

Du verre de déchets au stockage thermique



C. Bessada, P. Echegut, J. Lambert, V. Montouillout, G. Matzen,
S. Ory, E. Véron



CEMHTI, UPR 3079 CNRS, Orléans



X. Py, A. Meffre, R. Olives, V. Goetz, A. Kere, G. Dejean
PROMES, UPR CNRS 8521, UPVD, Perpignan



U. Michon
SILIMELT, Pessac



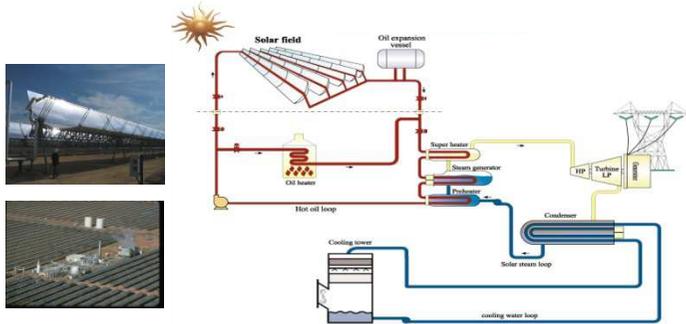
J.-P. Robert-Arnouil
INERTAM, Morcenx.



Programme StockE : SESCO (Stockage Energie Solaire sur COfalt)

Solaire Thermique

Centrale cylindroparabolique

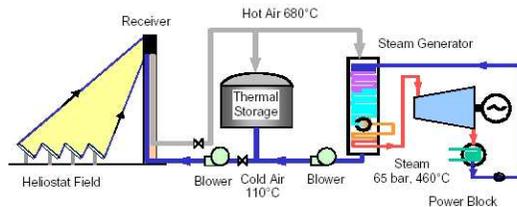


Sun x 70 - 100
250 - 400°C 50 MWe



ANDASOL
Sevilla Spain
2006
 50 MWe
 7h.5 TES
 28 000 t
 $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$

Centrale à tour



Sun x 200 - 1000
250 - 1000°C 10-20 MWe



GEMASOLAR
Granada Spain
2011
 20 MWe
 15h TES
 $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$



Solar one, USA



Andasol, Espagne



PS10, Espagne



Themis, France

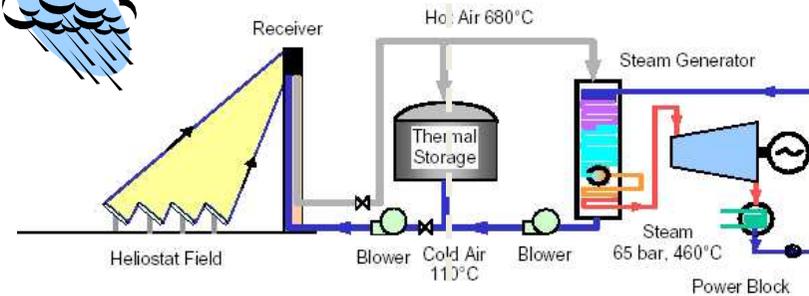


Solar two, USA

Stockage thermique

1. Intermittences solaires

- Prévissibles :
Jour/nuit, saisons
- non prévissibles:
nuages...



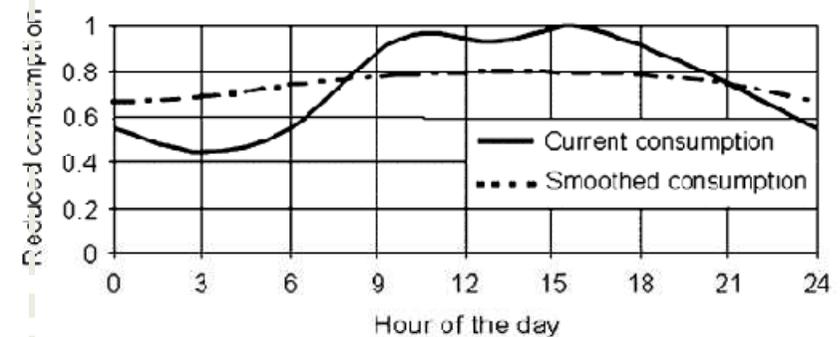
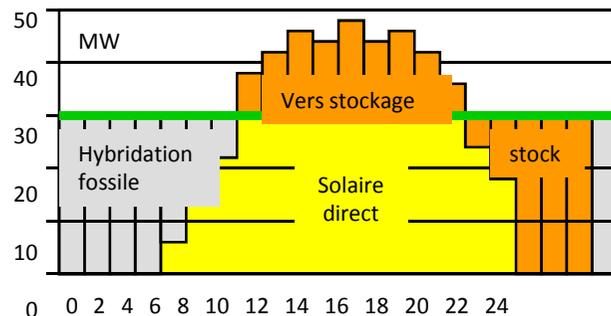
3. Coté consommateur

Variabilité de la demande électrique
Cout du MWh % autres sources concurrentielles.

2. Courbe d'ensoleillement

surdimensionnement

- ☞ Efficacité réduite
- ☞ Maintenance plus lourde
- ☞ Durée de vie plus courte



Daily variation of the electrical consumption in France

Conséquences :

Stockage de protection (~ 0.5h)

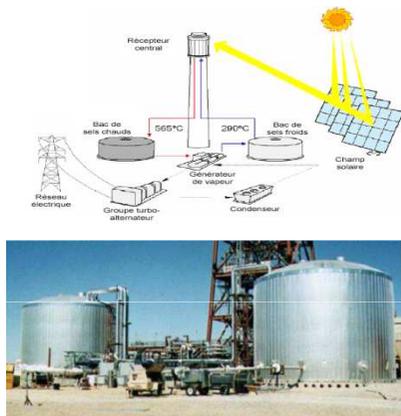
Stockage de production (~ 7h)

« TES for CSP »

Thermal Energy Storage for Concentrated Solar Power

Ce qui est disponible actuellement à l'échelle industrielle :

TES de production (X h)



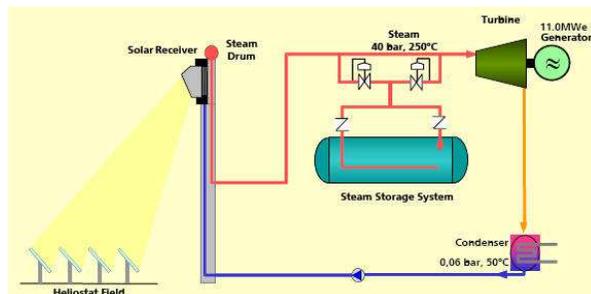
Themis, Solar Two
2 cuves de sels fondus



