

Matériau de stockage thermique par chaleur sensible pour centrales électro-solaires testé sous flux solaire concentré.

Nicolas CALVET^{1,2*}, Antoine MEFFRE¹, Régis OLIVÈS^{1,2}, Emmanuel GUILLOT¹, Xavier PY^{1,2}, Catherine BESSADA³, Patrick ECHEGUT³.

¹PROMES, PROCédés Matériaux et Energies Solaires, UPR CNRS 8521, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan Cedex, France.

²UPVD, Université de Perpignan

³CEMHTI, Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation, UPR CNRS 3079, Avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France.

* (auteur correspondant : nicolas.calvet@univ-perp.fr)

Résumé - Dans cette étude, un matériau issu de la vitrification industrielle de déchets amiantés est caractérisé puis cyclé sous flux solaire concentré (sous air jusqu'à 1200°C, avec sollicitations dynamiques variables en fréquence et en amplitude) afin d'analyser son comportement thermique et mécanique et de valider son utilisation comme matériau de stockage par chaleur sensible pour les centrales électro-solaires haute température de nouvelle génération.

Nomenclature

Cp	Capacité calorifique, J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
T	Température, K
β	Coefficient d'expansion thermique, 10 ⁶ .K ⁻¹
λ	Conductivité thermique, W.m ⁻¹ .K ⁻¹
ρ	Masse volumique, kg.m ⁻³

1. Introduction

Le stockage thermique représente un axe de recherche incontournable pour le développement et l'optimisation des centrales électro-solaires industrielles dans le monde. En effet, les intermittences de la source d'énergie dues aux passages nuageux, aux saisons ou à l'alternance des jours et des nuits, d'une part, le déphasage entre la production d'électricité et le besoin des usagers d'autre part ainsi que le lissage de la production, sont autant de problèmes que le stockage thermique doit résoudre afin de raccorder les centrales industrielles au réseau électrique. Les unités de stockage développées dans les années 80 ne sont plus en accord avec les exigences environnementales actuelles. Les milliers de tonnes de matériau (28.000 tonnes à Andasol-Granada 50MWe) [1] nécessaires pour stocker la chaleur à grande échelle représentent un impact non négligeable sur l'environnement et des coûts d'investissement importants pouvant atteindre jusqu'à 15% du coût total de la centrale. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux de stockage à faible impact environnemental, disponibles en grande quantité, à forte capacité de stockage, et surtout à faible coût. Dans ce contexte, les déchets industriels, dont certains sont traités à très haute température, représentent un fort potentiel de matériaux de stockage peu coûteux.

L'étude exposée ci-après, présente un matériau de stockage issu de la vitrification industrielle de déchets amiantés. Il est caractérisé puis cyclé sous air dans des conditions extrêmes (sous flux solaire concentré) avec des sollicitations dynamiques variables en fréquence et en amplitude. Le but est de valider son utilisation comme matériau de stockage

thermique par chaleur sensible pour les centrales électro-solaires haute température (800-1000°C) de nouvelle génération.

2. Caractérisation du matériau de stockage

Le matériau étudié appelé COFALIT®, est fabriqué par la société INERTAM [2] située en France dans les Landes. Il est obtenu par vitrification de déchets amiantés par torche à plasma à 1400°C. En sortie de four, le vitrifiat est coulé dans des lingotières [Fig.1b] puis démoulé et refroidi à l'air libre. La dangerosité due au caractère fibreux de l'amianté [Fig.1a] a alors intégralement disparue, le matériau est alors totalement inerte [Fig.1d] et inoffensif pour l'homme [3]. Après une dernière étape de concassage [Fig.1c], il est actuellement utilisé comme remblais de route, seul débouché industriel actuel.

Au vue des faibles débouchés de ce matériau, la société ne traite actuellement que 6000 tonnes de déchets amiantés sur les 250 000 extraits chaque année en France, le reste étant stocké dans des sacs doubles enveloppes en décharge spécialisée en attente d'un traitement définitif. Sa grande disponibilité et son faible coût (8€ la tonne) ont donc fait du COFALIT® un candidat potentiellement utilisable pour le stockage thermique par chaleur sensible.



