions en acides gras.

Pour toutes les huiles végétales, la conductivité thermique diminue avec l'élévation de la température. Cependant l'huile de coprah, qui est une huile saturée à 93.12%, décroît plus fortement d'environ 8% par rapport aux huiles moins saturées. D'après la Figure 3, les huiles possédant une part significative d'acides gras insaturés ont une conductivité thermique plus élevée. L'huile végétale de colza, étant insaturée à 90.22%, détient la conductivité la plus importante à 250°C et sa diminution est moins brusque. Pour les huiles végétales pourvues d'approximativement la même quantité d'acides gras saturée et insaturée, comme l'huile de palme et de jatropha, les ordres de grandeur de la conductivité thermique ainsi que son évolution au cours de l'augmentation de la température restent sensiblement identiques.

Comme la conductivité thermique dépend principalement de la température, l'équation suivante a été adoptée pour corréler les valeurs de conductivités thermiques expérimentales (équation 5).

$$k_s(T) = aT^2 + bT + c \quad (5)$$

Cette équation du second degré comprend trois paramètres ajustables en fonction des huiles a, b et c.

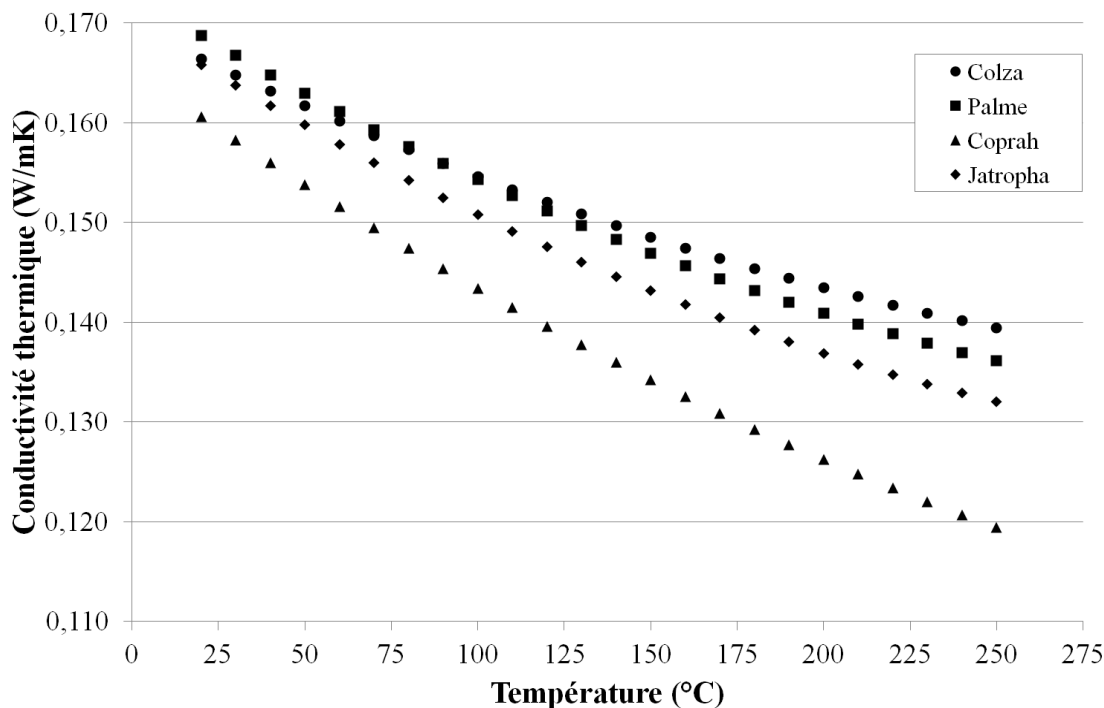


Figure 3 : Résultats expérimentaux des conductivités thermiques de quatre huiles végétales.

Le tableau 3 regroupe les paramètres ajustables de la corrélation de la conductivité thermique pour les différentes huiles végétales. L'écart moyen des mesures du signal est d'environ 1,24% à long terme de la température ambiante à 250°C.