ANDASOL Granada 7h TES
28.000 tonnes

- Max T 600°C
- sel : 500-750 euros/t
- TES ~ 15% du cout total
- disponibilité (mines)
- classification (Europe)

TES de protection (X min)



PS10 - PS20 Abengoa 30min TES
Stockage vapeur Sevilla

- capacité de stockage
- cout

Nouveaux matériaux de stockage pour les CSP

- Faible cout , disponibilité industrielle
- Faible E et CO₂
- Acceptabilité élevée (green process)
- Stable jusqu'à ~ 1000°C
- Durée de vie ~ 30 years
- Capacité de stockage (~ 1.5 to 3 MJ/(m³ K))
- Implantation facile
- Transfert de chaleur facile et compatibilité HTF



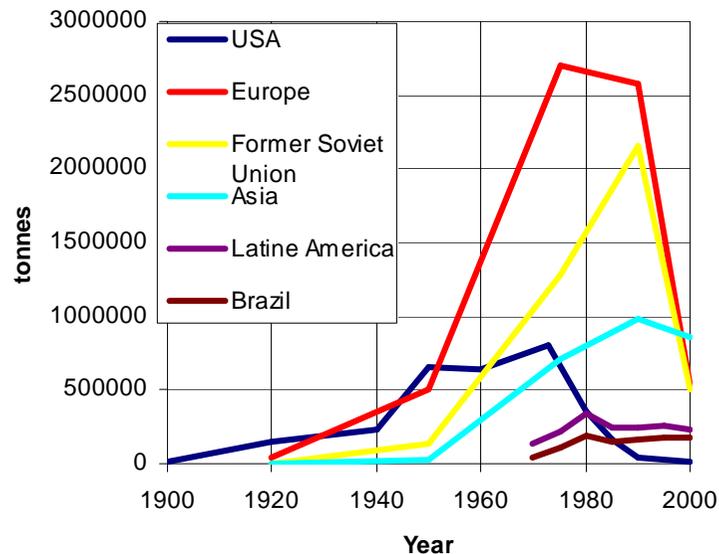
Millions de tonnes de déchets industriels
Certains traités à haute température
Possibilité de matériaux à bas cout
TES durable?



DLR
Béton
< 500°C
< 10 ans

Premier bon candidat : déchets d'amiante

Asbestos Containing Wastes (ACW)



World asbestos consumption

Dans le monde:

174 millions de tonnes d'amiante utilisée pendant le 20^e siècle

En France

Production de ACW : 250.000 tonnes / an

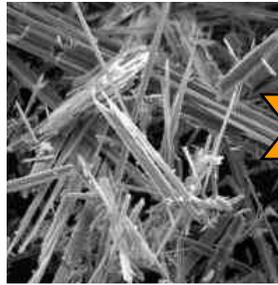
Valorisation des vitrifiats de déchets d'amiante



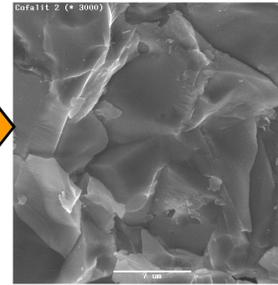
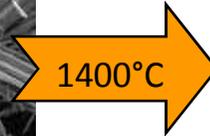
EUROPLASMA
A leading Provider of Clean Technology and Clean Energy Solutions



inertam
GROUP EUROPLASMA



ACW



verre



céramique



Coulée



Coût de traitement: 1200 euros/t
payé par le propriétaire

Mise en décharge: 150 à 750 euros/t



Prix de vente en vrac:
8-10 euros/tonne

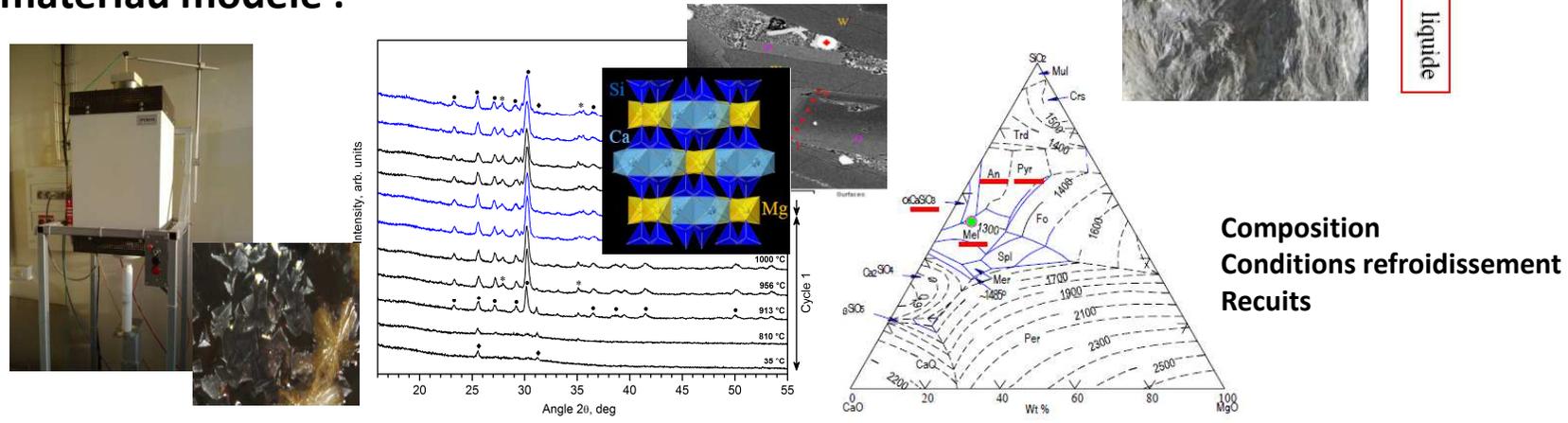
Cofalit

Objectif n° 1: Identifier les relations composition/élaboration/structure/propriétés

Sur matériau industriel :