Figure 1 : (a) fibres d'amianté au MEB, (b) coulée du vitrifiat, (c) COFALIT® concassé, (d) COFALIT® au MEB

Le matériau présente à l'œil nu, une hétérogénéité de structure cristallographique qui résulte d'une vitesse de refroidissement actuellement non contrôlée. En effet, la partie en contact direct avec la lingotière lors de la coulée, se vitrifie car le refroidissement est rapide et l'on obtient alors un verre amorphe [Fig.2a]. Par contre, la partie centrale de la lingotière qui refroidit beaucoup plus lentement cristallise, on obtient une céramique [Fig.2b]. En considérant que les propriétés thermophysiques du matériau (λ , ρ , C_p , etc.) peuvent dépendre de sa structure, des études distinctes ont été faites pour chaque type de COFALIT® verre ou céramique ainsi que pour des structures intermédiaires.



Figure 2 : échantillons de COFALIT® (a) verre, (b) céramique.

Le matériau a été testé thermiquement par ADT/DSC pour détecter d'éventuelles transformations ou réactivités, de la température ambiante jusqu'à 1000°C.

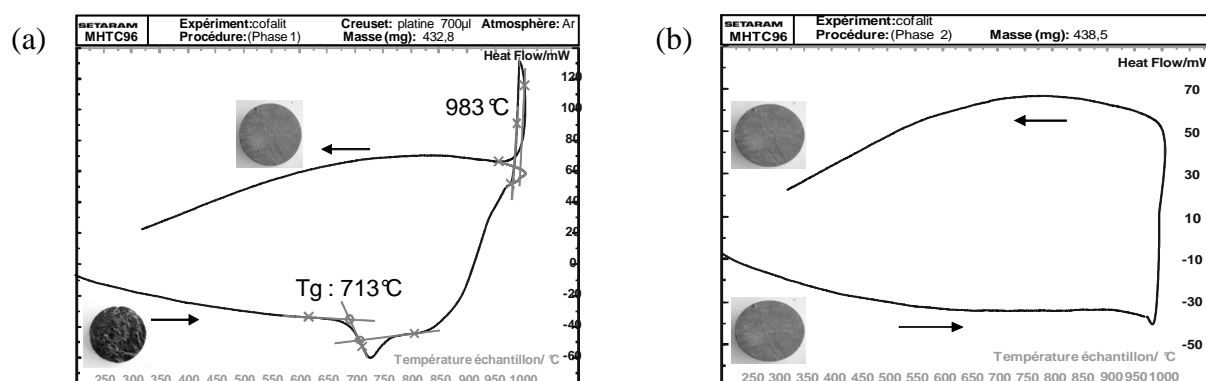


Figure 3 : Comportements thermiques d'échantillons de COFALIT® (a) vitreux, (b) céramique, au cours d'un traitement thermique, de la température ambiante jusqu'à 1000°C.

En premier lieu [Fig. 3a], le matériau vitreux a été chauffé de la température ambiante jusqu'à 1000°C. Le flux de chaleur correspondant a été mesuré et est représenté en fonction de la température. Tout d'abord, on observe un pic de transition vitreuse à 713°C suivi d'un pic de cristallisation à 983°C. Durant le refroidissement suivant, de 1000°C jusqu'à la température ambiante, seulement de la chaleur sensible est observée. Dans un second temps, le matériau céramique a été traité thermiquement suivant la même procédure [Fig.3b]. Le graphe montre qu'il n'y a pas de pic de transition vitreuse ni de pic de cristallisation sur toute la gamme de température balayée. Ceci démontre clairement qu'un seul traitement thermique jusqu'à 1000°C transforme irréversiblement le matériau vitreux en céramique. On constate aussi que la céramique est parfaitement stable sur l'ensemble de la gamme de températures et ne présente que de la chaleur sensible.