<i>Echantillons</i>	<i>a</i> (x 10 ⁻⁷ Wm ⁻¹ K ⁻³)	<i>b</i> (x 10 ⁻⁴ Wm ⁻¹ K ⁻²)	<i>c</i> (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	<i>r</i> ²	<i>Gamme de Température (°C)</i>
<i>Colza</i>	2.0041	- 1.7136	0.1698	0.99214	25 to 250
<i>Soja</i>	0.9210	- 1.5628	0.1702	0.99486	25 to 250
<i>Tournesol</i>	3.5050	- 2.2316	0.1706	0.99214	25 to 250
<i>Palme</i>	2.5771	- 2.1130	0.1729	0.99382	40 to 250

<i>Coprah</i>	2.3713	- 2.4304	0.1654	0.99567	25 to 250
<i>Coton</i>	1.0507	- 1.6129	0.1686	0.99214	25 to 250
<i>Jatropha</i>	2.7516	- 2.2132	0.1702	0.99222	25 to 250

Tableau 3 : Coefficients a , b et c pour l'équation du second degré pour la conductivité thermique des huiles végétales. r^2 représente le coefficient de détermination.

5. Conclusion

Les huiles végétales comme alternative aux fluides de transferts classiques sont une solution prometteuse pour les centrales solaires à concentration. La méthode du fil chaud modulé (3ω) présente une grande précision pour la mesure de la conductivité thermique de liquide [14]. Outre un volume minimum, l'instrument de mesure est compact, réutilisable et de faible coût. Du fait des petits volumes (25 mL) et de la très faible élévation en température de la sonde (inférieure à 1°C), ce dispositif permet la mesure de k sur des liquides en fonction de la température en évitant les problèmes liés à la convection naturelle. Les mesures de conductivité thermiques des huiles végétales de la température ambiante à 250°C répondent à un véritable besoin industriels avec la multiplication de l'utilisation des oléagineux en tant que fluides caloporteurs par exemple. La nature périodique du signal et l'utilisation d'une détection synchrone permettent d'obtenir écart moyen à long terme de 1,24% sur la conductivité soit environ $\pm 1,8 \times 10^{-3} \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Références

- [1] D. Barlev, R. Vidu, and P. Stroeve, Innovation in concentrated solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011), 2703–2725.
- [2] X. Py, Y. Azoumah, and R. Olives, Concentrated solar power: Current technologies, major innovative issues and applicability to West African countries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18 (2013), 306–315.
- [3] E. E. Woodams and J. E. Nowrey, “Literature Values of Thermal Conductivities of Foods,” *Food Technol.*, 22 (1968), 494–502.
- [4] M. S. Qahou, R. I. Vacon, and Y. S. Touloukian, “Thermal Conductivity of Foods,” *ASHRAE Trans.*, 78 (1972), 165–183.
- [5] J. A. Balderas Lopez, T. Monsivais Alvarado, G. Galvez Coyt, A. Munoz Diosdado, and J. Diaz Reyes, “Thermal characterization of vegetable oils by means of photoacoustic techniques,” *Rev. Mex. Fis.*, 59 (2013), 168–172.
- [6] A. Turgut, I. Tavman, and S. Tavman, “Measurement of Thermal Conductivity of Edible Oils Using Transient Hot Wire Method,” *Int. J. Food Prop.*, 12 (2009), 741–747.
- [7] J.N. Coupland, D.J. McClements, Physical properties of liquid edible oils, *JAOCs* 74,

