Vers de nouveaux matériaux de stockage pour le solaire à concentration

Déchets recyclés, roches naturelles ou sels fondus ?

Catherine Bessada, Patrick Echegut, Emmanuel Véron, Antoine Meffre, Regis Olives et Xavier Py

Résumé Le stockage de l'énergie thermique est une opération clé pour les centrales solaires à concentration. Les technologies disponibles actuellement ne sont plus conformes aux nouveaux critères énergétiques, que ce soit pour leur disponibilité, leur coût ou leur bilan environnemental. D'autres approches doivent être identifiées et développées pour garantir l'extension prévue des implémentations de telles centrales. De nombreuses études ont permis de proposer et de tester différents matériaux, depuis les céramiques réfractaires issues du recyclage de déchets industriels jusqu'aux roches naturelles disponibles dans les pays à fort ensoleillement, mais économiquement défavorisés.

Mots-clés **Énergie thermique, stockage, déchets, sels fondus, haute température, énergie solaire.**

Abstract **Towards new storage materials for concentrating solar power plants: recycled wastes, natural rocks, or molten salts?**
The thermal energy storage is a key point for concentrating solar power. Available technologies no longer meet the new criteria whether for their availability, cost or environmental footprint. Other approaches should be identified and developed to guaranty the extension of such plants implementations. Many studies have allowed us to propose and test different materials: from refractory ceramics made from industrial inorganic waste recycling to the natural rocks available in countries with strong sunlight, but economically less favored.

Keywords **Thermal energy, storage, CSP, wastes, molten salts, high temperature, solar energy.**

Dans le contexte énergétique et climatique global actuel, les centrales solaires thermodynamiques rencontrent un intérêt croissant. Un de leurs principaux atouts potentiels devant le photovoltaïque tient à la possibilité de stocker l'énergie thermique. Du fait des conditions d'ensoleillement, des saisons, des évènements climatiques ou simplement de l'alternance jour/nuit, c'est un des points clés pour la production d'électricité. Le système de stockage accumule le surplus d'énergie reçu pendant le jour pour le restituer en fonction des besoins, et permettre ainsi de limiter l'écart entre la production et les besoins du consommateur. À titre d'exemple, la centrale andalouse Gemasolar[(1)] produit depuis 2011 une puissance continue et stable de 20 MWe sur le réseau 24 h/24 en exploitant uniquement l'énergie solaire grâce à un stockage de 15 h.

Actuellement, le seul stockage thermique viable et disponible industriellement est le stockage en chaleur sensible sur sel fondu développé pour la centrale solaire Thémis[(2)] au début des années 1980 et déployé aujourd'hui à grande échelle, avec par exemple 28 000 tonnes de sel à Andasol[(3)] pour 7,5 h de stockage [1-2],... mais qui se heurte aux nouvelles contraintes sociétales et environnementales d'aujourd'hui. Ce stockage est limité à des températures inférieures à 600 °C et représente déjà 17 % du coût d'investissement du procédé et 20 % de l'énergie grise et des gaz à effet de serre des centrales. Si ce standard actuel était retenu pour réaliser les objectifs de l'Agence internationale de l'énergie (AIE) en 2050, il faudrait alors mobiliser vingt fois la production mondiale actuelle des sels de nitrates, ce qui impliquerait rapidement un conflit d'usage important avec d'autres secteurs d'activité comme l'agriculture ou la chimie, et surtout un épuisement des ressources.

De plus, dans le cas des centrales cylindroparaboliques, combiné à l'huile solaire utilisée comme fluide caloporteur dans le champ solaire, ce stockage impose au procédé une classification Seveso rédhibitoire pour un procédé solaire. Devant cette impasse technologique, différentes alternatives ont été proposées comme le stockage en chaleur sensible dans du béton, limité à 500 °C pour une durée de vie trop courte (dix ans) à l'échelle d'une centrale électrosolaire, ou dans des lits de sable, un procédé trop gourmand en énergie car consommant pas moins de 10 % de l'énergie produite par la centrale.

