

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale des sciences exactes et leurs applications

Présentée et soutenue le 22 septembre 2015
par **Adrien LOMONACO**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Énergétique

STOCKAGE D'ÉNERGIE THERMIQUE PAR MATÉRIAUX À CHANGEMENTS DE PHASE ADAPTÉ AUX CENTRALES SOLAIRES THERMODYNAMIQUES

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- **Madame Elena PALOMO DEL BARRIO** Professeur de l'Université de Bordeaux 1
- **Monsieur Xavier PY** Professeur de l'Université de Perpignan Via Domitia

EXAMINATEURS

- **Monsieur Benoît STUTZ** Professeur de l'Université de Savoie Mont Blanc

DIRECTEURS

- **Monsieur Didier HAILLOT** Maître de Conférences de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
- **Monsieur Jean-Pierre BÉDÉCARRATS** Professeur de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour



À mes Parents et mes Frères

Il faut se donner les moyens de ses ambitions...

Les premières lignes de mon mémoire de thèse sont consacrées aux remerciements de toutes les personnes qui m'ont accompagné dans la réalisation de ce travail.

Ainsi je tiens à remercier mes encadrants Jean-Pierre Bédécarrats et Didier Haillot pour l'aide et le temps qu'ils m'ont consacré. Les 3 ans qu'a duré ce projet ont été jalonnés de défis qu'il aurait été impossible de relever sans eux. Je tiens pareillement à remercier Erwin Franquet, Stéphane Gibout et Jean-Pierre Dumas du LaTEP ainsi que les interlocuteurs des différents partenaires du projet avec qui j'ai collaboré, notamment Emmanuelle Peter, Guillaume de Combarieu, Benoît Sénéchal et Charles-André Lemarié, pour leur appui scientifique et leurs conseils. J'exprime également toute ma gratitude à l'équipe technique de l'ENSGTI ainsi qu'à l'équipe de l'atelier de physique de l'UPPA pour leurs conseils et leur aide sur le montage expérimental.

Je suis par ailleurs très reconnaissant à Mme Palomo et M. Py d'avoir accepté de juger ce travail, ainsi qu'à M. Stutz d'avoir présidé le jury.

Je remercie également le Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés et son directeur Pierre Cézac, ainsi que l'ensemble de ses membres avec une mention spéciale pour mes collègues doctorants, pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et toutes les expériences que nous avons partagées, aussi bien sur le plan professionnel qu'humain. Dans le même temps, je témoigne de ma gratitude au personnel de l'école d'ingénieur ENSGTI, dirigé par Jacques Mercadier, qui m'a accueilli dans le cadre de mon monitorat. Les moments passés au sein de ces deux entités ont été riches d'échanges et de réflexion, de soutien quand les choses étaient difficiles. Je garderais un souvenir très agréable de mon passage, de ces années de travail entrecoupées de (nombreux) intermèdes sympathiques, où l'humour (et la finesse) permettait de se distraire l'esprit.

Il m'est aussi particulièrement agréable de remercier mes ami(e)s de Maïana, avec qui j'ai partagé d'innombrables moments exquis, sur mer comme sur terre. Impossible d'imaginer tout ce travail (pour faire bouillir de l'eau) sans la compensation qu'apportent ces instants vécus en votre compagnie qui sont de réelles bouffées d'oxygènes iodées.

Enfin je tiens à remercier mes parents Lionel et Claudine ainsi que mes frères Clément et Quentin pour leurs encouragements et les conseils qu'ils m'ont apportés, et la joie qu'ils partagent avec moi pour la clôture de cet épisode. Sans votre soutien, cela n'aurait pas été possible. Sans vous, cela n'aurait pas eu de sens...

Résumé

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet *Stockage Thermique Appliqué à l'extension de pRoduction d'énergie Solaire thermodynamique* (STARS) porté par le consortium composé d'AREVA Renouvelables, la société Hamon d'Hondt, l'institut CEA liten et les laboratoires IPNO, LPCS et LaTEP. Ce projet est accompagné par l'ADEME dans le cadre du programme *énergies décarbonnées des investissements d'avenir*.

L'objectif du projet STARS est de développer une solution de stockage thermique adaptée aux centrales solaires thermodynamiques à concentration utilisant la génération directe de vapeur, technologie proposée par AREVA. Cette vapeur alimente une turbine qui, couplée à un alternateur, génère de l'électricité. Cette solution doit permettre de découpler la production d'électricité de la disponibilité de la ressource solaire, qui est intermittente. Afin de s'adapter à la génération directe de vapeur, un système de stockage intégrant l'utilisation de la chaleur latente d'un matériau à changement de phase (MCP) a été imaginé. Le travail présenté dans ce document vise à sélectionner ce MCP et à en étudier différentes caractéristiques thermique et physico-chimique en vue de sa mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Le premier chapitre de ce manuscrit situe le contexte de l'étude en dressant un état de l'art des différents systèmes solaires à concentration existants et des différents moyens de stocker l'énergie pour ce type de technologie. Le projet STARS est ensuite présenté. Ce chapitre se termine par un descriptif des objectifs du travail de thèse.

L'intégralité du processus de sélection du MCP, incluant le recensement des matériaux dans la littérature, la définition des critères de sélection et la caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage des candidats les plus pertinents, est détaillée dans le chapitre II. À l'issue de ce travail, le choix du consortium se porte sur le nitrate de sodium, un sel inorganique possédant une température de fusion adaptée à la technologie d'AREVA et une densité de stockage importante.

La poursuite de l'étude, concernant la stabilité thermique du MCP durant son utilisation en conditions industrielles, fait l'objet du chapitre III. Cette étude comporte une partie bibliographique permettant de mettre en évidence les problématiques liées à la dégradation thermique du matériau et à son comportement vis-à-vis des matériaux métalliques avec lesquels il sera amené à être en contact (échangeur de chaleur, cuve de stockage). La principale conséquence des phénomènes mis en évidence étant la réduction du nitrate de sodium en nitrite de sodium, l'étude de l'impact du taux de nitrite de sodium sur les propriétés thermiques du

MCP a été réalisée. Les résultats de cette campagne expérimentale ont montré une diminution significative de la température de fusion et de la chaleur latente du MCP lorsque la proportion de nitrite de sodium croît. Afin d'étudier l'évolution de composition du MCP dans des conditions réelles de fonctionnement, un dispositif a été conçu spécifiquement pour reproduire des conditions de cyclage thermique en présence de métaux. L'étude menée à l'aide de ce dispositif a permis d'analyser la cinétique de réduction du nitrate de sodium en nitrite de sodium. Les résultats montrent que l'évolution de composition du MCP dans les conditions opératoires du projet est négligeable, garantissant la stabilité des propriétés thermiques de celui-ci au cours de son utilisation.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'amélioration des transferts thermiques au sein du MCP. En effet, le nitrate de sodium possède une conductivité thermique faible, pouvant limiter la puissance des échanges de chaleur dans le système de stockage. En premier lieu, un état de l'art des solutions d'intensification des transferts dans le domaine du stockage par chaleur latente est dressé. Ce travail a permis de mettre en évidence que l'utilisation de composites à base de mousses métalliques constitue une voie pertinente d'amélioration des transferts. Ainsi une campagne expérimentale visant à évaluer les performances de tels composites a permis de mettre en évidence le potentiel de ce type de configuration.

Mots clefs : stockage de l'énergie thermique, matériaux à changement de phase, MCP, DSC, caractérisation thermique, centrales solaires, nitrate de sodium, intensification des transferts, énergie renouvelable.

Abstract :

This thesis was performed within the framework of the STARS project (*Stockage Thermique Appliqué à l'extension de pRoduction d'énergie Solaire thermodynamique*) carried by the consortium of AREVA Renouvelables, Hamon d'Hondt company, CEA institute liten and laboratories IPNO, LPCS and LaTEP. This project is accompanied by ADEME under the *énergies décarbonnées des investissements d'avenir* program.

This project aims to develop a thermal energy storage solution adapted for thermodynamic concentrating solar power (CSP) plant, using direct steam generation technology, as proposed by AREVA. The produced steam drives a turbo generator which generates electricity. This solution will allow to uncouple electricity production from the availability of solar resource, which is intermittent. In order to match the direct steam generation behavior, a thermal energy storage system incorporating the use of latent heat of a phase change material (PCM) has been designed. The work presented here aims to select this phase change material and to study its thermal and physico-chemical properties for the purpose of its implementation on industrial scale.

The first chapter of this manuscript sets up the context of this study by drawing a state of art of different existing CSP technologies and various ways to store energy for this kind of systems. The STARS project is then described. This chapter ends with a description of the thesis objectives.

The entire PCM selection process, including identification of materials in literature, definition of various criteria and thermal characterization by differential scanning calorimetry (DSC) of the most relevant candidates, is detailed in chapter II. This work leads to the selection of sodium nitrate by the consortium, an inorganic salt with a suitable melting temperature considering AREVA's technology and a large storage density.

The following work, concerning the thermal stability of the PCM under thermal cycling, is then presented in chapter III. This part includes a bibliographic study allowing to highlight issues related to thermal degradation of the PCM and its behavior regarding to metallic material with which it will have to be in contact (heat exchanger, storage tank). The main consequence of these phenomena is the reduction of sodium nitrate into sodium nitrite, and thus the impact of sodium nitrite fraction on the thermal properties of the PCM was studied. The results of this experimental work shows a significant reduction of the melting temperature and the latent heat as the fraction in sodium nitrite increases. To study the evolution of the PCM composition under

real operating situation, a specific device was designed to replicate thermal cycling conditions in the presence of metals. This device was used to analyze the kinetics of reducing sodium nitrate into sodium nitrite. The results show that the changes in composition of the PCM in the project's operating conditions are negligible, ensuring the stability of its thermal properties during its lifetime.

The last chapter is devoted to the improvement of heat transfers within the PCM. Indeed, sodium nitrate has a low thermal conductivity which may limit the power of the heat exchange in the storage system. A state of art of available solutions for the intensification of thermal transfers concerning latent heat storage was done. This study highlighted that the use of composites based on metallic foams constitutes an effective way of improvement. Thus an experimental campaign was conducted to evaluate the performances of such composites, allowing to show the potential of this kind of configuration.

Keywords: thermal energy storage, phase change materials, PCM, DSC, thermal characterization, solar power plant, sodium nitrate, heat transfer intensification, renewable energy.

Tables des matières

Résumé	9
Abstract:	11
Chapitre I - Contexte	15
Partie A - Énergie solaire et stockage	17
A.1 - Les centrales solaires à concentration	19
A.2 - Le stockage de l'énergie.....	25
A.3 - Le stockage par chaleur sensible ou latente	27
A.4 - Synthèse.....	36
Partie B - Le projet STARS.....	37
B.1 - Les partenaires.....	40
B.2 - Objectifs de la thèse	42
Bibliographie du Chapitre I - Contexte	44
Chapitre II - Sélection du MCP	47
Partie A - Revue de la littérature et classement des MCP	49
A.1 - Synthèse bibliographique	51
A.2 - Classement des candidats	54
A.3 - Synthèse.....	63
Partie B - Techniques de caractérisation calorimétrique	64
B.1 - Les calorimètres	66
B.2 - Les modes de fonctionnement.....	72
B.3 - Étalonnage	77
Partie C - Caractérisation des candidats.....	79
C.1 - Méthode expérimentale	79
C.2 - Résultats	82
C.3 - Synthèse.....	106
Conclusion	108
Bibliographie du Chapitre II - Sélection du MCP	109
Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP	111
Partie A - État de l'art.....	113
A.1 - La dégradation thermique des sels fondus	114
A.2 - Les phénomènes de corrosion en milieu sels fondus	118
A.3 - Synthèse.....	119

Partie B - Influence de l'évolution de composition du MCP	120
B.1 - Protocole expérimental.....	120
B.2 - Résultats de caractérisation	124
B.3 - Synthèse.....	137
Partie C - Caractérisation de l'évolution de la composition.....	140
C.1 - Cahier des charges, conception et réalisation	140
C.2 - Expériences.....	151
C.3 - Synthèse.....	159
Conclusion	160
Bibliographie du Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP	163
Chapitre IV - Intensification des transferts thermiques.....	165
Partie A - État de l'art.....	167
A.1 - Matériaux composites graphite / MCP.....	167
A.2 - Matériaux composites métaux / MCP	175
A.3 - Augmentation de la surface d'échange	179
A.4 - Autres solutions d'amélioration	184
A.5 - Synthèse.....	192
Partie B - Étude expérimentale	194
B.1 - Protocole expérimental.....	195
B.2 - Résultats	199
B.3 - Synthèse des résultats.....	203
Conclusion	205
Bibliographie du Chapitre IV - Intensification.....	206
Conclusions et perspectives	209
Annexes	i
Annexe II-1 – Liste A des MCP candidats.....	iii
Annexe II-2 – Liste B des MCP candidats.....	vi
Annexe III-1 – Protocole de préparation du réactif de Griess	xvii
Annexe III-2 – Protocole de dissolution de la couche de corrosion	xviii
Annexe III-3 – Fiche technique des gaz	xix
Annexe III-4 – Incertitudes des dosages spectrophotométriques.....	xxi

Chapitre I - Contexte

Table des matières

Chapitre I - Contexte	15
Partie A - Énergie solaire et stockage	17
A.1 - Les centrales solaires à concentration	19
A.1.a) Les technologies des centrales à tour	19
A.1.b) Les technologies cylindro-paraboliques	21
A.1.c) Les technologies paraboliques	22
A.1.d) Les technologies linéaires-Fresnel	23
A.2 - Le stockage de l'énergie	25
A.2.a) Le stockage sous forme d'énergie cinétique	25
A.2.b) Le stockage sous forme d'énergie potentielle	26
A.2.c) Le stockage sous forme d'énergie interne	26
A.2.d) Le stockage sous forme d'énergie électrochimique	26
A.2.e) Le stockage sous forme d'énergie thermique	26
A.3 - Le stockage par chaleur sensible ou latente	27
A.3.a) Le stockage actif direct	28
A.3.b) Le stockage actif indirect	31
A.3.c) Le stockage passif	33
A.3.d) Les variantes	35
A.4 - Synthèse	36
Partie B - Le projet STARS	37
B.1 - Les partenaires	40
B.1.a) AREVA Renouvelables – Coordinateur du projet	40
B.1.b) CEA-LITEN	40
B.1.c) LaTEP	40
B.1.d) HAMON D'HONT	41
B.1.e) IPNO-LECIME	41
B.1.f) LPCS	41
B.2 - Objectifs de la thèse	42
Bibliographie du Chapitre I - Contexte	44

Partie A - Énergie solaire et stockage

Le soleil fournit en permanence à la Terre de l'énergie avec une densité de puissance de 1361 W.m^{-2} sous forme de rayonnement. Ce rayonnement électromagnétique qui arrive au sommet de l'atmosphère s'étale sur une large plage de longueur d'onde – de 100 nm à 2500 nm – se répartissant pour moitié dans la plage du visible (400-700 nm) et pour moitié dans la plage de l'infrarouge (700-2500 nm), avec 1 % dans la gamme ultraviolet (<400 nm). L'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène de l'atmosphère en filtrent certaines parties, formant ainsi des bandes d'absorption à certaines longueurs d'onde avant qu'il n'atteigne le sol. La Figure I-1 illustre les spectres d'irradiation solaire atteignant l'atmosphère (AM0) et le sol (AM1.5).

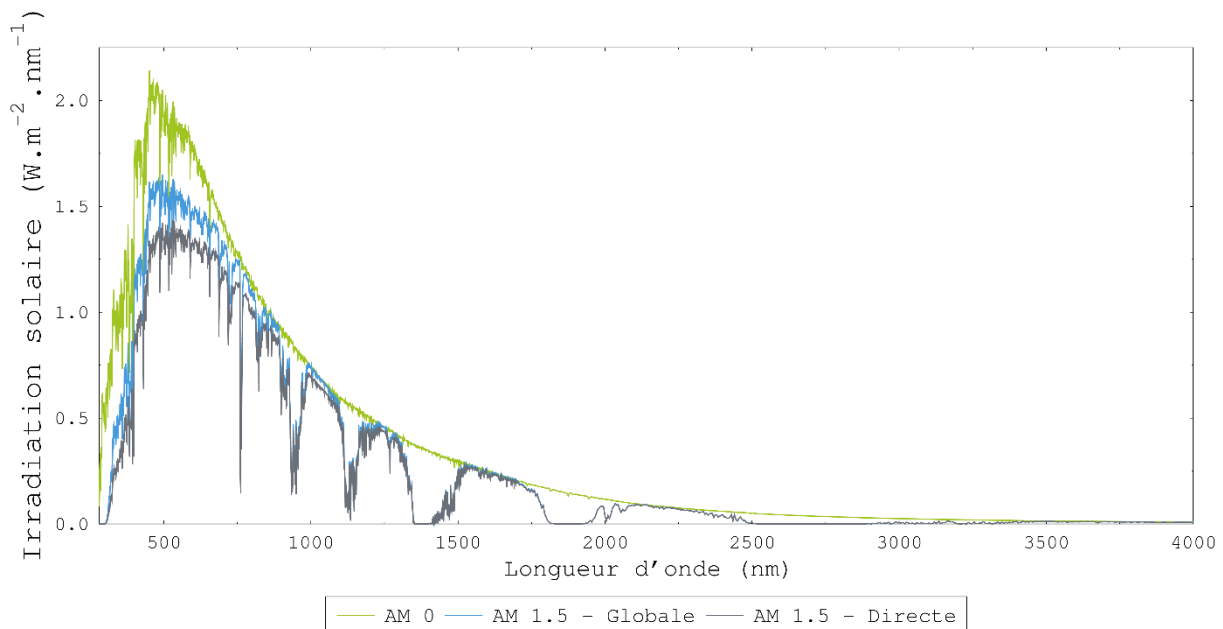


Figure I-1 - Irradiation solaire au sommet de l'atmosphère (AM 0), globale au niveau du sol (AM 1.5 Global) et directe au sol (AM 1.5 — Directe) ; d'après [1]

Le soleil apporte ainsi à la Terre de la chaleur et de la lumière, devenant la principale source d'énergie naturelle. Elle permet en effet d'alimenter la photosynthèse et de générer le cycle de l'eau et des vents. Enfin elle tient un rôle dans la géothermie de faible profondeur en réchauffant les premières strates du sol.

Néanmoins, l'énergie solaire est intermittente, et la société humaine s'est développée autour de sources d'énergie plus flexibles. Pour preuve, la Figure I-2 présente la répartition de la consommation d'énergie primaire mondiale entre ces différentes sources, qui sont principalement les énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz), l'énergie nucléaire ou encore les biocarburants. Ces ressources énergétiques, outre le fait qu'elles soient pour la plupart

consommées beaucoup plus vite qu'elles ne sont produites, ne sont pas sans impact sur l'écosystème mondial. En effet elles engendrent la production de divers déchets – gaz à effet de serre, particules fines, déchets radioactifs – nuisant à l'équilibre de cet écosystème.

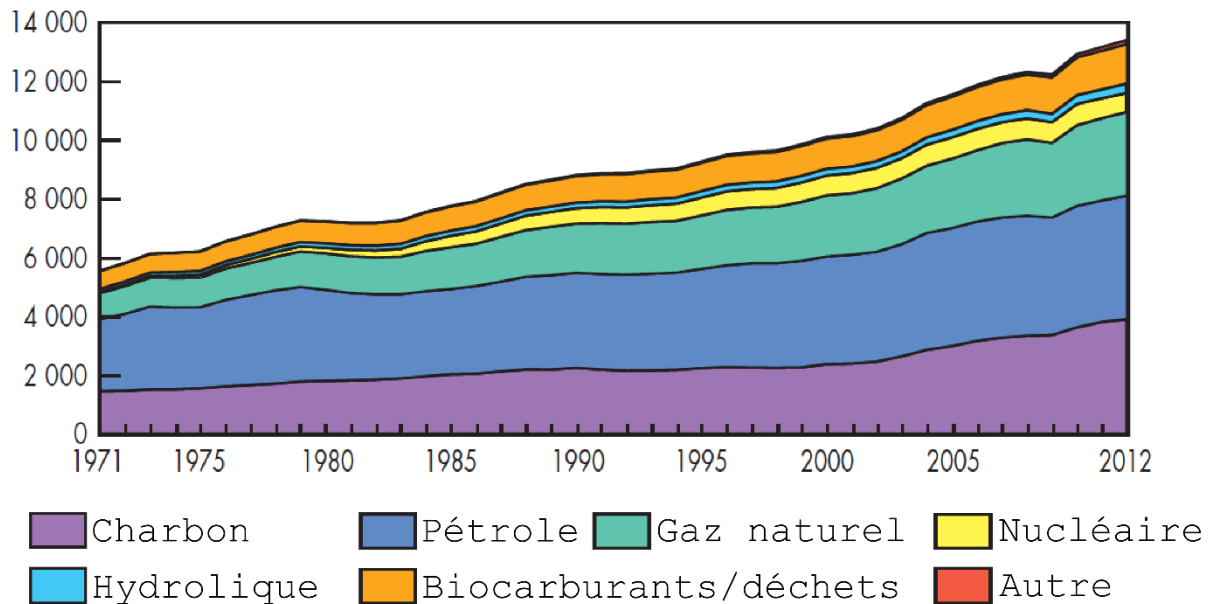


Figure I-2 – Consommation mondiale d'énergie primaire de 1971 à 2012 en Million de tonnes équivalent pétrole (Mtep) d'après [2]

Les facteurs favorisant le développement de sources d'énergies alternatives ne se cantonnent pas au seul problème écologique. En effet le coût des énergies fossiles et nucléaires est corrélé au fait qu'elles s'amenuisent au fil du temps. En outre la répartition géographique inégale de ces ressources entraîne des tensions géopolitiques, au Moyen-Orient ou dans l'Arctique par exemple. Tous ces éléments contribuent à la fragilisation d'un équilibre déjà instable de la production énergétique mondiale. Enfin les risques d'accident (nucléaires notamment) et l'impact de ces modes de production d'énergie sur la santé (la pollution de l'air) pèsent négativement sur l'opinion publique.

Toutes ces raisons poussent la société à s'orienter vers des modes de production d'énergie plus durables et moins nocifs pour l'environnement. L'utilisation du rayonnement solaire fait partie de ces alternatives et on peut distinguer plusieurs façons de l'exploiter :

- pour la production de chaleur, à partir du rayonnement brut (principe du mur trombe ou du panneau solaire thermique) ou concentré (centrales solaires à concentration) ;
- pour la production directe d'électricité, à partir du rayonnement brut (panneau solaire photovoltaïque) ou concentré (photovoltaïques à concentration) ;

Le travail présenté dans ce document concerne les centrales solaires à concentration, une technologie proposée par AREVA aux fournisseurs d'électricité comme une solution de production d'électricité décarbonnée alternative.

A.1 - Les centrales solaires à concentration

La technologie de l'énergie solaire concentrée thermodynamique utilise des éléments d'optique afin de concentrer le rayonnement solaire sur un foyer. Cet élément est principalement constitué d'un absorbeur-échangeur, cœur du système solaire permettant de convertir le rayonnement électromagnétique concentré en chaleur. Il assure ensuite le transfert de cette chaleur, vers un fluide caloporteur. Dans la grande majorité des systèmes, la chaleur obtenue va permettre de produire de la vapeur qui peut être utilisée de différentes manières :

- soit directement dans des procédés industriels ;
- soit être injectée dans le réseau d'une centrale de production électrique existante ;
- soit être injectée dans un groupe turboalternateur indépendant pour produire de l'électricité.

Puisqu'elles utilisent la concentration optique du rayonnement solaire, ces technologies sont très efficaces dans les régions où l'irradiation directe est importante, souvent dans des milieux arides ou en altitude. On peut classer les différents systèmes suivant quatre catégories en fonction du principe de concentration du rayonnement utilisé.

A.1.a) Les technologies des centrales à tour

Les centrales solaires à tour utilisent des miroirs unitaires plans ou légèrement concaves montés sur des systèmes d'orientation indépendants asservis suivant deux axes (azimut et élévation), l'ensemble formant un héliostat. Le rayonnement est concentré au sommet d'une tour, sur un receveur, grâce à un système de suivi du soleil qui gère l'ensemble du parc d'héliostats, comme le décrit la Figure I-3. C'est au niveau du receveur que l'énergie du rayonnement est absorbée et transférée au fluide caloporteur, qui peut être :

- de l'eau, le fonctionnement est alors en « génération directe de vapeur » (DSG pour direct steam generation en anglais) ;
- du sel fondu, type HiTEC Solar salt, et on utilise alors un étage d'échangeur supplémentaire pour générer de la vapeur ;
- de l'air chaud pressurisé, utilisé directement dans un groupe turbo-alternateur à gaz.

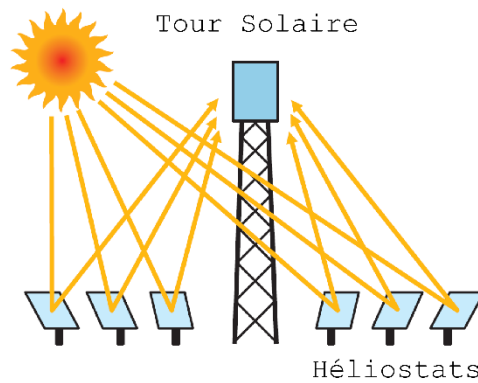


Figure I-3 – Principe de la concentration solaire pour les centrales solaires à tour [3]

Il est possible d'atteindre avec ces systèmes des facteurs de concentration de l'ordre de 1000 soleils, et donc des températures très importantes, au-delà de 1000 °C [4]. Parmi les réalisations à l'échelle industrielle, on peut citer les installations Planta Solar 10 et 20 d'Abengoa Solar en Espagne (Figure I-4) qui fonctionnent en génération directe de vapeur [5]. La centrale Gemasolar de Masdar et Sener en Espagne (Figure I-5) utilise la même technologie de concentration du rayonnement avec un fluide caloporteur de type sel fondu. Au niveau de la capacité mondiale installée, la technologie centrale à tour représente approximativement 562 MW installés (2015), ce qui représente 14 % de la capacité mondiale de solaire à concentration [6].



Figure I-4 – Centrale solaire à tour PS10 (avant plan) et PS20 (arrière-plan) [7]



Figure I-5 – Centrale solaire à tour Gemasolar [8]

A.1.b) Les technologies cylindro-paraboliques

Cette technologie est la plus mature industriellement, représentant près de 85 % de la capacité solaire thermodynamique mondiale installée (3452 MW en 2015) [6]. Elle utilise des miroirs semi-cylindriques orientables suivant un axe, formant une ligne qui peut mesurer jusqu'à 100 mètres de longueur, pour concentrer le rayonnement sur un tube receveur, comme le décrit la Figure I-6. Plusieurs lignes sont assemblées pour former un champ de collecteurs. Le fluide caloporteur est le plus souvent de l'huile de synthèse, limitant les températures maximums d'utilisation autour de 400 °C, mais certaines centrales fonctionnent avec des sels fondus ou de l'eau.

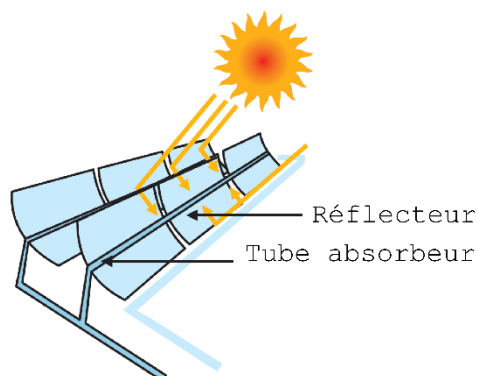


Figure I-6 – Principe de la concentration cylindro-parabolique [3]

Ce système permet d'atteindre des facteurs de concentration de l'ordre de 10 à 200 soleils [4], pour atteindre des températures au sein du receveur comprises entre 350 et 550 °C [4]. La première centrale solaire utilisant cette technologie a été installée en Égypte en 1912 pour alimenter une pompe à eau agricole de 73 kW [4]. À l'heure actuelle, les deux plus importantes centrales solaires cylindro-paraboliques, chacune d'une capacité de 250 MW, sont situées aux USA : il s'agit des centrales Genesis et Solana (Figure I-7). Elles fonctionnent toutes les deux avec du therminol[®] (huile de synthèse) à des températures approchant les 400 °C.



Figure I-7 – Centrale solaire de Solana aux États-Unis [9]

A.1.c) Les technologies paraboliques

La technologie des réflecteurs paraboliques est, parmi les quatre présentées ici, celle qui permet d'atteindre les facteurs de concentration les plus importants – de 1000 à 3000 soleils [4]. On utilise pour cela un réflecteur parabolique, avec une surface pouvant aller jusqu'à 400 m² [4], monté sur un système de suivi du soleil similaire à celui d'un héliostat de centrale à tour. Le receveur, placé au point focal de la parabole, est le plus souvent un système de génération d'énergie indépendant – un moteur Stirling ou une turbine à gaz compacte [3], comme illustré sur la Figure I-8.

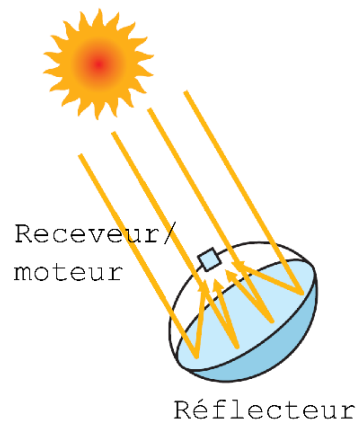


Figure I-8 – Principe de la concentration parabolique [3]

Ces systèmes de concentration ont des tailles réduites par rapport aux autres technologies présentées dans cette partie. La réalisation la plus mature industriellement est la centrale solaire Maricopa aux États-Unis (Figure I-9). Elle se compose de 60 paraboles chacune équipée d'un moteur Stirling d'une puissance de 25 kW, constituant ainsi une centrale de démonstration d'une capacité de 1,5 MW. Malheureusement la société Stirling Energy System à l'origine de ce projet a fait faillite, condamnant ainsi les projets de taille plus importante qu'elle planifiait. Cette technologie reste néanmoins à l'étude pour réaliser des systèmes de production d'énergie décentralisés.



Figure I-9 – Centrale solaire Maricopa [10]

A.1.d) Les technologies linéaires-Fresnel

La technologie linéaire-Fresnel utilise le principe des lentilles de Fresnel pour reconstituer un réflecteur cylindro-parabolique à l'aide de miroirs plans ou légèrement incurvés.

Chapitre I - Contexte

Chacun de ces miroirs est orientable suivant un axe, formant une « ligne » pouvant atteindre 940 m de long [6] (Figure I-10). Cela permet d'utiliser un receveur linéaire fixe facilitant la génération directe de vapeur, permettant de s'affranchir des coûts relatifs à l'utilisation d'un fluide caloporteur annexe. Les facteurs de concentration typiques sont similaires à ceux obtenus avec la technologie cylindro-parabolique, entre 10 et 200 soleils [4] permettant d'atteindre des températures avoisinant les 550 °C, pour des coûts inférieurs [11].

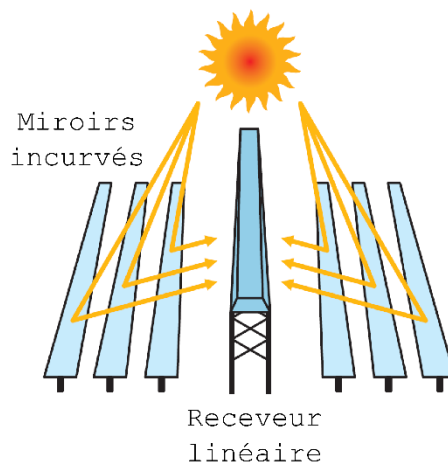


Figure I-10 – Principe de concentration solaire avec la technologie linéaire-Fresnel [3]

Malgré cela cette technologie n'est pas très représentée à l'échelle industrielle, avec environ 45 MW installés dans le monde (2015), soit 1 % de la capacité totale. L'installation la plus étendue est la centrale Puerto Errado 2 située en Espagne (Figure I-11) avec une puissance de 30 MW. La seconde installation la plus importante, d'une puissance de 9 MW, vient se greffer sur la centrale au charbon de Liddell en Australie pour apporter un complément de vapeur à la turbine initiale.



Figure I-11 – Centrale de Puerto Errado 2, Espagne [12]

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit se place dans le cadre de cette dernière technologie, Linéaire Fresnel, dans une configuration de centrale électro-solaire autonome utilisant un groupe turboalternateur dédié.

A.2 - Le stockage de l'énergie

Comme il a été mentionné en introduction, un des principaux problèmes de l'énergie solaire est son intermittence induite par les cycles jour/nuit ou la nébulosité. De plus, l'intensité de l'énergie émise par le soleil varie temporellement à différentes échelles :

- à l'échelle quotidienne, l'irradiation solaire présente une forme gaussienne ;
- à l'échelle annuelle, l'irradiation solaire varie avec les saisons.

Le dimensionnement du champ solaire est alors le résultat d'un compromis entre le coût des installations et leur capacité pour pouvoir produire de l'énergie sur la plus large gamme d'irradiation possible. Dans le cadre d'une configuration centrale électro-solaire autonome, cela entraîne une surproduction d'énergie qui est généralement sacrifiée en défocalisant une partie des réflecteurs.

Le stockage d'énergie propose une solution aux problèmes d'intermittence et de surproduction en découplant, de manière totale ou partielle, la production de chaleur et la production d'électricité, permettant ainsi d'adapter cette dernière à la demande du réseau.

Comme nous allons le voir, il existe une multitude de solutions pour stocker de l'énergie. Le choix d'une de ces solutions va dépendre de plusieurs paramètres, notamment la nature de l'énergie qui doit être stockée (mécanique, électrique, thermique).

A.2.a) Le stockage sous forme d'énergie cinétique

Le principe du volant d'inertie permet de stocker de l'énergie sous forme cinétique. Il était utilisé par les potiers mésopotamiens il y a des milliers d'années [13,14]. Le stockage consiste à entraîner une masse (disque, anneau ou tube) à haute vitesse. L'énergie stockée est par la suite récupérée en freinant la masse en mouvement lors du déstockage. Ce genre de système est historiquement utilisé pour la régulation des moteurs thermiques (de locomotive à vapeur par exemple). Toujours dans le domaine du transport, des volants d'inertie permettent de stocker l'énergie lors du freinage de véhicules pour la redistribuer lors du démarrage, comme c'est le cas en formule 1 depuis 2009 [15]. Il est ainsi possible de stocker directement de l'énergie mécanique ou de stocker de l'électricité à l'aide d'un moteur électrique particulier qui

est utilisé comme génératrice lors du déstockage [16]. La capacité mondiale installée est estimée à un peu moins de 25 MWe pour le stockage électrique [17].