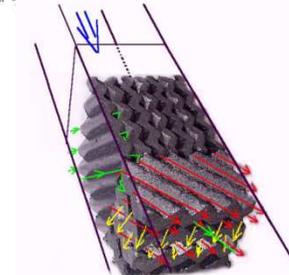
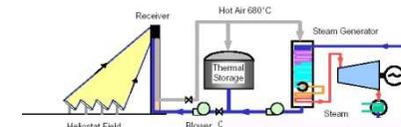
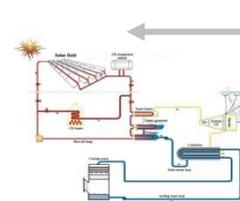
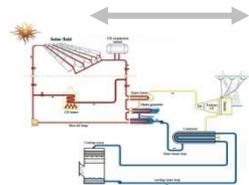
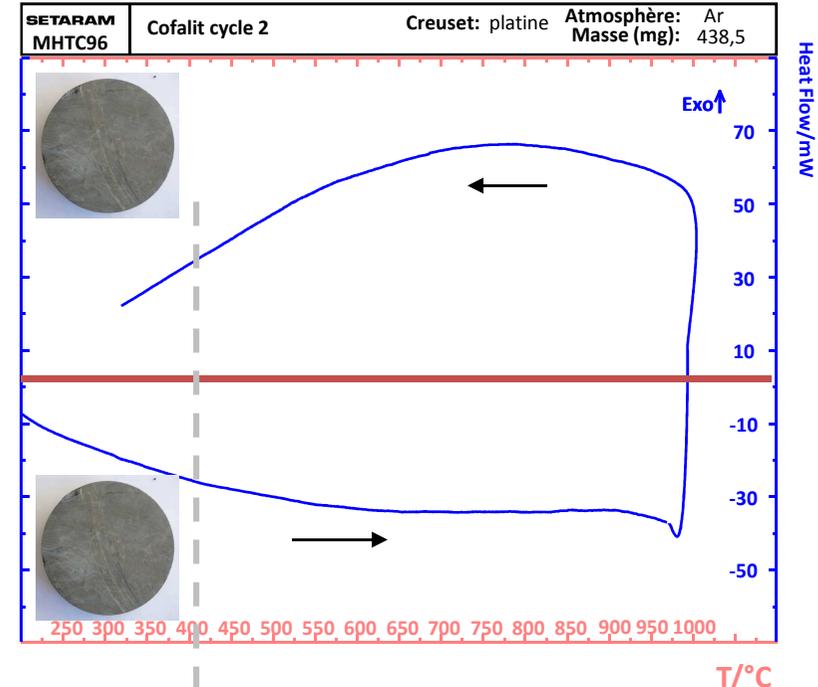
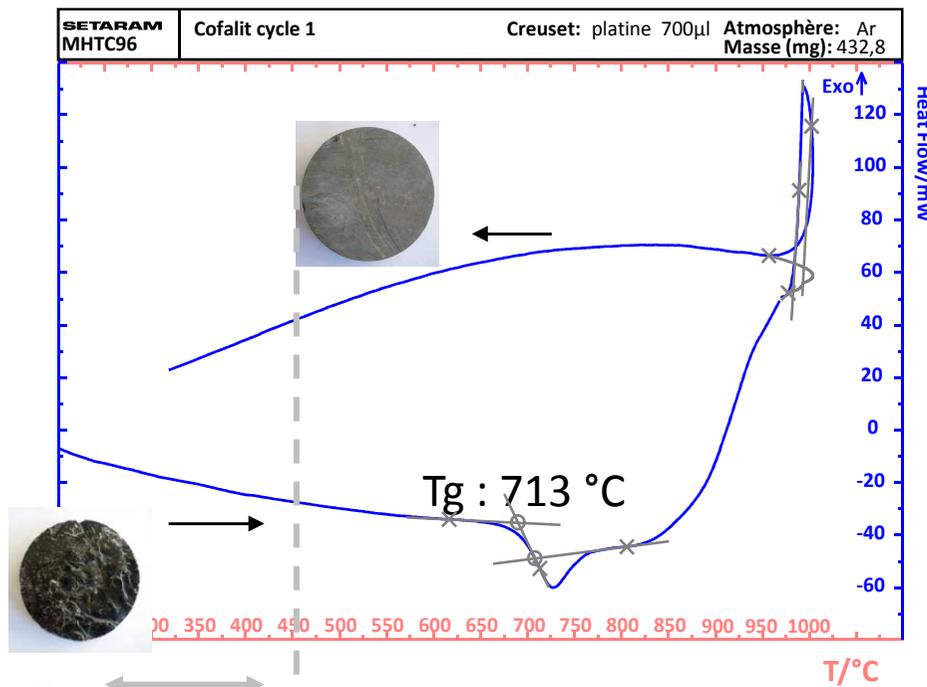


Sur matériau modèle :



Evolution / cycles de température

DSC (Setaram MHTC 96) 20 \nearrow 1000°C \searrow 20°C 10°/min



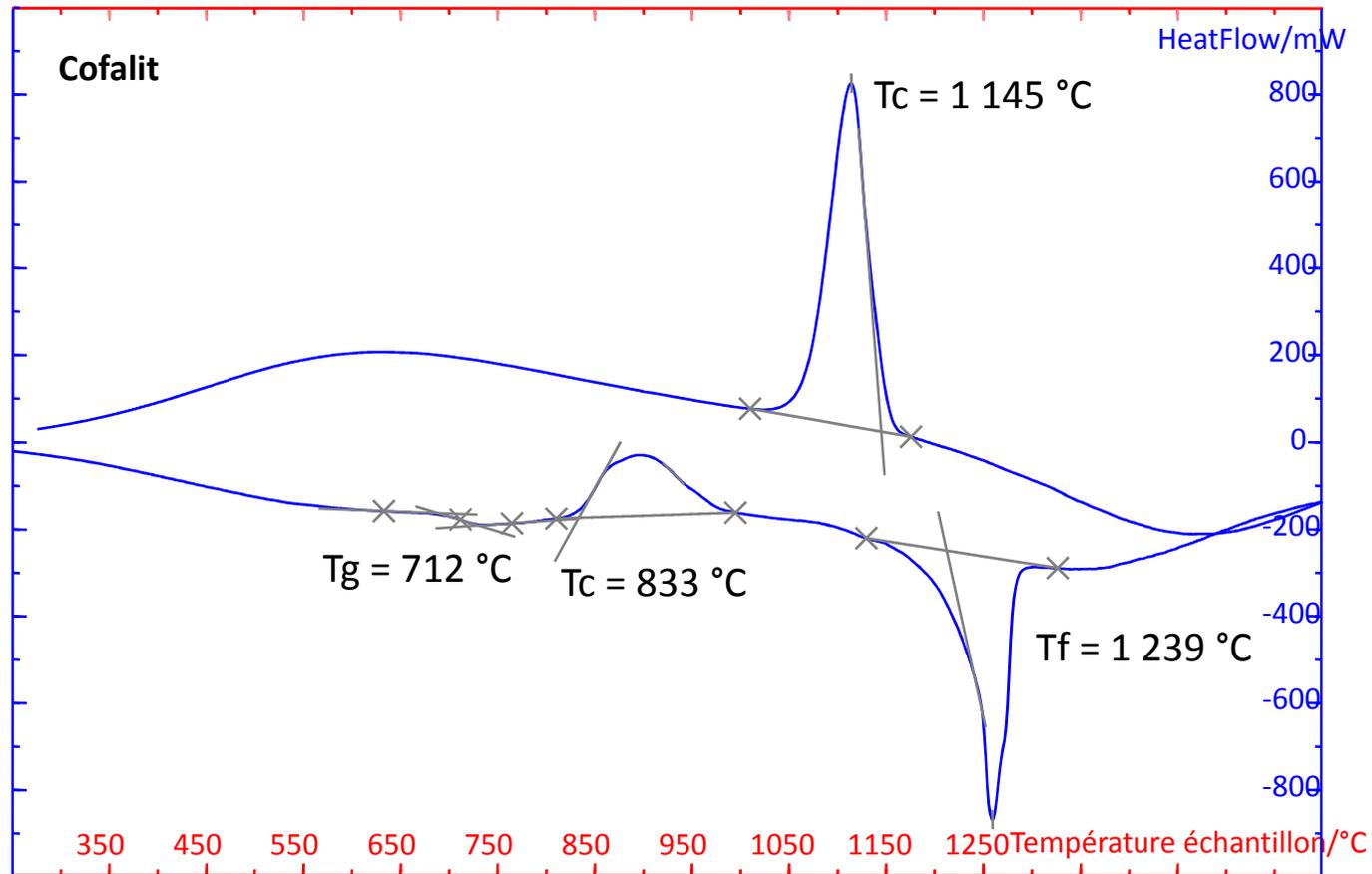
Température d'utilisation du module échangeur/stockeur prévue : 1000°C