Un matériau de stockage idéal

L'urgence est donc de trouver un matériau de stockage durable cumulant les propriétés listées par l'AIE en 2008, soit une capacité de stockage thermique élevée, une bonne stabilité jusqu'à 1 000 °C, une compatibilité avec les fluides de transfert potentiels, une durée de vie de plus de trente ans,

une bonne recyclabilité, et un coût faible associé à une grande disponibilité. Deux voies sont proposées pour lever ce verrou technologique majeur : l'utilisation de céramiques de stockage issues de l'inertage de déchets industriels, et la mise en œuvre de roches naturelles.

Dans le cas des déchets, certains de ces matériaux ont subi des traitements à haute température, en particulier par vitrification, et présentent des propriétés de stabilité et de stockage remarquables. D'autre part, le traitement par vitrification aboutit à la production d'une coulée permettant de mettre en forme directement le matériau sous forme d'échangeur/stockeur avec une architecture définie de moules adaptés. Le coût du traitement est financé en amont par le propriétaire du déchet et le matériau obtenu est alors très bon marché (de l'ordre de 10 €/t à comparer avec environ 1 000 €/t pour les sels de nitrates). Par ailleurs, la valorisation du matériau obtenu comme matériau énergétique permet un retour sur investissement énergétique inférieur à deux ans, justifiant pleinement le traitement du déchet par voie thermique.

Cette approche s'est révélée particulièrement attractive et a permis à deux laboratoires du CNRS – PROMES (Perpignan) et le CEMHTI (CNRS, Orléans) – d'acquérir la maîtrise de ces céramiques, de compositions proches de celles de roches telles que le basalte, tant sur le plan structural que de leurs propriétés thermophysiques et thermomécaniques. Les deux laboratoires disposent des différents outils de caractérisation et de modélisation, mais aussi d'installations pilotes dédiées à ce type de matériaux dans une gamme de températures élevées.

Ces travaux [3-4] ont d'abord été focalisés sur l'utilisation du Cofalit®, matériau céramique provenant du traitement de déchets amiantés par vitrification par torche plasma, qui garantit la destruction définitive de la fibre d'amiante, procédé mis en œuvre par la société Inertam(4) du groupe Europlasma, partenaire du projet. Les déchets sont fondus à haute température (1 450 °C), puis coulés et « vitrifiés » dans des moules à température ambiante (*figure 1*).

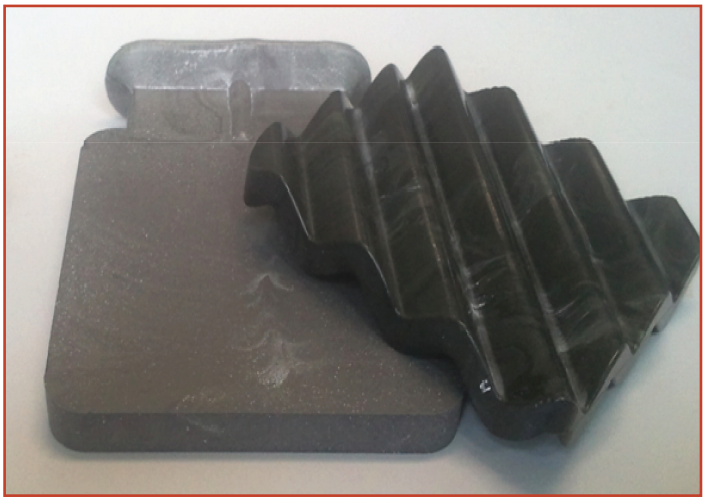

Figure 1 - **Plaques de Cofalit® cristallisé mises en forme pour échangeurs thermiques**.

Différentes études ont confirmé le potentiel de ces matériaux pour des températures d'utilisation comprises entre 500 et 1 000 °C, ainsi que leur bonne résistance à la corrosion par les nitrates fondus dans le cas d'une technologie hybride utilisant le matériau pour un stockage de masse et les sels fondus comme fluide de transfert [5-7] (*figure 2*). Le Cofalit® est parfaitement stable sous air jusqu'à 1 200 °C ; il présente des capacités de stockage comparables aux sels fondus ou aux céramiques réfractaires HT et est extrêmement résistant aux chocs thermiques et parfaitement inerte (voir *tableau*).