A.2.b) Le stockage sous forme d'énergie potentielle

Les stations de pompage permettent de stocker de l'électricité sous forme d'énergie potentielle de l'eau [15]. Lors du stockage l'eau est pompée depuis un réservoir inférieur vers un réservoir supérieur, augmentant ainsi son énergie potentielle. Elle revient ensuite à son point de départ à travers une turbine pour produire de l'électricité. Ce mode de stockage de l'électricité est le plus répandu avec pas moins de 127 GWe de capacité installée dans le monde, soit environ 99 % de la capacité totale mondiale de stockage électrique [17].

A.2.c) Le stockage sous forme d'énergie interne

Il est également possible de stocker de l'électricité sous forme d'énergie interne en comprimant de l'air qui est ensuite stocké dans des cuves ou dans des cavités naturelles (anciennes mines de sel, ancien réservoir de gaz naturel). On récupère ensuite l'énergie à l'aide d'une turbine de décompression [15]. La capacité mondiale installée pour ce type de stockage avoisine les 440 MWe [17].

A.2.d) Le stockage sous forme d'énergie électrochimique

C'est sous cette forme qu'est stockée l'énergie avec des batteries, des super condensateurs ou des piles à hydrogène. L'électricité y est stockée et déstockée directement par l'intermédiaire de phénomènes chimiques (idéalement réversibles) comme l'oxydoréduction pour les batteries ou l'électrolyse de l'eau dans le cas de la pile à hydrogène [15]. Toutes technologies confondues, la capacité mondiale installée de batteries est d'environ 400 MWe, avec une prépondérance de la technologie sodium-soufre représentant 80 % de cette capacité [17].

A.2.e) Le stockage sous forme d'énergie thermique

Le stockage thermique intervient sous différentes formes dans notre vie quotidienne : la capacité des murs d'une maison ou d'une plaque de cheminée à absorber et restituer la chaleur, ou encore les ballons d'eau chaude résidentiels en sont de bons exemples. Trois types de stockage de chaleur peuvent être distingués : le stockage par énergie sensible, le stockage par chaleur latente et le stockage thermochimique. Le stockage de chaleur par voie thermochimique fait appel au phénomène idéalement réversible de sorption. Un matériau de stockage (le sorbant) est capable de stocker ou de restituer de la chaleur par désorption ou sorption d'un fluide (le

sorbat). Le sorbant, le sorbat ou leur mélange peuvent être stockés sous des formes thermodynamiquement stables à température ambiante, permettant ainsi le stockage sur le long terme. Le stockage d'énergie par chaleur sensible ou par chaleur latente fait l'objet du paragraphe suivant.

A.3 - Le stockage par chaleur sensible ou latente

Dans le cadre des centrales solaires thermodynamiques, le stockage de chaleur se situe en amont du groupe turboalternateur en utilisant toute ou partie de l'énergie produite par le champ solaire. Les systèmes de stockage thermiques peuvent être classés suivant deux catégories [18] : les systèmes de stockage actifs et les systèmes de stockages passifs.

Dans les systèmes de stockage actifs le fluide de stockage circule dans l'installation. On peut distinguer deux subdivisions de système dans cette classe, ceux qui stockent l'énergie directement avec le fluide caloporteur (huile thermique, sels fondus, vapeur) – on parle dans ce cas de stockage actif direct — et ceux qui utilisent un média de stockage spécifique avec un échangeur de chaleur entre le fluide caloporteur et le fluide de stockage – on parle alors de stockage actif indirect.

Au contraire, dans un système de stockage passif, le matériau de stockage ne circule pas, il reste donc confiné dans une enceinte où le fluide caloporteur vient circuler pour échanger de la chaleur.

Deux propriétés principales caractérisent la capacité d'un matériau à stocker de la chaleur : la capacité calorifique et la chaleur latente (si le matériau change d'état). La capacité calorifique d'un matériau, exprimé en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, exprime la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une quantité unitaire de matériau d'un kelvin. Lorsqu'on utilise cette propriété pour stocker de la chaleur, on parle de stockage par chaleur sensible ou stockage sensible. Les échanges d'énergie thermique qui s'opèrent entre le matériau et son environnement ont donc une influence sur sa température. En notant $C_p(T)$ la capacité calorifique massique du matériau, la quantité d'énergie stockée dans une masse m de matériau lorsque sa température évolue de T_1 à T_2 à pression constante peut donc être exprimée par la relation :

$$E_{\text{sensible}} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C_p(T) \cdot dT \quad (\text{Eq. I-1})$$

En supposant la capacité calorifique indépendante de la température, cette relation devient :

$$E_{\text{sensible}} = m \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (\text{Eq. I-2})$$

La chaleur latente d'un matériau, ou enthalpie de changement d'état exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ suivant qu'elle soit molaire ou massique, permet de quantifier l'énergie nécessaire à une quantité unitaire de matériau pour passer d'un état physique initial à un état final avec un changement de phase. On parle alors de stockage par chaleur latente, ou stockage latent. La quantité d'énergie mise en jeu lors du changement de phase d'une masse m du matériau caractérisé par une chaleur latente notée L est donnée par la relation :

$$E_{\text{latente}} = m \cdot L \quad (\text{Eq. I-3})$$

Dans ce cas les échanges thermiques qui ont lieu entre le matériau (un mélange de sa phase solide et de sa phase liquide) et son environnement n'ont pas d'influence sur sa température, mais sur la proportion de chaque phase dans le mélange.

Parmi les fluides caloporteurs utilisés dans les centrales solaires thermodynamiques, on peut distinguer ceux qui utilisent uniquement la chaleur sensible : les huiles thermiques et sels fondus ; et l'eau qui emmagasine de l'énergie lors de son changement de phase liquide-vapeur en plus de l'énergie sensible. La caractéristique des transferts d'énergie lors du changement de phase est qu'ils sont isothermes. La quantité d'énergie transportée par l'eau est donc composée de trois parties : une partie sensible liquide entre la température initiale et la température de vaporisation (dépendante de la pression), une partie latente à la température de vaporisation et une partie sensible vapeur entre la température de vaporisation et la température finale. L'eau est un fluide caloporteur intéressant car utilisable sur une plage de température étendue, et qui dispose d'un « bonus » de capacité de stockage lors de son changement de phase. L'huile thermique, quant à elle, ne stocke l'énergie que de manière sensible et n'est plus utilisable au-delà de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19], limitant ainsi l'efficacité du cycle énergétique en aval. Enfin les sels fondus stockent également l'énergie uniquement sous forme sensible, jusqu'à de hautes températures, mais ont l'inconvénient de se solidifier à des températures assez hautes [19] (de l'ordre de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le sel HITEC[®] par exemple).

A.3.a) Le stockage actif direct

L'utilisation directe du fluide caloporteur comme média de stockage peut prendre plusieurs formes, en fonction de la technologie utilisée ou de la nature de ce fluide. Ainsi dans le cas de l'eau comme fluide caloporteur, le système le plus commun fait appel à une cuve en acier pour y stocker directement la vapeur à haute pression, permettant d'avoir une très bonne

réactivité et une puissance de restitution de l'énergie importante. Ce système très simple souffre néanmoins de limitations, car la vapeur y est stockée à haute pression, contraignant la conception et l'utilisation en termes de sécurité et limitant la densité énergétique de stockage jusqu'à 30 kWh.m^{-3} [20]. Compte tenu de ses avantages et inconvénients, ce type de stockage est souvent utilisé en guise de stockage tampon permettant d'assurer la production pendant quelques dizaines de minutes tout au plus, lors d'un passage nuageux par exemple. La centrale solaire à tour PS10, dont le schéma est présenté sur la Figure I-12, utilise ce concept de stockage (Figure I-13) avec un système d'une capacité de 20 MWh, soit l'équivalent de 50 minutes de fonctionnement de la turbine à 50 % du régime nominal [21].

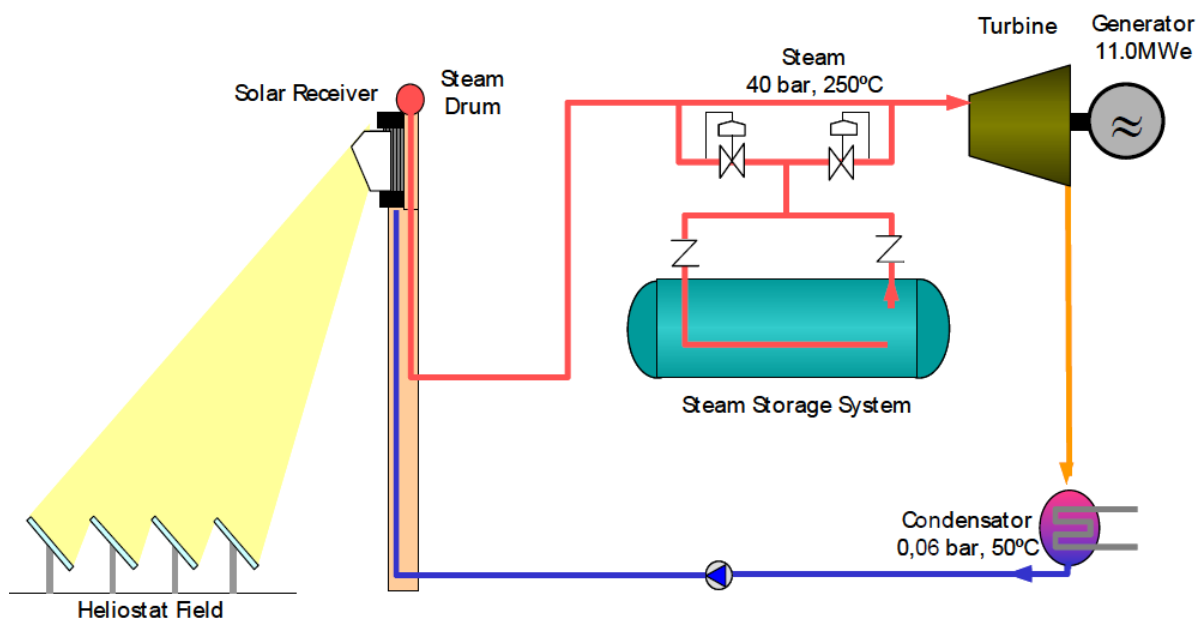


Figure I-12 – Schéma de principe de la centrale solaire PS10 [22]



Figure I-13 – Les quatre cuves de stockage de vapeur de PS10 [22]

Dans le cas de l'utilisation de sels fondus comme fluide caloporteur, deux réservoirs distincts, permettant de stocker séparément le fluide froid et le fluide chaud, sont utilisés. Lors de la phase de stockage de l'énergie, une partie du fluide chauffé par le champ solaire est stocké dans le réservoir chaud tandis que l'autre partie sert à générer de l'électricité. Ce fluide chaud est ensuite utilisé pour générer de l'électricité lors de la phase de déstockage, en complément d'une éventuelle production de fluide chaud issue du champ solaire. La haute température de fusion des sels fondus constitue le principal problème de ce concept, obligeant le « traçage » thermique (maintien à une température supérieure à la température de fusion) de l'intégralité du circuit de fluide caloporteur, qui est également le fluide de stockage. C'est pourquoi ce système est généralement implémenté dans les centrales solaires à tour, où le circuit du fluide caloporteur est le plus court. La centrale solaire à tour commerciale Gemasolar située près de Séville est la plus grosse installation au monde utilisant un tel système (Figure I-14). Le stockage associé à l'installation a une capacité de 15 h de production au régime nominal pour une turbine de 19,9 MW_e, soit environ 588 MWh_{th} assurant potentiellement à la centrale une production d'électricité continue 24 heures sur 24 [21].

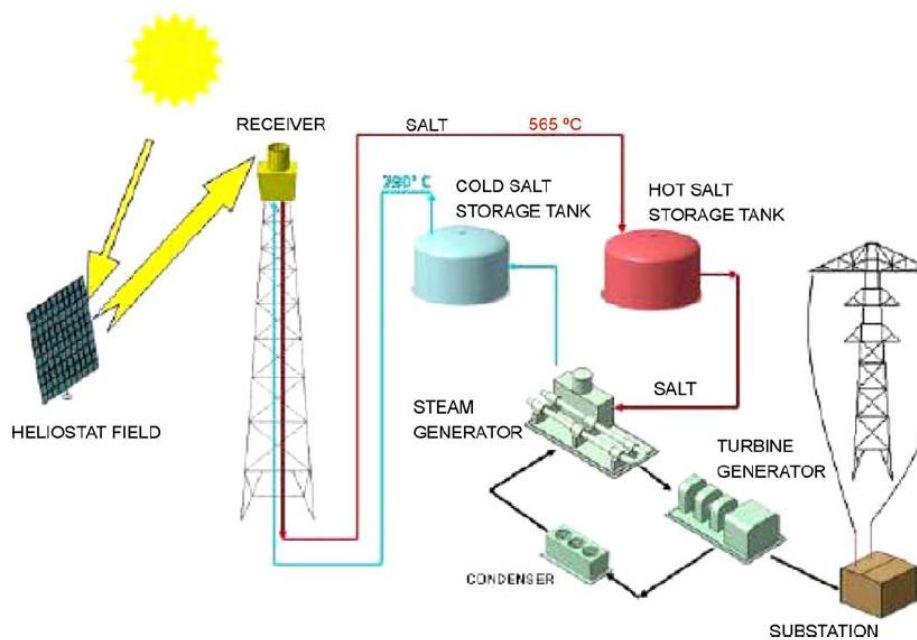


Figure I-14 – Schéma de principe de l'installation Gemasolar [21][23]

Le même système est utilisé lorsque le fluide caloporteur est de l'huile thermique. Deux réservoirs permettent là encore de stocker séparément les fluides chauds et froids. L'avantage d'utiliser de l'huile plutôt que du sel réside dans le fait que l'huile ne cristallisera pas à température ambiante. En revanche les huiles thermiques sont limitées par leur température maximale d'utilisation. En effet ce type de fluide ne peut pas dépasser les 400 °C sous peine de

se dégrader. Cette limitation se répercute sur la température maximale du fluide de travail et donc sur le point de fonctionnement de la turbine en aval. C'est ce système qui a été choisi pour fournir 3 heures de stockage, soit environ 40 MWh [21], à la centrale solaire cylindro-parabolique SEGS I, dont le fonctionnement est illustré sur la Figure I-15.

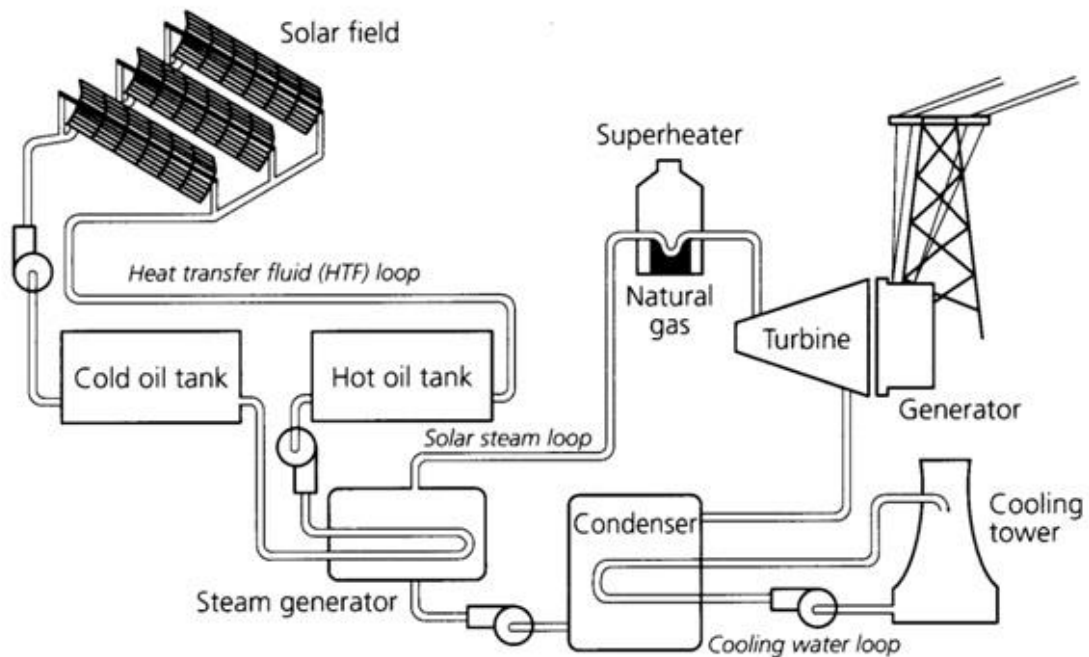


Figure I-15 – Schéma de principe du dispositif SEGS I [24]

A.3.b) Le stockage actif indirect

Les systèmes de stockage actifs indirects utilisent un média différent du fluide caloporteur pour stocker l'énergie. Un échangeur thermique permet d'assurer le transfert d'énergie entre le fluide caloporteur et le matériau de stockage.

Un premier type de configuration utilise de l'eau comme média de stockage avec de l'huile thermique comme fluide caloporteur dans le champ solaire. On obtient alors un système composé de deux boucles « fluide » : la première boucle est celle du fluide caloporteur (huile thermique) et la seconde est celle du fluide de travail et de stockage (eau). Lors du fonctionnement du champ solaire, une partie de la vapeur produite dans l'échangeur entre les deux boucles fluides est stockée dans une cuve. Elle est ensuite « turbinée » lors du déstockage lorsque le champ solaire n'est plus en mesure d'assurer le fonctionnement nominal de la turbine. Le seul exemple de réalisation industrielle à notre connaissance est la centrale de Holaniku à Keahole Point à Hawaï. Cette centrale solaire cylindro-parabolique d'une capacité de 2 MW_{th} (500 kW_{el}) utilise une huile de synthèse (Xceltherm-600) comme fluide caloporteur et est dotée

d'un stockage de vapeur capable d'assurer la production électrique pendant 2 heures, soit l'équivalent de 4 MWh_{th} [6].

La seconde option utilise des sels fondus pour stocker l'énergie. Le système de stockage est similaire à celui utilisé dans le cadre du stockage direct, cependant ici le média de stockage échange de l'énergie avec le fluide caloporteur à travers un échangeur, circulant ainsi entre un réservoir chaud et un réservoir froid. Le système présente donc trois boucles « fluides » : une boucle pour le fluide caloporteur (de l'huile thermique), une boucle pour le fluide de stockage et une boucle pour le fluide de travail (exclusivement de l'eau, liquide ou vapeur, destinée à être « turbinée » pour produire de l'électricité). Ce concept est largement utilisé dans les centrales solaires cylindro-paraboliques utilisant de l'huile thermique comme fluide caloporteur au sein du champ solaire. On peut citer par exemple les centrales solaires cylindro-paraboliques Andasol I, II et III (schéma d'installation sur la Figure I-16), qui sont chacune dotées d'un stockage indirect par sels fondus (Figure I-17) d'une capacité d'environ 375 MWh, représentant 7,5 heures de fonctionnement au régime nominal avec l'absence de ressource solaire [6].

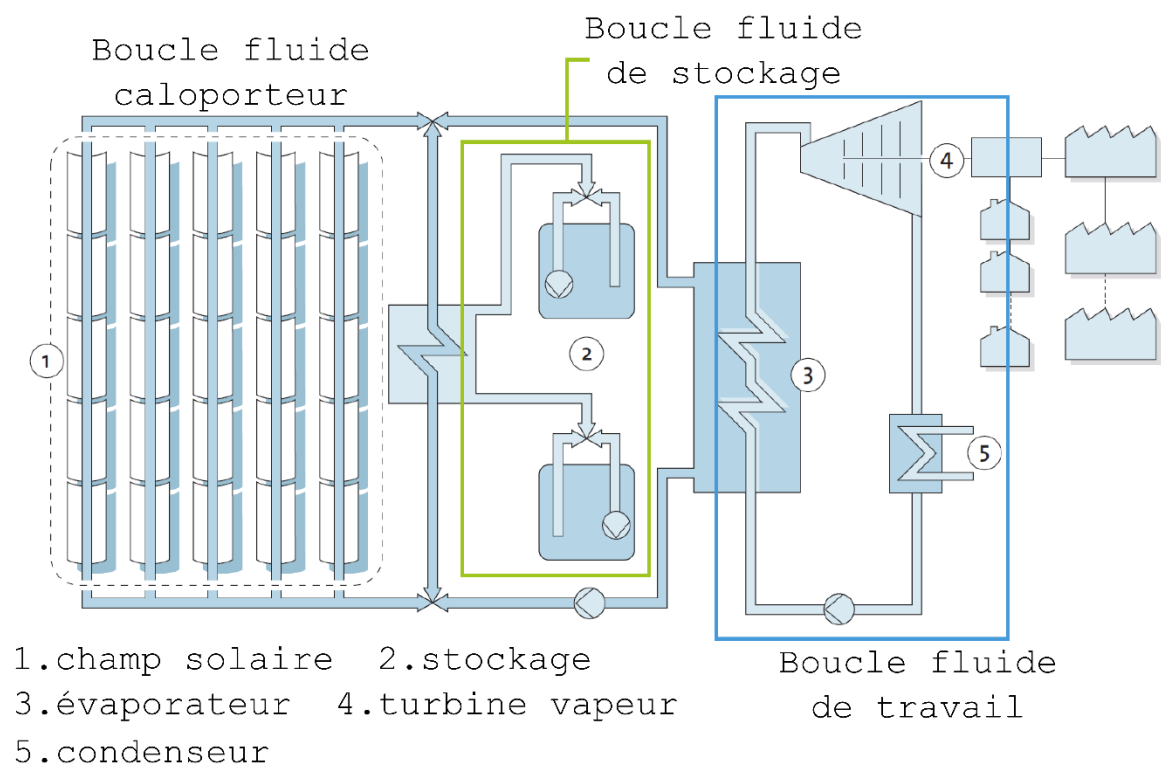


Figure I-16 – Schéma de principe de la centrale Andasol [25]



Figure I-17 – Réservoir de stockage des sels Andasol [25]

A.3.c) Le stockage passif

Il existe également des systèmes où le matériau de stockage est sous forme solide, et ne peut donc pas circuler dans un circuit ni dans un échangeur. Le fluide caloporteur vient alors échanger de la chaleur à travers un échangeur intégré dans le matériau de stockage. Le stockage par chaleur sensible dans ces procédés est réalisé avec des matériaux solides, mais il est également possible dans cette configuration d'utiliser des « Matériaux à Changement de Phase » (MCP) solide-liquide afin d'utiliser leur chaleur latente. Cela permet de stocker une grande quantité d'énergie à une température fixe, permettant de travailler en adéquation avec le comportement de l'eau comme fluide caloporteur comme nous le verrons par la suite.

Un prototype de 350 kWh [21], localisé sur la plateforme solaire d'Almeria en Espagne, est constitué de béton dans lequel est disposé un faisceau de tubes (Figure I-18), permettant au fluide caloporteur (eau) d'échanger de la chaleur avec le matériau. Le bloc ainsi formé est isolé des pertes thermiques avec l'extérieur par de la laine minérale résistante à de très hautes températures [26]. Ce prototype (Figure I-19) a été développé par le Deutsches Zentrum für Luft — und Raumfahrt (plus connu sous son sigle DLR) dans le cadre du projet WESPE, financé par le gouvernement Allemand entre 2001 et 2003 [21]. Le concept a démontré sa viabilité jusqu'à des températures de 400 °C, en prenant garde lors de la première chauffe de suivre un programme précis afin d'éliminer l'eau résiduelle contenue dans le béton [26].



Figure I-18 Faisceau de tube contenu dans le module de stockage [26]



Figure I-19 Module de stockage passif utilisant le béton [26]

Concernant le stockage par matériaux à changement de phase (MCP), Laing et al. [27] présentent 4 démonstrateurs expérimentaux, dont trois utilisent un échangeur thermique tubulaire amélioré à l'aide d'ailettes en graphite. Le premier, d'une capacité de 3,5 kWh, utilise 130 kg d'un mélange de nitrate de potassium et de nitrate de sodium à la concentration eutectique pour stocker l'énergie à une température de 222 °C. Le second prototype fonctionne à une température de 142 °C avec un mélange ternaire eutectique de nitrate de potassium, de nitrite de sodium et de nitrate de sodium. Les 400 kg de MCP permettent de stocker 7 kWh d'énergie thermique fournie par une boucle vapeur. La troisième installation, faisant également l'objet des travaux de Bayón et al. [28], met en œuvre 2000 kg de mélange eutectique de nitrate

de potassium et de nitrate de sodium, soit une capacité de 55 kWh à 222 °C. Pour finir, le quatrième prototype utilise 140 kg de nitrate de sodium, dont la température de fusion est de l'ordre de 306 °C. L'échange thermique avec le fluide de travail (Therminol VP-1) est réalisé au moyen d'un échangeur thermique tubulaire amélioré avec des ailettes en aluminium. Par la suite, Laing et al. [29] présentent un démonstrateur expérimental conçu sur le même modèle, mais à une échelle supérieure, avec une capacité de 700 kWh (Figure I-20).



Figure I-20 – Démonstrateur expérimental de stockage par chaleur latente (nitrate de sodium) de 700 kWh

A.3.d) Les variantes

La centrale solaire Solar One, située dans le Nevada près de Las Vegas, fait appel à un stockage hybride [21]. Elle utilise de l'huile thermique comme fluide caloporteur et comme fluide de stockage avec un réservoir unique. La séparation du fluide chaud et du fluide froid est obtenue grâce à la stratification thermique dans la cuve, formant ainsi une thermocline. Ce phénomène est largement connu et utilisé, dans le domaine de l'habitat résidentiel avec les ballons d'eau chaude sanitaire. Des galets de pierre ont été ajoutés dans la cuve permettant par

leur chaleur sensible (plus élevée que celle de l'huile) d'augmenter la densité volumique de stockage.

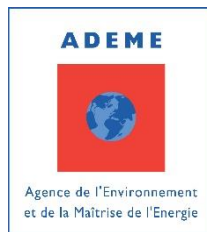
Le concept de thermocline a également été étudié théoriquement [30] avec des sels fondus. Un tel dispositif permettrait de réduire les coûts de construction par rapport à un système classique à deux réservoirs.

A.4 - Synthèse

Comme nous venons de le voir, une multitude de systèmes de stockage de chaleur ont été développés et implémentés à différentes échelles. Le mode de stockage de chaleur le plus mature technologiquement reste le stockage actif par chaleur sensible, de manière directe ou indirecte. Concernant les systèmes à génération directe de vapeur, une voie prometteuse dans la production d'énergie solaire, seul le stockage actif direct a fait l'objet d'une implémentation à l'échelle industrielle dans la centrale PS10 avec l'utilisation de 4 cuves de stockage. Ce système souffre toutefois de limitations : la densité de stockage est limitée 30 kWh.m^{-3} [20], et les exigences de conceptions inhérentes à la pression de l'eau dans le système de stockage sont contraignantes. Le développement d'un système de stockage innovant permettant d'augmenter la densité de stockage et de s'affranchir des contraintes liées au stockage de grandes quantités de vapeurs à haute pression est donc un moyen pertinent d'augmenter le rendement et la compétitivité des centrales solaires utilisant cette technologie.

Partie B - Le projet STARS

Le projet Stockage Thermique Appliqué à l'extension de pRoduction d'énergie Solaire thermodynamique vise à développer une solution commercialement viable de stockage de chaleur adaptée aux centrales solaires thermodynamiques produites par la société AREVA Solar, qui commercialise un produit utilisant la technologie Linéaire-Fresnel à génération directe de vapeur. Le projet STARS s'inscrit dans le cadre d'un Appel à Manifestation d'Intérêt (AMI) publié par l'ADEME en 2011 sur la thématique de l'énergie solaire. Ce projet vient répondre aux objectifs de la feuille de route [31] concernant cette AMI publiée par l'ADEME concernant le stockage thermique.



L'objectif du projet STARS est donc de concevoir un système de stockage adapté aux centrales solaires à concentration fonctionnant en génération directe de vapeur.

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe A.1.d), la technologie acquise par AREVA en achetant la société Ausra en 2010 est de type linéaire-Fresnel à génération de vapeur directe (Figure I-21).

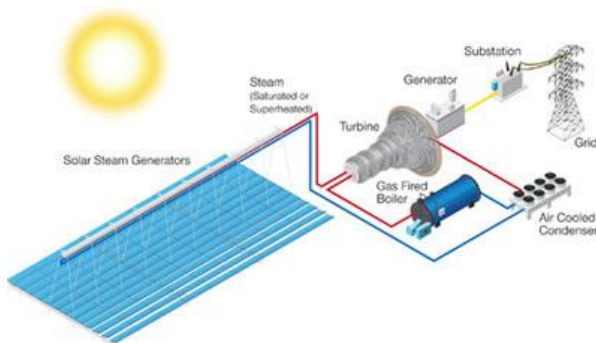


Figure I-21 – technologie solaire type Linéaire-Fresnel proposée par AREVA [32]

Dans ce système, le rayonnement solaire est concentré à l'aide de miroirs sur une ligne focale constituée d'un réflecteur secondaire et d'un ou plusieurs tubes receveurs. L'eau, utilisée comme fluide caloporteur et fluide de travail, est chauffée, vaporisée puis surchauffée en circulant dans ces tubes. AREVA décline ce système commercialement suivant trois utilisations, comme illustrées sur la Figure I-22 :

- l'utilisation « stand-alone » qui est une centrale complète et autonome
- l'utilisation « steam augmentation » où le champ solaire produit de la vapeur qui est injectée dans le cycle d'une centrale existante
- l'utilisation « industrial processing » qui permet de produire de la vapeur pour un procédé industriel

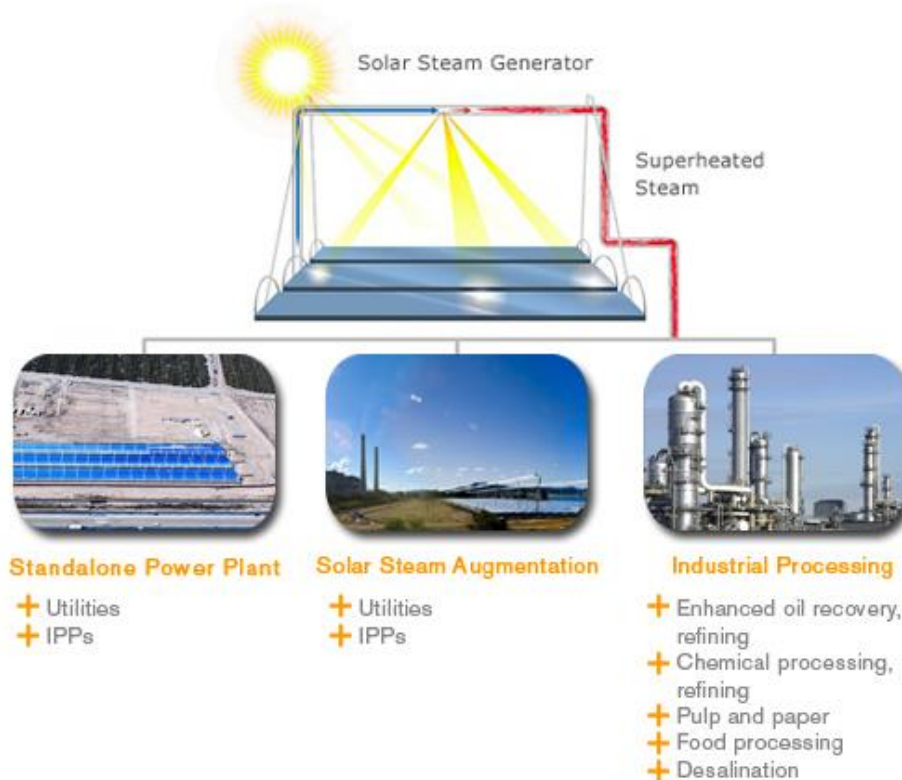


Figure I-22 – Déclinaison des solutions solaires commerciales d'AREVA [32]

Le développement d'un système de stockage innovant et adapté à l'utilisation de l'eau, liquide et vapeur, comme fluide caloporteur est pour ce système un important levier d'amélioration de sa compétitivité. Ainsi le projet propose l'étude et la conception d'un système de stockage intégrant trois étages, dont le fonctionnement est schématisé sur la Figure I-23, correspondants chacun à un état de l'eau au cours du cycle thermodynamique :

- un premier étage de stockage par chaleur sensible, dit « basse température », correspondant à la phase liquide de l'eau, sous la température de saturation ;
- un second étage de stockage par chaleur latente correspondant au mélange liquide – vapeur de l'eau, à la température de saturation ;

- un troisième étage de stockage par chaleur sensible, dit « haute température », correspondant à la phase vapeur sèche de l'eau, au-dessus de la température de saturation.

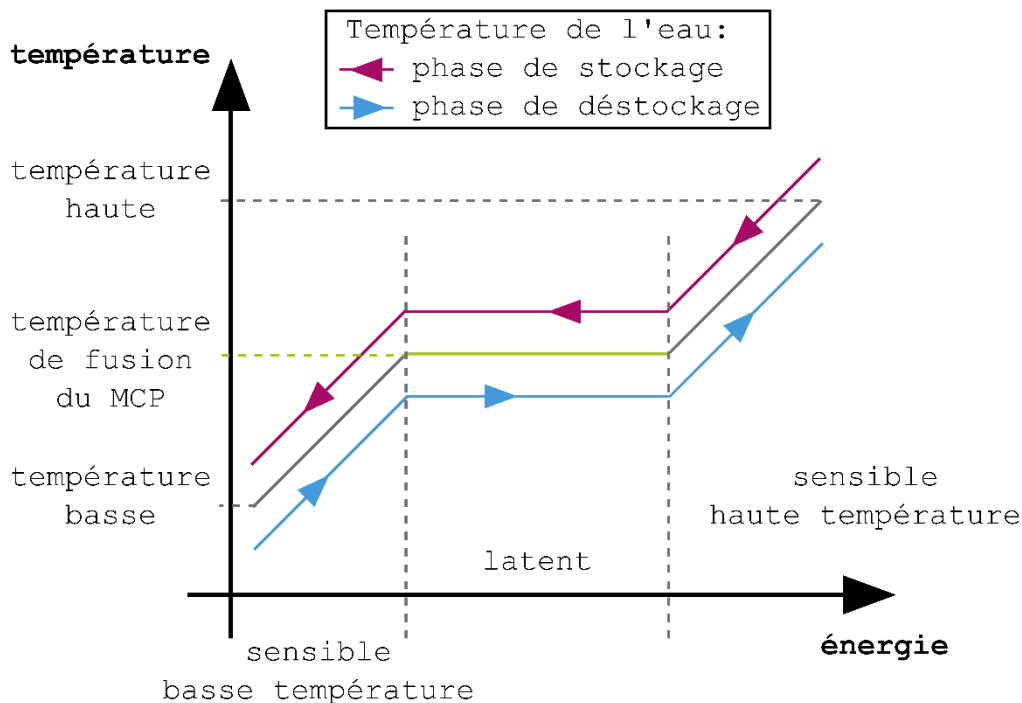


Figure I-23 – diagramme de fonctionnement du concept de stockage à trois étages

Ainsi les températures d'entrée et de sortie de l'eau pour chacun des modules sensibles sont fixées respectivement par les températures d'entrée et de sortie du champ solaire. La température de changement d'état du MCP de l'étage latent est quant à elle directement dépendante de la température de saturation de l'eau. Or dans ce système la variance caractérisant le changement d'état liquide-gaz de l'eau est égale à 1, et donc la température de changement d'état est uniquement liée à la pression de l'eau. Dans la configuration actuelle de la centrale solaire développée par Areva, les pressions de fonctionnement sont comprises entre 60 et 120 bars, ce qui correspond à un intervalle de température de vaporisation de 275 à 325 °C. Cette plage de fonctionnement permet de définir une gamme de température dite « préférentielle » pour le changement de phase du MCP. Néanmoins, afin d'élargir l'étude en envisageant des modifications du champ solaire, une seconde gamme de température « étendue » comprise entre 250 et 350 °C a été envisagée, correspondant à une plage de pression de fonctionnement comprise entre 40 et 165 bars. En effet, une étude technico-économique visant à optimiser les conditions d'opération de la centrale en fonction des performances de chaque élément et de leur coût est prévue dans le cadre du projet. Cette étude permettra

d'optimiser la gamme de fonctionnements de l'ensemble des composants (champ solaire, stockage et groupe turbo-alternateur).