Fabrication d'un module en Cofalit entièrement cristallisé

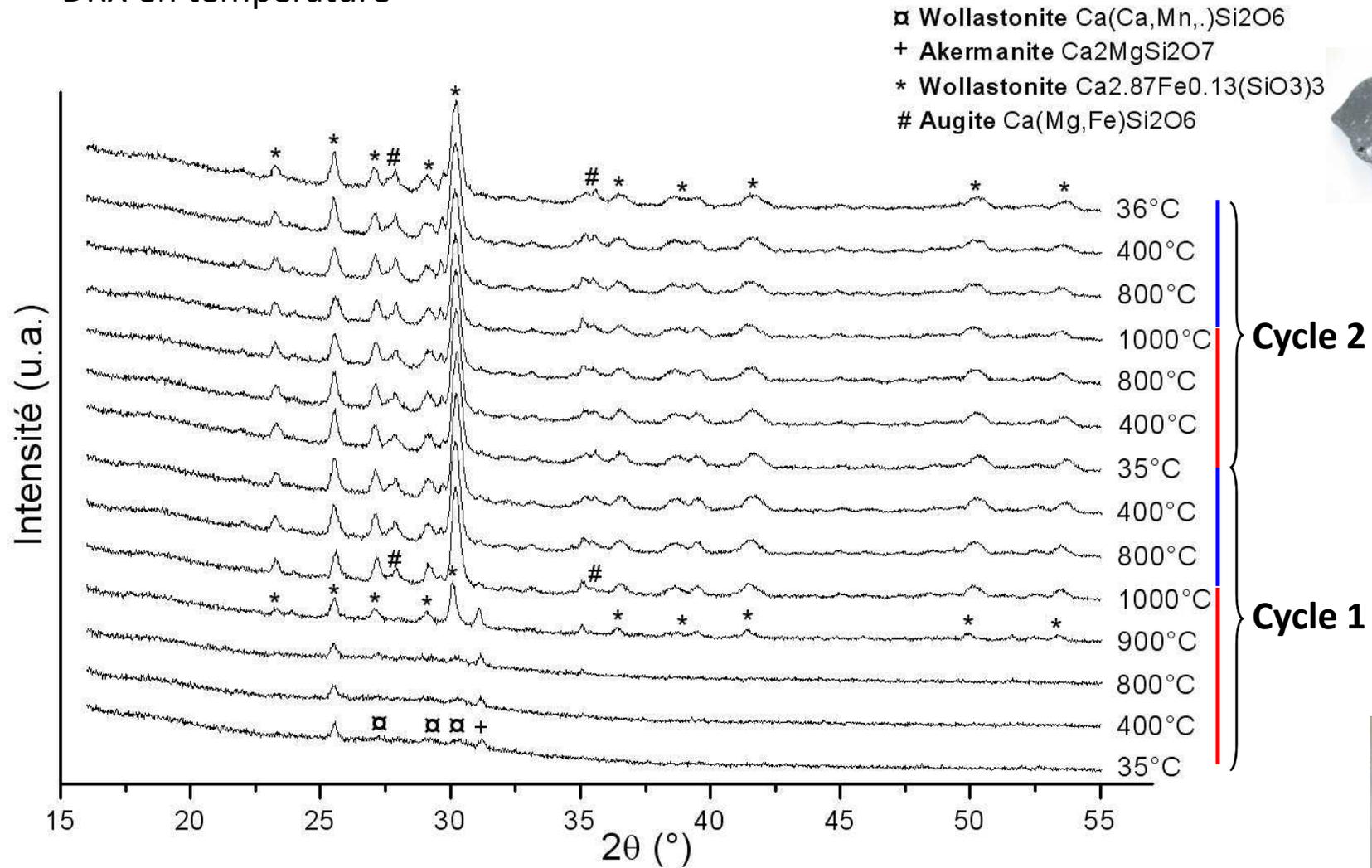
Analyse Thermique 1600°C

DSC (Setaram MHTC 96) 2071600°C↘20°C 10°/min



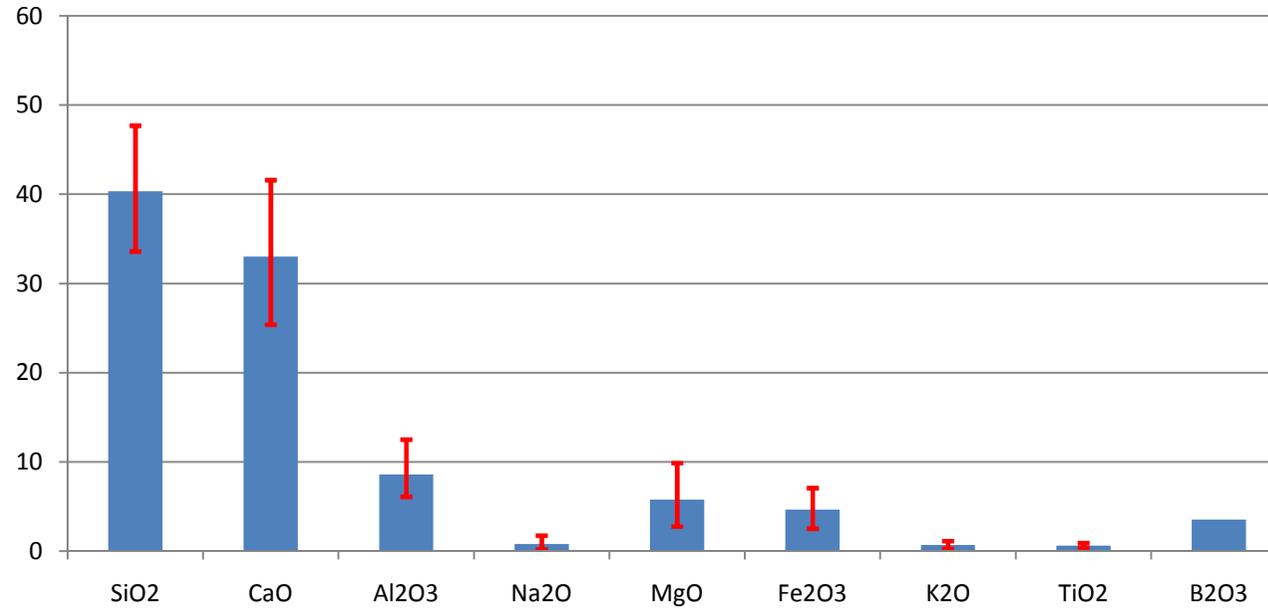
verre/céramique

DRX en température



Composition

ICP-MS



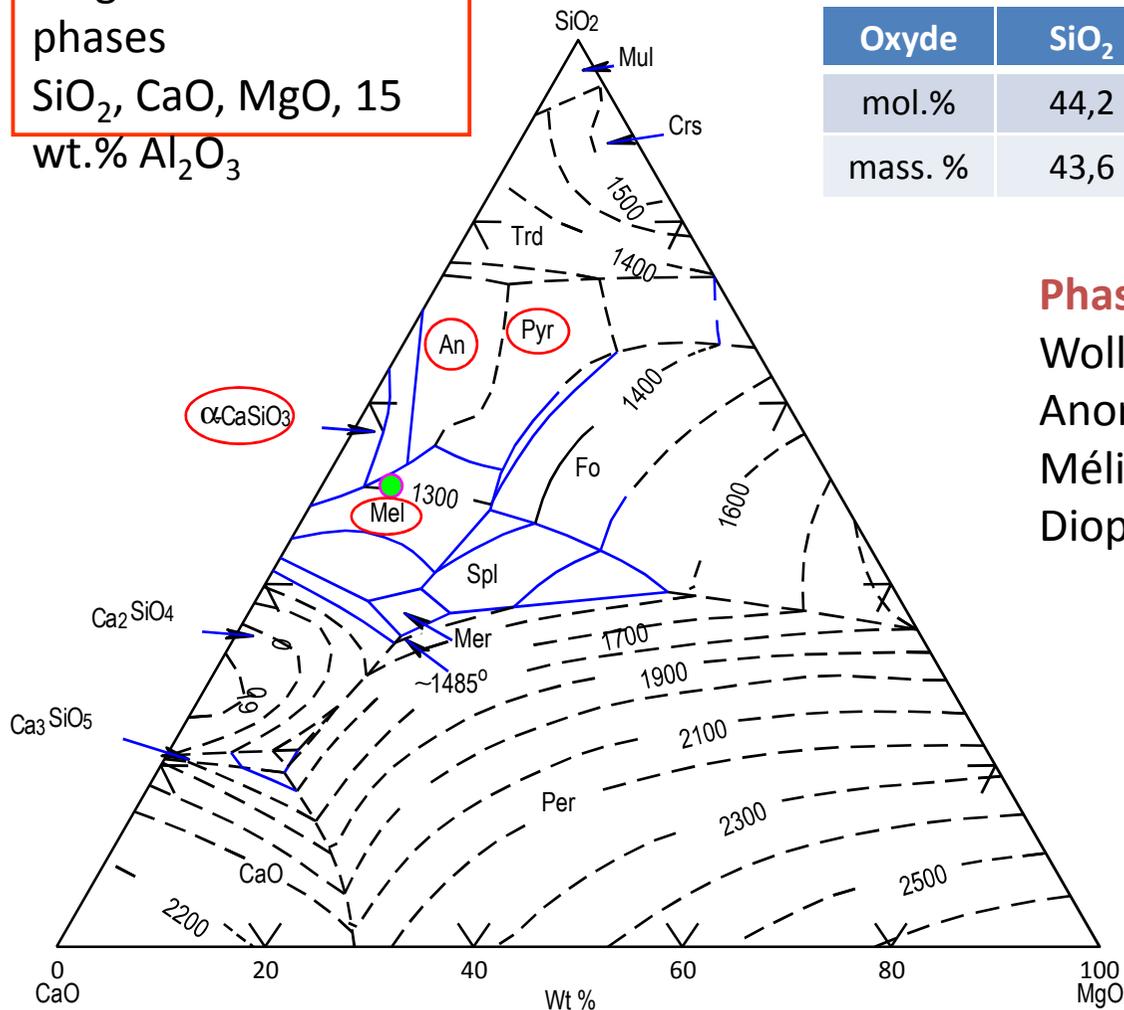
Composition du Cofalit (% oxydes)

Composition	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃
% mol.	44,2	39,1	5,6	9,2	1,9
% mass.	43,6	36,0	9,4	6,0	5,0

Composition du Cofalit modèle (simplifié)

Diagramme de Phase

Diagramme de phases
 SiO_2 , CaO, MgO, 15
 wt.% Al_2O_3



Oxyde	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3
mol. %	44,2	39,1	5,6	9,3	1,9
mass. %	43,6	36,0	9,4	6,0	5,0

Phases cristallines attendues :

Wollastonite CaSiO_3
 Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
 Mélilite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7/\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$
 Diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

Phases cristallines présentes :

Diopside $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$
 Wollastonite $[\text{CaSiO}_3]$
 Akermanite $[\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7]$

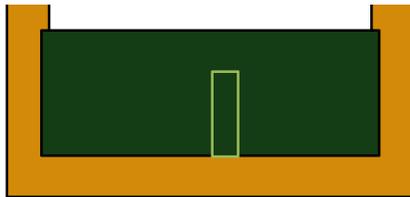
? Anorthite ?