- 12 (1997); 1559.
- [8] J.J. De Groot, J. Kestin, H. Sookiazian, Instrument to measure the thermal conductivity of gases, *Physica* 75 (1974) 454–482.
- [9] P. Bhattacharya, S. Nara, P. Vijayan, T. Tang, W. Lai, P.E. Phelan, R.S. Prasher, D.W. Song and J. Wang, *Int. J. Heat and Mass Transfer* 49 (2006), 2950-2956.
- [10] D.G. Cahill, R.O. Pohl, Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau, *Phys. Rev. B* 35 (8) (1987) 4067–4073.
- [11] D.G. Cahill, Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3omega method, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (2) (1990) 802–808.
- [12] J.S. Powell, *Meas. Sci. Technol.* 2 (1991), 111-117.
- [13] A. I. Buzin, P. Kamasa, M. Pyda and B. Wunderlich, *Thermochim. Acta* 381 (2002), 9-18.
- [14] M. Chirtoc, J. F. Henry, A. Turgut, S. Tavman, I. Tavman, C. Sauter, J. Pelzl, Fil chaud en régime périodique: application de la méthode 3ω à la mesure de propriétés thermophysiques de nanofluides, Congrès annuel SFT 07, 781-786, Île des Embiez, 29 mai - 1 juin 2007.
- [15] M. Chirtoc and J. F. Henry, "3omega hot wire method for micro-heat transfer measurements: from anemometry to scanning thermal microscopy (SThM)", *Eur. Phys. J., Spec. Top.*, 153, 343-348 (2008).
- [16] A. Turgut, C. Sauter, M. Chirtoc, J. F. Henry, S. Tavman, I. Tavman, J. Pelzl, AC Hot Wire. Measurement of Thermophysical Properties of Nanofluids with 3 Omega Method, *Europ.Phys. J. SpecialTopics*, 153 (2008), 349-352.
- [17] Arkema, Jarytherm DBT. (page consultée le 12/01/2015).
<http://www.arkema.fr/export/shared/.content/media/downloads/products-documentations/hydrogen-peroxide/hydrogen-peroxide-product-tds-fr-jarytherm-dbt.pdf>
- [18] G. Vaitilingom, Qualité combustible des carburants : influence des caractéristiques particulières des huiles végétales terrestres et marines sur leur comportement en tant que remplaçant des produits pétroliers, Habilitation à Diriger des Recherches, Université d'Orléans, France, 2013.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier l'agence nationale de la recherche et des technologies (ANRT) pour son support financier dans le cadre de la convention CIFRE 2012/1516.

Annexe 2 : Compatibilité entre les huiles végétales et les TESM

L'annexe 2 regroupe tous les résultats des caractérisations effectuées non indiqués dans le manuscrit sur les huiles végétales vieilles. Les résultats sont regroupés en trois parties, les caractéristiques chimiques, de transfert thermique et de stabilité thermique.

Caractérisation chimique

La caractérisation chimique permet de nous renseigner sur l'évolution de la composition chimique, l'indice d'acide et la coloration. Tous les résultats des indices d'acides et de la coloration sont visibles dans la Partie B.

	Colza neuve	Colza (720 h)	Colza (1440 h)	Colza (2160 h)
C14:0				
C16:0	4,78	4,92	4,943	5,066
C17:0				
C18:0	1,35	1,54	1,500	1,544
C18:1	60,78	62,72	62,993	63,772
C18:2	19,22	16,89	14,615	13,115
C18:3	8,92	3,58	2,717	1,984
C20:0				
C20:1	1,3	1,69	1,702	1,737
Autres	3,65	8,66	11,53	12,782

	Colza neuve	Colza + Quartzite (310 h)	Colza + Quartzite (720 h)	Colza + Quartzite (1440 h)	Colza + Quartzite (2160 h)
C14:0					
C16:0	4,78	4,9	5,13	5,12	5,11
C17:0					
C18:0	1,35	1,51	1,5	1,83	1,87
C18:1	60,78	62,03	62,73	68,78	69,64
C18:2	19,22	17,64	15,89	10,35	9,14
C18:3	8,92	3,54	3,19	3,26	3,48
C20:0					
C20:1	1,3	1,62	1,59	2,15	2,28
Autres	3,65	8,76	9,97	8,51	8,48

	Colza neuve	Colza + Alumine (310 h)	Colza + Alumine (720 h)	Colza + Alumine (1440 h)	Colza + Alumine (2160 h)
C14:0					
C16:0	4,78	4,9	5,06	4,887	5,085
C17:0					
C18:0	1,35	1,5	1,52	1,365	1,167
C18:1	60,78	61,83	61,97	63,515	64,987
C18:2	19,22	17,36	15,9	13,628	11,928
C18:3	8,92	3,59	3,31	2,252	1,452
C20:0					
C20:1	1,3	1,58	1,6	1,813	1,873
Autres	3,65	9,24	10,64	12,54	13,508

	Colza neuve	Colza + Laitier (720 h)	Colza + Laitier (1440 h)	Colza + Laitier (2160 h)
C14:0				
C16:0	4,78	4,850	4,994	5,023
C17:0				
C18:0	1,35	1,497	1,559	1,363
C18:1	60,78	62,178	64,270	66,193
C18:2	19,22	16,279	13,527	11,255
C18:3	8,92	3,474	2,210	1,264
C20:0				
C20:1	1,3	1,718	1,858	2,042
Autres	3,65	10,004	11,582	12,86