B.1 - Les partenaires

AREVA Renouvelables a fédéré, au sein du projet STARS, un consortium de six partenaires apportant leur expertise dans les différents domaines technologiques concernés par l'objectif final du projet. Les compétences spécifiques de ces partenaires viennent appuyer le projet sur les briques technologiques identifiées par le coordinateur comme nécessitant des développements ou ruptures technologiques en vue d'atteindre un ratio efficacité/coût de stockage maximum.

B.1.a) AREVA Renouvelables – Coordinateur du projet



Créé en avril 2010, le centre de Recherche & Développement (R&D) d'AREVA Renouvelables a pour mission d'assurer un support au développement du jeune Business Group Renouvelables, dont le but est de figurer parmi les 3 principaux acteurs mondiaux des énergies renouvelables. Le centre conduit les efforts R&D de moyen et long terme dans les domaines d'activité d'AREVA Renouvelables (éolien, solaire, biomasse, hydrogène et stockage), soit en améliorant les technologies existantes, soit en développant des technologies de rupture. Il apporte également une expertise technique en support aux filiales Renouvelables.

B.1.b) CEA-LITEN



Le Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies Nouvelles est l'un des principaux centres européens de recherche sur les nouvelles technologies de l'énergie. Ses activités sont centrées sur les énergies renouvelables (énergie solaire, biomasse), l'efficacité énergétique (véhicules et bâtiments basses consommations, filière hydrogène, gestion des réseaux électriques) et enfin les matériaux hautes performances pour l'énergie.

B.1.c) LaTEP



Le Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés est un laboratoire d'accueil de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour qui a historiquement axé une partie de ses recherches sur l'Energie et ses transformations. Il œuvre pour une utilisation plus rationnelle de l'énergie (production, consommation, stockage, énergies renouvelables...).

B.1.d) HAMON D'HONT



La société HAMON D'HONDT, filiale du groupe HAMON conçoit et fabrique des échangeurs de refroidissement à air et des tubes à ailettes à destination des industries chimiques, pétrochimiques et des centrales de production électriques

B.1.e) IPNO-LECIME



Le Laboratoire d'Électrochimie, chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie est une Unité Mixte de Recherche CNRS – Université de Paris Sud qui travaille sur la chimie et l'électrochimie des matériaux fonctionnels ainsi que sur l'étude du comportement de leurs interfaces.

B.1.f) LPCS



Le Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, unité mixte de recherche CNRS – Chimie Paris Tech, a été l'un des pionniers en Science des Surfaces et ayant abordé le domaine de la corrosion avec une approche de type Science des Surfaces. Les recherches menées au LPCS appartiennent principalement aux domaines de la Chimie des Surfaces, de l'Électrochimie des Surfaces et de la Corrosion, ainsi qu'à l'élaboration de nouveaux alliages métalliques de microstructure.

B.2 - Objectifs de la thèse

Le développement d'un système de stockage thermique adapté aux procédés solaires thermodynamiques, et plus spécifiquement à la génération directe de vapeur, constitue un levier incontournable pour améliorer l'efficacité de ce type de système. L'approche du projet STARS, basée sur un composant de stockage à trois étages adaptés aux états physiques de l'eau dans le cycle thermodynamique, est innovante par rapport aux solutions de stockages existantes. La conception de l'étage de stockage par chaleur latente, dans les conditions opératoires envisagées par le projet, fait notamment appel à des concepts peu répandus, nécessitant une étude multithématique (technique, économique, énergétique, environnementale) et multidisciplinaire (chimie, matériaux, thermique, thermodynamique...) avant d'envisager la conception d'un système industriel. La contribution de ce travail de thèse s'est inscrite essentiellement au niveau du matériau à changement de phase (MCP).

Le contexte industriel du projet STARS dans le cadre de l'AMI Solaire a impliqué plusieurs contraintes spécifiques concernant les objectifs de la thèse. Ainsi, la nécessité d'obtenir un démonstrateur à l'échelle industrielle à l'issue du projet a lourdement pesé sur son déroulement, nécessitant une grande flexibilité de notre problématique de recherche pour répondre aux attentes des partenaires. En outre, l'abandon du projet et la dissolution du consortium au bout des deux premières années de thèse, suite à l'arrêt de l'activité solaire d'AREVA au 1^{er} août 2014, a posé plusieurs problèmes d'organisation et restreint les échanges scientifiques avec les différents partenaires.

La synthèse du travail mené durant la thèse sur la problématique du stockage de l'énergie par chaleur latente pour les procédés solaires thermodynamiques peut être présentée suivant deux parties successives.

La première étape concerne la sélection du matériau à changement de phase (MCP) qui sera mis en œuvre dans le système de stockage par chaleur latente. Afin de réaliser cet objectif, nous avons mené une étude bibliographique permettant de recenser les matériaux pouvant assumer cette fonction. Le laboratoire a ensuite dirigé les échanges au sein du consortium concernant les critères de sélection d'un certain nombre de candidats parmi la liste obtenue lors de l'étude bibliographique. Enfin nous avons mené une campagne de caractérisation visant à déterminer la température de changement d'état et la chaleur latente de chacun des candidats sélectionnés pour choisir en concertation avec les partenaires le matériau qui sera utilisé dans le système. Cette partie du travail fait l'objet du chapitre II de ce manuscrit.

La seconde partie du travail vise à étudier les contraintes d'utilisation liées au matériau choisi. En effet l'étude de la littérature du domaine a d'abord mis en évidence plusieurs questions quant à la stabilité thermique du MCP sélectionné au cours de son utilisation dans un système de stockage latent. Certains MCP voient leur température de fusion et leur chaleur latente modifiées. De plus cette étude a soulevé des problématiques de transferts thermiques entre le fluide caloporteur du procédé solaire et le matériau à changement de phase, souvent présentés comme une limitation des procédés de stockage d'énergie par chaleur latente.

Ainsi nous avons entrepris de faire le point sur les évolutions possibles du comportement thermique du matériau sélectionné. Le chapitre III présente la synthèse bibliographique sur le sujet et la campagne expérimentale spécifique menée pour répondre aux attentes du projet. Deux études ont été réalisées en parallèle. La première a consisté à déterminer l'éventuelle évolution des caractéristiques thermiques du MCP alors que la deuxième s'est intéressée à la dégradation thermique et à la corrosion dans les conditions expérimentales.

Le dernier chapitre traite quant à lui des problématiques de transferts thermiques en présentant en premier lieu la synthèse bibliographique des solutions déjà étudiées dans le domaine. Le problème est souvent dû à la faible conductivité thermique des MCP utilisés et des tentatives d'intensification des transferts sont réalisées. Ce chapitre présente également les résultats de la campagne expérimentale de caractérisation de la solution choisie à l'issue de cette synthèse bibliographique. Notre campagne expérimentale cherche à améliorer la conductivité thermique équivalente du MCP retenu.

Bibliographie du Chapitre I - Contexte

- [1] « Solar Spectral Irradiance », *NREL.gov*. [En ligne]. Disponible sur: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. [Consulté le: 24-nov-2014].
- [2] « Key World Energy Statistics 2014 », International Energy Agency, 2014.
- [3] « Technology Roadmap - Concentrating Solar Power », International Energy Agency, 2010.
- [4] H. Müller-Steinhagen et F. Trieb, « Concentrating solar power », *Rev. Technol. Ingenia Inf. QR Acad Eng*, vol. 18, p. 43–50, 2004.
- [5] T. M. Pavlović, I. S. Radonjić, D. D. Milosavljević, et L. S. Pantić, « A review of concentrating solar power plants in the world and their potential use in Serbia », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, n° 6, p. 3891–3902, août 2012.
- [6] « NREL: Concentrating Solar Power Projects - Concentrating Solar Power Projects by Technology ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/by_technology.cfm. [Consulté le: 12-sept-2014].
- [7] « PS10 and PS20 », *Wikipedia, the free encyclopedia*. [En ligne]. Disponible sur: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:PS20andPS10.jpg>. [Consulté le: 11-sept-2014].
- [8] « Solaire: une centrale qui fonctionne même la nuit », *L'Energie d'avancer*. [En ligne]. Disponible sur: <http://lenergie davancer.com/solaire-une-centrale-qui-fonctionne-meme-la-nuit/2012/03/21/>. [Consulté le: 11-sept-2014].
- [9] « Solana factsheet », Abengoa, Solana Factsheet, 2013.
- [10] « Maricopa ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.hgpauktion.com/auctiondata/184-Maricopa/keyassets/6.JPG>. [Consulté le: 15-sept-2014].
- [11] H. L. Zhang, J. Baeyens, J. Degreé, et G. Cacères, « Concentrated solar power plants: Review and design methodology », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 22, p. 466–481, juin 2013.
- [12] « Sustainable Heat & Power Europe GmbH - Aktuelles ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.shp-europe.com/aktuelles.php>. [Consulté le: 15-sept-2014].
- [13] M. E. Brown et P. K. Gallagher, Éd., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2: Applications to inorganic and miscellaneous materials*, 1 édition., vol. 2. Amsterdam Netherlands ; New York: Elsevier Science, 2003.
- [14] P. Odru, *Le stockage de l'énergie*. Dunod, 2010.
- [15] T. M. I. Mahlia, T. J. Saktisahdan, A. Jannifar, M. H. Hasan, et H. S. C. Matseelar, « A review of available methods and development on energy storage; technology update », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 33, p. 532–545, mai 2014.
- [16] B. Bolund, H. Bernhoff, et M. Leijon, « Flywheel energy and power storage systems », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, n° 2, p. 235–258, févr. 2007.
- [17] « Electricity Energy Storage Technology Options », Electric Power Research Institute, Technical Update 000000000001020676, déc. 2010.
- [18] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado, B. Zalba, et L. F. Cabeza, « State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—

- Concepts, materials and modellization », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 1, p. 31-55, janv. 2010.
- [19] S. Kuravi, J. Trahan, D. Y. Goswami, M. M. Rahman, et E. K. Stefanakos, « Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 39, n° 4, p. 285-319, août 2013.
- [20] W.-D. Steinmann et M. Eck, « Buffer storage for direct steam generation », *Sol. Energy*, vol. 80, n° 10, p. 1277-1282, oct. 2006.
- [21] M. Medrano, A. Gil, I. Martorell, X. Potau, et L. F. Cabeza, « State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 1, p. 56-72, janv. 2010.
- [22] R. Osunaa, R. Olavarriáa, R. Morillo, M. Sanchez, et F. Cantero, « PS10, Construction of a 11 MW solar thermal tower plant in seville, Spain », présenté à SolarPACES, 2006.
- [23] J. I. Burgaleta, A. Ternero, D. Vindel, I. Salbidegoitia, et G. Azcarraga, « Gemasolar, key points for the operation of the plant », présenté à Solarpaces, 2012.
- [24] L. Moens, D. M. Blake, D. L. Rudnicki, et M. J. Hale, « Advanced thermal storage fluids for solar parabolic trough systems », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 125, n° 1, p. 112-116, 2003.
- [25] « The parabolic trough power plants Andasol 1 to 3 », Solar Millenium, 2009.
- [26] D. Laing, C. Bahl, T. Bauer, D. Lehmann, et W.-D. Steinmann, « Thermal energy storage for direct steam generation », *Sol. Energy*, vol. 85, n° 4, p. 627-633, avr. 2011.
- [27] D. Laing, T. Bauer, W. D. Steinmann, et D. Lehmann, « Advanced High Temperature Latent Heat Storage System—Design and Test Results », in *Proc. 11th Int. Conf. on Thermal Energy Storage, Stockholm, Sweden, 14-17 June 2009.*, 2009.
- [28] R. Bayón, E. Rojas, L. Valenzuela, E. Zarza, et J. León, « Analysis of the experimental behaviour of a 100 kWth latent heat storage system for direct steam generation in solar thermal power plants », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, n° 17-18, p. 2643-2651, déc. 2010.
- [29] D. Laing, T. Bauer, N. Breidenbach, B. Hachmann, et M. Johnson, « Development of high temperature phase-change-material storages », *Appl. Energy*, vol. 109, p. 497-504, sept. 2013.
- [30] G. Angelini, A. Lucchini, et G. Manzolini, « Comparison of Thermocline Molten Salt Storage Performances to Commercial Two-tank Configuration », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 694-704, 2014.
- [31] « Feuille de route sur le solaire thermodynamique », *ADEME*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ademe.fr/feuille-route-solaire-thermodynamique>. [Consulté le: 14-juin-2015].
- [32] « AREVA-SOLAR-Applications - AREVA ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.areva.com/EN/solar-232/arevasolarapplications.html>. [Consulté le: 10-juin-2015].

Chapitre II - Sélection du MCP

Table des matières

Chapitre II - Sélection du MCP.....	47
Partie A - Revue de la littérature et classement des MCP.....	49
A.1 - Synthèse bibliographique	51
A.2 - Classement des candidats	54
A.2.a) Les critères thermiques	55
A.2.b) Les critères économiques	56
A.2.c) Les critères de compatibilité chimique	56
A.2.d) Bilan de la sélection	57
A.2.e) Classement des candidats.....	62
A.3 - Synthèse.....	63
Partie B - Techniques de caractérisation calorimétrique.....	64
B.1 - Les calorimètres	66
B.1.a) Les calorimètres à flux de chaleur	67
B.1.b) Les calorimètres à compensation de puissance.....	68
B.1.c) Choix de l'appareil.....	71
B.2 - Les modes de fonctionnement.....	72
B.2.a) Le mode dynamique.....	72
B.2.b) Le mode Step-Scan	75
B.3 - Étalonnage	77
B.3.a) Étalonnage en température.....	77
B.3.b) Étalonnage en énergie	78
Partie C - Caractérisation des candidats.....	79
C.1 - Méthode expérimentale	79
C.2 - Résultats	82
C.2.a) Les corps purs	82
C.2.b) Les mélanges binaires eutectiques	89
C.3 - Synthèse.....	106
Conclusion	108
Bibliographie du Chapitre II - Sélection du MCP.....	109

Le projet STARS se concentre sur le développement d'une solution de stockage pour une technologie de génération directe de vapeur par voie solaire proposée par AREVA. Dans le cadre des centrales solaires thermodynamiques, l'énergie thermique est transformée en énergie mécanique par une turbine à vapeur qui couplée à un alternateur génère de l'électricité. Dans un tel cycle, l'eau transporte environ 30 % de l'énergie sous forme sensible (liquide et vapeur) contre 70 % sous forme de chaleur latente (liquide-vapeur) [1]. L'utilisation d'un matériau à changement de phase (MCP) permet de stocker l'énergie thermique avec une densité de stockage plus importante et des contraintes plus légères comparativement au stockage direct de vapeur. Dans le but de dresser une liste des MCP envisageables pour remplir cette fonction, les deux gammes de températures définies précédemment ont servi de premier filtre pour extraire de la littérature une liste de candidats potentiels. Pour rappel, ces deux gammes de température sont la gamme « préférentielle » (275 à 325 °C) et la gamme « étendue » (250 à 350 °C).

Partie A - Revue de la littérature et classement des MCP

Le stockage thermique par chaleur latente utilise l'énergie d'un changement d'état réversible du matériau de stockage [2]. Les intérêts du stockage d'énergie par chaleur latente sont multiples :

- Stockage à un niveau de température et non pas sur une plage de température ;
- Densité de stockage plus élevée.

Les transitions de phases liquide-gaz (évaporation) ou solide-gaz (sublimation) sont les transformations les plus énergétiques. Néanmoins le stockage de grandes quantités de matériau en phase gazeuse à haute pression (pour avoir une densité d'énergie volumique acceptable) et à haute température est assez délicat techniquement, comme le démontrent les solutions techniques de stockage direct de la vapeur d'eau citées dans le chapitre I. C'est notamment pour cette raison que la transition solide-liquide est la plus couramment utilisée dans le domaine du stockage d'énergie par chaleur latente, les transitions de phase solide-solide étant aussi envisageables, mais globalement moins énergétiques [2]. Tout matériau présentant des phases solide et liquide thermodynamiquement stables ainsi qu'une transition de phase réversible est donc potentiellement un MCP utilisable dans l'optique du stockage d'énergie thermique par chaleur latente. Ainsi l'éventail de températures accessible par ce mode de stockage s'étale des températures négatives jusqu'à de très hautes températures, supérieures à 500 °C.

De nombreux auteurs se sont intéressés aux MCP solide-liquide dans le but de stocker de l'énergie thermique à température constante, couvrant plusieurs gammes de températures variant des basses températures ($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$), pour le stockage du froid, aux très hautes températures ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dans la littérature, les MCP sont le plus souvent caractérisés par les deux grandeurs physiques suivantes :

- La température de fusion, qui représente la température caractéristique de la transition de phase ;
- La chaleur latente de fusion qui représente l'énergie mise en jeu lors de cette transition de phase.

La Figure II-1, inspirée d'un diagramme initialement proposé par Abhat en 1981 [3] puis repris et complété par Zalba et al. en 2003 [4], présente une classification pertinente et désormais classique dans la littérature des différents MCP.

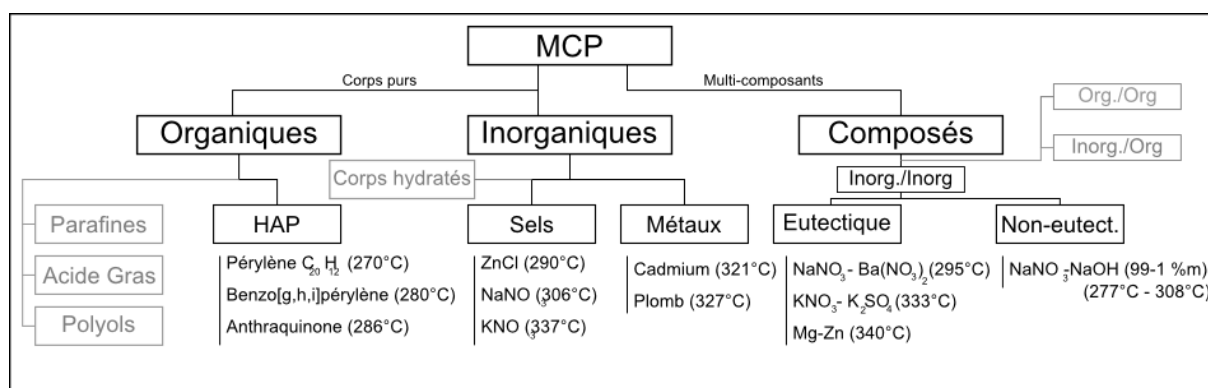


Figure II-1 – Classification des matériaux à changement de phase d'après [4]

Le classement proposé organise les matériaux suivant leur nature : les matériaux organiques, les matériaux inorganiques et les composés. Chacune de ces classes peut être subdivisée en familles de matériaux. Sur cette figure, les classes de matériaux les plus susceptibles de correspondre à la gamme de température étudiée ont été mises en évidence et quelques exemples de matériaux ont été donnés pour illustration.

Un premier travail de recherche bibliographique a ainsi conduit à l'établissement d'une première liste de matériaux en accord avec les gammes de températures définies précédemment :

- la gamme préférentielle comprise entre $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $325\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- la gamme étendue comprise entre $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A.1 - Synthèse bibliographique

À ce niveau de température, la très grande majorité de MCP envisageables sont inorganiques. Les seuls matériaux organiques recensés appartiennent à la famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les HAP sont principalement produits par la combustion incomplète de matériaux organiques, formant ainsi des mélanges de plusieurs isomères difficiles à séparer. Ce sont les HAP les plus lourds qui nous intéresseront, car certains d'entre eux ont une température de fusion comprise dans la gamme visée et une faible pression de vapeur saturante. Il faut enfin noter que la variété d'HAP que l'on peut rencontrer est infinie, le nombre d'isomères augmentant considérablement lorsque les molécules se complexifient. Roux et al., 2008 [5] présentent une synthèse des propriétés thermiques de 66 corps appartenant à cette famille où on peut dénombrer 16 corps ayant une température de fusion en accord avec notre gamme étendue (6 dans la gamme préférentielle).

Pour les composés inorganiques, la littérature disponible est beaucoup plus conséquente comme nous allons le voir dans la suite de cette partie. Le travail de synthèse le plus exhaustif du domaine reste sans conteste celui présenté en 5 volumes intitulés *Physical properties data compilations relevant to energy storage*, datant de la fin des années 70. Le Tome I [6] référence près de 6300 mélanges eutectiques dont les températures de fusion s'échelonnent entre -138 °C et 2700 °C. Dans notre gamme étendue, ce n'est pas moins de 637 compositions qui sont référencées comme ayant une température de fusion adaptée (dont 353 dans la gamme préférentielle). Bien que le nombre de compositions soit impressionnant, seules les proportions du mélange et les températures de transition sont fournies. Il est donc difficile d'évaluer le potentiel de ces candidats pour le stockage thermique puisqu'aucune information n'est donnée sur la nature de la transition de phase ni sur la chaleur latente. En outre, certaines associations de matériaux sont citées plusieurs fois avec des compositions différentes et des températures de transition proches, voire identiques. Cela met en exergue la difficulté de travailler avec des mélanges eutectiques, la composition exacte du mélange étant difficile à déterminer précisément. La liste des mélanges ayant une température de fusion comprise dans notre gamme étendue tirée de cette référence, dénommée liste B, est donnée dans l'Annexe II-1.

Dans le même ouvrage, les tomes II [7] et IV [8] présentent des données concernant respectivement 49 et 107 composés à base de sels inorganiques ayant un intérêt comme MCP pour le stockage d'énergie thermique. Parmi eux, il y a respectivement 9 et 12 corps ou composés dont la température de fusion entre dans la gamme étendue (2 et 9 dans la gamme préférentielle). Les données présentées pour ces corps sont très variées, on peut citer la

température de fusion, le diagramme de phases et la composition eutectique pour certains mélanges, la densité, certaines chaleurs latentes de fusion, les capacités calorifiques des phases liquide et solide et parfois la conductivité thermique (de la phase solide et de la phase liquide) ainsi que la variation de volume au changement de phase.

Plus tard Zalba et al., 2003 [4] présentent une synthèse générale sur le stockage d'énergie thermique par chaleur latente, dont une partie est dédiée à la synthèse bibliographique des travaux sur les MCP. S'appuyant sur les travaux de Abhat, 1983 [9], dont la classification des MCP est reprise et complétée, Lane, 1983 [2] et Dincer et Rosen, 2002 [10], les auteurs proposent une liste des matériaux étudiés dans la littérature comme MCP potentiels. En complément, les auteurs dressent une liste des MCP disponibles commercialement au moment de leur étude. Cette synthèse bibliographique permet d'ajouter à notre liste deux corps purs correspondants à notre gamme de température étendue (un seul, le nitrate de sodium, dans la gamme de température préférentielle). En outre les auteurs montrent que les MCP commerciaux ne représentent qu'une faible part des matériaux qui ont été étudiés dans la littérature. Enfin ces auteurs évoquent les problèmes de stabilités sur le long terme, dus au cyclage thermique et à la corrosion entre le matériau à changement de phase et les matériaux de structure auxquels ils sont en contact.

Kenisarin, 2010 [11] présente une revue assez exhaustive de MCP dans l'optique du stockage d'énergie thermique. Il concentre sa revue sur les matériaux inorganiques, des corps purs et des mélanges à la concentration eutectique, rassemblant des données sur la température de fusion et la chaleur latente de fusion, mais aussi des données partielles sur la conductivité thermique, les chaleurs spécifiques solide et liquide, la masse volumique, la variation de volume au changement de phase ainsi que quelques informations sur le prix. Il est possible de dénombrer dans cette synthèse 5 corps purs et 27 mélanges eutectiques dont la température de fusion concorde avec les limites de notre gamme étendue (2 corps purs et 8 mélanges eutectiques en ne considérant que la gamme préférentielle).

Liu et al., 2012 [12] ont quant à eux synthétisé dans leur publication des travaux de recherche concernant les MCP et l'amélioration des performances pour les systèmes de stockages par chaleur latente. Une partie de la publication est consacrée à la revue bibliographique des MCP ayant une température de fusion supérieure à 300 °C. D'après leurs travaux, seuls les sels inorganiques et les métaux sont adaptés à une utilisation à ce niveau de température. Quatre corps purs et six mélanges ont une température de fusion correspondante à notre gamme de température étendue (1 corps pur et 2 mélanges pour la gamme préférentielle). Ces travaux

synthétisent les recherches de plusieurs auteurs, mettant en exergue la disparité qu'il est possible d'observer sur certaines valeurs expérimentales pour un même corps. La chaleur latente du nitrate de sodium est par exemple comprise entre 172 et 200 J.g⁻¹, chacun des sept auteurs cités comme source donnant une valeur comprise dans cette plage.

Hoshi et al., 2005 [13] étudient le cas particulier des centrales solaires à concentration, et plus spécifiquement celles basées sur la technologie CLFR. Dans une partie consacrée aux MCP, les auteurs présentent sur un graphique les matériaux en fonction de leur température de fusion et de leur chaleur latente. Six corps purs correspondent à notre gamme étendue de température de fusion (2 correspondent à la gamme de température préférentielle). Il reste néanmoins difficile d'extraire de ce travail des valeurs numériques précises, les résultats étant présentés uniquement sous forme graphique.

Nomura et al, 2010 [14] présentent une synthèse des technologies de stockage par chaleur latente pour des températures supérieures à 100 °C. Ils constituent une liste de matériaux avec pour chacun la température de fusion et la chaleur latente, dont 6 corps purs et 4 mélanges concordent avec notre gamme étendue (4 corps purs dans la gamme préférentielle).

Cárdenas et León, 2013 [15] proposent eux aussi une synthèse technologique sur le stockage par chaleur latente. La partie concernant les MCP propose une liste de matériaux issue d'une synthèse bibliographique fournissant la température de fusion et la chaleur latente respective de chacun d'eux. On trouve dans ces travaux 4 corps purs et 12 mélanges dont la température de fusion correspond à notre gamme de température étendue (3 corps purs et 4 mélanges dans la gamme préférentielle).

Enfin Gomez, 2011 [16], dans son rapport pour le NREL, utilise le logiciel FactSage [17] pour établir les diagrammes de phases théoriques des composés de MCP inorganiques afin de déterminer les compositions eutectiques et la température de fusion associée. En outre, le logiciel permet de déterminer la chaleur latente de fusion théorique pour chaque composition. On extrait de ces travaux 2 corps purs et 16 mélanges eutectiques dont la température de fusion entre dans notre gamme étendue (1 corps pur et 6 mélanges dans la gamme préférentielle). Par ailleurs 3 compositions eutectiques ont été caractérisées par calorimétrie, fournissant ainsi des valeurs expérimentales.

En conclusion de cette étude bibliographique, nous pouvons distinguer deux listes de matériaux. La première, la liste A présentée dans l'Annexe II-1, issue du corpus de publications orientées sur le stockage d'énergie par chaleur latente et la seconde, la liste B présentée en Annexe II-2,

issue du tome I de Janz et al. La liste A met en avant 52 matériaux dont tout ou partie des propriétés thermophysiques est connue et documentée. La seconde, qui recense près de 640 compositions, se concentre sur les mélanges de sels à composition eutectique, en ne prenant en compte que la température de fusion.

A.2 - Classement des candidats

La sélection des candidats a débuté par un tri sommaire de la liste B afin d'éliminer les corps strictement incompatibles avec les objectifs de l'étude et de réduire le champ d'investigation. Dans un premier temps, tous les mélanges contenant du béryllium, des arséniures, des sulfures ou des cyanures ont été éliminés à cause de leur toxicité prononcée pour l'homme et l'environnement. Pour ces mêmes raisons, les compositions contenant du mercure, du thallium et du cadmium ont été écartées. Nous avons aussi retiré de la liste toutes les compositions contenant des éléments radioactifs tels que le thorium, le neptunium ou l'uranium. Enfin les halogénures d'argent ont également été mis de côté à cause de leur photosensibilité. Ce premier tri, très basique, a conduit à l'élimination de 282 compositions (plus d'un tiers) issues de la liste B, réduisant celle-ci à 355 compositions, comme il est montré dans l'Annexe II-1. Enfin, nous avons vérifié qu'aucun composé issu de la liste A n'est en contradiction avec ces critères.

Parallèlement à ce travail, la concertation des partenaires du projet a permis d'établir une liste des critères de sélection et de classement des candidats. Ces critères ont servi dans un premier temps à éliminer des matériaux ou compositions incompatibles avec le cahier des charges du projet. Dans un second temps ils ont permis de classer les candidats selon un ordre d'intérêt en vue de leur étude au laboratoire. L'ensemble des critères, qui sont décrits dans les points A.2.a), A.2.b) et A.2.c) ont été établis communément par tous les partenaires, chacun apportant son expertise dans son domaine.

A.2.a) Les critères thermiques

(i) *La température de transition de phase*

Ce paramètre, le plus critique de tous, a été utilisé comme premier critère de sélection. Il est défini par le procédé associé au système de stockage. Comme mentionné précédemment, deux gammes de température ont été définies : la gamme « étendue » entre 250 et 350 °C et la gamme « préférentielle » entre 275 et 325 °C.

(ii) *La densité de stockage*

La densité de stockage, proportionnelle à la masse volumique et à la chaleur latente de transformation, est de même un paramètre important dans la conception d'un système de stockage par chaleur latente. Elle corrèle la capacité du stockage et son volume spatial. La valeur de ce paramètre doit être maximisée, la valeur minimale étant la densité de stockage de la vapeur d'eau de 30 kWh.m⁻³ donnée dans le Chapitre I.

(iii) *La conductivité thermique*

La conductivité thermique traduit la capacité du matériau à échanger la chaleur par conduction thermique. Cette grandeur est dès lors un paramètre qu'il faut maximiser, les transferts au sein de la phase solide du matériau étant purement conductifs. Néanmoins elle est moins contraignante dans la phase liquide du MCP, la convection pouvant jouer un rôle important pour les transferts thermiques dans cette phase.

(iv) *La stabilité thermique*

Pour un système industriel la garantie d'un niveau de performance égal au long de sa vie est une condition essentielle. Le MCP, qui sera soumis à au moins un cycle de transformation par jour de fonctionnement, doit en conséquence conserver ses propriétés durant sa durée de vie. Il est donc nécessaire de vérifier qu'il n'y a pas de phénomène de démixtion ou de ségrégation dans les MCP composés, ou d'influence d'un phénomène annexe comme la dégradation thermique ou l'oxydation. Ainsi, le consortium a écarté les chlorures de fer I (FeCl), fer II (FeCl₂), fer III (FeCl₃) et le chlorure de Zinc (ZnCl₂) du fait de leur forte pression de vapeur saturante, nécessitant un contrôle du ciel gazeux en contact avec le matériau sous peine de dégradation thermique au fur et à mesure des cycles.

(v) *Le degré de surfusion*

La surfusion, qui ne concerne que les transformations liquide-solide, est l'état métastable dans lequel se trouve un liquide lorsqu'il persiste sous cette forme à une température

inférieure à sa température d'équilibre solide-liquide. Le degré de surfusion est défini comme la différence entre la température de fusion et la température de cristallisation moyenne. Ainsi il doit être faible afin de garantir le bon fonctionnement de l'installation lors du déstockage.

(vi) *La variation de volume au changement de phase*

Lors du changement de phase, l'organisation cristalline provoque un changement de masse volumique, entraînant une variation de volume d'une masse donnée de matériau au changement de phase. Cela peut entraîner des problèmes de contraintes mécaniques sur les structures et les échangeurs. En conséquence, ce paramètre doit être minimal.

A.2.b) Les critères économiques

(i) *Prix*

Comme il a été exposé au début de ce chapitre, l'étude concerne la réalisation d'une solution commerciale industrielle. Les quantités de matériaux mises en jeu seront conséquentes et il est important de prendre ce paramètre en compte lors du choix du candidat. Le prix sera considéré comme élevé au-dessus de 40 \$.kWh⁻¹ et bas sous les 10 \$.kWh⁻¹, il doit être le plus bas possible

(ii) *La disponibilité et la volatilité des prix*

L'objectif fixé par AREVA est d'avoir un matériau qui est disponible à plus de 10 000 m³ annuels avec un maximum de fournisseurs différents pour assurer une certaine stabilité des prix. Pour cette raison tous les sels d'éléments rares, dont la liste est faite en suivant, ont été écartés de la liste des candidats : Niobium (Nb), Tantale (Ta), Gallium (Ga), Césium (Cs), Indium (In), Rubidium (Rb), Rhénium (Re), Tellure (Te), Antimoine (Sb), Strontium (Sr), Tungstène (W) et Hafnium (Hf). 124 compositions sont concernées dans la liste B et 2 dans la liste A.

A.2.c) Les critères de compatibilité chimique

(i) *Compatibilité avec les matériaux de structure et l'eau*

Des enceintes de confinement aux échangeurs de chaleur, le MCP sera en contact avec plusieurs matériaux définis par le consortium, tel que le béton, l'acier faiblement allié ou l'aluminium. En conséquence, les MCP seront jugés sur leur comportement vis-à-vis de ces matériaux de structure. Cela exclut les compositions d'hydroxydes OH⁻ du fait de leur caractère extrêmement corrosif avec tous les matériaux métalliques envisagés. De plus, les chlorures de cuivre I (CuCl), de cuivre II (CuCl₂) et le sulfate de zinc (ZnSO₄) sont incompatibles avec

l'aluminium, ce qui les écarte de la liste des candidats. Par ailleurs les matériaux sélectionnés ne devront pas avoir d'incompatibilité extrême avec l'eau, le fluide de travail dans l'installation.