Vers la valorisation d'une grande gamme de déchets industriels

Cette étude a montré aussi la possibilité de valoriser d'autres matériaux en fin de cycle de vie issus du traitement thermique haute température de déchets industriels et

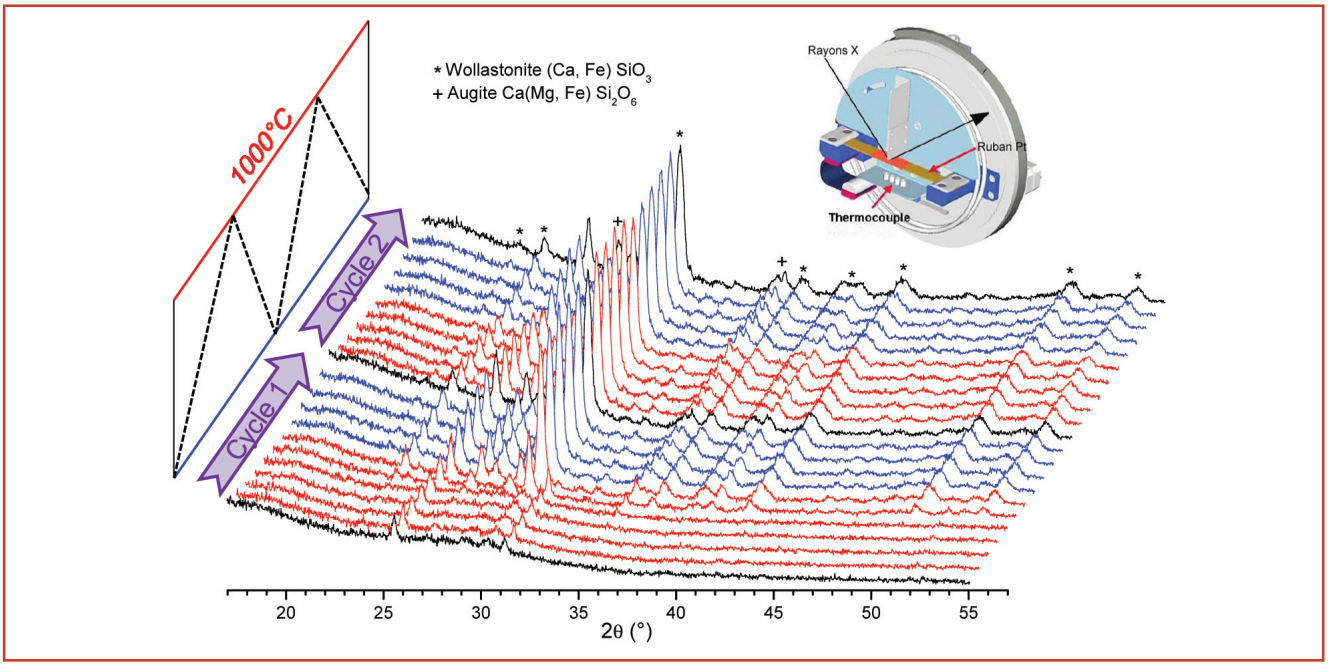

Figure 2 - **Étude de la stabilité structurale du Cofalit®** réalisée par diffraction des rayons X *in situ* en température sur deux cycles thermiques de 20 à 1 000 °C (chauffage et refroidissement à 10 °C/min). Le Cofalit® obtenu par refroidissement rapide de l'amiante fondue est partiellement vitreux et devient totalement cristallisé après le premier cycle. Aucune modification n'est ensuite visible.

Tableau - Propriétés thermophysiques de différents matériaux proposés pour le stockage thermique de l'énergie solaire.
ACW : « asbestos containing wastes » ; CTE : « coefficient of thermal expansion » ; HT : haute température ; MSWI FA : « municipal solid waste incineration fly ash » ; TES : « thermal energy storage ».

Matériaux TES	Bétons HT	Sels fondus	Roches naturelles (basalte)	Céramiques HT	Céramiques ACW	Céramiques MSWI FA
Tmax (°C)	500	600	800		> 1 000	
densité (kg/m^3)	2 750	900-2 600	2 700	3 500	3 120	2 962-2 896
Cp (J/(kg K))	916	1 500	750-1 100	866	800-1 034	714-1 122
ρ **Cp** (kJ/(m^3 K))	2 519	1 350-3 900	2 970	3 031	2 496-3 226	2 115-3 249
λ (W/(m K))	1,0	0,15-2,0	1,5–2,1	1,35	2,1-1,4	1,16-1,59
CTE 10^{-6} (K^{-1})	9,3	-	7,8	11,8	8,8	8,7
Prix (€/t)	80	500-800	8-10	4 500-9 000	8-10	10-1 200