La caractérisation du matériau s'est poursuivie par des mesures de densité, capacité calorifique, conductivité thermique, coefficient thermique d'expansion, etc. [4]. Afin de comparer les principaux matériaux de stockage thermique en chaleur sensible [5], le tableau suivant résume les principales propriétés thermophysiques obtenues.

Matériaux de stockage thermique	Températures limites (°C)		ρ (kg/m ³)	λ (W/m.K)	C_p (kJ/kg.K)	$\rho.C_p.\Delta T$ (kWh _T /m ³) pour $\Delta T=100^\circ\text{C}$	prix/kg (€/kg)	prix/kWh _T (€/kWh _T) pour $\Delta T=100^\circ\text{C}$
	Froide	Chaude						
Sels fondus	265	565	1870	0,52	1,6	83	0,625	14,06
Céramiques HT	-	1200	3500	1,35	0,866	84	4,5	187,07
Béton HT	-	400	2750	1	0,916	70	0,08	3,14
Cofalit®	-	1200	3120	2 - 1,5	0,9	78	0,008	0,32

Tableau 1 : Comparaison des propriétés du COFALIT® avec d'autres matériaux de stockage par chaleur sensible.

On observe dans ce tableau que le COFALIT® a une capacité de stockage thermique équivalente à celles des céramiques hautes températures ou du béton haute température, la meilleure conductivité thermique mais surtout un coût extrêmement faible, 10 à 500 fois inférieur à celui de ses concurrents. Ces résultats montrent nettement le fort potentiel du matériau, d'autant plus que l'origine du COFALIT® en tant que matériau recyclé est vraiment favorable à l'analyse du cycle de vie (ACV) appliqué à l'ensemble d'une centrale solaire dans laquelle des milliers de tonnes de matériau de stockage sont nécessaires.

3. Mesure de la résistance du matériau aux chocs thermiques

Les matériaux de stockage thermique dans les centrales solaires sont soumis à de forts gradients de température. Il convient donc de mesurer leur résistance aux chocs thermiques. Le four solaire d'Odeillo, appartenant au laboratoire PROMES-CNRS est équipé sur la face arrière du bâtiment, de paraboles à axe vertical (Fig.4). Celles-ci permettent de soumettre les matériaux à des flux solaires concentrés (aux alentours de 1000 soleils) et ainsi, d'augmenter leur température de surface de centaines de degrés de façon quasi instantanée.