(ii) Toxicité et inflammabilité

Au regard des quantités de matériaux engagées, il est indispensable de minimiser l'impact écologique en éliminant les matériaux toxiques, comme il a été fait dans le premier tri rudimentaire de la liste B. Cela conduit également à l'élimination des composés de chromate (CrO_4) et dichromate (Cr_2O_7) qui sont très toxiques. De même, certains composés fluorés tels que le fluorure de sodium (NaF), le di fluorure de Baryum (BaF_2) et le fluorure de potassium (KF) ont été éliminés à cause de leur toxicité aigüe. Enfin les HAP, faisant l'objet de nombreuses études en raison de leur caractère cancérigène ou mutagène [5], ont aussi été écartés.

Au niveau de l'inflammabilité, il est nécessaire de limiter les risques au maximum. Les chlorates (ClO_3) et perchlorates (ClO_4) ont été exclus par le consortium, car ce sont de forts comburants utilisés dans la fabrication d'explosifs ou de carburants solides pour fusée.

A.2.d) Bilan de la sélection

Après cette phase d'élimination basée sur les critères émis par le consortium, 79 compositions potentielles sont retenues. Le Tableau II-1 recense les 5 corps purs satisfaisant les critères des partenaires.

	Composition	température de fusion (°C)	chaleur latente (kJ/kg)	Masse volumique	Références	prix (\$/tonne)	densité de stockage (kWh/m^3)
1	LiNO_3	253	360 - 373	2380	[1] [5] [6] [9]	10000	247
2	NaNO_2	270 - 282	180 - 216	2170	[1] [5] [6] [10]	450 - 600	130
3	NaNO_3	306-310	172-200	1890	[9] [1] [2] [4] [5] [6] [8] [7]	500 - 600	93
4	KNO_3	333 - 337	88 - 266	2110	[1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9]	1000 - 1200	156
5	Pb	328	23	11350	[3]	1500	73

Tableau II-1 – Liste des corps purs candidats

La légende du code couleur utilisé pour le classement des candidats dans les tableaux II-1 à II-6 est donnée dans le paragraphe A.2.e). Concernant les mélanges binaires, les 48 compositions dans les proportions eutectiques n'ayant pas été éliminées sont présentées dans les tableaux Tableau II-2, Tableau II-3 et Tableau II-4 ci-dessous.

Chapitre II - Sélection du MCP

	Composition	Proportion	température de fusion (°C)	chaleur latente (kJ/kg)	Masse volumique	Références	prix (\$/tonne)	densité de stockage (kWh/m³)
6	LiNO ₃ - Pb(NO ₃) ₂	96,5 - 3,5 % mol 85,16 - 14,84 % masse	250,2			[11]		
7	LiNO ₃ - Li ₂ SO ₄	1,26 - 98,74 % mol 0,83 - 99,17 % masse	252			[11]	> 10000	
8	Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ - NaC ₂ H ₃ O ₂	21 - 79 % mol 42,5 - 57,5 % mol 60 - 40 % mol	252 - 256			[11]		
9	LiNO ₃ - Ba(NO ₃) ₂	97,4 - 2,6 % mol 90,81 - 9,19 % masse 97,2 - 2,8 % mol 90,15 - 9,85 % masse	251 - 253	368	2459*	[1] [11]	> 10000	173
10	LiNO ₃ - NaCl	93,6 - 6,4 % masse	255	354	2368*	[1]	> 10000	232
11	KI - MgI ₂	61 - 39 % mol	255			[11]		
12	Ba(NO ₂) ₂ - Ba(NO ₃) ₂	94 - 6 % mol	255			[11]	300 - 700	
13	Ba(NO ₂) ₂ - Ca(NO ₂) ₂	89 - 11 % mol	255			[11]		
14	PbBr ₂ - PbI ₂	53 - 47 % mol 63 - 37 % mol	260			[11]		
15	LiCl - NH ₄ Cl	50 - 50 % mol	267			[11]		
16	Ca(NO ₃) ₂ - LiCl	40,85 - 59,15 % mol 72,8 - 27,2 % masse	265-270	167	2383*	[1] [11]		110,00
17	NaNO ₃ - Pb(NO ₃) ₂	84,5 - 15,5 % mol	274,2			[11]		
18	Na ₂ MoO ₄ - NaNO ₂	2 - 98 % mol	278			[11]		

Tableau II-2 – Liste des binaires à la composition eutectique candidats part. 1

Chapitre II - Sélection du MCP

19	KCl - KH_2PO_4	5,5 - 94,5 % mol	280			[11]		
20	NaCl - NaNO_2	1,1 - 98,9 % mol	281			[11]	100 - 300	
21	PbBr_2 - ZnBr_2	60 - 40 % mol	282			[11]		
22	KNO_3 - NaNO_2	45,5 - 54,5 % mol	285			[11]	750 - 900	
23	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - KNO_3	12,4 à 13,3 - 87,6 à 86,7 % mol	287			[11]	950 - 1150	
24	NaI - SnI_2	22 - 78 % mol	290			[11]		
25	NaNO_3 - KNO_3	90 - 10 % masse 88,3 - 11,7 % masse	290	170	2242*	[4]		106
26	NaI - PbBr_2	22,2 - 87,8 % mol	295			[11]		
27	NaI - NaNO_3	14 - 86 % mol	296			[11]		
28	Na_2MoO_4 - NaNO_3	2 - 98 % mol	296			[11]		
29	KBr - PbI_2	47,3 - 52,3 % mol	298			[11]		
30	NaNO_3 - NaCl	95 - 5 % mol 96,5 - 3,5 % masse 93,5 - 6,5 % mol 95,4 - 4,6 % masse	297 - 298			[10] [11]	200 - 400	
31	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3	6,4 - 93,6 % mol 17,4 - 82,6 % masse 5,8 - 94,2 % mol 15,92 - 84,08 % masse	294-298		2430*	[11] [12]	480 - 600	
32	NaNO_3 - Na_2SO_4	93,26 - 6,74 % mol 89,2 - 10,8 % masse	300		2303*	[11] [12]	500 - 600	
33	KBr - PbI_2	27,6 - 72,4 % mol	306			[11]		
34	PbCl_2 - PbI_2	24 - 76 % mol 64 - 36 % mol 35 - 65 % mol	306 338 326			[11]		
35	KI - PbBr_2	44,9 - 55,1 % mol 13,1 - 86,9 % mol	309 320			[11]		
36	NaCl - ZrCl_4	35,4 - 64,6 % mol 37,6 - 62,4 % mol	311 314			[11]	7000-7200	
37	K_2MoO_4 - KNO_3	8 - 92 % mol	318			[11]		
38	KBr - LiBr	60 - 40 % mol 67,3 - 32,7 % masse 40 - 60 % mol 38 - 62 % mol 38,5 - 61,5 % mol	318 348 334 322,5		2984*	[11] [12]	3000-4000	

Tableau II-3 – Liste des binaires à la composition eutectique candidats part. 2

Chapitre II - Sélection du MCP

39	CaCl ₂ - LiNO ₃	40,3 - 59,7 % mol	320			[1]	6000-6100	
40	KNO ₃ - KCl	94 - 6 % mol 96,4 - 3,6 % masse 90,2 - 9,8 % mol 94,1 - 5,9 % masse	320 307,9	74 - 150 105,6	2114*	[3] [4] [7] [11] [8] [12]	1000 - 1200	62
41	KI - PbI ₂	31,9 - 68,1 % mol	321			[11]		
42	LiBr - PbBr ₂	20,9 - 79,1 % mol	322			[11]		
43	KNO ₂ - KNO ₃	20 - 80 % mol	323			[11]	1600 - 1900	
44	NaBr - PbBr ₂	17,7(18) - 82,3 (82) % mol	324			[11]		
45	KNO ₃ - K ₂ CO ₃	98,2 - 1,8 % mol 97,6 - 2,4 % masse 65,31 - 34,69 % masse 96,3 - 3,7 % mol 95 - 5 % masse	332 325 326	71,6	2118* 2126*	[12] [8] [11]	1000 - 1200	42
46	KCl - LiBr	39 - 61 % mol	327			[11]	2000 - 2700	
47	KNO ₃ - KBr	92,4 - 7,6 % mol 91,15 - 8,85 % masse 90,5 - 9,5 % mol 89 - 11 % masse	330 320	101	2166*	[8] [11]	1200 - 1500	61
48	KBr - PbBr ₂	16 à 17,3 - 84 à 82,7 % mol 12,2 - 87,8 % mol 10 - 90 % mol	330 349 335			[11]		
49	KBr - MgBr ₂	65 - 35 % mol	332			[11]		
50	KNO ₃ - K ₂ SO ₄	99,6 - 0,4 %mol 99,31 - 0,69 %masse 97,5 - 2,5 %mol 98,8 - 1,2 % mol 97,95 - 2,05 % masse	333 - 334		2121*	[11] [12]	1000-1200	
51	Mg-Zn	46,3 - 53,7 % masse 48 - 52 % masse	340	180 - 185	4544*	[1] [3] [7]	2000 - 2500	233
52	LiCl-KCl	58 - 42 % mol 44 - 56 % masse	348 - 355	170 - 234	2020*	[1] [7] [9] [11]		199
53	PbBr ₂ - PbF ₂	92,5 - 7,5 % mol	349			[11]		

Tableau II-4 – Liste des binaires à la composition eutectique candidats part. 3

Enfin 26 compositions de trois matériaux ou plus concordent avec les critères de cette phase de sélection. Ils sont présentés dans les tableaux Tableau II-5 et Tableau II-6.

Chapitre II - Sélection du MCP

	Composition	Proportion	température de fusion (°C)	chaleur latente (kJ/kg)	Masse volumique	Références	prix (\$/tonne)	densité de stockage (kWh/m³)
54	KCl - PbCl ₂ - PbI ₂	31,2 - 27,8 - 40,9 % mol	270			[11]		
55	KCl - KI - PbI ₂	4,8 - 33,2 - 61,9 % mol	278			[11]		
56	KBr - LiBr - PbBr ₂	43 - 40,7 - 16,3 % mol 43,6 - 30,8 - 25,6 % mol 15 - 18,3 - 66,6 % mol 13,7 - 14,6 - 71,7 % mol	278 282 289 308			[11]		
57	Ba(NO ₃) ₂ - NaCl - NaNO ₃	5,8 - 7,9 - 86,2 % mol	280			[11]		
58	NaNO ₃ - NaCl - Na ₂ SO ₄	86,3 - 8,4 - 5,3 % mol 85,5 - 5,7 - 8,8 % masse	278 - 287	176 - 177	2290*	[1] [4] [11]		113
59	CaBr ₂ - KBr - LiBr	6,5 - 41,5 - 52 % mol	312			[11]		
60	KBr - LiCl - PbBr ₂	42,6 - 24 - 33,3 % mol 45,4 - 31,9 - 22,7 % mol	314 316			[11]		
61	KCl - LiCl - PbCl ₂	39,2 - 33,6 - 27,1 % mol 43,2 - 42,6 - 14,2 % mol	320 320			[11]		
62	KCl - KNO ₃ - K ₂ SO ₄	16,75 - 82,25 - 1 % mol	318			[11]		
63	KCl - LiBr - NaBr	38 - 55 - 7 % mol 35 - 57,5 - 7,5 % mol	320 324			[11]		
64	LiCl - BaCl ₂ - KCl	54,2 - 6,4 - 39,4 % mol 35 - 20,3 - 44,7 % masse 53,65 - 5,43 - 40,92 % mol 54,26 - 6,38 - 39,36 % mol	320	170	2390*	[1] [7] [11]		113
65	KCl - LiCl - Li ₂ SO ₄	38,9 - 57,1 - 3,9 % mol	324			[11]		
66	KNO ₃ - KBr - LiCl	71,2 - 7,6 - 21,2 % mol 80 - 10 - 10 % masse	326,6	75,9	2170*	[8]		46
67	CaSO ₄ - KCl - LiCl	4,9 - 38,1 - 57 % mol	328			[11]		
68	NaCl - PbCl ₂ - PbI ₂	9,5 - 25,7 - 64,7 % mol 7,7 - 50,0 - 42,3 % mol	330 348			[11]		
69	KBr - NaBr - PbBr ₂	37,7 - 11,3 - 50,9 % mol	334			[11]		
70	CaF ₂ - KCl - LiCl	1,8 - 42,2 - 56 % mol	338			[11]		
71	KBr - LiCl - NaCl	35 - 43,3 - 50,9 % mol	340			[11]		
72	LiF - LiCl - LiI	11,7 - 29,1 - 59,2 % mol	341			[9]		
73	KCl - LiBO ₂ - LiCl	41 - 1,5 - 57,5 % mol	343			[11]		

Tableau II-5 – Liste des composés de 3 corps et plus à la composition eutectique part.1

74	LiCl - KCl - CaCl ₂	50,5 - 44,2 - 5,3 % mol 40,3 - 48,6 - 11,1 % 50,9 - 43,3 - 5,8 % mol	332 - 340	299	2127*	[9] [11]		177
75	LiCl - NaCl - KCl	53,5 - 8,5 - 38 % mol 40,5 - 8,9 - 38 % masse 53,4 - 29,7 - 16,9 % mol 43 - 33 - 24 % masse 55 - 9 - 36 % mol 42,1 - 9,5 - 48,4 %	348 - 350 346 346	115 281	2036 2081 2035	[9] [11] [3] [4] [7] [11]		162
76	KCl - MnCl ₂ - NaCl	28,7 - 45 - 26,3 % mol	350			[1] [7]		
77	KBr - KCl - LiBr - LiCl	28,5 - 9,5 - 46,5 - 15,5 % mol	310			[11]		
78	KBr - KCl - LiBr - LiCl	21,3 - 37,7 - 34,8 - 6,1 % mol	314			[11]		
79	LiCl - KCl - LiCO ₃ - LiF	47,4 - 46,8 - 3,2 - 2,1 % masse 47,7 - 47 - 3,4 - 2,4 % masse	340 - 343	375 - 380		[1] [7]		

Tableau II-6 – Liste des composés de 3 corps et plus à la composition eutectique part.1

A.2.e) Classement des candidats

Une deuxième phase, utilisant les critères définis précédemment, nous a permis d'ordonner les MCP en fonction de leur intérêt afin de sélectionner les plus pertinents. En effet, les contraintes temporelles du projet ne permettent pas de caractériser l'ensemble des 79 candidats identifiés, une sélection plus fine des matériaux est nécessaire afin d'en réduire le nombre.

Ainsi les composés de plomb ont été relégués au second plan à cause de leur toxicité. Les chlorures ont, de la même façon, été placés dans les matériaux à éviter, du fait de leur comportement corrosif marqué. Enfin le prix très élevé que les composés de lithium, de magnésium, de molybdate ou d'iodure de sodium a relégué ces MCP au second rang.

Ce classement apparaît sur les tableaux Tableau II-1 à Tableau II-6 avec la légende suivante :



Composés de plomb



Composés de chlorures



Composés au prix important

A.3 - Synthèse

A l'issue de l'ensemble de ce processus de sélection, 3 corps purs et 8 mélanges binaires à la composition eutectique sortent du lot. Parmi ces MCP présentés dans le Tableau II-7, aucun des mélanges de 3 corps ou plus n'est retenu.

	Composition	Proportion	température de fusion (°C)	chaleur latente (kJ/kg)	Masse volumique	Références Bibliographiques	prix (\$/tonne)	densité énergétique de stockage (kWh/m ³)
Corps Purs								
2	NaNO ₂		270 - 282	180 - 216	2170	[1] [5] [6] [10]	450 - 600	130
3	NaNO ₃		306-310	172-200	1890	[9] [1] [2] [3] [4] [5] [6] [8] [7]	500 - 600	93
4	KNO ₃		333 - 337	88 - 266	2110	[1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9]	1000 - 1200	156
Binaires - proportions eutectiques								
22	KNO ₃ - NaNO ₂	45,5 - 54,5 % mol 55,02 - 44,98 % masse	285		2137*	[11]	750 - 900	
23	Ba(NO ₃) ₂ - KNO ₃	12,4 à 13,3 - 87,6 à 86,7 % mol 27 - 73 % masse	287			[11]	950 - 1150	
31	Ba(NO ₃) ₂ - NaNO ₃	6,4 - 93,6 %mol 17,4 - 82,6 %masse 5,8 - 94,2 %mol 15,92 - 84,08 % masse	294-298		2430*	[11] [15]	480 - 600	
32	NaNO ₃ - Na ₂ SO ₄	93,26 - 6,74 %mol 89,2 - 10,8 % masse	300		2303*	[11] [12]	500 - 600	
43	KNO ₂ - KNO ₃	20 - 80 % mol 17,39 - 82,61 % masse	323		2075*	[11] [16]	1600 - 1900	
45	KNO ₃ - K ₂ CO ₃	98,2 - 1,8 % mol 97,6 - 2,4 % masse	332	71,6	2118*	[12]	1000 - 1200	42
		65,31 - 34,69 % masse	325		[8]			
		96,3 - 3,7 % mol 95 - 5 % masse	326		2126*	[11]		
47	KNO ₃ - KBr	92,4 - 7,6 % mol 91,15 - 8,85 % masse 90,5 - 9,5 % mol 89 - 11 % masse	330 320	101	2166*	[8] [12]	1200 - 1500	61
		99,6 - 0,4 %mol 99,31 - 0,69 %masse				[11]		
		97,5 - 2,5 %mol						
50	KNO ₃ - K ₂ SO ₄	98,8 - 1,2 % mol 97,95 - 2,05 % masse	333 - 334		2121*	[11] [12]	1000-1200	

Tableau II-7 – Liste des candidats potentiels sélectionnés (* : masse volumique estimée)

Nous pouvons constater dans ce tableau que les valeurs de température et de chaleur latente de fusion fournies par la littérature sont très variables pour les corps purs, comme il est possible de le voir pour la chaleur latente du nitrate de potassium KNO₃. De plus les données disponibles concernant les mélanges binaires sont incomplètes, la valeur de chaleur latente de fusion n'étant disponible que pour deux d'entre eux (N° 45 et 47). Par conséquent, nous avons entrepris de compléter et de vérifier ces données en caractérisant ces corps par calorimétrie différentielle à balayage. Cette technique de caractérisation permet, comme il est expliqué dans la Partie B suivante, de déterminer la chaleur latente et la température de fusion d'un MCP. Les résultats de cette campagne de caractérisation sont quant à eux présentés dans la Partie C.

Partie B - Techniques de caractérisation calorimétrique

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) est une technique d'analyse thermique très usitée dans la caractérisation des MCP. Höhne et al [18] en donnent la définition suivante :

« *Differential Scanning Calorimetry (DSC) means the measurement of the change of the difference in the heat flow rate to the sample and to a reference sample while they are subjected to a controlled temperature program.* »

Ce qui peut être traduit par : « La calorimétrie différentielle à balayage consiste en la mesure de l'évolution d'une différence de flux thermique transféré d'un four vers un échantillon et vers une référence lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation thermique contrôlée ». Il s'agit donc de soumettre un échantillon du matériau à tester (dénommé ci-après « échantillon ») et un échantillon référence, vide ou constitué d'un corps dont on connaît les caractéristiques (dénommé ci-après « référence », elle est considérée vide de matériau dans la suite du travail), à la même consigne de température contrôlée, parfois nommée « rampe » dans la littérature [19], afin de mesurer la différence d'énergie nécessaire pour faire évoluer leur température de manière identique. Il est dès lors possible de caractériser les comportements exothermiques ou endothermiques des matériaux, allant de la simple variation de température de l'échantillon à la mesure d'une chaleur de réaction chimique dans l'échantillon. Dans le cadre de notre étude qui concerne les MCP, nous ne sommes concernés que par les comportements exothermiques ou endothermiques décrits ci-après.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, chaque matériau emmagasine ou restitue une certaine quantité d'énergie pour modifier sa température (en dehors de la plage de changement d'état) : la capacité thermique, massique ou volumique, définit la quantité d'énergie qu'échange une unité de masse ou de volume de matériau pour modifier sa température d'un kelvin. La contribution Φ_{c_p} de la capacité thermique massique de l'échantillon au flux thermique différentiel enregistré par un calorimètre peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi_{c_p} = m \times c_p \times \frac{dT_s}{dt} \quad (\text{Eq. II-1})$$

avec m la masse de l'échantillon, c_p la capacité thermique massique du matériau et T_s la température de l'échantillon.

Nous avons également vu dans le Chapitre I qu'un MCP pur peut accumuler ou restituer de l'énergie sans que sa température varie lors d'une transition de phase (fusion, vaporisation, cristallisation, condensation, transformation solide-solide, etc.). L'énergie échangée influe alors sur la proportion des phases liquide et solide du MCP, l'énergie nécessaire pour transformer une unité massique ou molaire de MCP étant l'enthalpie de changement d'état ou chaleur latente. Dans le cas d'une expérience de calorimétrie idéale où les transferts thermiques sont instantanés avec une intensité infinie, cela se traduit par un pic de flux infini sur un intervalle de temps infinitésimal. Dans la réalité, le pic de signal enregistré par l'appareil correspondant au changement d'état « s'étale » dans le temps et sur une gamme de température, la température de l'échantillon n'étant pas homogène. Ainsi la contribution Φ_L de l'enthalpie de changement d'état massique de l'échantillon au flux enregistré par l'appareil vérifie la relation :

$$\int \Phi_L dt = m \times L \quad (\text{Eq. II-2})$$

avec m la masse d'échantillons et L l'enthalpie de changement d'état du matériau.

Dans le cas d'un corps pur ou d'un mélange de matériaux à la composition eutectique (qui se comporte thermiquement comme un corps pur), cette énergie est échangée avec l'échantillon à une température fixe : la température de transition de phase. Dans le cas d'un mélange quelconque, la transition de phase a lieu sur un intervalle de température. L'énergie correspondant à l'enthalpie de changement de phase est alors distribuée sur l'intervalle de température selon une fonction a priori inconnue.

Enfin la dernière composante Φ_p du flux enregistré par le calorimètre est composée de tous les parasites inhérents au système. On regroupe dans ce terme la partie du flux différentiel dû à l'asymétrie et au bruit électronique du système de mesure, ainsi que le flux induit par les variations des conditions environnementales. L'ensemble de ces termes est dépendant de la température et du temps.

Le flux thermique perçu par le calorimètre peut dès lors être décrit par l'expression :

$$\Phi_m = K(T_S) \times (\Phi_{c_p}(T_S) + \Phi_L + \Phi_p) \quad (\text{Eq. II-3})$$

avec $K(T_S)$ un coefficient d'étalonnage sur lequel nous reviendrons plus tard.

L'intensité du flux thermique mesuré dépend ainsi de la masse d'échantillons à caractériser, à travers les termes Φ_{cp} et Φ_L , mais aussi de la vitesse de variation de la température à travers Φ_{cp} . De manière générale, l'augmentation de la masse d'échantillons ou de la vitesse de balayage augmente le signal enregistré, mais entraîne de l'inertie thermique au sein du système de mesure. Au contraire la minimisation de ces deux paramètres permet de réduire l'inertie thermique, mais diminue aussi l'intensité du signal des composantes Φ_{cp} et Φ_L , augmentant ainsi les incertitudes de mesure à travers le terme Φ_p . Il est donc nécessaire de faire un compromis entre ces deux paramètres afin d'obtenir des résultats exploitables dans des délais raisonnables.

Enfin l'échantillon et la référence sont le plus souvent placés dans une enceinte permettant de les confiner durant la caractérisation, que l'on nommera ci-après « cellule ». Ces cellules sont spécifiques à un calorimètre ou à un fabricant. Elles peuvent être étanches ou non, fabriquées dans différents matériaux allant de l'aluminium à l'or pur, en passant par le graphite, à usage unique ou réutilisable, et de taille et de forme très variables.

B.1 - Les calorimètres

Deux familles de calorimètre peuvent être distinguées : les calorimètres à flux de chaleur et les calorimètres à compensation de puissance. Ces deux familles diffèrent par les technologies employées d'un côté pour garantir le contrôle et la symétrie de la sollicitation thermique et de l'autre pour mesurer le flux thermique différentiel.

Nous disposons au laboratoire LaTEP de deux calorimètres (Figure II-2) appartenant chacun à une de ces familles : un DSC 131 produit par Setaram et un Pyris Diamond DSC du fabricant Perkin-Elmer.

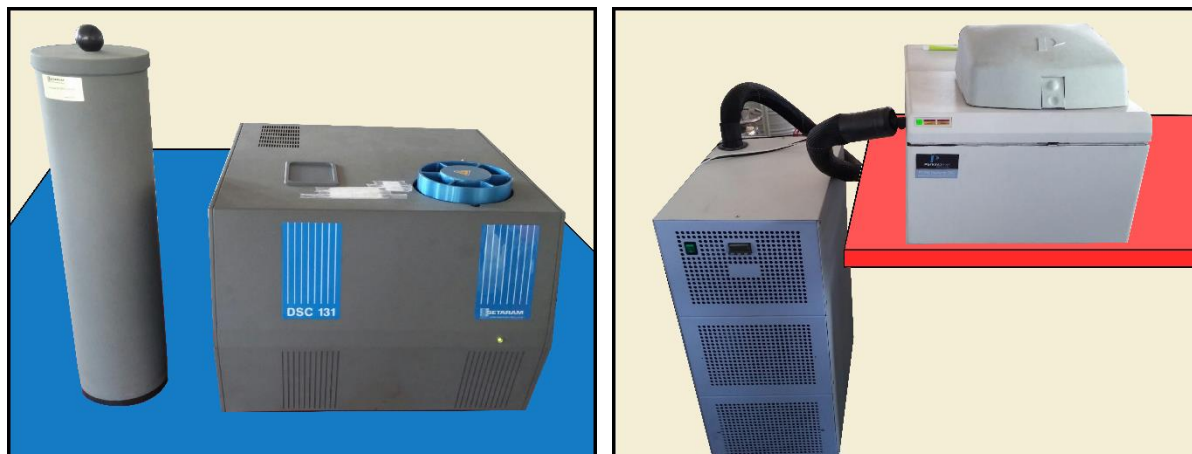


Figure II-2 – Photo des calorimètres DSC131 et Pyris Diamond DSC

B.1.a) Les calorimètres à flux de chaleur

Dans cette famille de calorimètre, un flux de chaleur égal est conduit de manière symétrique du four à l'échantillon et à la référence, à travers un chemin thermique bien défini. Le four est régulé thermiquement afin de suivre un programme de température préétabli. La nature de l'échantillon et de la référence étant différente, le flux de chaleur égal qui leur est transféré ne sera pas absorbé de la même façon, entraînant une différence de température entre l'échantillon et la référence. C'est cette différence de température qui, finement mesurée, permet de calculer le flux thermique différentiel entre l'échantillon et la référence à travers le coefficient de calibration obtenu par étalonnage de l'appareil à l'aide de corps de référence dit « étalons » dont on connaît les propriétés thermiques. Il existe bien évidemment plusieurs types de conception concernant cette mesure, la plus simple faisant appel à la mesure de la température pariétale des cellules échantillon et référence.

Le DSC 131, dont une vue en coupe est présentée sur la Figure II-3 – a), se compose d'une hampe en alumine (1), surmontée d'un plateau en chromel-constantan (2), placée au centre d'un four constitué d'une résistance chauffante enroulée autour d'un bloc d'argent (3) et d'un thermocouple de régulation (4).

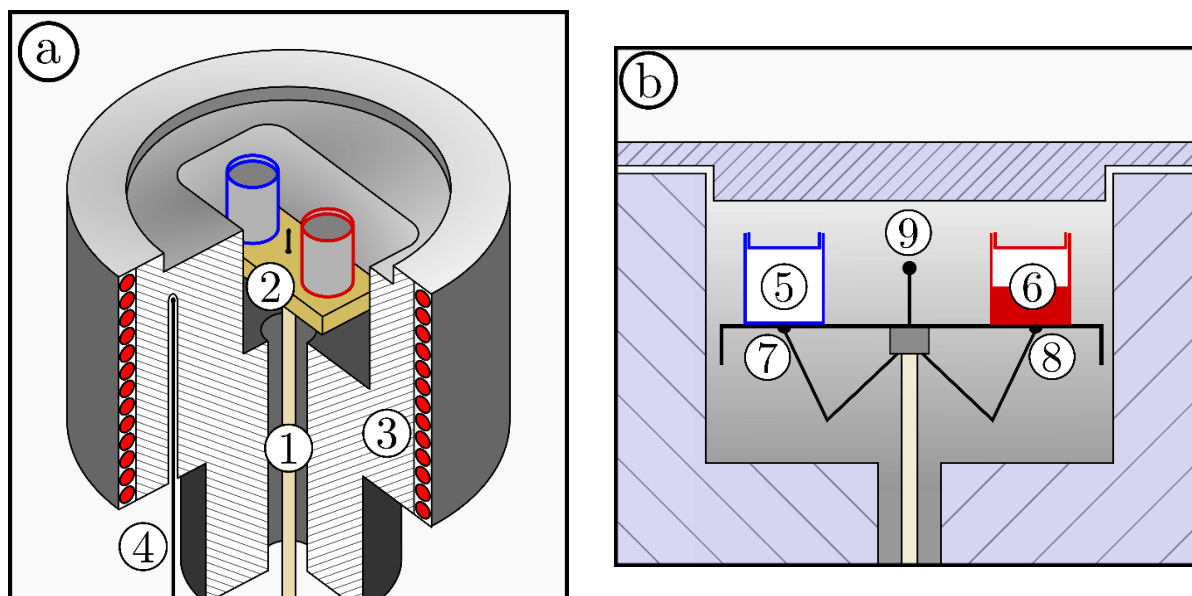


Figure II-3 – Schéma en coupe a et schéma de principe b du dispositif de mesure du DSC 131

Le gaz de balayage entre par l'orifice contenant la hampe en alumine et sort par le couvercle (non représenté) fermant le four. La Figure II-3 – b) montre le plateau de la canne accueillant les deux cellules (référence 5 et échantillon 6) dont les températures sont mesurées par deux

thermocouples (7) et (8) soudés sous chaque emplacement. Un troisième thermocouple (9), situé entre les deux cellules, permet de mesurer la température du four.

Ce calorimètre autorise le travail à des températures sous ambiante à l'aide d'un dispositif de refroidissement du four basé sur un vase dewar (visible à côté du calorimètre sur la Figure II-2) rempli manuellement d'azote liquide. Pour les températures supérieures à la température ambiante, il est possible d'utiliser un refroidissement par dissipateur thermique, plus économe que le refroidissement à l'azote liquide. Setaram propose pour cet appareil des cellules en aluminium d'une capacité de 30 ou 100 mL (Figure II-4) avec un couvercle serti, que nous utilisons au laboratoire, ou en acier inoxydable « haute pression » d'une capacité de 30 mL.

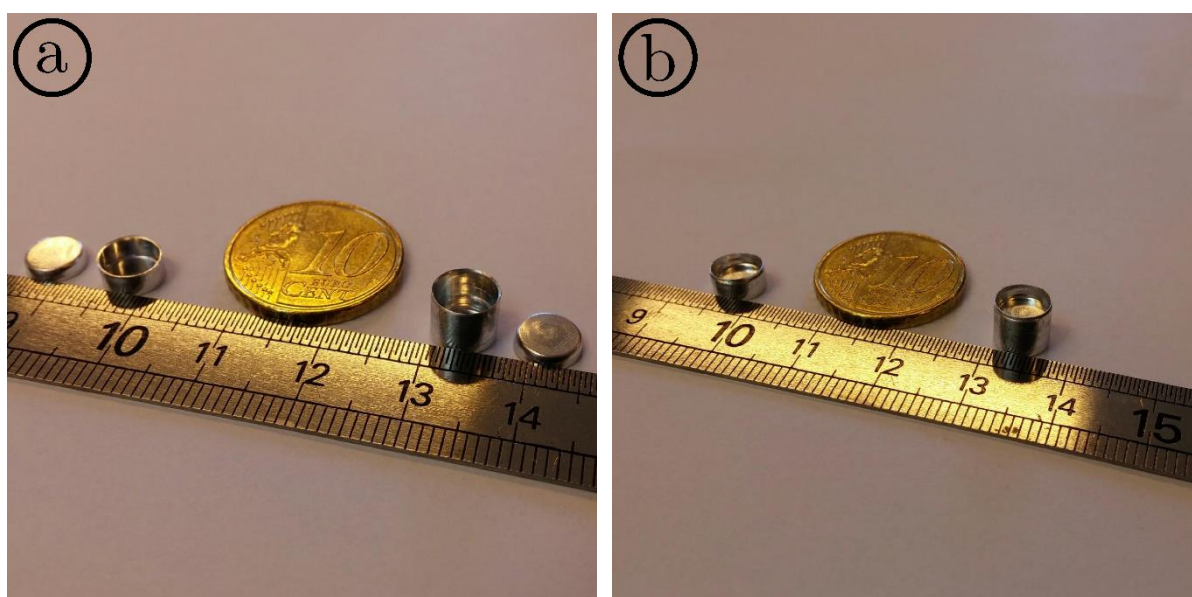


Figure II-4 – photographie des cellules Setaram 30 mL (gauche) et 100 mL (droite)

a) cellules ouvertes – b) cellules serties

B.1.b) Les calorimètres à compensation de puissance

Ce type de calorimètre, dont un schéma de principe est présenté sur la Figure II-5, est breveté par le fabricant Perkin-Elmer. Le modèle Pyris Diamond DSC du laboratoire présenté sur la Figure II-5 utilise deux microfours distincts en alliage de platine iridié pour contrôler la température de la cellule échantillon (1) et la cellule référence (2). Ces microfours, qui sont appairés en usine afin d'être le plus symétriques possible, sont montés dans un bloc d'aluminium thermostaté (3) par une source froide triétagée, visible sur la Figure II-2. Chacun d'eux est équipé d'un capteur de température de type Pt (thermomètre à résistance de platine) (4) et d'un élément chauffant constitué d'un fil de platine (5). Le balayage de gaz emprunte une conduite percée dans le bloc d'aluminium (6).