Comparaison Cofalit Industriel/ modèle

- Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation :
 - (Thèse Julien Lambert 2010-2013)

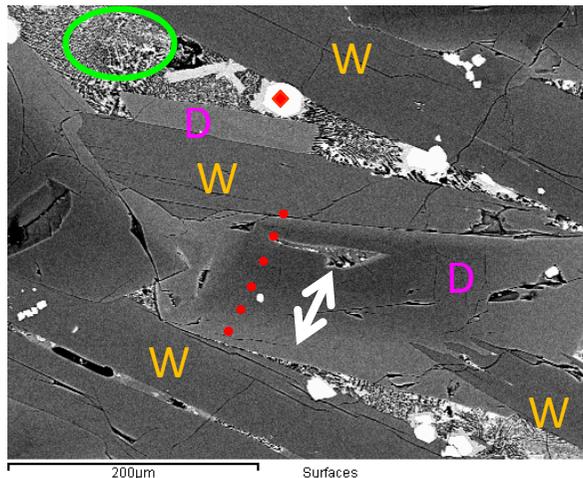


Comparaison « carottes » prélevées directement dans le lingot /
Cristallisation de verres modèles élaborés en four de laboratoire



- 60% diopside /40% wollastonite
- Al,Fe en substitution dans la phase diopside
- Augmentation de la taille des cristaux avec diminution de la vitesse de refroidissement

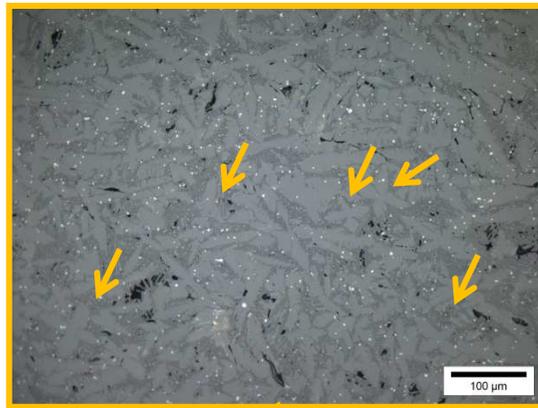
...



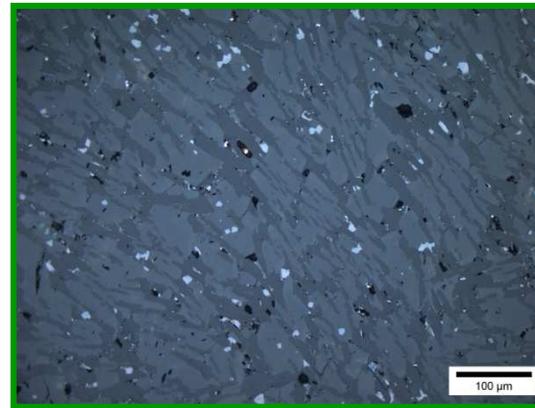
- Composition modèle avec et sans fer (RMN)
- Large gamme de vitesses de refroidissement : fours / lévitation
- Influence de la composition : ajout de SiO_2 , CaO ..
- Caractérisations : DRX in situ, MEB, DSC, RMN

...

Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure



Dendrites (70 µm)



Aiguilles (80 – 170 µm)



Aiguilles (300 – 400 µm)



Caractérisation structurale

Procédé d'élaboration :

But : fabriquer des plaques de Cofalit pour un module échangeur / stockeur
Etude de la cinétique de cristallisation

Propriétés d'usage:

But : des plaques de Cofalit stables à 1000°C et sur de longues périodes
- Etude des phases cristallisées et de leur stabilité en température (traitement en four à 1000°C pendant plusieurs jours)
- Effet de la variation de composition % différentes sources de déchets

Préparation d'un Cofalit Modèle, et ajouts de SiO₂, CaO, alcalins, Ti...: CM

Analyse RMN ²⁹Si, ²⁷Al

DRX / Rietveld

MEB...

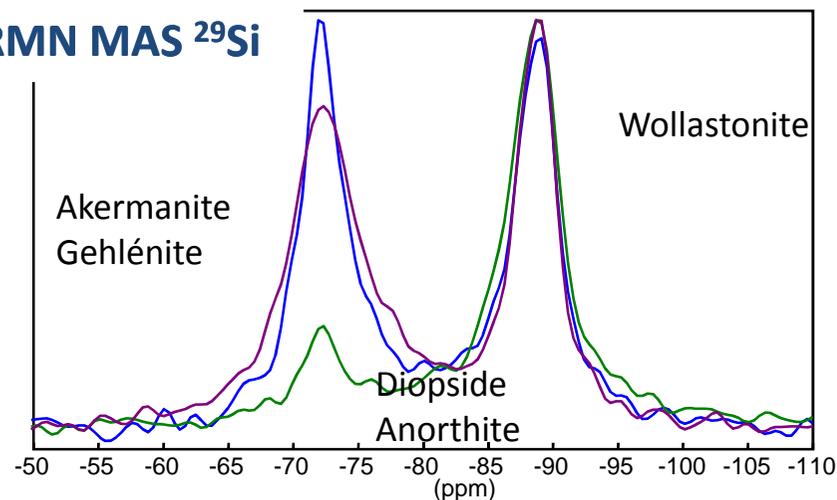


CM

CM + 5CaO

CM + 5SiO₂

RMN MAS ²⁹Si



Fe !