	Colza neuve	Colza + Basalte (720 h)
C14:0		
C16:0	4,78	4,67
C17:0		
C18:0	1,35	1,40
C18:1	60,78	61,22
C18:2	19,22	17,70
C18:3	8,92	3,10
C20:0		
C20:1	1,3	1,72
Autres	3,65	10,20

	Soja neuve	Soja (720 h)	Soja + Quartzite (720 h)
C14:0			
C16:0	11,32	11,46	11,373
C17:0			
C18:0	2,93	3,21	4,413
C18:1	23,3	26,34	27,299
C18:2	52,37	45,82	43,622
C18:3	5,84	2,35	2,251
C20:0			
C20:1			
Autres	4,24	10,82	11,042

	Palme neuve	Palme (720 h)	Palme + Quartzite (720 h)
C14:0			
C16:0	41,73	42,8	43,043
C17:0			
C18:0	5,56	5,92	6,144
C18:1	42,45	42,57	42,539
C18:2	6,71	4,87	4,408
C18:3			
C20:0			
C20:1			
Autres	3,55	3,84	3,866

	Jatropha neuve	Jatropha (720 h)	Jatropha + Quartzite (720 h)
C14:0			
C16:0	16,01	16,181	17,20
C17:0			1,15
C18:0	6,05	6,481	6,90
C18:1	41,64	44,202	44,98
C18:2	32,53	23,996	24,60
C18:3			
C20:0			
C20:1			0,81
Autres	3,77	9,14	4,354

Caractéristique de transfert thermique

Pour la caractéristique de transfert thermique, les données ci-dessous représentent la chaleur spécifique en $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ de la température ambiante à 240°C pour toutes les huiles vieilles.

T(°C)	Colza (720 h)	Colza (1440 h)	Colza (2160 h)
25	1,914	1,970	1,985
50	2,065	2,167	2,141
75	2,151	2,326	2,241
100	2,220	2,523	2,396
125	2,305	2,654	2,425
150	2,427	2,732	2,465
175	2,542	2,753	2,548
200	2,675	2,718	2,592
225	2,801	2,681	2,604
250	2,896	-	-

T(°C)	Colza + Quartzite (310 h)	Colza + Quartzite (720 h)	Colza + Quartzite (1440 h)	Colza + Quartzite (2160 h)
25	1,998	1,966	2,008	1,973
50	2,083	2,055	2,199	2,152
75	2,082	2,083	2,356	2,301
100	2,267	2,153	2,414	2,376
125	2,376	2,255	2,457	2,401
150	2,480	2,327	2,503	2,440
175	2,588	2,443	2,588	2,436
200	2,721	2,507	2,526	2,433
225	2,860	2,581	2,507	2,503
240	2,919	-	2,541	2,561

T(°C)	Colza + Alumine (310 h)	Colza + Alumine (720 h)	Colza + Alumine (1440 h)	Colza + Alumine (2160 h)
25	1,990	1,967	1,997	1,992
50	2,085	2,040	2,200	2,122
75	2,093	2,081	2,347	2,267
100	2,146	2,097	2,519	2,335
125	2,237	2,205	2,622	2,436

150	2,415	2,335	2,599	2,490
175	2,568	2,460	2,690	2,662
200	2,694	2,521	2,721	2,522
225	2,820	2,556	2,628	2,548
240	2,883	-	2,598	2,584

T(°C)	Colza + Laitier (720 h)	Colza + Laitier (1440 h)	Colza + Laitier (2160 h)
25	1,988	2,010	2,017
50	2,151	2,187	2,175
75	2,234	2,312	2,286
100	2,233	2,389	2,383
125	2,300	2,389	2,372
150	2,310	2,368	2,349
175	2,319	2,372	2,357
200	2,333	2,390	2,419
225	2,429	2,463	2,552
240	2,540	2,572	2,602

T(°C)	Colza + Basalte (720 h)
25	2,001
50	2,194
75	2,298
100	2,334
125	2,389
150	2,384
175	2,345
200	2,329
225	2,453
240	2,543

Caractéristique de stabilité thermique

La stabilité thermique des huiles végétales est quantifiée par le point éclair et la température de stabilité thermique. Toutes les informations concernant le point éclair et la température de stabilité thermique sont disponibles dans la Partie B. Une caractérisation supplémentaire peut être ajoutée à cette caractéristique. Le dernier élément de cette caractéristique est l'étude de l'évaporation de gouttelettes par un dispositif

d'évapo-stalagmométrie. Généralement utilisé pour les applications liées aux moteurs, ce dispositif permet de visualiser et d'enregistrer l'évaporation de gouttelettes [76]. Dans une enceinte chauffée à 410°C, une gouttelette avec un volume connu est placée au bout d'une tige en quartz. Un balayage d'azote est réalisé à 1,5 L min⁻¹. Dès l'introduction de la gouttelette, un système d'acquisition des images est mis en route pour observer l'évolution de la surface projetée.