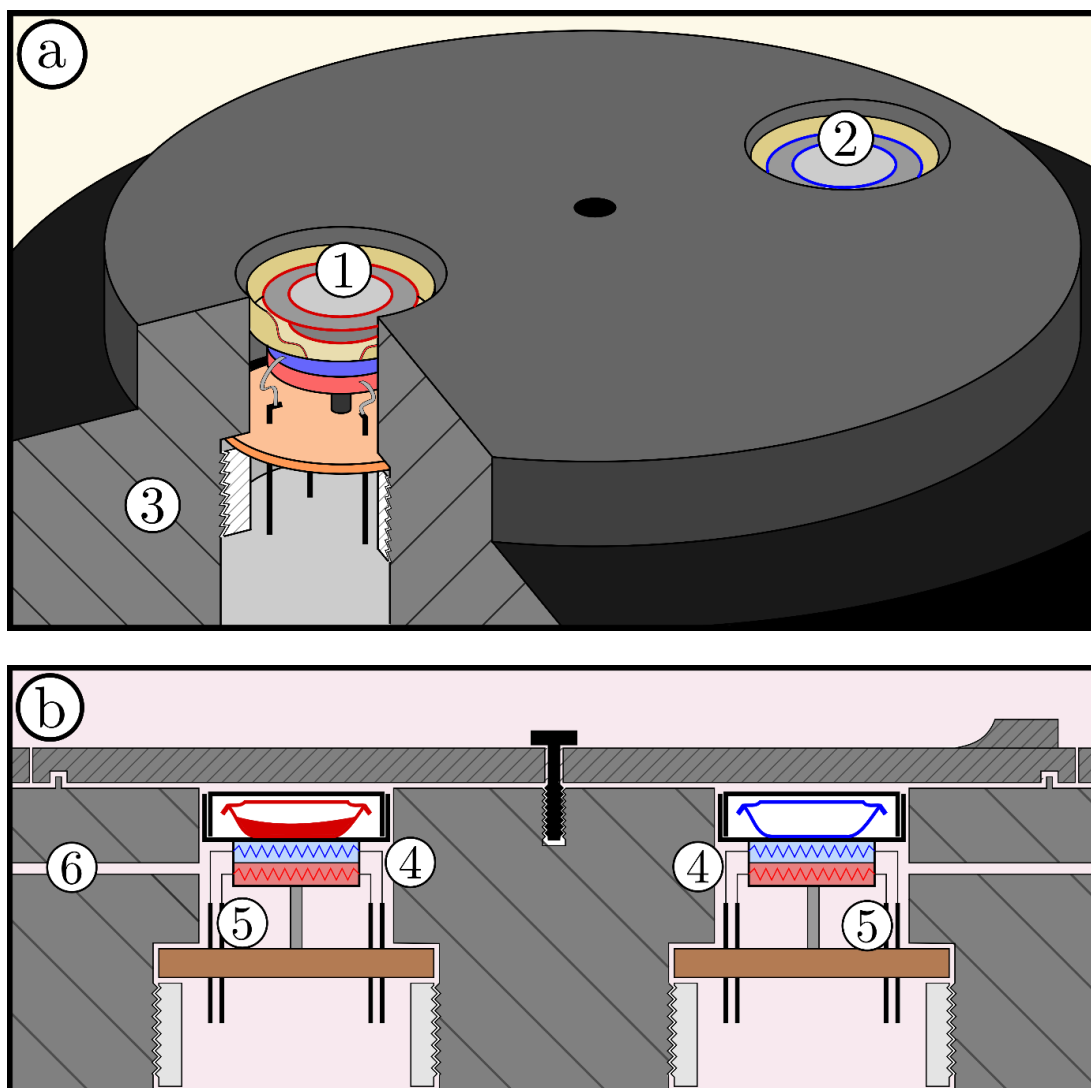


Figure II-5 – Schéma en coupe a et schéma de principe b du capteur calorimétrique du Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer

Comme dans un calorimètre à flux de chaleur, les microfours suivent un programme de température préétabli par l'opérateur, asservi à la température moyenne entre échantillon et référence. Ceci est réalisé grâce à une première boucle de régulation « moyenne » présentée sur la Figure II-6 qui régule une partie de la puissance P_{moy} délivrée par les éléments chauffants en fonction de la température moyenne entre la température échantillon T_S et la température référence T_R , afin qu'elle suive la température de consigne T_C .

L'asymétrie en température provoquée par la nature différente de l'échantillon et de la référence est compensée électriquement par une boucle de régulation différentielle en ajustant la puissance ΔP_S ou ΔP_R fournie aux microfours afin d'assurer l'égalité des températures référence et échantillon, d'où la dénomination « compensation de puissance ».

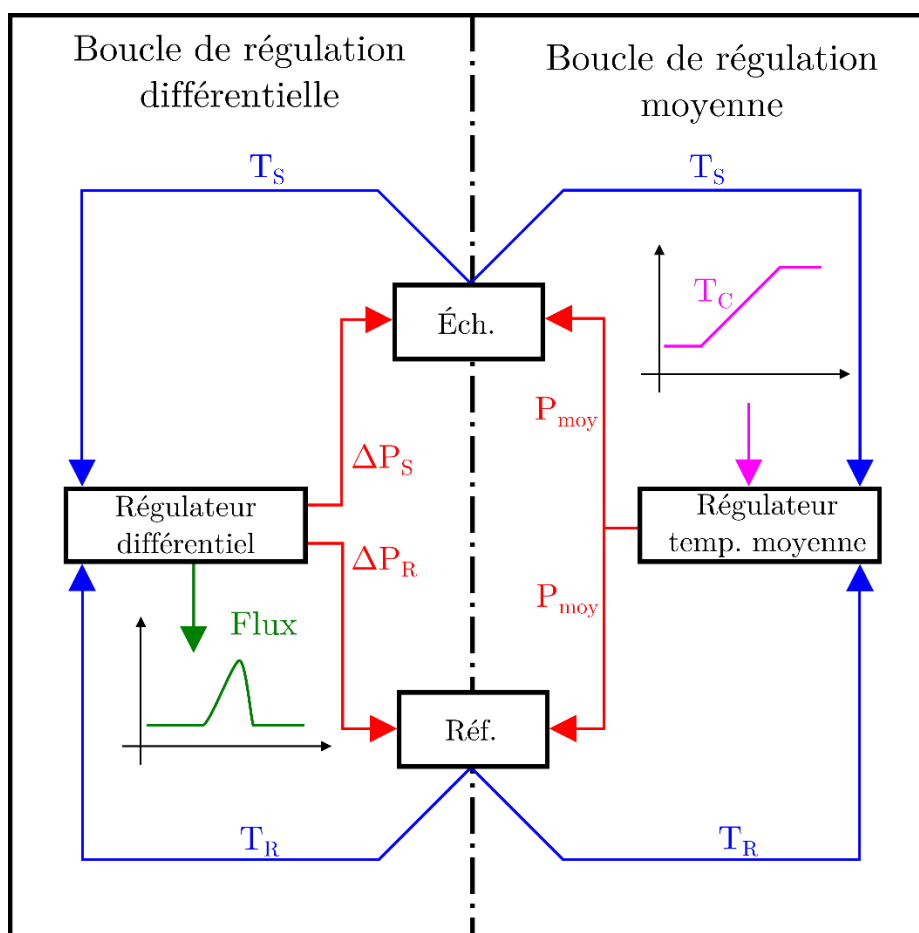


Figure II-6 – Schéma de fonctionnement d'un calorimètre à compensation de puissance d'après [20]

Ainsi la différence de puissance électrique fournie aux deux microfours est proportionnelle aux flux thermiques différentiels entre la référence et l'échantillon via le coefficient de calibration obtenu par étalonnage.

Perkin-Elmer propose des cellules d'une capacité allant de 10 à 60 μL qui sont fabriquées dans divers matériaux tels que l'aluminium, le cuivre, l'acier inoxydable, l'or, le platine, le titane, l'alumine ou encore le graphite. Nous utilisons dans notre étude des cellules en aluminium d'une capacité de 20 μL , présenté sur la Figure II-7 ci-dessous, avec un couvercle étanche serti à la presse manuelle.



Figure II-7 – Photographie des cellules en aluminium 20 μ L Perkin-Elmer –

a) cellule ouverte ; b) cellule sertie

B.1.c) Choix de l'appareil

Le Tableau II-8 ci-dessous présente les caractéristiques des deux calorimètres dont nous disposons au laboratoire dans le but de les comparer afin de sélectionner un appareil pour caractériser les candidats retenus dans la partie A.

	Capacité des cellules	Vitesse de rampe	Température source froide	Température min et max	Fonctions logicielles
Pyris	20 - 60 μ L	0,1 - 500 $^{\circ}$ C.min ⁻¹	-132 $^{\circ}$ C (-170 $^{\circ}$ C)	-170 $^{\circ}$ C - 725 $^{\circ}$ C	avancées
DSC131	30 - 100 mL	0,001 - 50 $^{\circ}$ C.min ⁻¹	Ambiante (-170 $^{\circ}$ C)	-80 $^{\circ}$ C - 500 $^{\circ}$ C	basiques

Tableau II-8 – Caractéristiques techniques des calorimètres DSC131 et Pyris Diamond

Ce tableau met en évidence que le calorimètre Pyris Diamond DSC utilise des échantillons de masse 1000 fois plus faible que le DSC131, admettant ainsi l'utilisation de vitesse de balayage plus importante permettant de réduire le temps d'expérimentation. De plus la source froide triétagée stabilisée à -132 $^{\circ}$ C du calorimètre Perkin-Elmer permet d'assurer la reproductibilité de conditions expérimentales plus finement que le milieu environnant utilisé comme source froide par le DSC131. Elle est aussi plus économique qu'une source froide utilisant de l'azote liquide. Enfin les fonctions de programmation et de traitement avancées proposées par le logiciel du Pyris Diamond DSC permettent de raccourcir les durées d'expérimentation comme nous le verrons par la suite. Le pyris Diamond DSC a donc été choisi pour réaliser les caractérisations de ce travail de recherche.

B.2 - Les modes de fonctionnement

Les programmes de contrôle par ordinateur des calorimètres permettent l'utilisation de différents modes de caractérisation, plus ou moins assistés suivant les fabricants et les appareils. Ces modes peuvent être répartis suivant deux classes, en fonction de la nature de la rampe qui est imposée au(x) four(s), utilisant soit une vitesse constante soit une vitesse variable. Chacun de ces modes a été développé dans un but bien particulier en fonction du phénomène à quantifier. Ainsi, dans l'optique de la caractérisation des MCP, nous présentons dans la suite deux techniques permettant de mesurer les températures et énergies de transition de phase : le mode dynamique et le mode Step-Scan. Bien sûr les résultats fournis par le calorimètre, sous forme de courbes dénommées thermogrammes, diffèrent suivant le mode de caractérisation utilisé. La méthodologie de traitement des résultats est par conséquent différente entre les deux modes.

Un thermogramme représente sous forme de courbe le flux thermique différentiel enregistré par le calorimètre en fonction du temps ou de la température. Pour mémoire, sur tous les thermogrammes présentés dans ce document, le sens endothermique (sens où le calorimètre fournit plus d'énergie à l'échantillon qu'à la référence) est dirigé vers le bas.

Enfin les données utilisées pour illustrer cette partie (excepté la Figure II-9) sont issues d'une campagne de caractérisation d'un MCP organique fourni par Rubitherm répondant à l'appellation commerciale RT35-HC. Cette campagne a été menée par le LaTEP pour le CEA-Liten qui met en œuvre ce matériau dans une maquette afin de caractériser l'échangeur thermique qui sera utilisé pour le projet.

B.2.a) Le mode dynamique

Le mode dynamique est le mode de caractérisation le plus couramment utilisé en DSC pour la caractérisation des MCP. Il consiste à soumettre l'échantillon et la référence à des rampes de température à vitesse constante (typiquement comprise dans l'intervalle 2 K.min^{-1} – 20 K.min^{-1} [19,21]) entrecoupées d'éventuelles phases isothermes. La température de consigne $T_c(t)$ de chaque phase peut donc être exprimée en fonction du temps sous la forme :

$$T_c(t) = T_0 + \beta_0 \times t \quad (\text{Eq. II-4})$$

avec T_0 la température initiale, β_0 la vitesse de variation de la température et t le temps.

La Figure II-8 ci-dessous présente un exemple thermogramme réalisé en mode dynamique pour caractériser la paraffine RT35-HC.

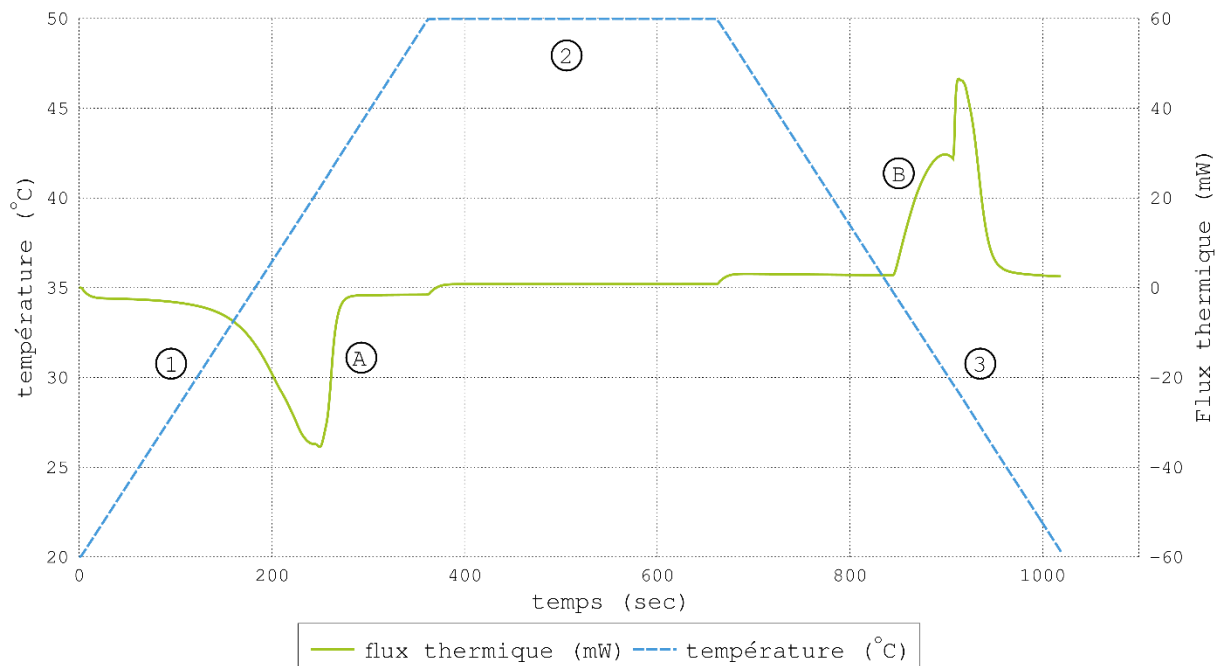


Figure II-8 – Exemple de thermogramme en mode dynamique – RT35-HC

Le programme de température est constitué de 3 phases : une rampe de réchauffement (1), une phase isotherme (β_0 est nul) (2) et une rampe de refroidissement (3). La vitesse de variation de température, constante sur les phases (1) et (3), se traduit par des rampes linéaires en fonction du temps. La réponse en flux différentiel enregistré par l'instrument présente deux pics (A) et (B). Le premier, lors de la phase de réchauffement, est caractéristique de la fusion du matériau, tandis que le second correspond à la cristallisation pendant le refroidissement.

Pour des résultats de caractérisation en mode dynamique, la température de changement d'état d'un corps pur, ou d'un mélange à la concentration eutectique, est déterminée en mesurant la température *onset* du pic correspondant à la transition de phase de l'échantillon. La RT35-HC n'étant pas un corps pur, la Figure II-9 illustre le post-traitement d'un flux différentiel mesuré pour un échantillon de nitrate de sodium pur.

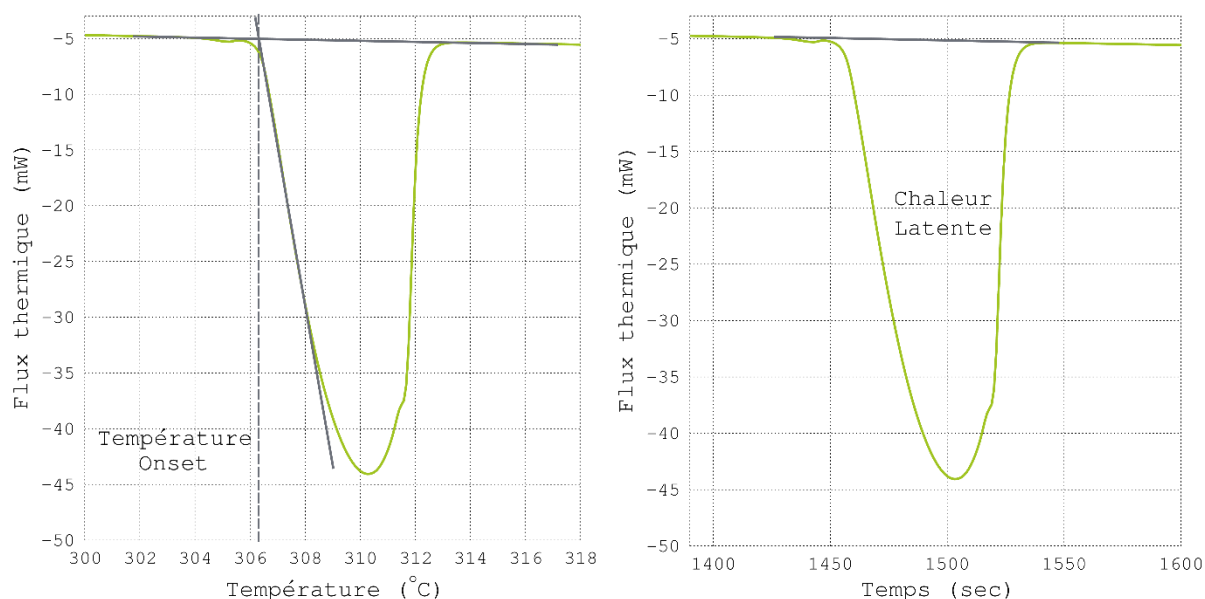


Figure II-9 – Illustration du post-traitement des résultats obtenus en mode dynamique (nitrate de sodium)

La température *onset* est obtenue par construction graphique comme étant le point d'intersection de deux droites. La première est la tangente prise au point d'inflexion à la courbe de flux lors du début du pic de signal, tandis que la seconde suit la continuité de la composante sensible du flux entre la phase solide et la phase liquide. Cette température est représentative du changement d'état pour un corps pur ou un mélange eutectique. Pour un mélange à concentration quelconque, comme la RT35-HC dont un thermogramme est présenté sur la Figure II-8, la transition de phase a lieu sur un intervalle de température. Le sens physique de la température *onset* est dans ce cas plus discutable, en raison notamment des effets d'inertie inhérents au mode dynamique.

La chaleur latente d'un changement de phase est directement reliée à l'aire du pic de signal induit par la transformation. En effet l'intégration temporelle de ce pic est égale, aux coefficients d'étalonnage prêt, à l'énergie mise en jeu lors de la transformation. Comme pour la température Onset, le traitement est réalisé à l'aide du logiciel fourni par Perkin-Elmer.

Ce mode de caractérisation a l'avantage d'être relativement rapide et simple à mettre en œuvre. En effet il ne nécessite pas d'avoir un logiciel de contrôle avancé et le post-traitement des résultats est simple. De plus, lorsqu'il est bien utilisé, ce mode permet d'obtenir des résultats d'une bonne précision concernant les températures et enthalpies de transition pour les corps purs et les mélanges à concentration eutectique. En revanche dans le cas d'un mélange à concentration quelconque le fonctionnement en mode dynamique peut masquer des phénomènes transitoires et induire des retards du fait des gradients thermiques entre la mesure

de température et la température réelle de l'échantillon. Il devient dès lors très hasardeux d'interpréter les résultats pour déterminer l'intervalle de température de fusion et la distribution de l'enthalpie de changement d'état sur cet intervalle. Il convient dès lors d'utiliser une autre méthode de caractérisation appelée Step-Scan.

B.2.b) Le mode Step-Scan

Le mode step-scan aborde la caractérisation d'une autre manière. L'idée est de soumettre l'échantillon et la référence à une succession de rampes de température entrecoupées de phases isothermes afin de revenir à un état thermiquement homogène et stable, le flux thermique enregistré revenant à la ligne de base entre chaque rampe de température. Dans le cas du calorimètre de Perkin-Elmer, cela est automatisé par le logiciel de contrôle associé qui possède des fonctions de programmation avancées : un critère de stabilité du flux thermique, paramétrable par l'opérateur, permet de s'assurer que l'équilibre thermique est bien atteint entre les paliers. Le logiciel passe alors automatiquement au palier suivant. Cela permet de diminuer le temps d'expérimentation, ajustant la durée des paliers automatiquement. La Figure II-10 présente un thermogramme résultant d'une caractérisation en mode Step-Scan d'un échantillon de paraffine RT35-HC.

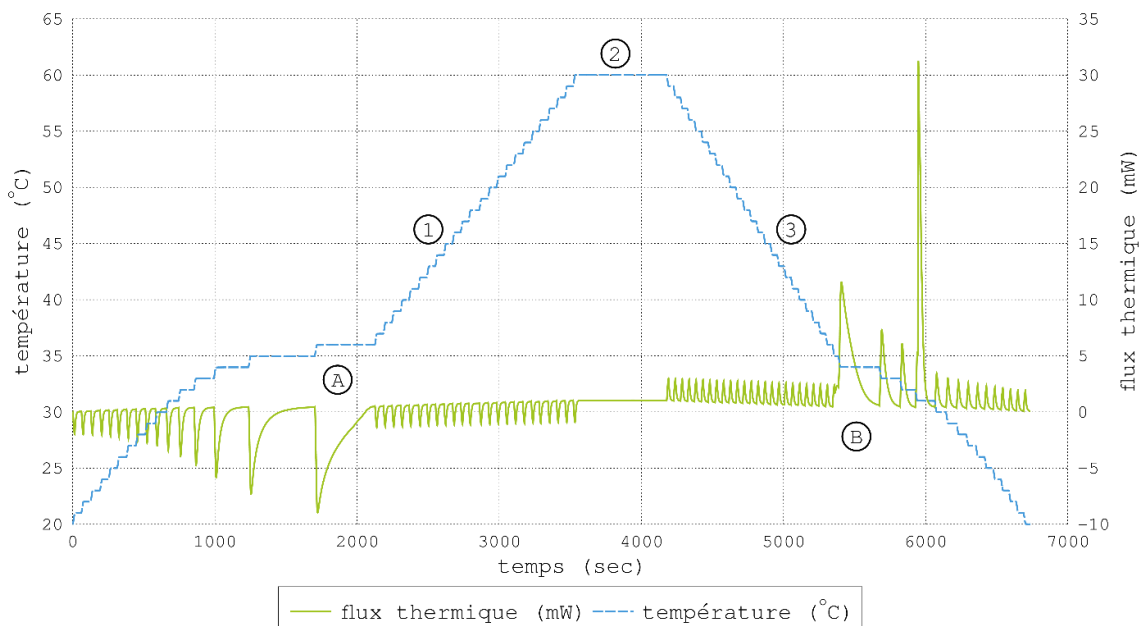


Figure II-10 – Exemple de thermogramme obtenu par méthode Step-Scan – RT35-HC

Ce thermogramme résulte d'un programme de température composé d'une rampe de réchauffement (1) découpée en palier d'une amplitude de 1 °C, d'une phase isotherme (2) comme dans le mode dynamique et une rampe de refroidissement (3) découpée de la même

manière que la rampe de réchauffement. On remarque que la durée des paliers de température n'est pas constante, autorisant le flux thermique à revenir à la ligne de base entre chaque palier. Ainsi on remarque que la durée des paliers s'allonge lors de la fusion (A) et lors de la cristallisation (B).

Le traitement des résultats obtenus en mode Step-Scan est fastidieux à réaliser. En effet, il est nécessaire d'intégrer chaque pic de signal afin de déterminer l'énergie mise en jeu pour chaque palier. Il est possible de le faire manuellement à l'aide du logiciel d'analyse, mais dans ce cas les bornes d'intégration sont définies graphiquement par l'utilisateur et la reproductibilité du procédé de traitement n'est pas assurée. C'est pour ces raisons qu'un programme de traitement automatique a été développé, dont le schéma de fonctionnement est illustré sur la Figure II-11 ci-dessous.

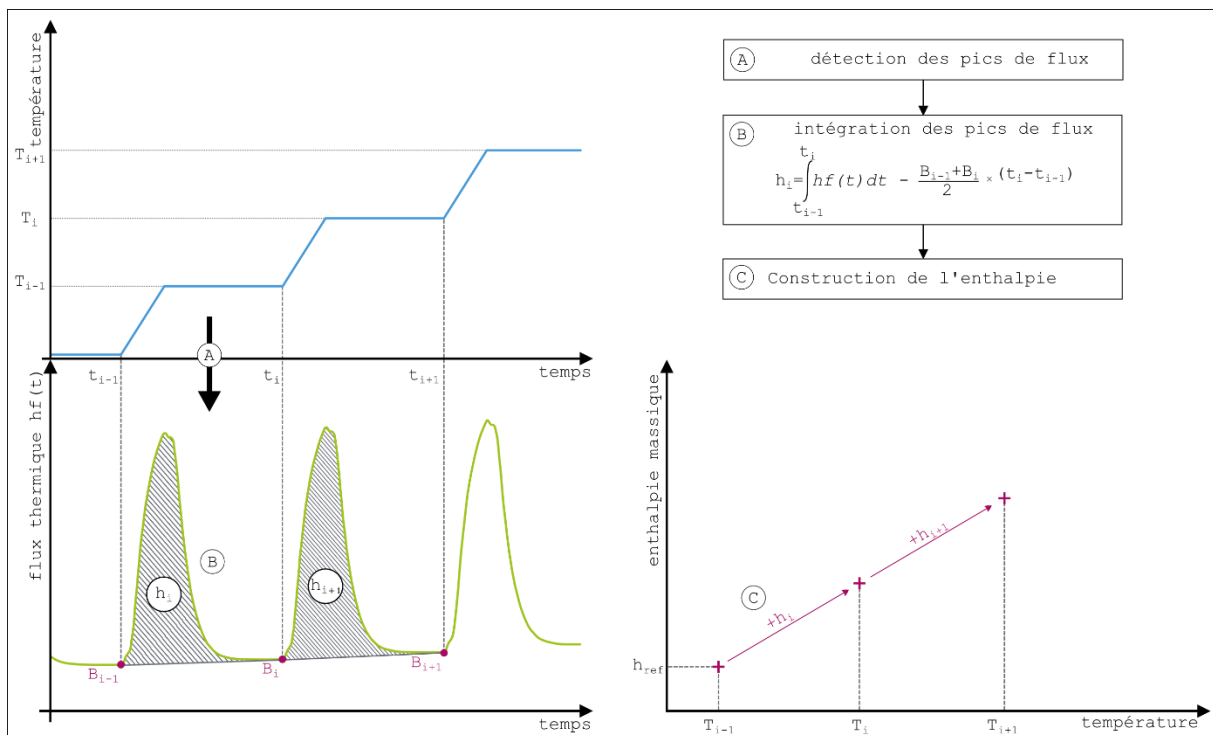


Figure II-11 – Schéma fonctionnel du code de post-traitement

Le code réalisé permet de :

- détecter chaque phase de caractérisation par méthode Step isotherme afin de l'isoler ;
- délimiter chaque palier d'une phase Step-Scan dans le temps, à partir de la température de consigne (A) ;
- réaliser l'intégration de chaque pic de signal afin de déterminer l'énergie mise en jeu lors du palier correspondant (B) ;
- de construire la représentation de l'enthalpie en fonction de la température (C) ;

Cette dernière opération est réalisée en additionnant successivement l'énergie associée à chaque palier à partir d'une enthalpie nulle prise à une température de référence. Cette énergie est déterminée par intégration du pic de flux différentiel obtenu au cours du palier concerné.

Ce mode de caractérisation a l'inconvénient d'être plus compliqué et chronophage à mettre en œuvre qu'une caractérisation dynamique et de limiter la résolution en température à l'intervalle de température associé à chaque palier. Néanmoins plusieurs auteurs [19,21,22] ont montré que cette méthode était plus précise que la caractérisation dynamique, évitant les retards thermiques dus au gradient entre la température mesurée et la température réelle de l'échantillon. Par ailleurs, il devient possible de déterminer les bornes de l'intervalle de transition de phase ainsi que la distribution de l'enthalpie de changement d'état dans le cas d'un mélange de matériaux à composition quelconque.

B.3 - Étalonnage

Idéalement un calorimètre à compensation de flux assure une parfaite homogénéité en température entre l'élément chauffant, la sonde de température Pt, l'enceinte du microfour, la cellule et l'échantillon. Ce n'est cependant pas le cas dans la réalité, où différentes résistances thermiques s'interposent entre l'élément chauffant et le matériau à caractériser, engendrant un décalage entre la température mesurée et la température réelle de l'échantillon. Il est par conséquent nécessaire de réaliser un étalonnage en température. De plus, malgré toute l'attention portée par le constructeur, il existe une dissymétrie entre les fours. Dès lors la puissance fournie par chacun des éléments chauffants n'est pas totalement représentative du comportement de l'échantillon et il est indispensable de réaliser un étalonnage calorimétrique.

B.3.a) Étalonnage en température

Concernant le Pyris Diamond DSC, plusieurs étalonnages en température sont nécessaires. Le premier concerne l'étalonnage de la boucle de régulation de température moyenne des fours afin que la consigne programmée par l'opérateur soit suivie au plus près par le système. Cette opération, entièrement automatisée par le logiciel de contrôle, est réalisée avec les microfours vides.

Le second étalonnage en température vise à calibrer la différence de température existante entre le thermomètre de platine et l'échantillon. Cet étalonnage est réalisé au moyen de MCP étalons d'une grande pureté dont la température de transition de phase est précisément connue. Cet étalonnage est dépendant de la vitesse de variation de la température β_0 et du type de cellule

utilisé, il doit dès lors être réalisé dans les mêmes conditions expérimentales qui seront utilisées par la suite pour réaliser les caractérisations.

B.3.b) Étalonnage en énergie

Comme pour la température, l'étalonnage en énergie se divise en deux parties. La première vise à équilibrer la réponse des deux microfours vides lors de rampes de température. L'objectif est d'obtenir une « ligne de base » (le flux thermique mesuré sans échantillon) la plus horizontale possible sur la gamme de température considérée.

La seconde partie de l'étalonnage concerne la régulation différentielle. Elle vise à déterminer le coefficient de corrélation entre la puissance différentielle enregistrée par l'instrument et le flux thermique échangé avec l'échantillon. Cela est réalisé au moyen de matériaux étalons dont l'enthalpie de changement d'état est connue.

Différents corps étalons peuvent être utilisés pour réaliser ces étalonnages suivant la gamme de température d'expérimentation, dont quelques exemples sont présentés dans le Tableau II-9.

Corps étalons	Température de transition (°C)	Énergie de transition (J.g ⁻¹)
Mercure	-38,9	11,45
Indium	156,6	28,45
Étain	231,88	60,46
Plomb	327,47	23,01
Zinc	419,47	108,37
Sulfate de potassium	585	33,26
Chromate de potassium	670,5	35,56

Tableau II-9 – Liste des corps étalons proposés par Perkin-Elmer

Dans notre étude nous avons choisi de réaliser l'étalonnage avec les trois matériaux de référence suivant : mercure (pureté 99,999%), indium (pureté 99,99%) et étain (pureté 99,9985%).

Partie C - Caractérisation des candidats

La caractérisation des MCP retenus lors de la phase de sélection, présentés dans la Partie A de ce chapitre (Tableau II-7), a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage à l'aide du calorimètre Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer. Cette campagne expérimentale a pour but de vérifier ou de préciser les données de la littérature sur la température de fusion et la chaleur latente de chaque candidat.

C.1 - Méthode expérimentale

Pour la caractérisation des corps purs, des produits de grade laboratoire d'une grande pureté ont été utilisés directement sous forme de poudre. Les noms, formules chimiques, numéro CAS, puretés et fournisseurs des différents produits sont listés dans le Tableau II-10.

Nom	Formule	CAS	Pureté	Fournisseur
Bromure de potassium	KBr	7758-02-3	99,50%	Acros Organics
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	584-08-7	99,80%	Emsure
Nitrate de Baryum	Ba(NO ₃) ₂	10022-31-8	99,90%	Sigma-Aldrich
Nitrate de potassium	KNO ₃	7757-79-1	99,80%	Fisher
Nitrate de sodium	NaNO ₃	7631-99-4	99,60%	Acros Organics
Nitrite de potassium	KNO ₂	7758-09-0	100,70%	Fisher
Nitrite de sodium	NaNO ₂	7632-00-0	99,50%	Sigma-Aldrich
Sulfate de potassium	K ₂ SO ₄	7778-80-5	99,50%	Fisher
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	7757-82-6	99,00%	Fisher

Tableau II-10 – Spécifications des produits utilisés pour la caractérisation de MCP

Ce tableau liste également les détails des produits qui ont été utilisés pour la préparation des mélanges binaires à la concentration eutectique. Ces mélanges ont fait l'objet d'un protocole particulier pour leur préparation, la plupart des matériaux les constituant étant hygroscopiques. Ainsi, les produits ont tout d'abord été séchés pendant 24 h à 150 °C dans une étuve ventilée. Les pesées de chaque matériau constituant l'eutectique ont ensuite été réalisées à l'aide d'une balance OHAUS type Analytical Plus AP250D ($\pm 0,01$ mg). Les pesées se sont déroulées sous une atmosphère contrôlée, dont la valeur d'humidité relative est inférieure à 10 %, à l'aide d'un sac à gant balayé par un flux d'air comprimé séché. La Figure II-12 montre le dispositif mis en place pour réaliser les pesées, installé sur une table stabilisée anti-vibration.



Figure II-12 – Dispositif de pesée sous atmosphère contrôlée

Le mélange ainsi formé a ensuite été introduit dans un four à une température supérieure de 20 °C à la température de fusion de la littérature. Enfin, une fois totalement fondu puis recristallisé à température ambiante, le mélange a été réduit en poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon en verre.

Le calorimètre Pyris Diamond DSC de Perkin-Elmer a été utilisé pour réaliser l'analyse thermique par DSC, avec les paramètres détaillés dans le chapitre II, afin de mesurer avec précision l'enthalpie (chaleur latente de fusion) ainsi que la température de changement d'état. Une série de cycle a été réalisée afin de s'assurer de la réversibilité des transformations et de la reproductibilité des phénomènes observés. Les résultats obtenus permettent également d'évaluer le degré de surfusion du matériau en mesurant la température de cristallisation moyenne sur ces cycles.

Seule la caractérisation en mode dynamique décrite dans le paragraphe B.2.a) a été utilisée, les MCP à tester étant des corps purs ou des mélanges à la composition eutectique. Le MCP à caractériser est introduit sous forme de poudre dans une cellule en aluminium de 20 μL qui est ensuite sertie à la presse. La différence de masse entre la cellule vide et la cellule remplie du matériau, mesurée grâce à une balance XP26 de Mettler-Toledo (précision $\pm 0,002$ mg), permet de déterminer précisément la masse de MCP dans la cellule. La masse d'échantillons étant déterminée par la différence de deux pesées ayant chacune une précision de $\pm 0,002$ mg, l'incertitude sur la masse d'échantillons sera donc $\pm 0,004$ mg.