d'identifier un certain nombre de candidats à forts potentiels [8-10] : les céramiques issues de la vitrification de déchets amiantés, de cendres volantes de centrales thermiques au charbon (CFA, « coal fly ash »), les laitiers de la métallurgie ou les mâchefers issus de l'incinération des ordures ménagères. Les disponibilités de ces matériaux sont très largement supérieures aux besoins d'une seule centrale solaire à concentration (CSP) ; à titre d'exemple, les CFA représentent quelques 750 Mt/an à l'échelle mondiale. Ils présentent des propriétés souvent complémentaires, sources d'un potentiel important en termes de formulation de matériaux composites pour le stockage de l'énergie. La caractérisation de ces matériaux complexes et de leur comportement à haute température menée au CEMHTI est couplée avec la mise au point de nouveaux échangeurs/stockeurs et la construction de prototypes à PROMES.

Céramiques ou roches naturelles ?

La seconde approche utilisant les roches naturelles a été partiellement explorée au cours des années 1980. De fait, elle a été le plus souvent écartée pour deux raisons majeures : généralement ces matériaux bruts se fragmentent lorsqu'ils sont soumis à des cyclages thermiques et ils catalysent souvent la dégradation de l'huile solaire utilisée comme fluide caloporteur dans les champs solaires cylindroparaboliques. À ce jour, le stockage thermique CSP mettant en œuvre des roches naturelles dont les gisements seraient proches des sites d'implantation des centrales est donc conditionné par l'identification et la définition de prétraitements thermiques nécessaires de ces matériaux permettant d'en assurer l'intégrité sous cyclages thermiques répétés [11].

Aujourd'hui, de nouvelles approches de développement autour de l'utilisation de nouvelles roches naturelles trouvent leur intérêt, notamment pour l'implantation de centrales à concentration pour des pays aux conditions climatiques et économiques spécifiques comme pour ceux du pourtour méditerranéen[5].

Une grande variété de roches existe à la surface de la Terre, dont les compositions et propriétés dépendent souvent de leur origine : calcaires, silex, roches magmatiques... Certaines de ces roches naturelles se sont formées à haute température dans le manteau terrestre et pourraient être de bons candidats pour une utilisation à haute température (jusqu'à 1 000 °C). Plusieurs études ont montré pour des roches comme le silex ou les roches calcaires la nécessité de prétraitements pour éviter leur fracture au chauffage, ou une utilisation potentielle dans une gamme de température très restreinte. Ce n'est pas le cas pour les roches magmatiques. Différentes roches basaltiques, sélectionnées sur un large périmètre depuis le nord du Maroc jusqu'aux îles Canaries, ont montré des propriétés structurales et thermiques très similaires en dépit d'une faible variation de composition selon leurs origines. Les études par analyse thermique, DRX en température, mesures de capacité thermique, émissivité et conductivité thermique sur une large gamme de température ont permis de caractériser ces matériaux tout au long de plusieurs cycles thermiques afin de prédire leur durabilité au cours de leur éventuelle utilisation.

La forte teneur en fer ou en oxyde de fer dans les roches basaltiques conduit à une valeur élevée de l'émittance dans la gamme de température et sa faible variation entre les échantillons n'a pas d'incidence sur les autres propriétés (*figure 3*). Les roches basaltiques sont donc clairement