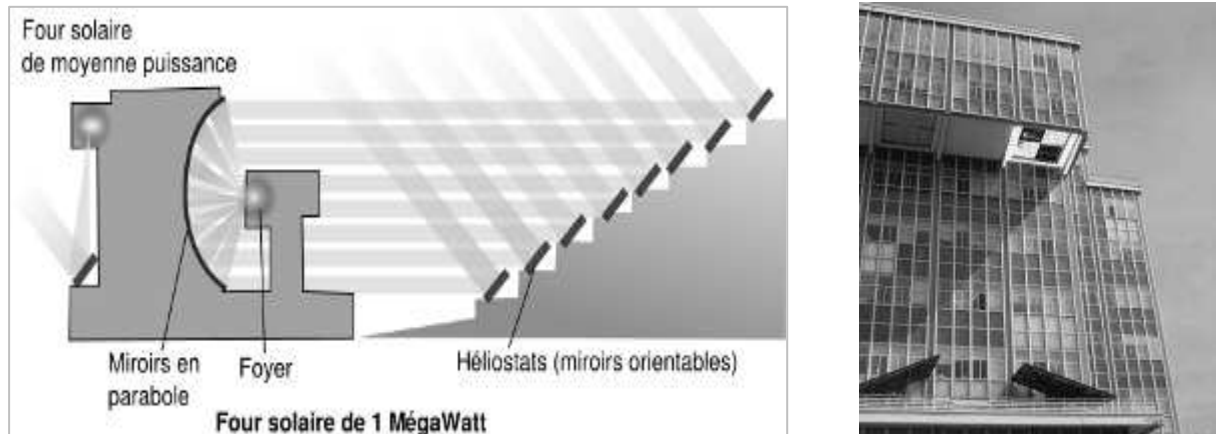


Figure 4 : Schéma du four solaire d'Odeillo, face arrière du bâtiment

Un barreau de Cofalit de 25 mm de diamètre et de 200 mm de longueur est équipé de 3 thermocouples K respectivement à 1, 3 et 5cm de la surface irradiée, qui permettent de mesurer le gradient thermique dans l'échantillon. Le tout est inséré dans une enveloppe métallique remplie de laine de roche assurant l'isolation (Fig.5). Le prototype est fixé sur un chariot mobile positionné de telle manière que la surface de l'échantillon soit située au point focal de la parabole.

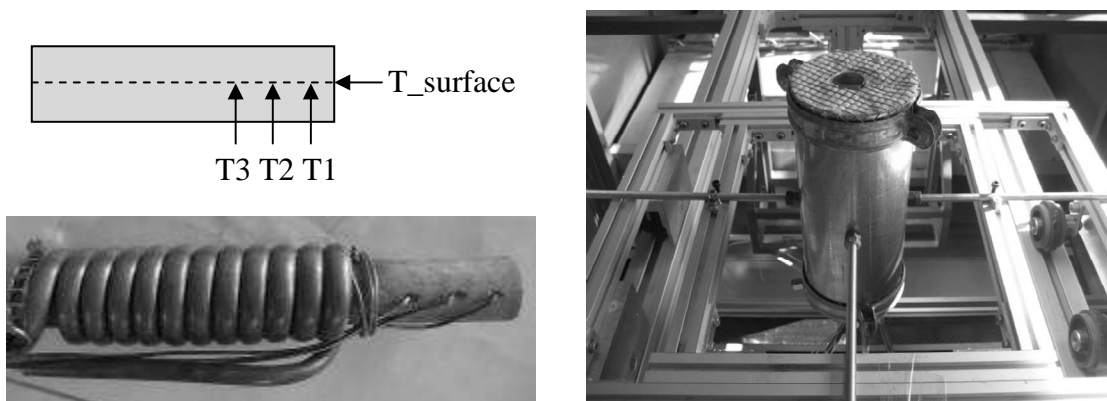


Figure 5 : barreau de COFALIT® équipé, prototype sur son chariot.

La régulation de la température de surface du matériau est assurée par un programmeur relié à un pyromètre, situé au dessus de l'échantillon au centre de la parabole. Celui-ci contrôle un obturateur qui règle l'ouverture des palettes en carbone (Fig.6) en fonction de la température de consigne. La température de surface du matériau peut donc être imposée alors que la source solaire est variable au cours du temps.

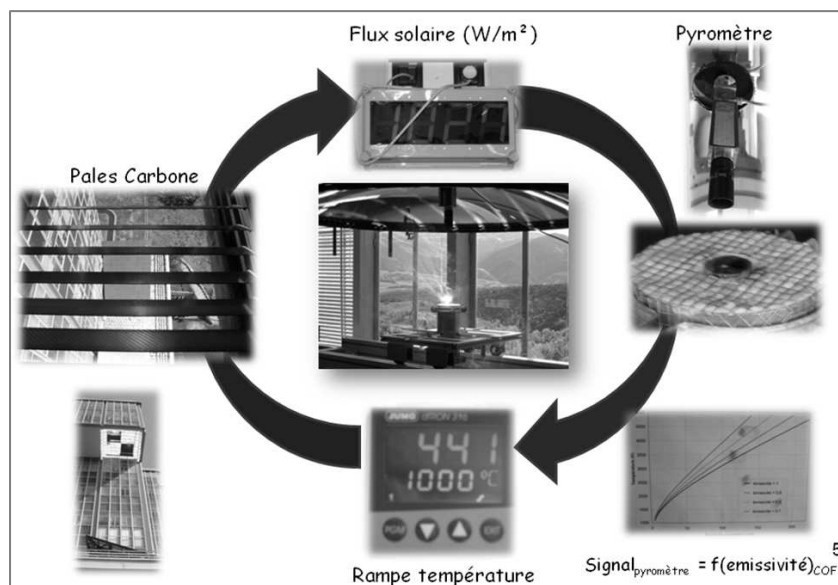


Figure 6 : Boucle de régulation de la température de surface de l'échantillon.