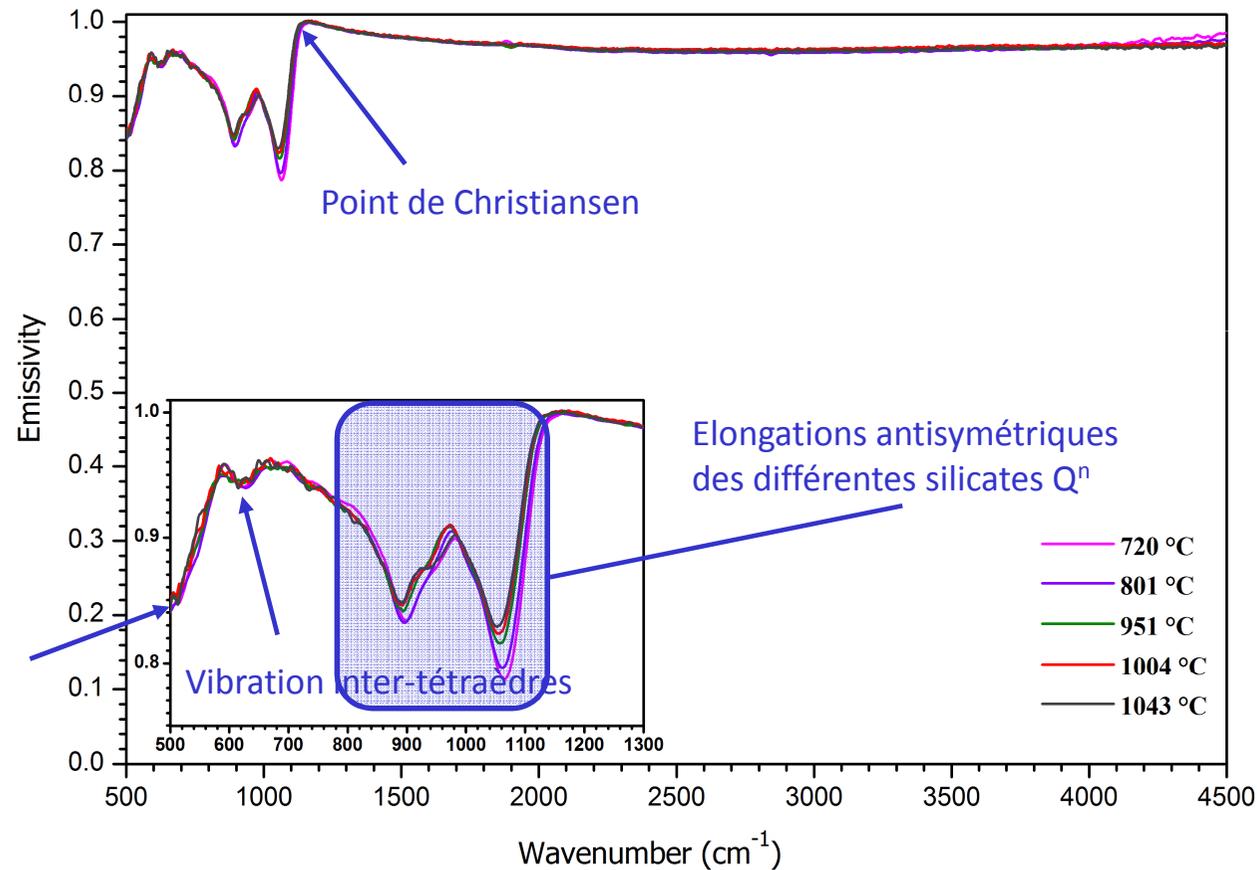
Emissivité : propriétés radiatives



Echange de chaleur : Convection conduction Rayonnement...

Emissivité: mesure la capacité d'un corps à absorber et à réémettre l'énergie = $1-R-T$

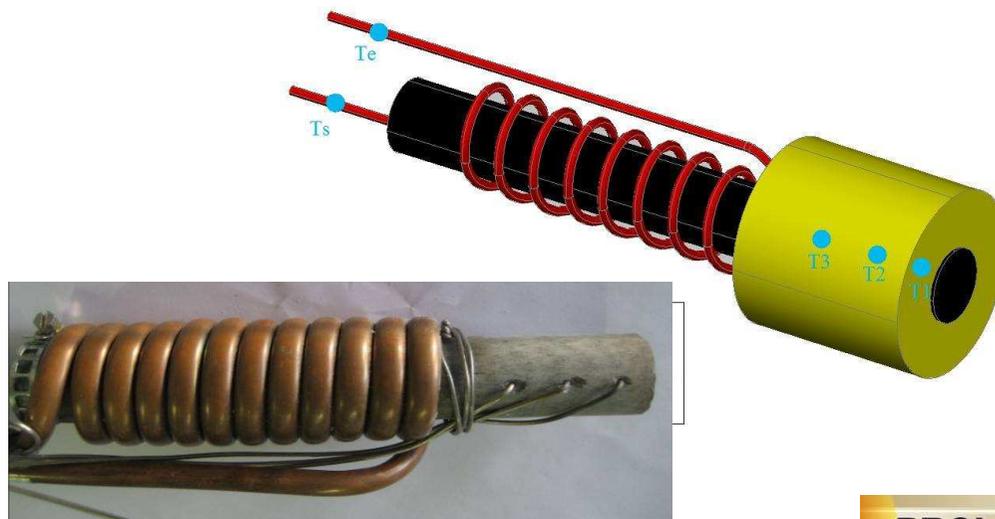
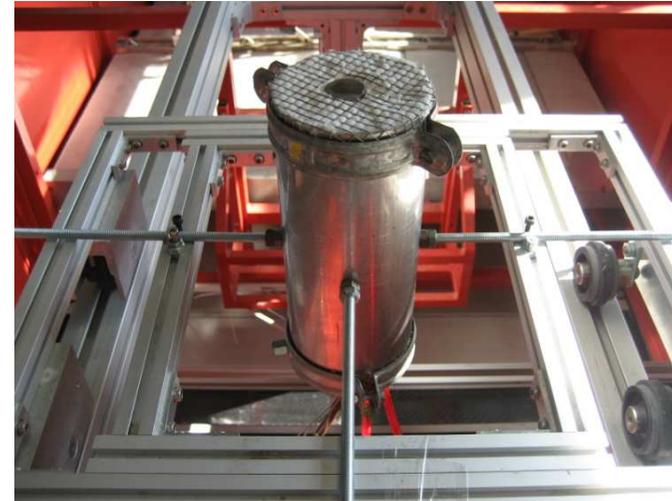
Cofalit Cristallisé



La température de la surface de l'échantillon est mesurée au point du Christiansen pour lequel le matériau émet comme un corps noir.

Tests de stockage sous flux solaire concentré

- Barreau de cofalit (L = 200 mm ,D= 25 mm)
- 3 Thermocouples (type K)
- Echangeur tubulaire (Cuivre)
- Isolant laine de roche($T_{\text{fusion}} > 1000^{\circ}\text{C}$).
- Enveloppe métallique