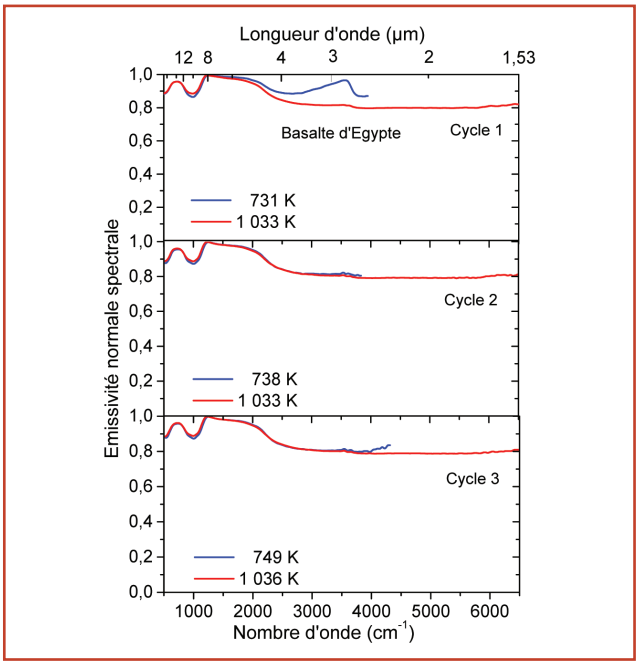

Figure 3 - **Émissivité spectrale d'un basalte (Égypte) en fonction du nombre d'onde.** La mesure est effectuée dans le domaine de longueur d'onde 20-1,5 µm, domaine prépondérant pour le calcul des échanges thermiques à environ 1 000 °C et dans lequel l'échange de chaleur par rayonnement vient renforcer le simple échange par convection. Les mesures faites après trois cycles de traitements thermiques montrent la stabilité du composé d'un point de vue chimique comme textural. La seule variation notable après le cycle 1 est la disparition quasi totale des contributions des OH de structure (bande autour de 3 600 cm^{-1}, 2,9 µm) ; de plus, la réponse est quasi indépendante de la température entre 749 et 1 036 K.

identifiées dans la liste des bons candidats pour le stockage thermique, avec une grande stabilité même après plusieurs cycles de chauffage et refroidissement.

Conclusion

Le développement de nouveaux matériaux à faible coût – céramiques recyclées à partir de déchets industriels ou roches naturelles pour le stockage d'énergie à haute température – permet d'envisager une distribution d'énergie adaptée aux intermittences solaires et une meilleure efficacité des usines de production. Les matériaux inertes issus du traitement de déchets industriels représentent un gisement de plusieurs milliards de tonnes et sont particulièrement avantageux par rapport aux sels de nitrates, car ils n'impliquent pas d'exploitation de ressources naturelles ou de conflit d'usage avec d'autres secteurs économiques. Leur usage « énergétique » permet aussi d'offrir au matériau inerté un amortissement de son empreinte environnementale lors des procédés industriels de vitrification de déchets.

Les résultats et avancées de cette thématique ont bénéficié depuis plusieurs années du soutien de différents programmes nationaux – ANR SOLSTOCK (MATETPRO07 187635), ANR SESCO (ANR-09-STOCK-E-09-03), DEFI CNRS ERNS 2013 – et européen – EUROSUNMED (FP7-ENERGY-2013-1-608593). Ces travaux n'auraient pas existé sans la participation d'autres collègues mais aussi doctorants et postdoctorants que les auteurs remercient : Sandra Ory, Guy Matzen, Valérie Montouillout, Julien Lambert, Luis Gonzales, Benjamin Bouvry (CEMHTI, Orléans), Tamar Nahhas, Guilhem Dejean, Najim Sadiki (PROMES, Perpignan), Jean-Paul Arnouil (Europlasma), Ulysse Michon (SILIMELT).

Notes et références

(1) Gemasolar, centrale solaire à concentration (CSP) de 20 MWe de la société Torresol Energy à Fuentes de Andalucía (Séville, Espagne).
(2) Thémis, CSP et centre de recherche du CG 66 à Targassonne (Pyrénées-Orientales).
(3) Andasol, CSP de 50 MWe (ACS Cobra Energia) à Guadix (Grenade, Espagne).
(4) www.inertam.com
(5) Ce sujet est développé dans le cadre du projet européen EUROSUNMED du programme FP7-ENERGY-2013 (www.eurosunmed.eu) dont les objectifs sont basés sur le développement de nouvelles technologies couplant trois types d'énergie solaire : l'énergie photovoltaïque, l'énergie solaire concentrée (CSP) et son intégration dans le réseau, en étroite collaboration avec des instituts de recherche, des universités et des PME d'Europe dans la partie nord de la mer Méditerranée, du Maroc et de l'Égypte.