Résultats expérimentaux

La figure 7 montre l'évolution des températures dans l'échantillon suite à une sollicitation d'amplitude maximale déclenchée par l'opérateur de 100 à 1000°C. Lors de la première décharge, le refroidissement de la surface de l'échantillon est accéléré par convection forcée à l'aide d'un pistolet à air comprimé. La seconde décharge s'effectue à température ambiante par convection naturelle. Il est à noter que lorsque la température de surface de l'échantillon devient inférieure à 400°C, le pyromètre sature. Ainsi lors de la première décharge, la température de surface atteint en réalité 100°C très rapidement, contrairement au plateau à 380°C indiqué sur le graphe.

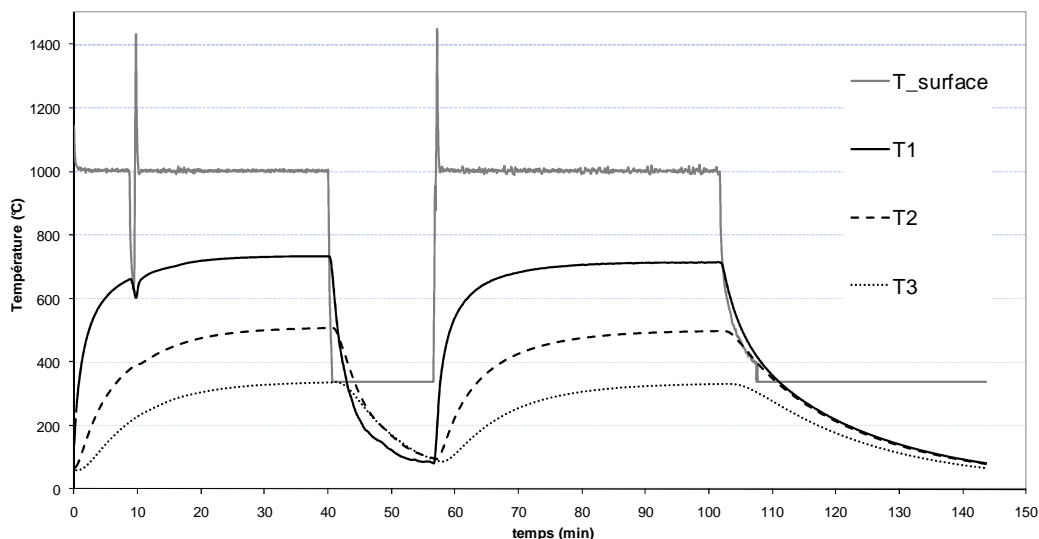


Figure 7 : Variations des températures dans l'échantillon au cours de deux chocs thermiques.

Par ailleurs au cours de ces expérimentations, deux incidents de régulation ont imposé une température de surface de l'ordre de 1450°C provoquant la fusion superficielle d'une partie du matériau ($T_{\text{fusion}} \approx 1250^\circ\text{C}$). Le refroidissement brutal a, par la suite, entraîné la vitrification d'une partie de la surface du barreau, cependant l'échantillon ne s'est ni détruit ni fissuré.