À partir d'une séquence de caractérisation type, illustrée sur la Figure II-13, on adapte la température haute et la température basse pour chacun des matériaux en fonction de la température de changement d'état fournie par la littérature.

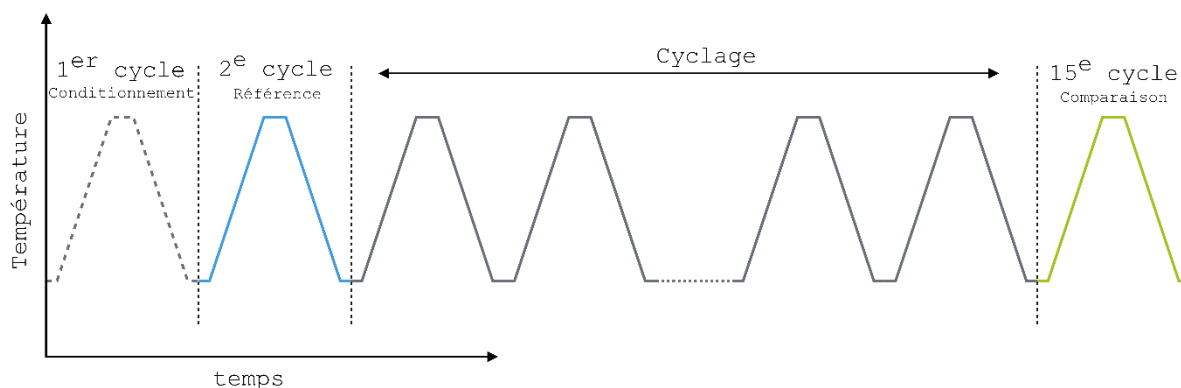


Figure II-13 – Séquence type de caractérisation utilisée pour la caractérisation des MCP

Tous les cycles sont réalisés à une vitesse de $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, en accord avec l'étalonnage de l'appareil. Le premier cycle de la séquence permet le « conditionnement » de l'échantillon. C'est lors de ce cycle que le MCP passe de la forme pulvérulente à la forme liquide avant de cristalliser en un seul bloc. Le second cycle, dit « cycle de référence », est le cycle où les premières mesures de température et de chaleur latente de fusion sont réalisées. Les valeurs obtenues serviront de point de comparaison avec les mesures qui seront effectuées sur le 15^e et dernier cycle « de comparaison ».

Les 12 cycles effectués entre ces deux mesures permettent de s'assurer de la reproductibilité de la transformation et de la stabilité de propriétés thermiques, donnant un aperçu de la stabilité au cyclage thermique, condition indispensable à l'utilisation d'un MCP dans un système de stockage. Le phénomène de surfusion étant aléatoire, ces cycles permettent de mesurer le degré de surfusion de manière représentative. Le post-traitement des thermogrammes est réalisé suivant le protocole présenté préalablement dans la Partie B.

C.2 - Résultats

Cette partie s'organise sous forme de paragraphes, chacun concernant un des matériaux listés dans le Tableau II-7. Pour chaque MCP, une description générale est donnée, suivie des valeurs de la littérature qui sont comparées aux valeurs mesurées expérimentalement. Les thermogrammes sont ensuite présentés sur trois figures :

- La première présente le flux thermique différentiel et la température de l'échantillon lors du 2nd cycle « référence ».
- La seconde présente la comparaison entre les thermogrammes obtenus lors du 2nd et du 15^e cycle en fonction de la température.
- La dernière présente l'ensemble des thermogrammes obtenus entre le 2nd et le 15^e cycle en fonction de la température.

Le paragraphe se termine par l'interprétation de ces différentes figures et la conclusion sur les propriétés du matériau.

Nous rappelons que le sens endothermique (où l'échantillon absorbe de l'énergie) est dirigé vers le bas. Les pics de signal négatifs traduiront donc des changements d'état où l'échantillon absorbe de l'énergie (fusion) et les pics de signal positifs représenteront les changements d'état où l'échantillon restitue de l'énergie (cristallisation).

C.2.a) Les corps purs

(i) *Le nitrite de sodium*

Le nitrite de sodium est un sel de formule chimique NaNO_2 qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline légèrement jaunâtre. Il est obtenu comme sous-produit de la synthèse de l'acide nitrique. Il est principalement utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication de composés organonitrés. Il est également utilisé comme additif alimentaire.

Concernant la chaleur latente et la température de fusion, les valeurs trouvées dans la littérature sont assez variables. Janz et Tomkins, 1981 [8] donnent une valeur de $282\text{ °C} \pm 4\text{ °C}$ pour la température de fusion, basée sur 15 références bibliographiques. Pour la chaleur latente, ils citent une référence avec une valeur de 180 J.g^{-1} . Plus récemment Tamme et al. [23] ont publié des valeurs de 270 °C et 180 J.g^{-1} , issues d'une moyenne entre les valeurs de la littérature ([8]) et de leurs propres mesures. Enfin Nomura et al. [14] donnent des valeurs de 282 °C et 216 J.g^{-1} .

La caractérisation du nitrite de sodium a été réalisée au laboratoire sur la plage de température allant de 270 °C à 300 °C avec un échantillon d'une masse de $21,884\text{ mg} \pm 0,004\text{ mg}$. La chaleur

latente et la température de fusion ont été mesurées sur le 2^e et sur le 15^e cycle, les résultats sont synthétisés dans le Tableau II-11.

Littérature :	$T_F = 270 - 282 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $L_F = 180 - 216 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC :	masse = 21,884 mg	
2 ^e cycle :	$T_F = 281,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$L_F = 191 \text{ J.g}^{-1}$
15 ^e cycle :	$T_F = 281,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$L_F = 188 \text{ J.g}^{-1}$

Tableau II-11 – Synthèse des résultats de caractérisation – Nitrite de sodium

Le thermogramme présenté sur la Figure II-14 – a) montre un pic de signal correspondant à la fusion du matériau lors de la phase de chauffe à une température de 281,6 °C. L'énergie mesurée pour ce pic est de 191 J.g⁻¹. Ces valeurs sont cohérentes avec celles disponibles dans la littérature. Le pic de signal correspondant à la cristallisation lors du refroidissement démarre à une température inférieure à 280 °C, traduisant une légère surfusion.

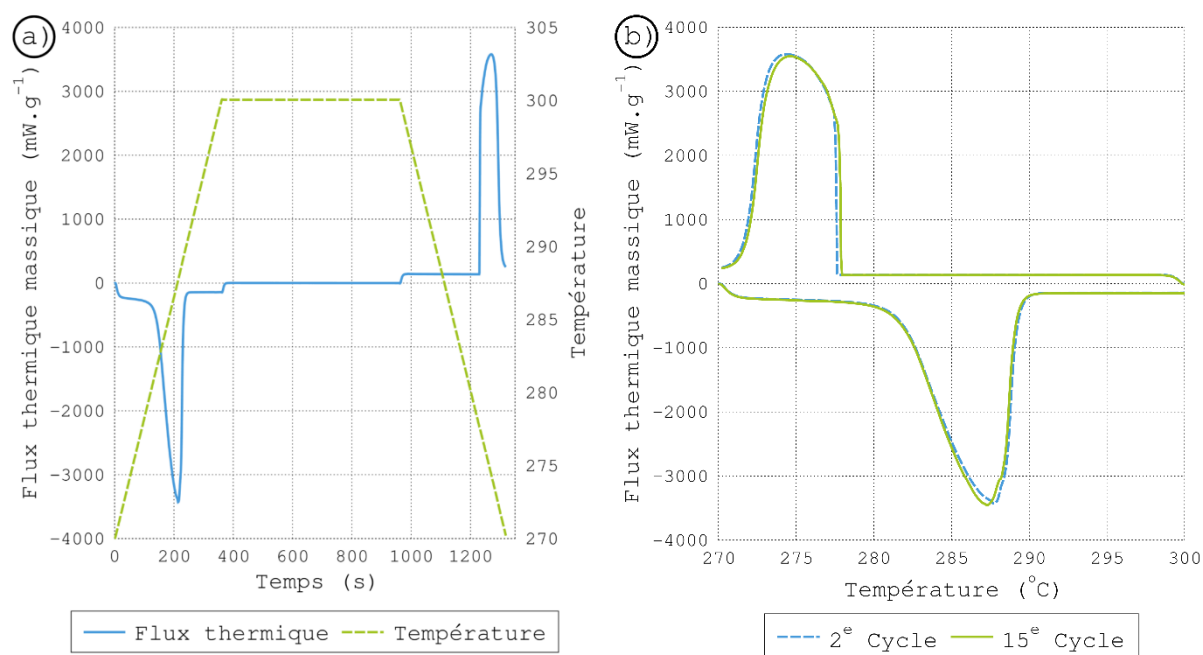


Figure II-14 – Thermogrammes des cycles 2 et 15 pour le nitrite de sodium NaNO₂

La comparaison entre les thermogrammes du 2^e cycle et du 15^e cycle présentée sur la Figure II-14 – b) ne montre pas d'évolution notable. La température de fusion mesurée pour le 15^e cycle est de 281,6 °C, la même température que pour le cycle n° 2. La chaleur latente diminue d'environ 3 J.g⁻¹ avec une valeur mesurée pour le 15^e cycle de 188 J.g⁻¹. Cette très faible diminution ne semble pas traduire une dégradation du matériau, la forme des thermogrammes restant stables au fur et à mesure des cycles, comme on peut le voir sur la Figure II-15.

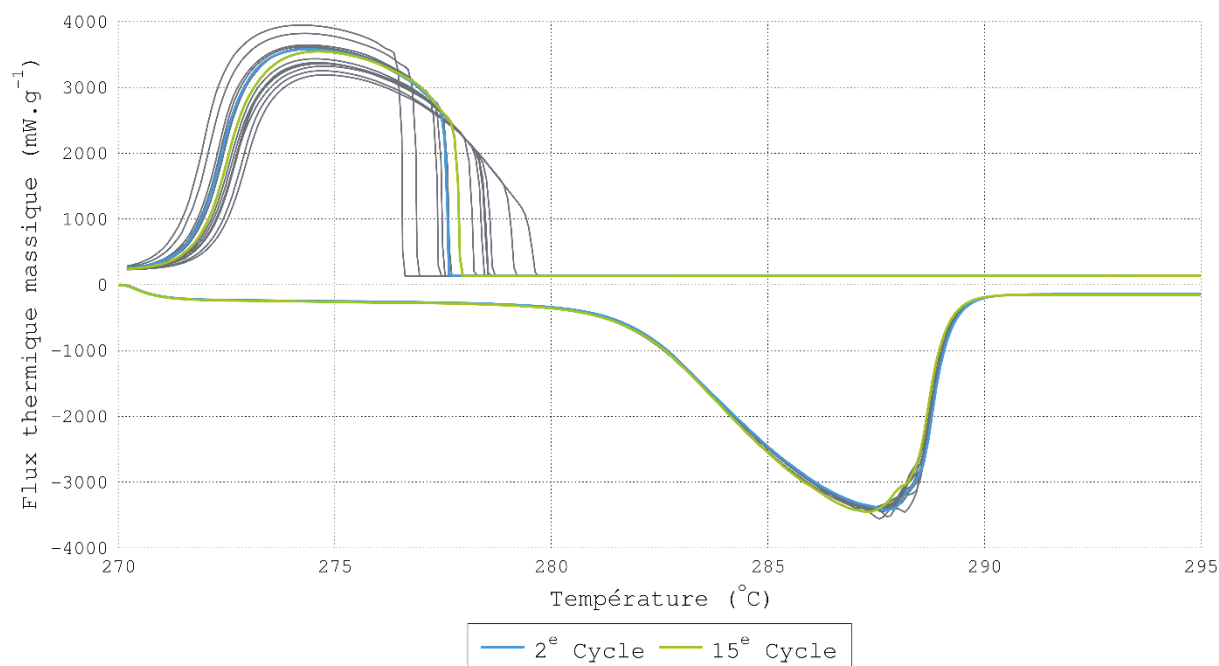


Figure II-15 – Cycles 2 à 15 pour le nitrite de sodium NaNO_2

On remarque sur cette Figure II-15 que la cristallisation n'a pas toujours lieu à la même température, elle varie entre 279,7 °C et 276,6 °C, avec une valeur moyenne de 278,1 °C. Cela met en évidence un degré de surfusion de 3,5 °C dans nos conditions expérimentales.

Les valeurs retenues, prises comme la moyenne sur les cycles 2 à 15, sont de 281,6 °C pour la température de fusion et 189 J.g⁻¹ pour la chaleur latente de fusion.

(ii) Le nitrate de sodium

Le nitrate de sodium est un sel de formule NaNO_3 . Il se présente soit sous la forme d'une poudre blanche soit sous la forme de cristaux incolores. Il se trouve naturellement (souvent en présence d'impuretés) dans un minerai appelé caliche, dont les principales réserves se trouvent dans les déserts chiliens et au Pérou. Une autre voie de production, générant des quantités moins importantes, mais significatives, est la synthèse chimique à partir de l'acide nitrique et du carbonate de sodium ou de l'hydroxyde de sodium. Le nitrate de sodium a été principalement utilisé dans la composition d'engrais azotée jusqu'à la fin du XIXe siècle. Il trouve encore des usages dans divers domaines tels que l'agroalimentaire ou la chimie. Dans le domaine du stockage d'énergie, il est pour l'instant essentiellement utilisé comme un sel fondu pour le stockage sensible en le mélangeant avec du nitrate de potassium KNO_3 .

Les données disponibles dans la littérature concernant la chaleur latente et la température de fusion sont très disparates suivant les auteurs ([4,7,11,12,14–16,23,24]). La température de fusion est donnée entre 306 °C [23] à 310 °C [14], de même que la chaleur latente de fusion

varie entre 172 J.g^{-1} [4] et 182 J.g^{-1} [7]. Bauer et al. [25] rapportent une valeur moyenne sur la littérature de la température de fusion à $306 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tandis que Sabbah et al. [26] recommandent une valeur de $306,85 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Concernant la chaleur latente de fusion, les mêmes auteurs [25] et [26] préconisent une valeur de 178 J.g^{-1} .

Par conséquent, le nitrate de sodium a été caractérisé sur une plage de température s'étalant de $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $325 \text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un échantillon d'une masse de $13,344 \text{ mg} \pm 0,004 \text{ mg}$. Les valeurs de chaleur latente et de température de fusion mesurée sur le 2^e et le 15^e cycle sont reportées dans le Tableau II-12.

Littérature :	$T_F = 306 - 310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $L_F = 172 - 200 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC :	masse = 13,344 mg	
2 ^e cycle :	$T_F = 306,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$L_F = 179 \text{ J.g}^{-1}$
15 ^e cycle :	$T_F = 306,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$L_F = 178 \text{ J.g}^{-1}$

Tableau II-12 – Synthèse des résultats de caractérisation – Nitrate de sodium

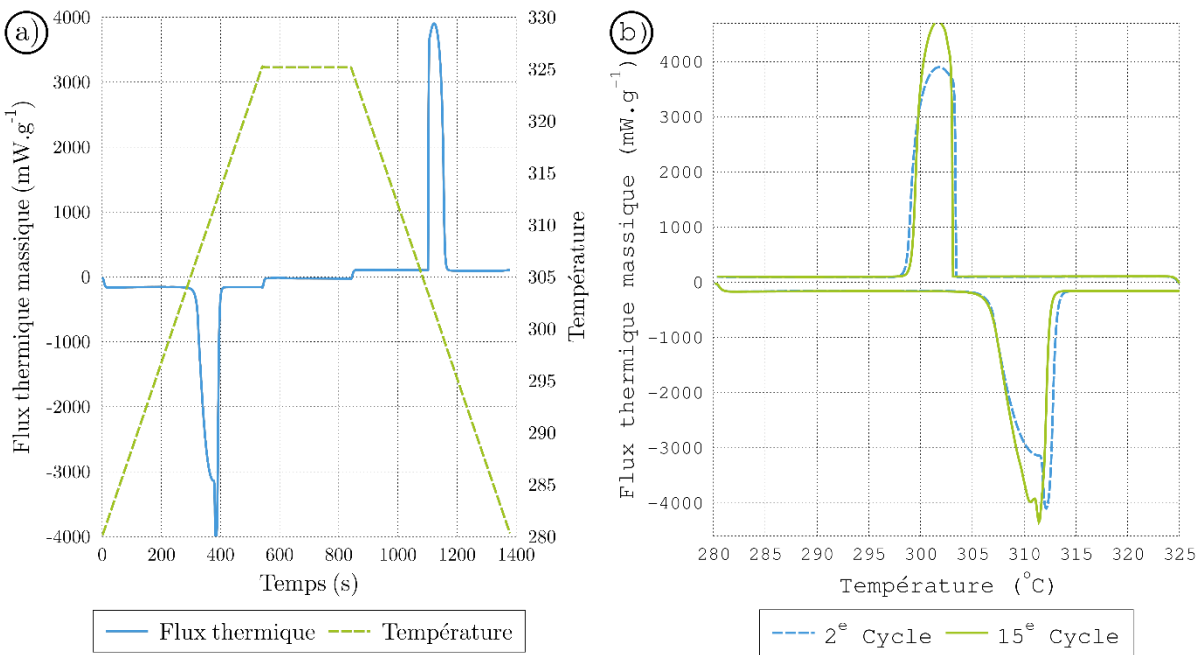


Figure II-16 – Thermogrammes des cycles 2 et 15 pour le nitrate de sodium NaNO_3

L'analyse des thermogrammes révèle un pic de signal endothermique visible lors de la phase de réchauffement sur la Figure II-16 – a) qui correspond à la fusion du matériau. La température *onset* du pic, correspondant à la température de fusion, a été mesurée à $306,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tandis que la mesure de chaleur latente donne 179 J.g^{-1} , correspondant aux valeurs recommandées par la littérature.

Sur la Figure II-16 – b) on peut noter que la forme du thermogramme évolue entre le 2^e et le 15^e cycle. Néanmoins les mesures de chaleur latente et de température de fusion donnent des valeurs respectives de 178 J.g^{-1} et $306,7 \text{ °C}$, soient des variations négligeables par rapport aux valeurs mesurées pour le 2^e cycle. On remarque sur la Figure II-17 que l'évolution de la forme du thermogramme ne semble pas suivre une logique en fonction des cycles. Cette évolution n'est donc pas caractéristique d'une dégradation. Enfin on constate une tendance à la surfusion, les températures de cristallisation s'étendant entre $302,7 \text{ °C}$ et $304,5 \text{ °C}$. La température moyenne de cristallisation est de $303,7 \text{ °C}$, soit un degré de surfusion de $2,9 \text{ °C}$.

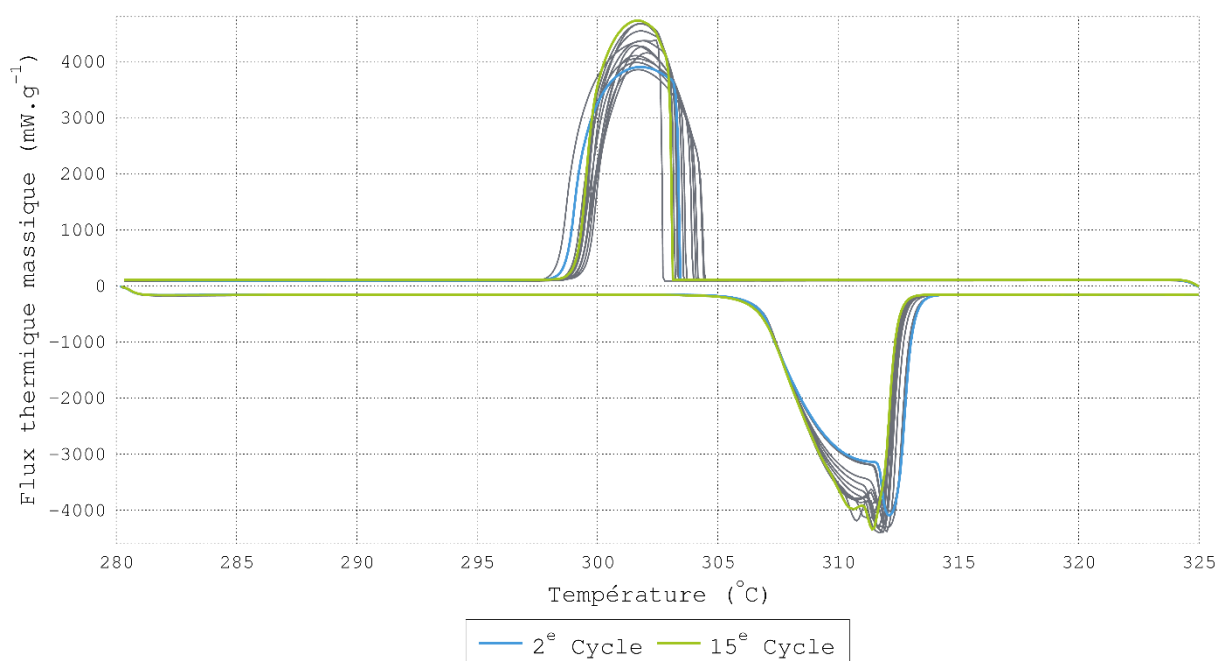


Figure II-17 – Cycle 2 à 15 pour le nitrate de sodium NaNO_3

Les valeurs de température et de chaleur latente de fusion retenues pour le nitrate de sodium sont les valeurs moyennes sur les cycles 2 à 15 soit respectivement $306,7 \text{ °C}$ et 178 J.g^{-1} .

(iii) Le nitrate de potassium

Le nitrate de potassium, dont le nom courant est salpêtre, est un composé inorganique de formule KNO_3 . On le trouve sous forme naturelle dans les caves sous forme de dépôt sur les pierres et briques, mais c'est aussi un composant du caliche, le minerai dont est extrait le nitrate de sodium. Il peut également être produit artificiellement suivant plusieurs méthodes. Historiquement le nitrate de potassium entre dans la composition de la poudre noire et des fertilisants utilisés dans l'agriculture. En outre il est toujours utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme un conservateur. Comme nous l'avons vu précédemment ce matériau

entre dans la composition des sels fondus utilisés pour le stockage d'énergie thermique par chaleur sensible.

Comme dans le cas du nitrate de sodium, les valeurs de chaleur latente et de température de fusion données dans la littérature sont variables suivant les auteurs ([4,7,11,12,14–16,23,24]). Ainsi on peut trouver des températures de fusion comprises entre 330 °C et 337 °C et des valeurs de chaleur latente mesurée entre 88 J.g⁻¹ et 267 J.g⁻¹. Jriri et al [24] donnent une valeur moyenne à partir de la littérature de 336,65 °C pour la température de fusion et de 99,9 J.g⁻¹, précisant que leurs propres mesures donnent des résultats inférieurs de 3,8 °C pour la température de fusion, mais très proches pour la chaleur latente.

La caractérisation d'un échantillon de nitrate de potassium de 18,352 mg ± 0,004 mg a été réalisée entre 320 °C et 350 °C. Les valeurs mesurées sur les thermogrammes des 2^e et 15^e cycles sont synthétisées dans le Tableau II-13.

Littérature :	$T_F = 333 - 337 \text{ } ^\circ\text{C}$ $L_F = 88 - 266 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC :	masse = 18,352 mg	
2 ^e cycle :	$T_F = 334,7 \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_F = 99 \text{ J.g}^{-1}$
15 ^e cycle :	$T_F = 334,7 \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_F = 99 \text{ J.g}^{-1}$

Tableau II-13 – Synthèse des résultats de caractérisation – Nitrate de potassium

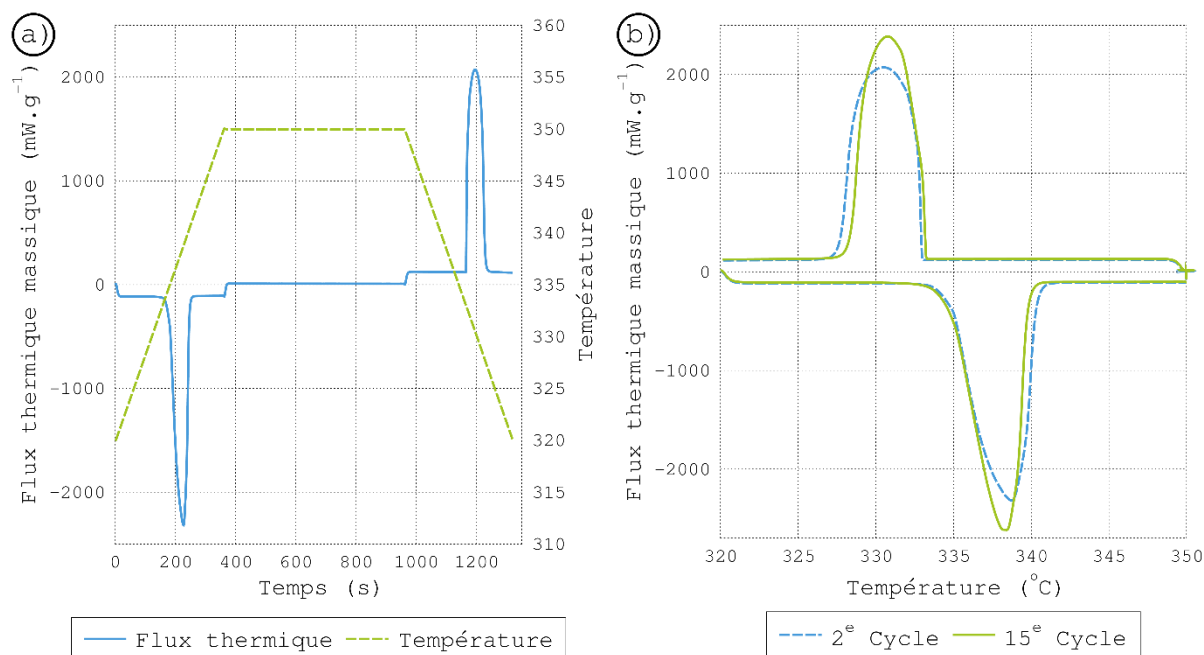


Figure II-18 – Thermogrammes des cycles 2 et 15 pour le nitrate de potassium KNO₃

On observe sur le thermogramme présenté sur Figure II-18 – a) un pic de signal correspondant à la fusion lors de la phase de chauffe, dont la température onset mesurée est de 334,7 °C. La chaleur latente associée à ce pic est de 99 J.g⁻¹. Ces mesures sont cohérentes avec les valeurs fournies par la littérature.

Les résultats des mesures concernant le cycle 15, dont le thermogramme est présenté sur la Figure II-18 – b) , sont très proches des valeurs trouvées pour le 2^e cycle. La température de fusion est identique, comme la chaleur latente avec une valeur de 99 J.g⁻¹. On observe une évolution de la forme du thermogramme après le 9^e cycle, qu'on retrouve sur les ceux présentés sur la Figure II-19. On remarque sur cette figure deux tendances distinctes, mais stables, ce qui laisse supposer que le changement d'allure du thermogramme est dû à une modification de la forme de l'échantillon et non à une modification du comportement du matériau.

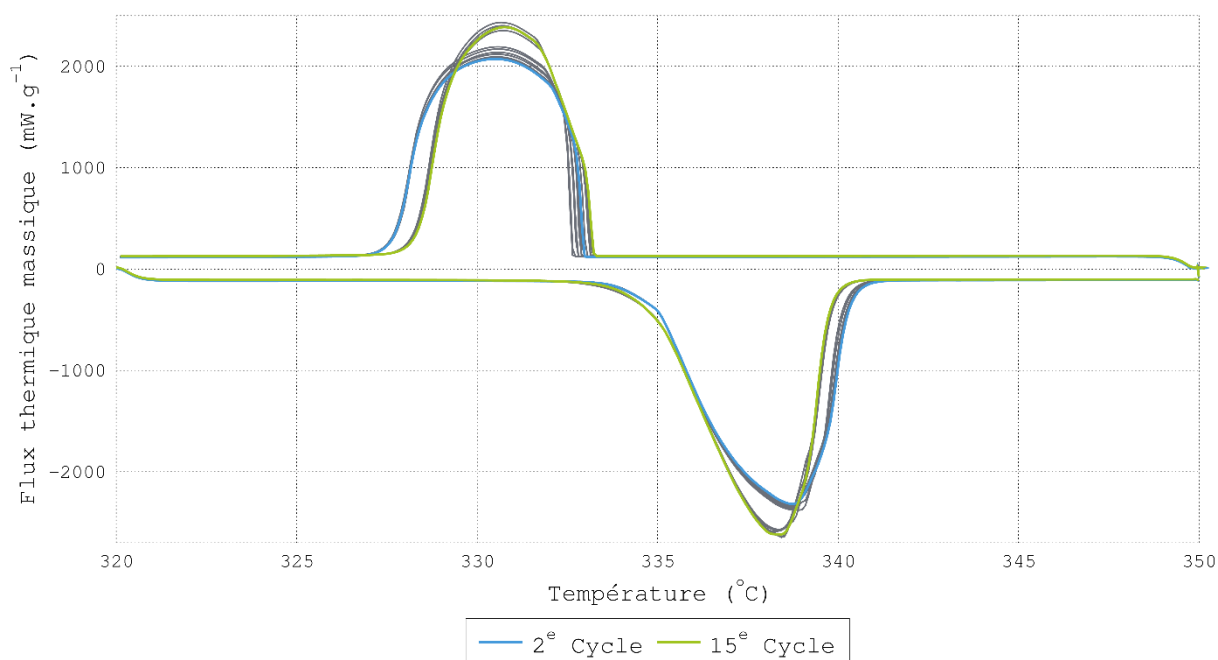


Figure II-19 – Cycle 2 à 15 pour le nitrate de potassium KNO₃

Concernant les températures de cristallisation, elles varient sur un très faible intervalle compris entre 332,6 °C et 333,2 °C, avec une valeur moyenne de 333 °C. Cela donne un degré de surfusion de 1,7 °C.

Les valeurs de chaleur latente et de température de fusion retenues sont calculées comme les valeurs moyennes sur les 14 derniers cycles. On obtient une valeur de 334,7 °C pour la température de fusion et 99 J.g⁻¹ pour la chaleur latente.

C.2.b) Les mélanges binaires eutectiques

(i) Mélanges de nitrate de potassium – nitrite de sodium

Le mélange eutectique de nitrate de potassium (KNO_3) et de nitrite de sodium (NaNO_2) a été utilisé dans le procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (procédé Houdry) très répandu par le passé dans l'industrie pétrochimique. Ce mélange de sels fondus était utilisé comme fluide de transfert permettant de dissiper la chaleur dégagée lors du procédé. Janz et al. [6] répertorient cet eutectique avec une composition de 45,5-54,5 % molaire et une température de fusion de 285 °C. Ce mélange a été réalisé et aucun pic de signal n'a pu être observé lors de la première caractérisation sur une plage de température comprise entre 270 °C et 310 °C. Un autre échantillon, d'une masse de $13,628 \text{ mg} \pm 0,004 \text{ mg}$, a donc été caractérisé sur une gamme de température plus large (entre 50 et 360 °C), dont les résultats sont présentés sur la Figure II-20.

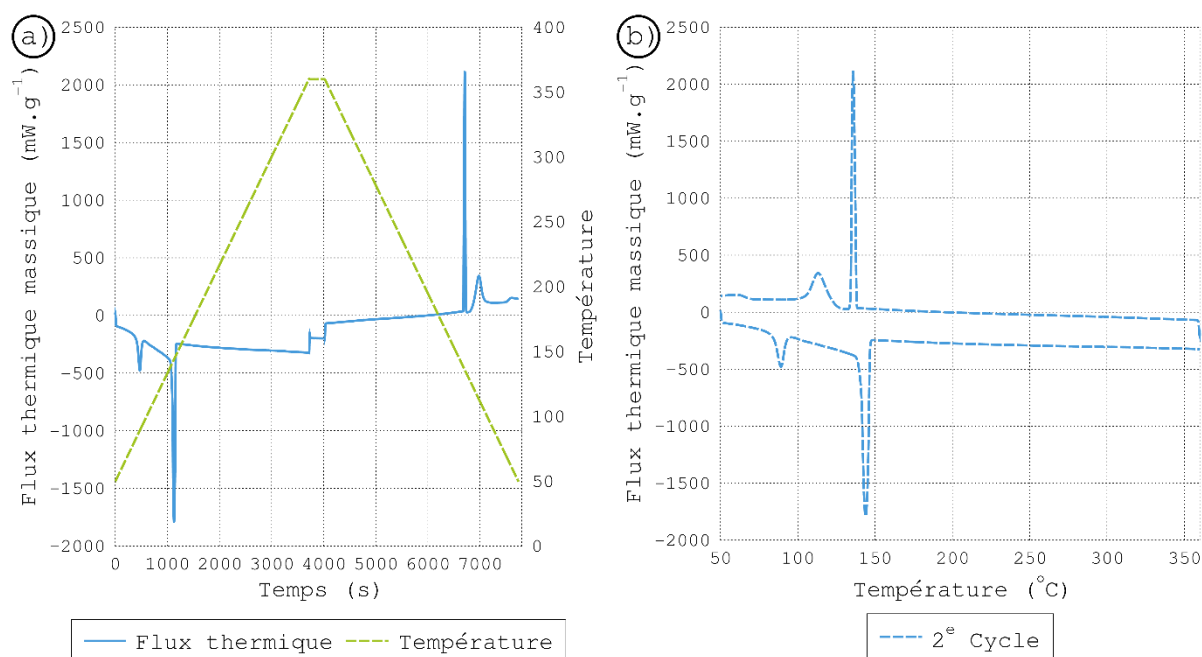


Figure II-20 – Thermogramme du 2^e cycle pour l'eutectique KNO_3 - NaNO_2

Cette figure présente le thermogramme du 2^e cycle de caractérisation, sur lequel on peut observer deux pics de signal lors du réchauffement, avec une température onset de 84,5 °C pour le premier et 140,6 °C pour le second. Les chaleurs latentes mesurées pour ces pics sont respectivement de 18 J.g^{-1} et 85 J.g^{-1} . La température de fusion diffère notablement de celle annoncée par Janz et al. dans [6]. Les données fournies dans cette référence proviennent d'une publication de Alexander et Hindin [27]. Dans cette référence, les auteurs parlent d'une transition solide-liquide à 285 °F, soit 141 °C, ce qui correspond aux résultats de notre

expérience. Il est dès lors raisonnable de penser qu'une confusion a eu lieu lors du référencement de ce mélange dans la revue bibliographique de Janz et al. En conséquence ce candidat est éliminé, sa température de fusion étant en dehors de la gamme de température de l'étude.