Compatibilité avec fluides solaires

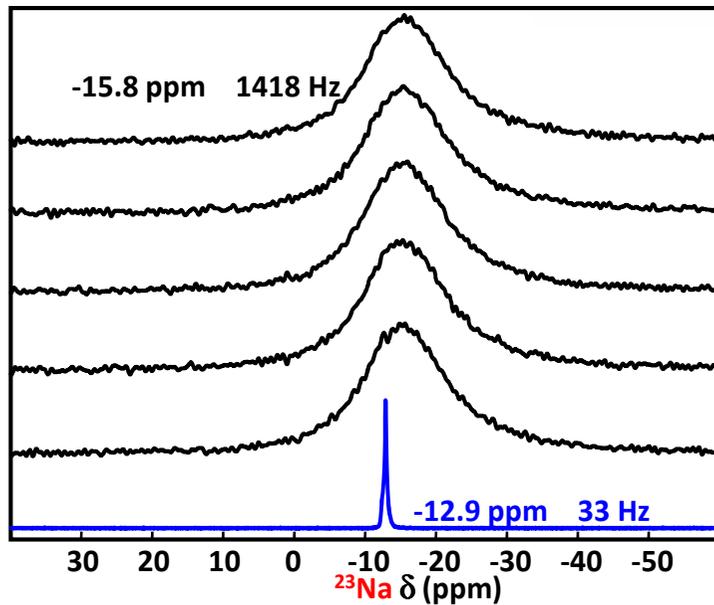
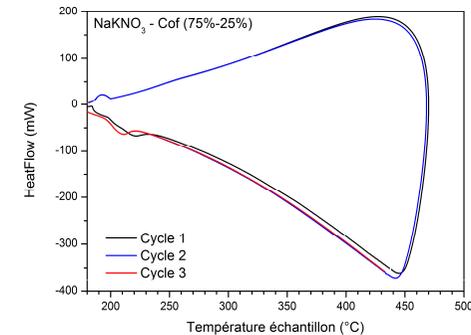
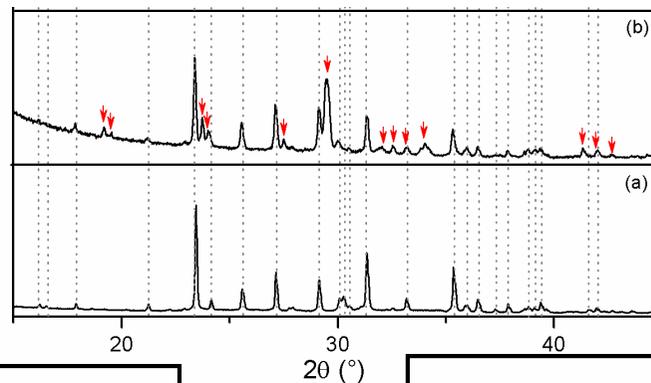
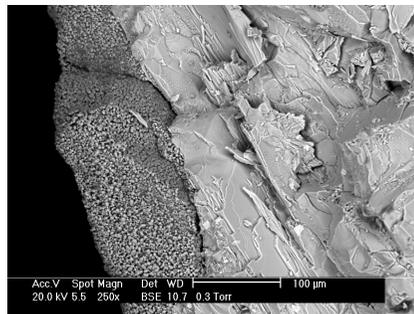
Tests de corrosion *in situ* et *ex situ* : DSC + RMN HT / traitement en four (massif+poudre)

Cofalit + Sels solaires :

(75h)

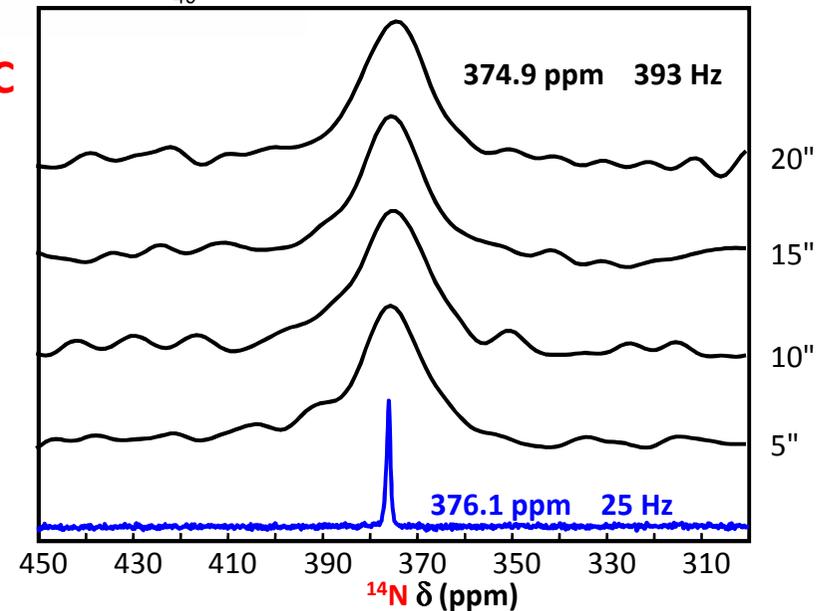
NaNO₃ – KNO₃ (40-60%) T_m = 220°C, NaNO₂-NaNO₃-KNO₃ (40:7:53%) T_m = 141°C

Essais avec d'autres sels (+ hautes températures) : carbonates, sulfates, phosphates...



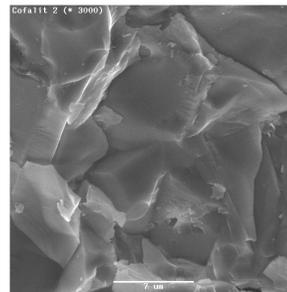
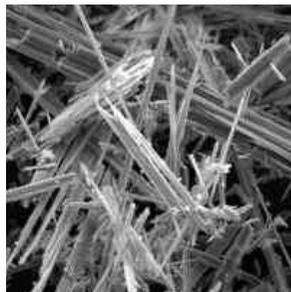
T=300°C

Sel seul



Comparaison propriétés

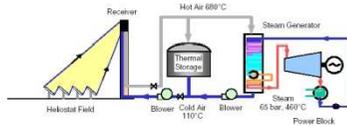
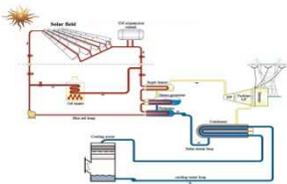
Matériaux	Céramiques HT	Sels fondus	Béton HT	Cofalit
densité [kg/m ³]	3500	900 - 2600	2750	3120
Cp [J/(kg×K)]	866	1500	916	800 - 1034
$\rho \times Cp$ [MJ/(m ³ ×K)]	3	1.3 - 3.9	2.5	2.5 - 3.2
λ [W/(m×K)]	1.35	~ 0.15 - 2.0	1.0	2 - 1.5
coeff. Expansion thermique [10 ⁻⁶ /K]	11.8	---	9.3	8.8
prix [euros/tonne]	4500	~ 500-750	80	8
prix/ $\rho \times Cp$	1.48 10 ⁻³	1.28 - 3.7 10 ⁻⁴	3.17 10 ⁻⁵	2.98 10 ⁻⁶



Conclusions



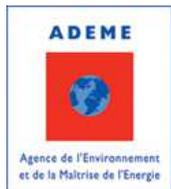
- Vers un stockage d'énergie...durable
- Un matériau de stockage unique pour tout le domaine de température.
- Traitement des déchets.



Cofalit

Plasmalit

-Plasmalit© : vitrifiats de cendres d'incinération



Pollutec
HORIZONS

Prix 2011 des Techniques Innovantes pour l'Environnement

« {objets} trou noir qui absorbent nos déchets »

« Etude intitulée « *Matière dernière* » valorise un matériau étonnant provenant de la récupération des déchets ultimes de notre société. Ainsi, à partir du Cofalit, produit issu de la vitrification des déchets amiantés du bâtiment rendus inertes, les designers valorisent les propriétés thermiques et esthétiques de ce matériau en créant des briques, des tuiles et des tomettes, à la fois réfractaires et diffusantes de chaleur. Elles seront utilisées pour la construction de poêles, de radiateurs et de revêtements de sol, etc. »



<http://www.sleekdesign.fr/2011/04/26/lamiante-recoit-carte-blanche-objet-trou-noir>

Gaëlle Gabillet et Stéphane Villard