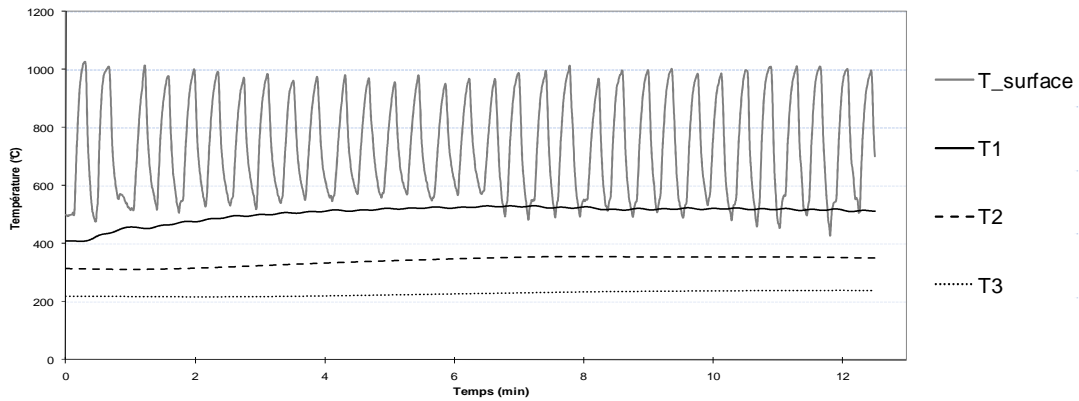


Figure 8 : Chocs thermiques de fréquence maximale imposable par l'appareillage

Le même échantillon a été soumis à des chocs thermiques de fréquence croissante jusqu'à atteindre la limite de vitesse de chauffe imposée par l'appareillage. La figure 8 montre les variations de températures dans l'échantillon pour une vitesse maximale de 2500°C/min. Le barreau subit alors 30 cycles en 12 minutes et n'est toujours pas détérioré.

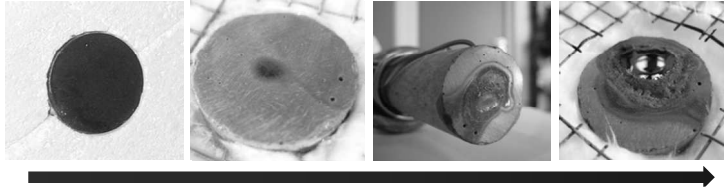


Figure 9 : Evolution de la surface de l'échantillon au cours des essais

La Figure 9 montre l'évolution de la surface du barreau au cours des différents chocs thermiques. On remarque sur la dernière photo, la partie vitrifiée mentionnée précédemment. Après une centaine de cycles effectués, le matériau a conservé toutes ses propriétés thermophysiques.

3. Conclusion

Le matériau COFALIT® a résisté à des variations brutales et répétées de température, ce qui confirme son aptitude à stocker et déstocker de la chaleur sensible sur un large intervalle de température et de puissance de l'ambiante à 1000°C. Un seul et même matériau peut donc être utilisé pour toute application solaire qu'elle que soit la température de travail, des moyennes concentrations à 200-400°C pour les centrales cylindro-paraboliques aux hautes températures des centrales à tour de nouvelle génération jusqu'à 1000°C. Un prototype de stockage/déstockage de chaleur sur COFALIT® à plus grande échelle est en cours de finalisation.

Références

- [1] Herrmann U. et al, 2004, Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants. *Energy*, 29, 883-893.
- [2] Inertam, <http://www.inertam.com/>. [3] Primeverre, <http://www.primeverre.com/>.
- [4] Py X. et al, 2009, Low cost recycled material for thermal storage applied to solar power plants. *Solarpaces*.
- [5] Gil A. et al, 2010, State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 31-55.

Remerciements

Ce travail est financé par le programme de recherche Français « SOLSTOCK » du Programme ANR mat&pro impliquant les laboratoires du CNRS : PROMES (Perpignan) et CEMHTI (Orléans) et la société CRISTOPIA ENERGY SYSTEMS (Vence). Les différents partenaires tiennent à remercier la société EUROPLASMA et l'entreprise INERTAM pour leur précieuse collaboration et pour les nombreux échantillons fournis gracieusement.