(ii) Mélange de nitrate de baryum – nitrate de potassium

Le nitrate de baryum est un sel de formule $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ qui se présente sous la forme de cristaux blancs. Il existe deux procédés pour le fabriquer, l'un à partir de carbonate de baryum et l'autre à partir de chlorure de baryum. Le nitrate de baryum est principalement utilisé dans le domaine de la pyrotechnie civile ou militaire, entrant dans la composition des feux d'artifices et d'explosifs.

Le mélange eutectique de nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et de nitrate de potassium KNO_3 est référencé dans Janz et al. [6] avec des proportions molaires en $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ de 12,4 %, 12,5 % et 12,7 % suivant les sources. Nous avons choisi de préparer la composition à 12,5 % molaire de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, constituant une valeur médiane sur les 3 références. La température de fusion annoncée est de 287 °C, quelles que soient les sources. Le Tableau II-14 présente la synthèse des résultats de caractérisation obtenus pour un échantillon de $11,116 \text{ mg} \pm 0,004 \text{ mg}$.

Littérature :	$T_F = 287 \text{ }^\circ\text{C}$	$L_F = - \text{J.g}^{-1}$
DSC :	masse = 11,116 mg	
2 ^e cycle :	$T_F = 289,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$L_F = 103 \text{ J.g}^{-1}$
15 ^e cycle :	$T_F = 289,1 \text{ }^\circ\text{C}$	$L_F = 102 \text{ J.g}^{-1}$

Tableau II-14 – Synthèse des résultats de caractérisation – Eutectique $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$

Le thermogramme de la Figure II-21 – a) présente un pic de signal lors de la phase de chauffe de l'échantillon à une température de 289,2 °C. La chaleur latente associée à ce pic a été mesurée à 103 J.g^{-1} . La valeur de température de fusion est cohérente avec les données de la littérature. Aucune évolution significative de la forme du signal de flux ne peut être notée sur le thermogramme présenté sur la Figure II-21 – b). Les mesures de température et chaleur latente de fusion réalisées sur le 15^e cycle fournissent des valeurs respectives de 289,1 °C et 102 J.g^{-1} , soit des valeurs quasiment identiques à celles obtenues pour le 2^e cycle.

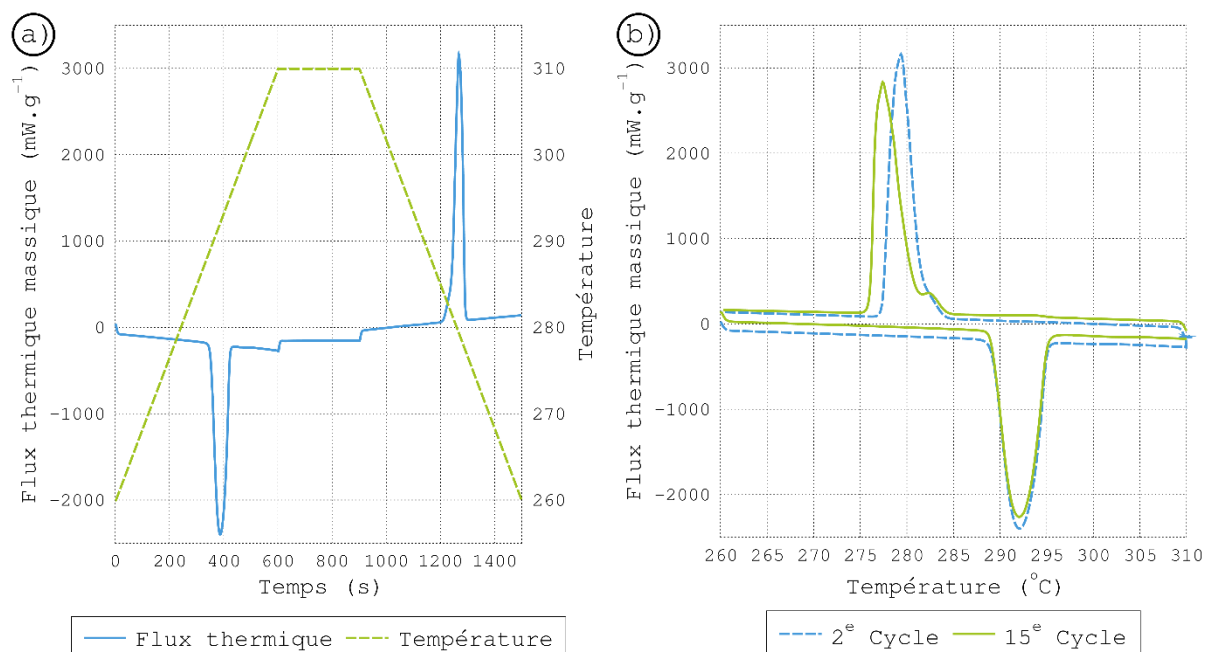


Figure II-21 – Thermogrammes des cycles 2 et 15 pour l'eutectique $Ba(NO_3)_2 - KNO_3$

Les thermogrammes des différents cycles présentés sur la Figure II-22 (les cycles 11 à 14 sont numérotés) mettent en évidence une forte tendance à la surfusion, avec des températures de cristallisation qui s'échelonnent sur une gamme de 12,7 °C entre 269,1 °C et 281,8 °C. La valeur moyenne de la température de cristallisation est de 277,9 °C, soit 11,3 °C de moins que la valeur température de fusion moyenne.

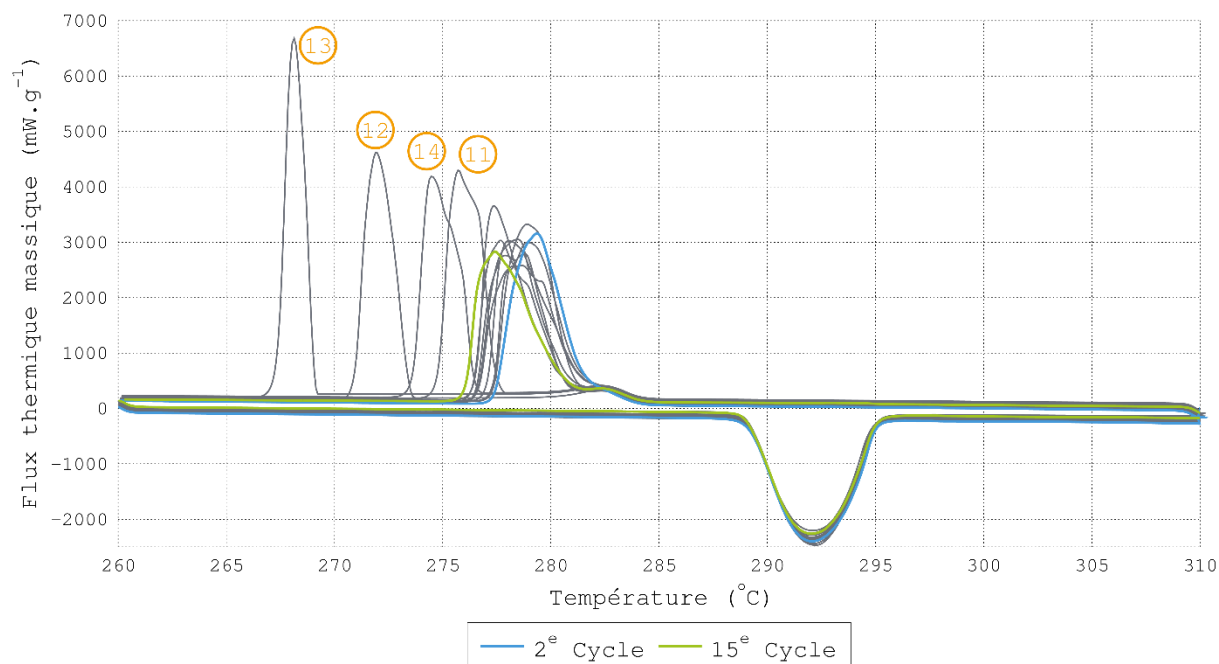


Figure II-22 – Cycle 2 à 15 pour l'eutectique $Ba(NO_3)_2 - KNO_3$

Les valeurs retenues pour cet eutectique, prises comme la moyenne sur les cycles 2 à 15, sont de 289,1 °C pour la température de fusion et 102 J.g⁻¹ pour la chaleur latente de fusion.

(iii) Mélange de nitrate de baryum – nitrate de sodium

Le mélange de nitrate de baryum Ba(NO₃)₂ et de nitrate de sodium NaNO₃ est également référencé dans Janz et al. [6] avec plusieurs compositions eutectiques différentes suivant les sources, de 5,8 % molaire à 6,4 % molaire de nitrate de baryum. En outre, deux températures de fusion différentes, 295 °C et 298 °C, sont données pour cette dernière composition. Grugel et al. [28] ont, eux aussi, caractérisé plusieurs concentrations différentes de ce mélange afin d'en établir le diagramme de phase. Ainsi ils indiquent une composition eutectique pour une concentration d'environ 18 % massique (soit 6,7 % molaire) et une température de fusion d'environ 290 °C.

Arbitrairement nous avons donc choisi de préparer un mélange à 17,4 % massique de Ba(NO₃)₂, correspondant à une proportion molaire de 6,4 %. Un échantillon de 16,062 mg ± 0,004 mg de ce mélange a été caractérisé sur la gamme de température comprise entre 260 °C et 310 °C. Le Tableau II-15 dresse une synthèse des mesures effectuée sur les thermogrammes du 2^e et du 15^e cycle.

Littérature :	$T_F = 294 - 298 \text{ } ^\circ\text{C}$ $L_F = - \text{J.g}^{-1}$	
DSC :	masse = 16,062 mg	
2 ^e cycle :	$T_F = 295,4 \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_F = 170 \text{ J.g}^{-1}$
15 ^e cycle :	$T_F = 295,5 \text{ } ^\circ\text{C}$	$L_F = 170 \text{ J.g}^{-1}$

Tableau II-15 – Synthèse des résultats de caractérisation – Eutectique Ba(NO₃)₂ – NaNO₃

Le thermogramme du 2^e cycle présenté sur la Figure II-23 – a) présente deux pics de signal lors de la phase de chauffe. Le premier, d'une intensité très faible, se situe aux alentours de 275 °C et semble correspondre à la transformation solide-solide du nitrate de sodium documentée par plusieurs auteurs dans la littérature ([24,25]). Le second pic, qui a une température onset de 295,4 °C, est celui qui correspond à la fusion du mélange, en accord avec la température fournie par Janz et al. La chaleur latente associée à ce pic a été mesurée à 170 J.g⁻¹. La comparaison du 2^e et du 15^e cycle présentée sur la Figure II-23 – b) ne met pas en évidence d'évolution notable de la forme du thermogramme.

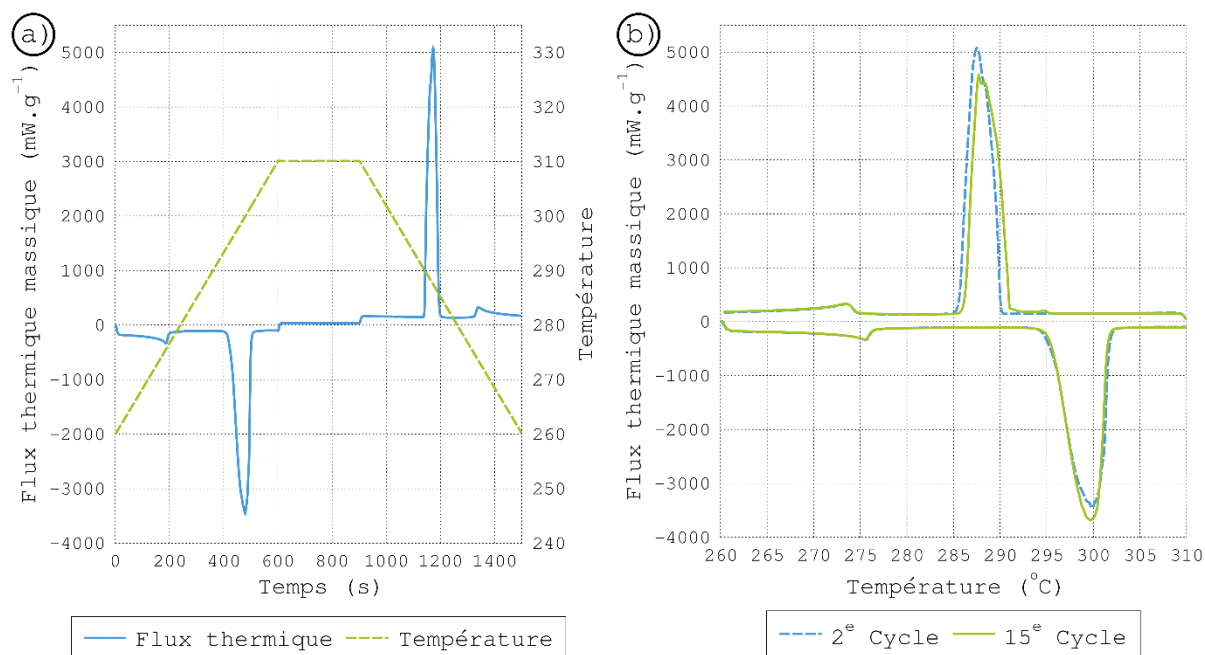


Figure II-23 – Thermogrammes des cycles 2 et 15 pour l'eutectique $Ba(NO_3)_2 - NaNO_3$

Concernant le 15^e cycle, l'évolution de la température de fusion est négligeable, celle-ci passant à 295,5 °C. La chaleur latente mesurée est identique. La stabilité du mélange lors des cycles est confirmée par les thermogrammes présentés sur la Figure II-24.

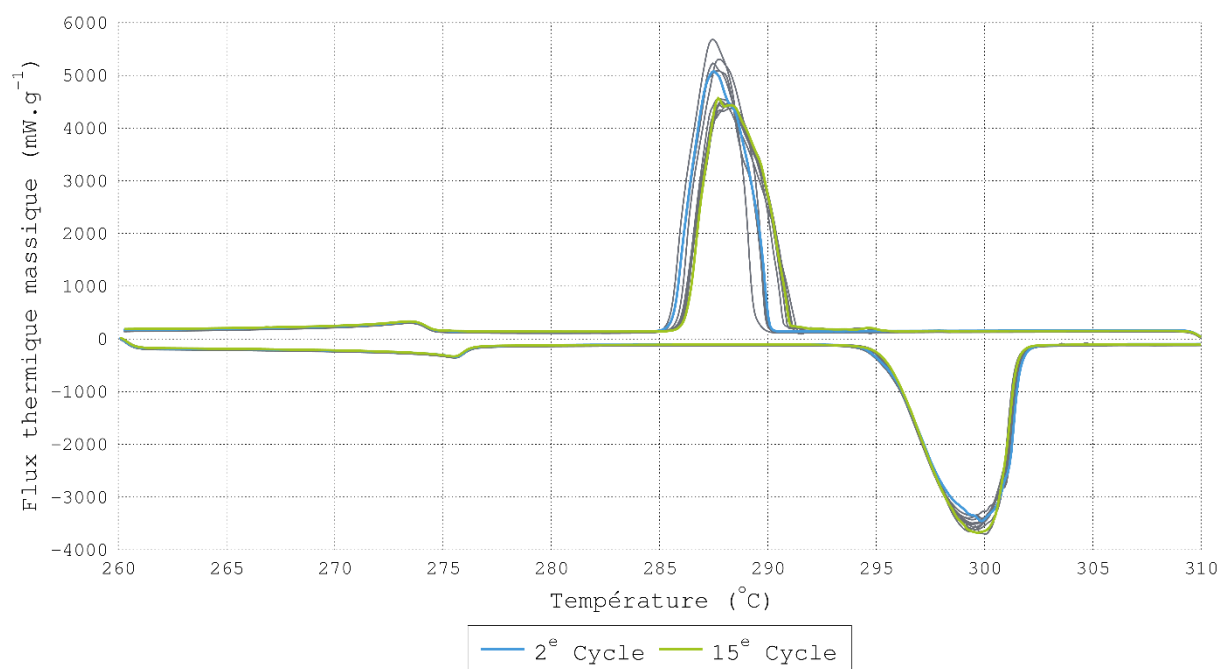


Figure II-24 – Cycle 2 à 15 pour l'eutectique $Ba(NO_3)_2 - NaNO_3$

Les températures de cristallisations s'échelonnent sur environ 2 °C entre 289,4 °C et 291,4 °C, avec une moyenne de 290,7 °C soit un degré de surfusion de 4,7 °C dans nos conditions.

Les valeurs de température et de chaleur latente de fusion moyennes sur les cycles 2 à 15 sont respectivement de 295,4 °C et 170 J.g⁻¹.

(iv) *Mélange de nitrate de sodium – sulfate de sodium*

Le sulfate de sodium, ou sel desséché de Glauber, est un composé chimique de formule Na_2SO_4 se présentant sous la forme d'un solide cristallin blanc à température ambiante. Il peut se trouver dans des gisements naturels sous la forme décahydratée $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, la mirabilite, fournissant la moitié de la production mondiale annuelle. L'autre moitié provient de l'industrie chimique où le sulfate de sodium est un produit secondaire.

Le mélange de nitrate de sodium NaNO_3 et de sulfate de sodium Na_2SO_4 est référencé par Janz et al [6] avec une composition molaire de 95,5 % de NaNO_3 pour une température de fusion de 300 °C. Par ailleurs la base de données FACTSage [17] fournit un diagramme de phase pour le mélange, présenté sur la Figure II-25. La proportion molaire de Na_2SO_4 pour la concentration eutectique est de 6,7 %, soit 93,3 % molaire de NaNO_3 .

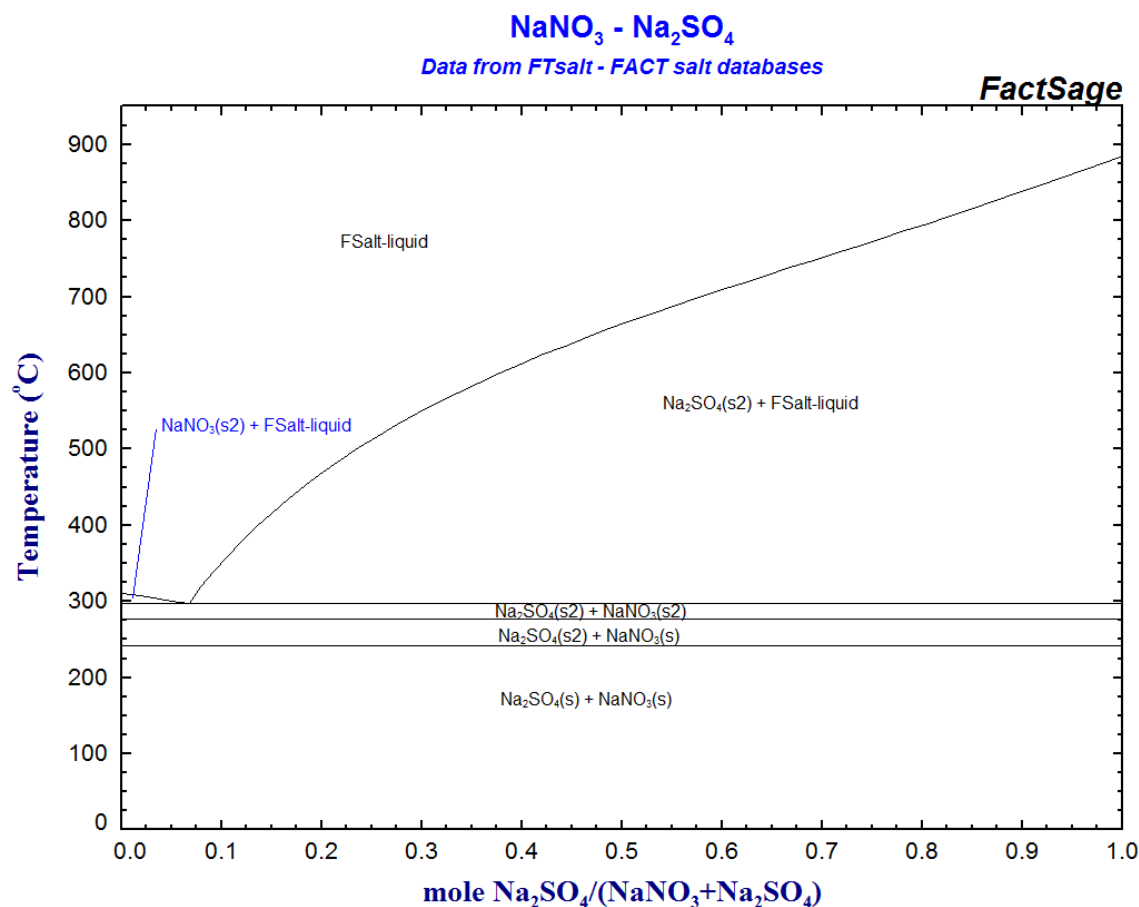


Figure II-25 – Diagramme de phase du mélange Na_2SO_4 – NaNO_3 [17]

Un mélange, selon la composition eutectique à cette concentration, a donc été préparé puis caractérisé sur la gamme de température 280 °C – 315 °C. Le Tableau II-16 synthétise les résultats des mesures effectuées sur les thermogrammes du 2^e et du 15^e cycle pour un échantillon de 15,764 mg ± 0,004 mg.

Littérature :	$T_F = 300\text{ °C}$	$L_F = -\text{J.g}^{-1}$
DSC :	masse = 15,764 mg	
2 ^e cycle :	$T_F = 297,3\text{ °C}$	$L_F = 167\text{ J.g}^{-1}$
15 ^e cycle :	$T_F = 297,4\text{ °C}$	$L_F = 167\text{ J.g}^{-1}$

Tableau II-16 – Synthèse des résultats de caractérisation – Eutectique $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$

Le pic correspondant à la fusion du matériau lors de la phase de chauffe, présentée sur le thermogramme de la Figure II-26 – a) , a une température onset de 297,3 °C pour une chaleur latente mesurée à 167 J.g⁻¹.

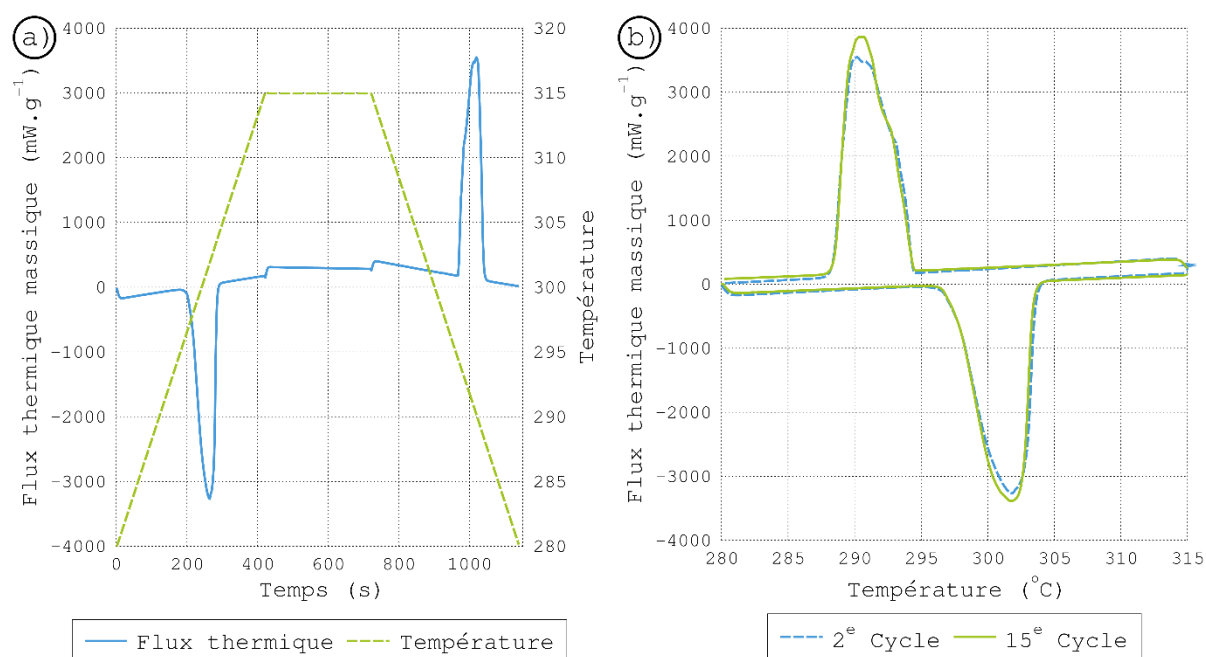


Figure II-26 – Thermogrammes des cycles 2 et 15 pour l'eutectique $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$

Les mesures sur le 15^e cycle dont le thermogramme est présenté sur la Figure II-26 – b) montrent une chaleur identique à 167 J.g⁻¹ et une température de fusion très proche de celle du 2^e cycle, à 297,4 °C. De plus il n'y a pas de différences notables dans la forme du thermogramme entre le 2^e et le 15^e cycle. Enfin les résultats donnent un degré de surfusion de 3,3 °C avec des températures de cristallisation comprises entre 293,4 °C et 294,6 °C.

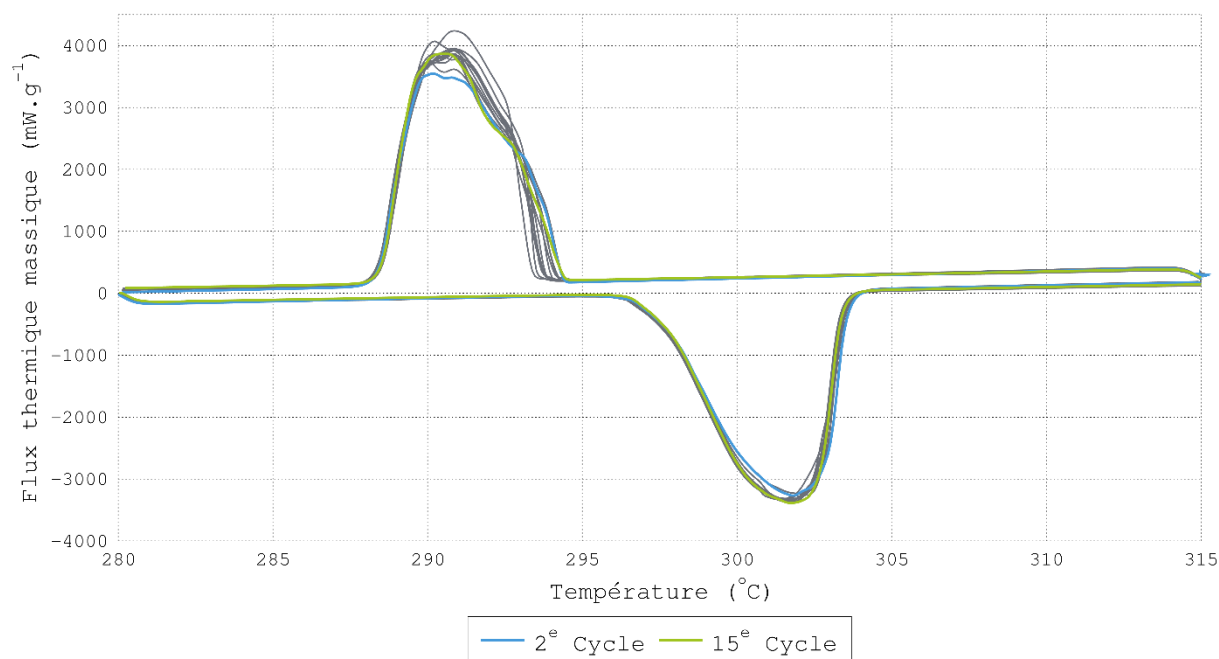


Figure II-27 – Cycle 2 à 15 pour l'eutectique $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$

La chaleur latente et la température de fusion ont des valeurs moyennes, respectivement, de 167 J.g^{-1} et $297,3 \text{ °C}$ sur les 14 derniers cycles de l'expérience.

(v) Mélange de nitrate de potassium – nitrite de potassium

Le nitrite de potassium est un sel de composition chimique KNO_2 se présentant sous la forme d'un solide cristallin jaunâtre très hygroscopique. Des traces de nitrite de potassium sont naturellement présentes dans le sol et dans l'eau, mais il est principalement obtenu par synthèse chimique. Il est utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme conservateur et il entre dans la formulation des sels fondus utilisés comme fluide de transfert de chaleur et de stockage.

Le mélange eutectique de nitrate de potassium KNO_3 et de nitrite de potassium KNO_2 est référencé par Janz et al. [6] avec une proportion molaire de KNO_2 égale à 20 % pour une température de fusion de 323 °C . Par ailleurs Janz [29] fournit un diagramme de phase pour le mélange $\text{KNO}_2 - \text{KNO}_3$ qui est reproduit sur la Figure II-28. La concentration eutectique sur ce diagramme semble légèrement inférieure avec celle donnée par Janz et al. [6].

Un mélange de nitrate/nitrite de potassium à 20/80 % molaire a été préparé et un échantillon de $9,224 \text{ mg} \pm 0,004 \text{ mg}$ a été caractérisé sur une gamme de température allant de 280 °C à 330 °C . Le thermogramme du 2^e cycle de l'expérience montre 2 pics de signal distincts et très proches sur la Figure II-29 – a) .

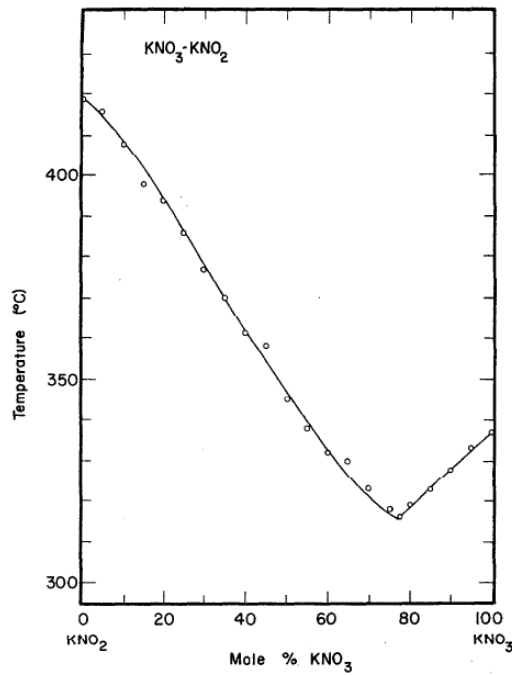


FIGURE 75. Temperature – composition phase diagram for $\text{KNO}_2\text{-KNO}_3$.

Figure II-28 – Diagramme de phase du mélange $\text{KNO}_2 - \text{KNO}_3$ [29]

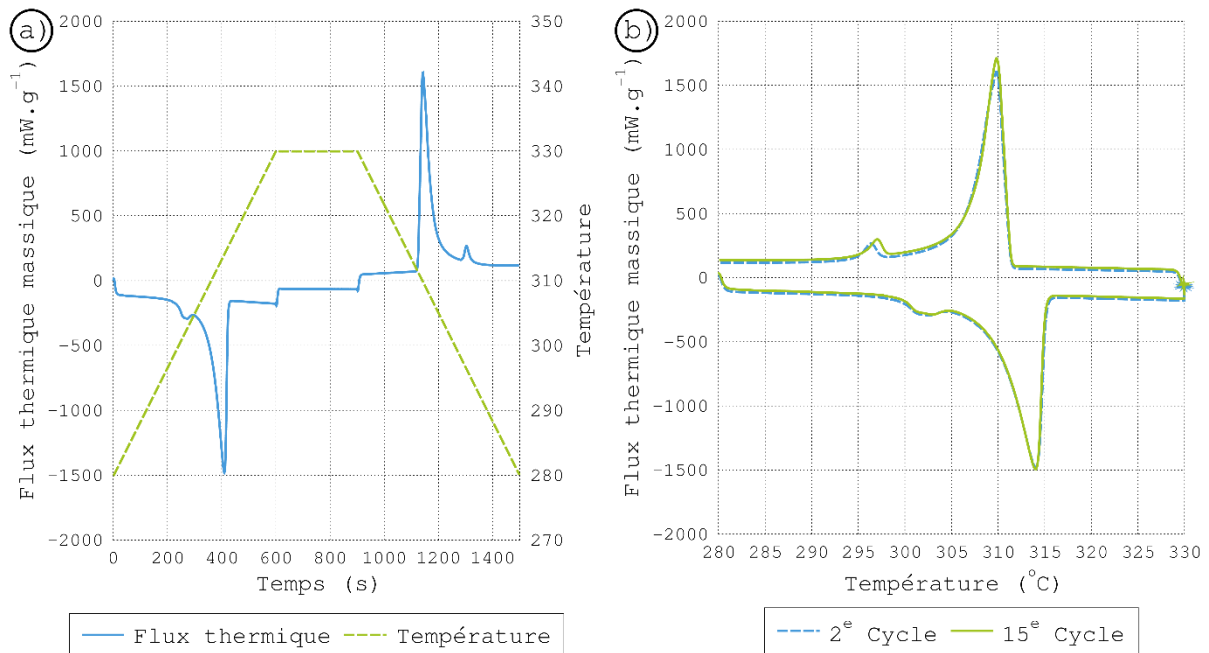


Figure II-29 – Thermogrammes des cycles 2 et 15 pour l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$

Les deux mêmes pics se reproduisent à la fusion et sur le 15^e cycle (Figure II-29 – b)). En outre, ces pics sont presque confondus lors de la fusion pour tous les cycles, comme on peut le voir sur la Figure II-30. En conséquence, il est probable que le mélange ne soit pas exactement à la concentration eutectique et alors la température onset du pic de fusion ne permet pas de caractériser la température de fusion de ce mélange.