[1] Liu M., Tay S.N.H., Bell S., Belusko M., Jacob R., Will G., Saman W., Bruno F., Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2016**, *53* p. 1411.
[2] Kuravi S., Trahan J., Goswami Y.D., Rahman M.M., Stefanakos E.K., Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2013**, *39*, p. 285.
[3] Py X., Calvet N., Olives R., Meffre A., Echegut P., Bessada C., Véron E., Ory S., Recycled material for sensible heat based thermal energy storage to be used in concentrated solar thermal power plants., *J. Sol. Energy Eng.*, **2011**, *133*, p. 031008.
[4] Faik A., Guillot S., Lambert J., Véron E., Ory S., Bessada C., Echegut P., Py X., Thermal storage material from inertized wastes: evolution of structural and radiative properties with temperature, *Solar Energy*, **2012**, *86*, p. 139.
[5] Guillot S., Faik A., Rakhmatullin A., Lambert J., Véron E., Echegut P., Bessada C., Calvet N., Py X., Corrosion effects between molten salts and thermal storage material for concentrated solar power plants, *Applied Energy*, **2012**, *94*, p. 174.
[6] Calvet N., Gomez J., Faik A., Roddatis V.V., Meffre A., Glatzmaier G.G., Doppiu S., Py X., Compatibility of a post-industrial ceramic with nitrate molten salts for use as filler material in a thermocline storage system, *Applied Energy*, **2013**, *109*, p. 387.
[7] Miró L., Navarro M.E., Suresh P., Gil A., Fernández A.I., Cabeza L.F., Experimental characterization of a solid industrial by-product as material for high temperature sensible thermal energy storage (TES), *Applied Energy*, **2014**, *113*, p. 1261.
[8] Ushak S., Gutierrez A., Galleguillos H., Fernandez A.G., Cabeza L.F., Grágeda M., Thermophysical characterization of a by product from the non-metallic industry as inorganic PCM, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **2015**, *132*, p. 285.
[9] Motte F., Falcoz Q., Véron E., Py X., Compatibility tests between solar salt and thermal storage ceramics from inorganic industrial wastes, *Applied Energy*, **2015**, *155*, p. 14.
[10] Meffre A., Py X., Olives R., Bessada C., Véron E., Echegut P., High temperature sensible heat based thermal energy storage materials made of vitrified MSWI fly ashes, *Waste Biomass Valorization*, **2015**, *6(6)*, p. 1003.
[11] Allen K.G., Von Backstrom T.W., Kroger D.G., Kisters A.F.M., Rock bed storage for solar thermal power plants: Rock characteristics, suitability, and availability, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **2014**, *126*, p. 170.

C. Bessada

P. Echegut

E. Véron

A. Meffre

R. Olives

X. Py

Catherine Bessada (*auteur correspondant*), directrice de recherche CNRS, dirige le CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) et anime l'équipe « Structure et dynamique : matériaux pour l'énergie et sels fondus ». **Patrick Echegut**, directeur de recherche CNRS, est directeur adjoint du laboratoire et anime l'équipe « Grandeurs radiatives et propriétés de transport ». **Emmanuel Véron** y est ingénieur de recherche (équipe « Verres d'oxydes : vitrification, cristallisation)[1].
Antoine Meffre, ancien doctorant de PROMES, est le président directeur général de la société Eco-Tech Ceram[2] qui met au point des céramiques éco-efficaces à partir de la valorisation de déchets et coproduits industriels.
Regis Olives est maître de conférences (équipe « Stockage pour héliprocédés photochimiques et énergétiques) et **Xavier Py**, professeur en génie des procédés et vice-président Recherche à l'Université Perpignan Via Domitia (UPVD), Laboratoire PROMES (Procédés, matériaux et énergie solaire)[3].

1 CNRS, UPR 3079 CEMHTI, Université d'Orléans, 1D avenue de la Recherche Scientifique, F-45071 Orléans Cedex 2.
Courriel : catherine.bessada@cnrs-orleans.fr
2 Eco-Tech Ceram, Tecnosud, Bât. INSOL, Site Carnot, F-66100 Perpignan.
Courriel : antoine.meffre@ecotechceram.com
www.ecotechceram.com
3 CNRS UMR 8521 PROMES, Université de Perpignan, Tecnosud Rambla de la Thermodynamique, F-66100 Perpignan.
Courriels : regis.olives@promes.cnrs.fr ; py@univ-perp.fr

Tout ce que vous avez toujours voulu savoir sur la sonochimie…
Vous le découvrirez dans le numéro de la rentrée !