Figure 1 : Image d'une gouttelette de pendant son évaporation.

L'équation (1) permet de déterminer le coefficient d'évaporation K de l'huile végétale. On examine l'évolution du diamètre d par rapport à son diamètre initial d₀ en fonction du temps t.

$$d^2(t) = d_0^2 - K(t - t_0) \quad (1)$$

Cinq éléments sont comparés, c'est à dire le Fioul, l'huile de colza neuve, l'huile de colza vieillie 1 heure à 250°C, l'huile de colza vieillie 2160 heures seule et avec du quartzite, pour déterminer le coefficient d'évaporation à 410°C pendant 60 secondes. Les tableaux ci-dessous regroupent les coefficients d'évaporation pour chacun des tests.

Fioul

N°	Température moyenne (°C)	d ₀ ²	Coefficient d'évaporation K
1	410,4	1,68	-0,2811
2	410,4	1,65	-0,2767
3	410,2	1,76	-0,2821
4	410,2	1,56	-0,2820
5	410,7	1,64	-0,2554
Moyenne	410,4	1,66	-0,2755

Colza neuve

N°	Température moyenne (°C)	d_0^2	Coefficient d'évaporation K
1	410,8	2,10	-0,0357
2	410,5	1,92	-0,0346
3	410,2	2,02	-0,0364
4	410,2	1,93	-0,0314
5	410,0	2,11	-0,0346
Moyenne	410,3	2,02	-0,0345

Colza chauffé 1 heure à 250 °C

N°	Température moyenne (°C)	d_0^2	Coefficient d'évaporation K
1	411	1,99	/
2	409,6	1,90	/
3	409,4	1,65	/
4	410,1	1,91	/
5	410,0	1,78	-0,0335
Moyenne	410,0	1,85	-0,0335

H16 : Huile de colza vieillie 2160 h seule

N°	Température moyenne (°C)	d_0^2	Coefficient d'évaporation K
1	410,0	1,82	-0,0346
2	410,3	2,02	/
3	410,1	1,94	/
4	409,8	2,00	-0,0339
5	410,2	2,01	-0,0347
Moyenne	410,1	1,96	-0,0344

H11 : Huile de colza vieillie 2160 h avec du quartzite

N°	Température moyenne (°C)	d_0^2	Coefficient d'évaporation K
1	411,8	2,15	/
2	410,9	1,71	/
3	411,0	2,10	/
4	410,3	1,97	-0,0342
5	410,6	1,86	/
Moyenne	410,9	1,96	-0,0342

La Figure 2 représente l'évolution du diamètre de la gouttelette adimensionnée en fonction du rapport entre le temps et le diamètre initial.

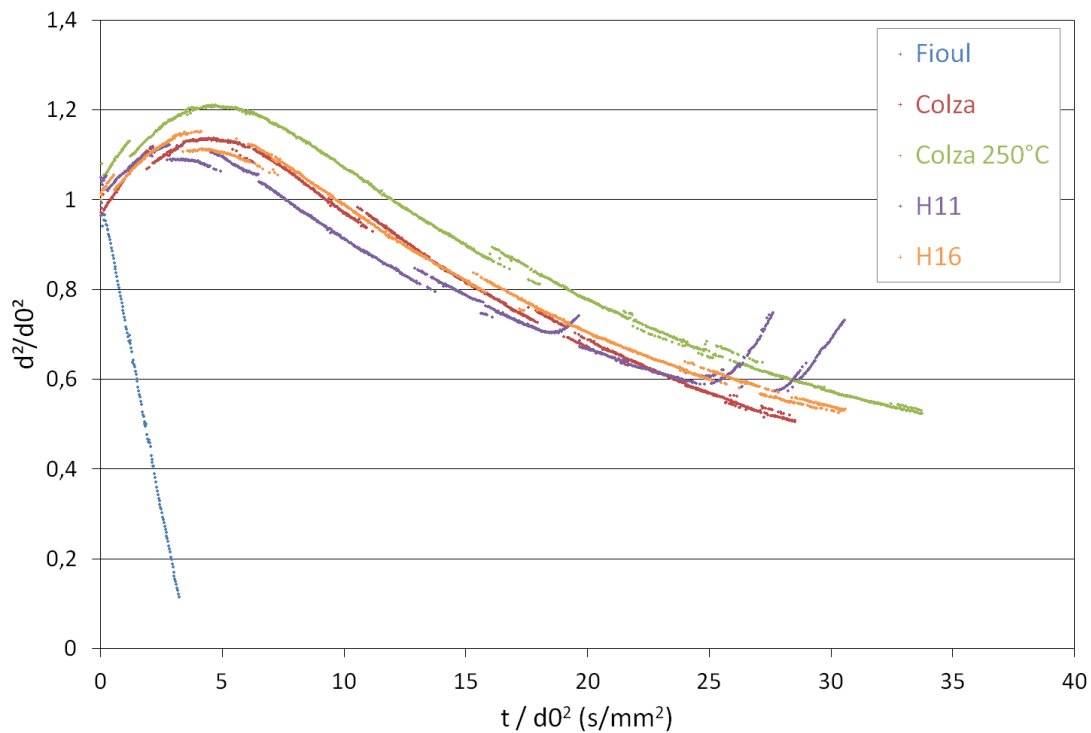


Figure 2 : Évolution de la surface d'une gouttelette pour les différents éléments testés.

Le fioul est la référence pour une utilisation dans un moteur thermique, son évaporation est totale et très rapide. Dès que l'on désire caractériser l'huile de colza, son évaporation n'est pas complète après les 60 secondes d'enregistrement. Des formations de bulles sont visibles sur les images pour les huiles vieilles et donc aucun coefficient d'évaporation n'a pu être déterminé. Les différents coefficients K sont très proches entre toutes les huiles de colza. Le vieillissement à hauteur de 2160 heures et l'introduction de quartzite n'entraînent pas d'évaporation anticipée de l'huile de colza. L'huile végétale conserve sa stabilité thermique avec les différents tests de compatibilité.

Résumé :

Par rapport aux ressources énergétiques fossiles combustibles, l'énergie solaire présente des caractéristiques inhérentes à la nature même de la ressource (intermittence de la disponibilité). Ce constat met en évidence la nécessité de système de stockage d'énergie. Ce travail de thèse consiste à étudier un stockage thermique pour une centrale solaire à concentration, ainsi que ses deux composants essentiels : le fluide de transfert et les matériaux de garnissage solides. La compréhension du système de stockage thermocline sur lit de roche est réalisée grâce à une approche expérimentale et numérique. Une alternative innovante sur le choix du fluide de transfert consiste à utiliser des huiles végétales, offrant des propriétés thermiques et un comportement opératoire correctes par rapport à un fluide classique. Concernant le garnissage du stockage thermique, de nombreux matériaux naturels ou recyclés peuvent être utilisés. Un matériau de stockage à géométrie contrôlée est développé à partir d'un coproduit issu de la sidérurgie. L'originalité de cette association pour le stockage thermique permet d'allier performance, disponibilité des matériaux en quantité industrielle tout en réduisant l'impact environnemental et financier.

Mots clés : centrales solaires thermodynamiques, stockage thermique, thermocline sur lit de roche, simulation numérique, huiles végétales, matériaux naturels, coproduit de la sidérurgie.

Abstract :

Compare to fossil fuel energy resources, solar energy presents the inherent characteristic given by the very nature of the resource (intermittent availability). This observation highlights the need for thermal energy storage system. This doctoral thesis studies thermal energy storage for concentrating solar power plant, as well as its two essential components: the heat transfer fluid and the thermal energy storage materials. The analysis of the thermocline storage system with filler materials is achieved through experimental and numerical approaches. An innovative alternative for the heat transfer fluid consists to use vegetable oils, which offers comparable thermal properties and operating behavior to conventional thermal fluid. Regarding thermal energy storage materials, many natural and recycled materials can be used. A storage material with controlled geometry is developed from steel industry co-product. The originality of this combination for thermal energy storage combines performance, materials availability at industrial scale while reducing environmental and financial impact.

Keywords: concentrating solar power plant, thermal energy storage, thermocline with filler materials, numerical simulation, vegetable oils, natural materials, steel industry co-product.