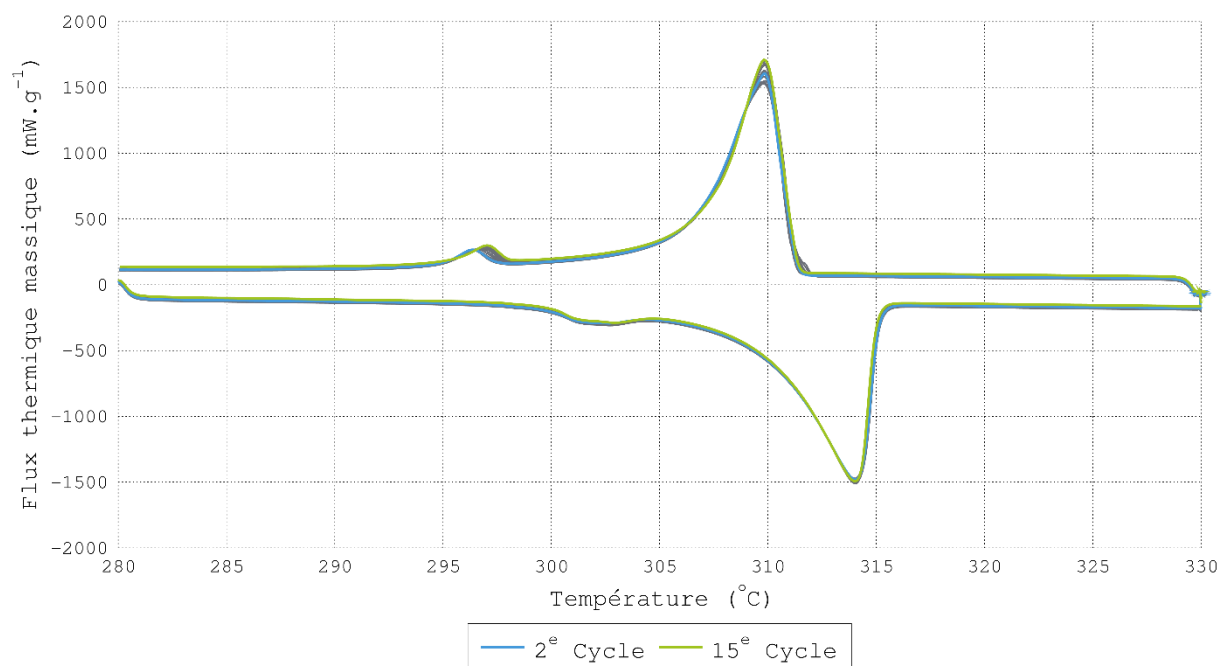


Figure II-30 – Cycle 2 à 15 pour l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$

Les proportions de produits données par Janz et al. [6] ne permettent donc pas de réaliser un mélange à la concentration eutectique. Par ailleurs la chaleur latente de ce mélange est d'environ 75 J.g^{-1} , une valeur plutôt faible par rapport aux autres candidats. Compte tenu des contraintes temporelles du projet, nous avons éliminé ce candidat.

(vi) Mélange de nitrate de potassium – carbonate de potassium

Le carbonate de potassium est le principal constituant du sel de potasse, c'est un solide blanchâtre déliquescent de formule K_2CO_3 . Historiquement, ce sel est utilisé dans la fabrication du verre, du savon et de la porcelaine, il est aujourd'hui utilisé dans l'agroalimentaire, dans la fabrication des comprimés effervescents ou encore dans l'agriculture.

Janz et al. [6] référence la concentration eutectique de ce mélange avec une température de fusion de 326°C et une proportion molaire de carbonate de potassium de 3,7 %. Gomez [16] cite la base de données FACTSage [17] pour fournir une composition eutectique avec une température de fusion de $325,73^\circ\text{C}$ avec la même composition molaire et une chaleur latente estimée de 71 J.g^{-1} . Un mélange aux proportions molaires de 3,7 % de carbonate de potassium a été préparé et caractérisé entre 290°C et 340°C . Le Tableau II-17 synthétise les résultats de la caractérisation d'un échantillon de $12,584 \text{ mg} \pm 0,004 \text{ mg}$ de ce mélange.

Littérature :	$T_F = 325 - 332 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $L_F = 71,6 \text{ J.g}^{-1}$	
DSC :	masse = 12,584 mg	
2 ^e cycle :	$T_F = 322,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$L_F = 102 \text{ J.g}^{-1}$
15 ^e cycle :	$T_F = 322,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$L_F = 100 \text{ J.g}^{-1}$

Tableau II-17 – Synthèse des résultats de caractérisation – Eutectique $\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$

Le thermogramme présenté sur la Figure II-31 – a) est celui du 2^e cycle, il présente un pic de signal correspondant à la fusion lors de la phase de chauffe. La température de fusion mesurée sur ce thermogramme est de 322,3 °C et la chaleur latente associée est de 102 J.g⁻¹.

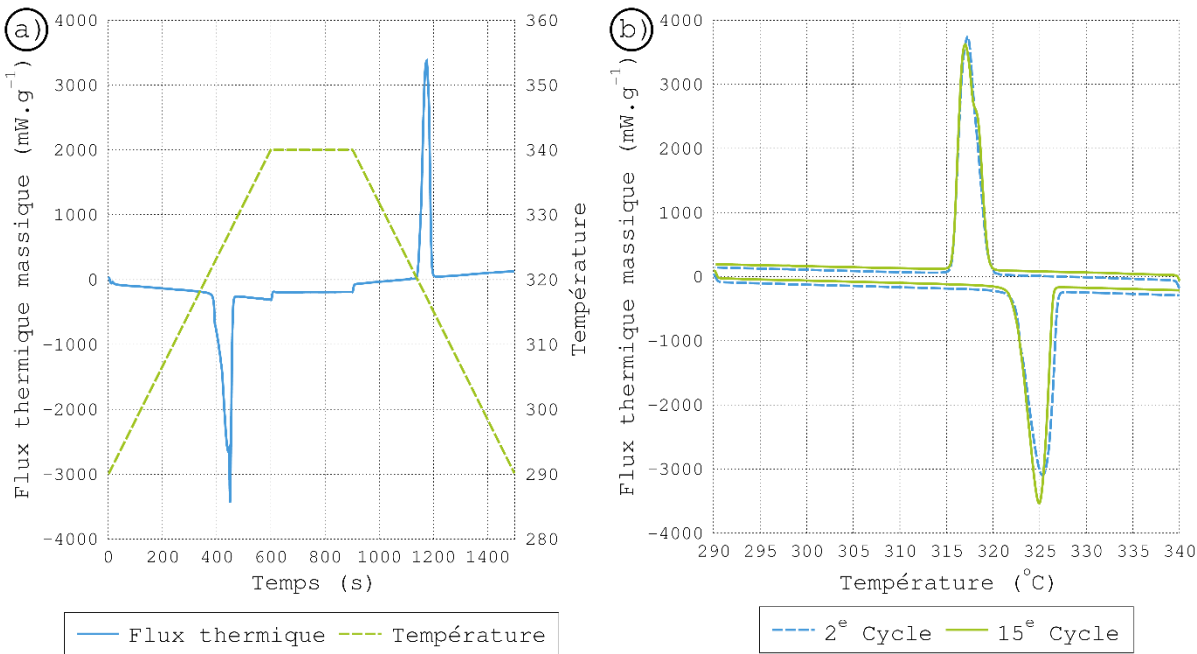


Figure II-31 – Thermogrammes des cycles 3 et 15 pour l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$

Les valeurs de chaleur latente et de température de fusion varient très peu pour le 15^e cycle, présenté sur la Figure II-31 – b), avec des mesures respectives de 100 J.g⁻¹ et 322,4 °C. Les thermogrammes des cycles successifs présentés sur la Figure II-32 ne présentent pas d'évolution notable.

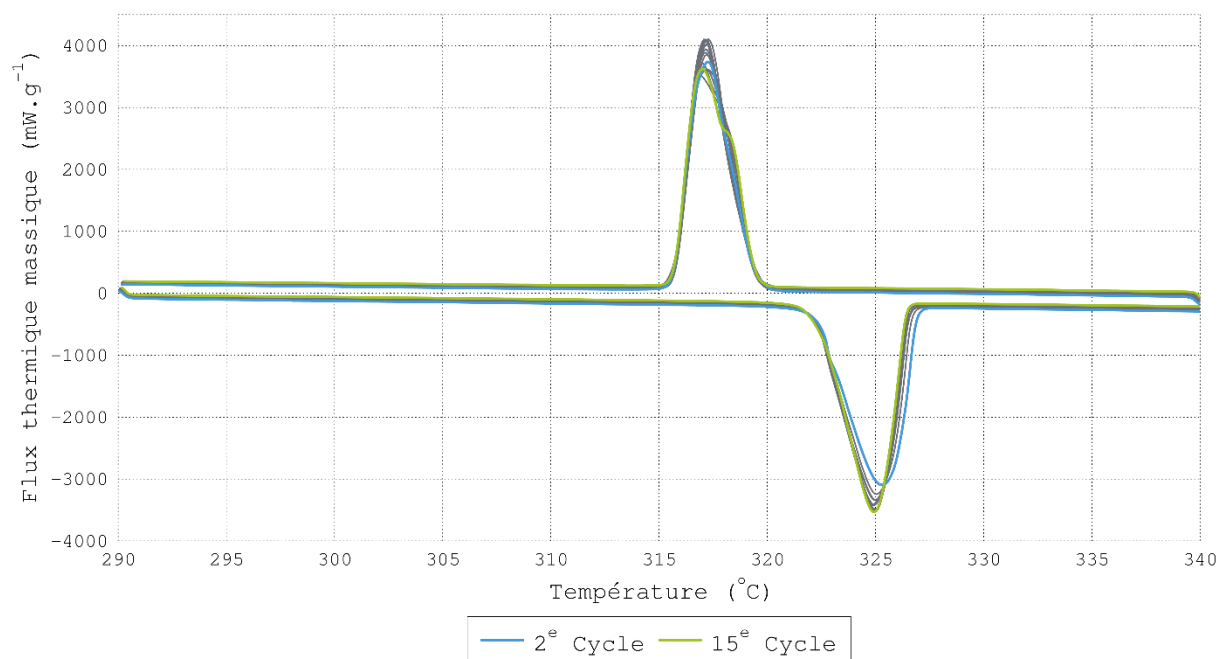


Figure II-32 – Cycle 2 à 15 pour l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$

Enfin le degré de surfusion est de 2,6 °C pour ce mélange avec des températures de cristallisation comprises entre 319,7 °C et 320,0 °C. Les valeurs retenues pour ce corps, moyennées sur les cycles 2 à 15, sont 322,3 °C pour la température de fusion et 100 J.g⁻¹ pour la chaleur latente.

(vii) Mélange de nitrate de potassium – bromure de potassium

Le bromure de potassium est un sel de formule KBr se présentant sous la forme d'un solide blanc. Il est fabriqué à partir d'un procédé chimique utilisant du carbonate de potassium et du bromure de fer. Il a été principalement utilisé dans le domaine pharmaceutique comme sédatif et dans des applications photographiques.

Le mélange eutectique de nitrate de potassium KNO_3 et de bromure de potassium KBr est référencé par Janz et al. [6] avec une température de fusion de 320 °C pour une concentration molaire en KNO_3 de 90,5 %. D'un autre côté, Gomez [16] présente une composition à 92,4 % molaire de KNO_3 , très proche de la composition précédente, pour une température de fusion estimée de 330 °C. Cette dernière composition est cohérente avec le diagramme de phase provenant de la base de données FACTSage illustré sur la Figure II-33.

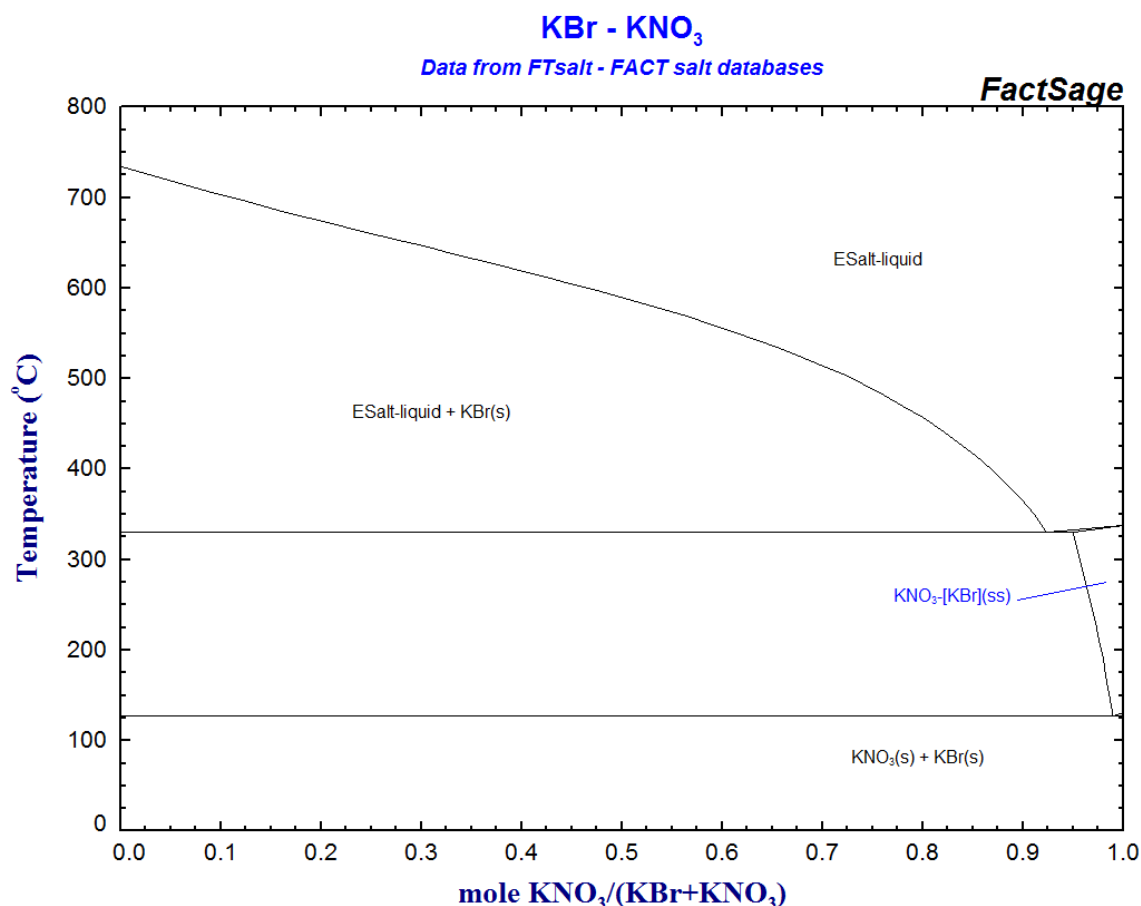


Figure II-33 – Diagramme de phase du mélange KNO₃ - KBr [17]

Les compositions issues de FactSage étant estimées, nous avons choisi de préparer le mélange avec les proportions fournies par Janz et al. [6]. Un échantillon de ce mélange, d'une masse de 12,784 mg $\pm$ 0,004 mg, a été caractérisé par DSC sur la plage de température 320-350 °C. Les résultats obtenus pour la détermination de la chaleur latente et de la température de fusion sont présentés dans le Tableau II-18.

Littérature :	T_F = 320 - 330 °C L_F = 101 J.g⁻¹	
DSC :	masse = 12,784 mg	
2 ^e cycle :	T _F = 335,8 °C	L _F = 52 J.g ⁻¹
15 ^e cycle :	T _F = 335,5 °C	L _F = 51 J.g ⁻¹

Tableau II-18 – Synthèse des résultats de caractérisation – Eutectique KNO₃ – KBr

Le pic de signal correspondant à la fusion sur le thermogramme présenté sur la Figure II-34 – a) présente une température onset de 335,8 °C pour une chaleur latente de 52 J.g⁻¹. La température de fusion est au-dessus des valeurs données par la littérature.

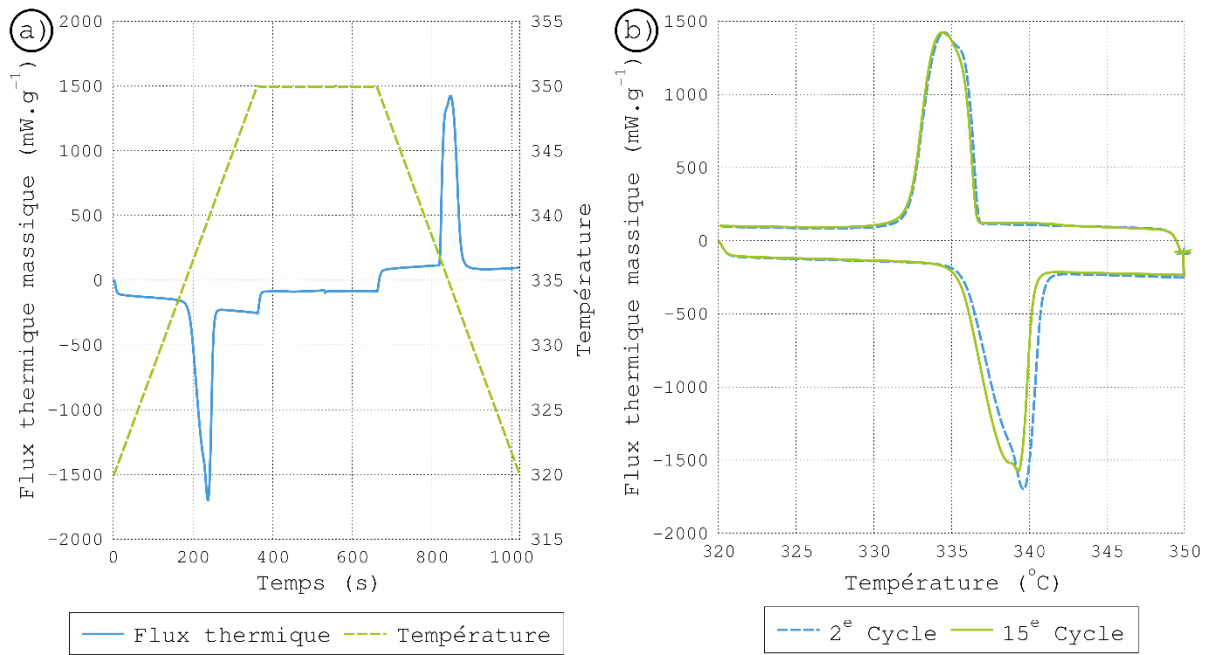


Figure II-34 – Thermogrammes des cycles 2 et 15 pour l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{KBr}$

On peut remarquer sur la Figure II-34 – b) une légère évolution dans la forme du pic de signal associé à la fusion. Cette évolution est progressive au fur et à mesure des cycles, comme il est indiqué sur la Figure II-35.

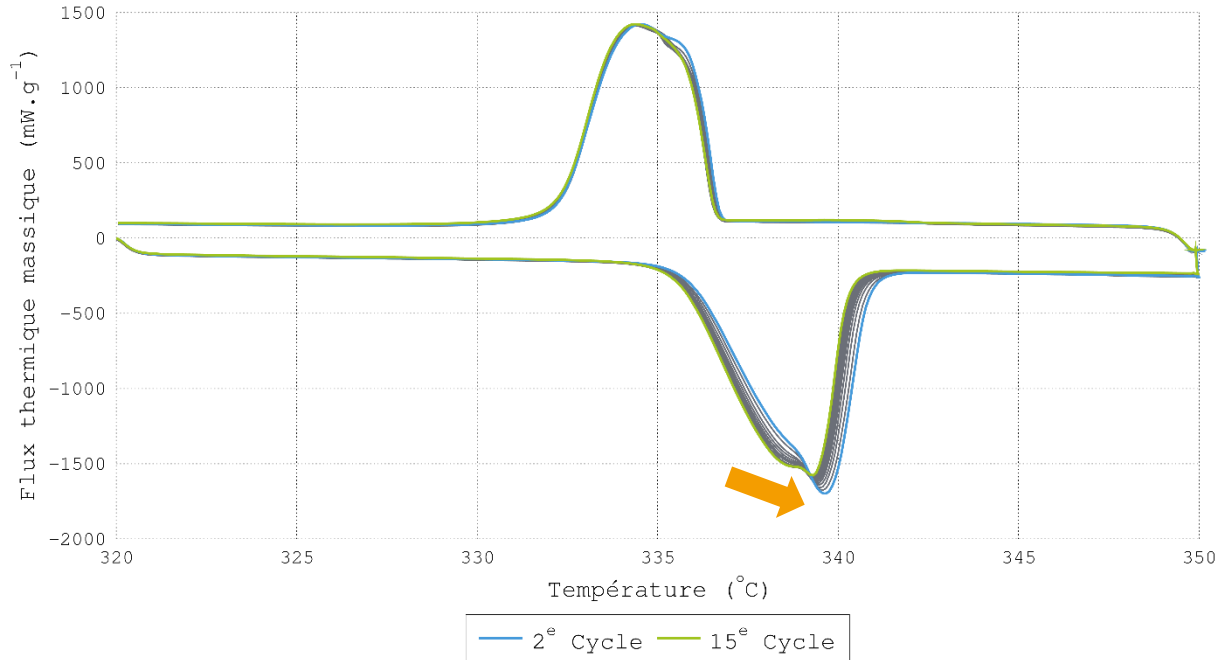


Figure II-35 – Cycle 2 à 15 pour l'eutectic $\text{KNO}_3 - \text{KBr}$

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène : la première est qu'il y a une évolution du comportement du matériau au fur et à mesure des cycles, l'autre est que l'échantillon change progressivement de forme durant l'expérience. Néanmoins nous

remarquons sur la Figure II-34 – b) et sur la Figure II-35 que la température de cristallisation semble supérieure à la température onset des pics associés à la fusion. En effet les mesures de température de cristallisation donnent des valeurs comprises entre 336,6 et 336,8 °C. Par conséquent, nous avons affaire à un mélange hors composition eutectique et la température onset mesurée n'est pas représentative de la température de fusion.

Les contraintes temporelles du projet ainsi que la très faible chaleur latente de fusion de ce mélange ont motivé le choix de ne pas poursuivre les investigations concernant ce candidat.

(viii) *Mélange de nitrate de potassium – sulfate de potassium*

Le sulfate de potassium est un composé chimique inorganique de formule K_2SO_4 se présentant sous la forme d'un solide cristallin blanc. On peut le trouver assez rarement sous sa forme minérale : l'arcanite, mais il est également possible de le synthétiser chimiquement selon un procédé proche de celui utilisé pour le sulfate de sodium utilisant de l'acide sulfurique. La majeure partie du sulfate de potassium produite au niveau mondial est utilisée dans l'agriculture comme fertilisant.

Le mélange de nitrate de potassium KNO_3 et de sulfate de potassium K_2SO_4 est référencé dans la base de données FACTSage, qui fournit le diagramme de phase présenté sur la Figure II-36 où apparaît un eutectique à 333,4 °C avec une proportion molaire de 1,2 % de K_2SO_4 . Janz et al. [6] référence la même composition avec une température de fusion de 334 °C. Ce mélange a donc été préparé puis un échantillon de $18,958 \text{ mg} \pm 0,004 \text{ mg}$ a été caractérisé sur une plage de température comprise entre 310 °C et 350 °C.

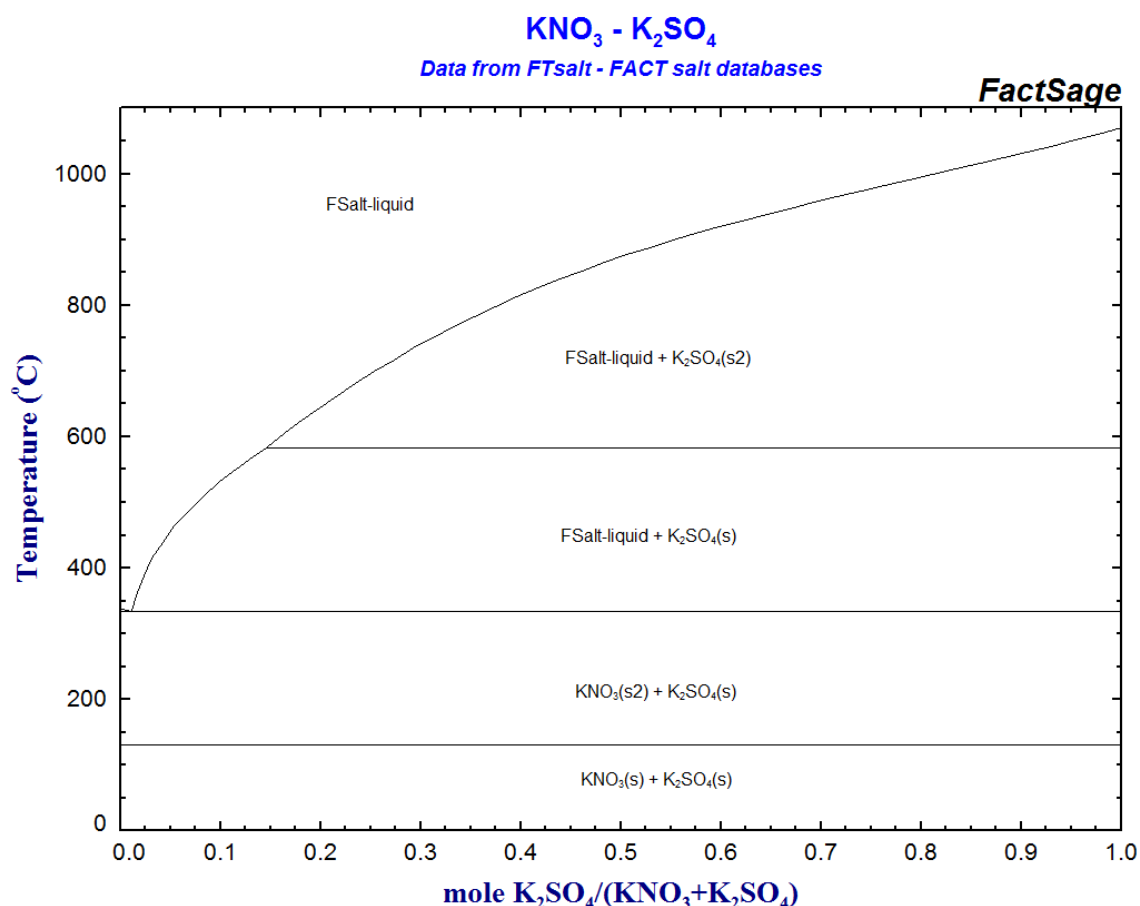


Figure II-36 – Diagramme de phase du mélange KNO₃ - K₂SO₄ [17]

Le Tableau II-19 synthétise les résultats de caractérisation sur le 2^e et le 15^e cycle.

Littérature :	T_F = 333 - 334 °C L_F = - J.g⁻¹	
DSC :	masse = 18,958 mg	
2 ^e cycle :	T _F = 332,3 °C	L _F = 100 J.g ⁻¹
15 ^e cycle :	T _F = 332,3 °C	L _F = 100 J.g ⁻¹

Tableau II-19 – Synthèse des résultats de caractérisation – Eutectique KNO₃ – K₂SO₄

La température de fusion mesurée lors du 2^e cycle, à partir du thermogramme présenté sur la Figure II-37 – a), est de 332,3 °C soit une valeur inférieure d'environ 1 °C à la littérature. Concernant la chaleur latente, elle reste stable avec une valeur de 100 J.g⁻¹ sur le 2^e cycle et sur le 15^e cycle (Figure II-37 – b)).

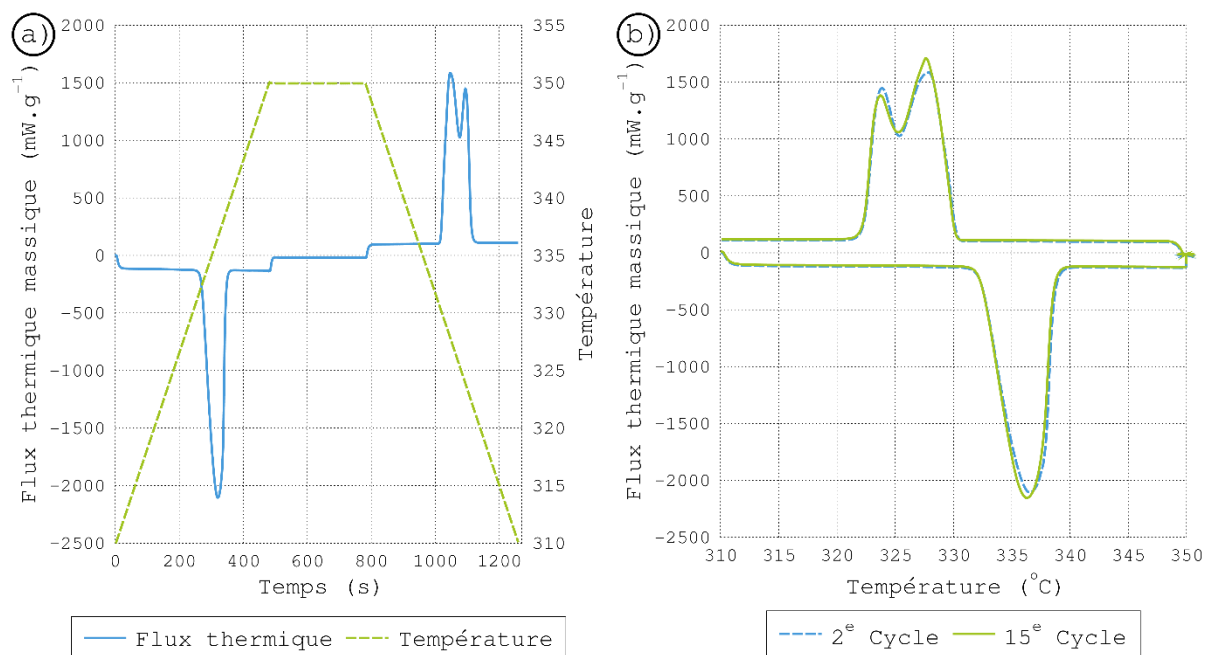


Figure II-37 – Thermogrammes des cycles 2 et 15 pour l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$

On note sur les thermogrammes présentés sur la Figure II-37 la présence de deux pics de cristallisation distincts. Ce phénomène, assez stable au fil des cycles comme on peut le constater sur la Figure II-38, peut-être expliqué par une composition qui dévie légèrement des proportions eutectiques.

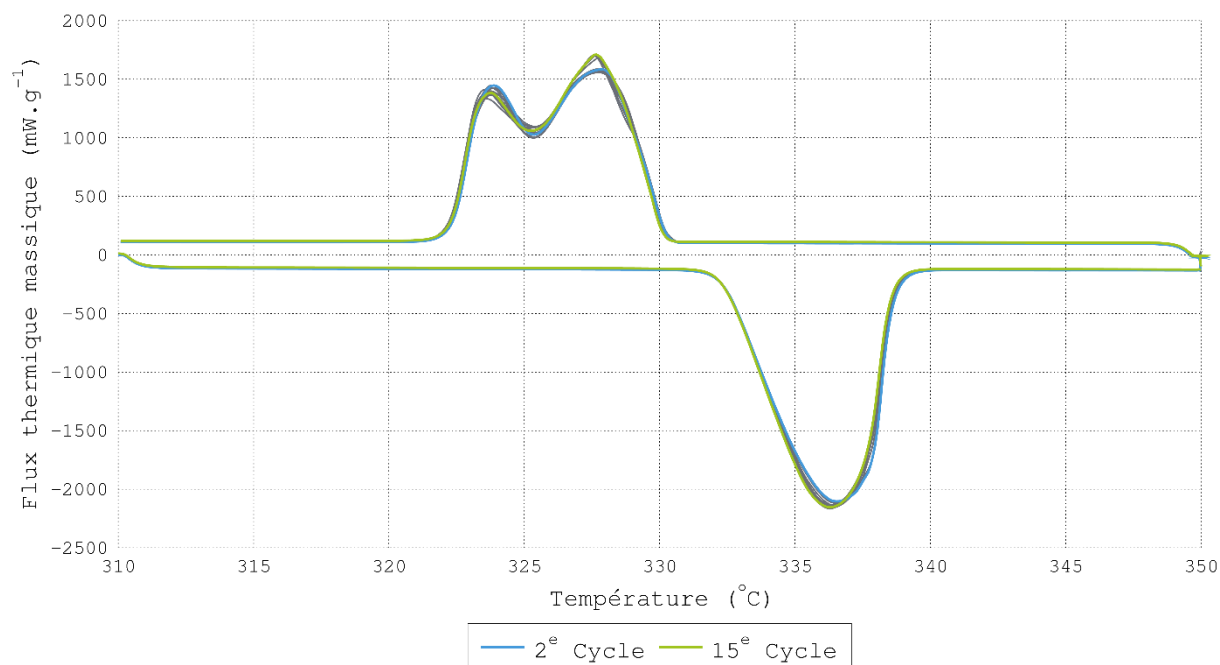


Figure II-38 – Cycle 2 à 15 pour l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$

Concernant la température de cristallisation, elle est très stable à une valeur de 330,2 °C en moyenne, soit un degré de surfusion de 2,1 °C. Pour les cycles 2 à 15, la température de fusion moyenne est de 332,3 °C pour une chaleur latente de 100 J.g⁻¹.

C.3 - Synthèse

À l'issue de cette campagne de caractérisation, la synthèse des résultats est dressée afin de pouvoir comparer les candidats entre eux. Cette synthèse est présentée dans le Tableau II-20, et sur la Figure II-39 qui présente, sous forme de bulles de taille proportionnelle au degré de surfusion, la répartition des candidats en fonction de leur chaleur latente et de leur température de fusion. Mis à part le mélange KNO₃ – KBr, tous les candidats présentent une densité de stockage plus importante que celle de vapeur (pour mémoire 30 kWh.m⁻³).

Matériau	Température de fusion °C	Chaleur latente J.g ⁻¹	Surfusion °C	Densité de stockage kWh.m ⁻³
NaNO ₂	281,6	189	3,5	113,6
NaNO ₃	306,7	178	2,9	111,7
KNO ₃	334,7	99	1,7	57,8
KNO ₃ -NaNO ₂	-	-	-	-
Ba(NO ₃) ₂ -KNO ₃	289,1	102	11,3	68,6
Ba(NO ₃) ₂ -NaNO ₃	295,4	170	4,7	114,8
NaNO ₃ -Na ₂ SO ₄	297,3	167	3,3	106,8
KNO ₂ -KNO ₃	-	-	-	-
KNO ₃ -K ₂ CO ₃	322,3	100	2,6	58,7
KNO ₃ -KBr	335,6	51	-	30,9
KNO ₃ -K ₂ SO ₄	332,3	100	2,1	58,7

Tableau II-20 – Synthèse de la campagne de caractérisation des MCP candidats

Dans les corps purs, les matériaux qui se démarquent sont le nitrite de sodium NaNO₂ et le nitrate de sodium NaNO₃, avec une chaleur latente presque double de celle du nitrate de potassium. Le nitrite de sodium possède la plus grande densité de stockage, mais il a un degré de surfusion plus fort que les autres candidats. De plus, après concertation avec le consortium du projet STARS, sa température de fusion semble être trop basse, pénalisant ainsi les niveaux de pression de vapeur et par conséquent le rendement de la turbine, pour le procédé d'AREVA. Le nitrate de sodium possède quant à lui une température de fusion concordante avec le système d'AREVA et sa chaleur latente est la seconde plus haute de la liste. C'est ainsi le corps pur le plus prometteur de la liste.

Chapitre II - Sélection du MCP

Concernant les binaires, les mélanges $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$ et $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ sortent du lot avec des chaleurs latentes inférieures d'une dizaine de joules par gramme par rapport au nitrate de sodium et une température de fusion également moins importante d'environ 10 °C. En outre, après concertations avec nos partenaires industrielles, il s'avère que l'utilisation d'un mélange eutectique impliquerait des contraintes au niveau de la fabrication du MCP à l'échelle industrielle. Par conséquent, l'ensemble des matériaux binaires a été écarté.

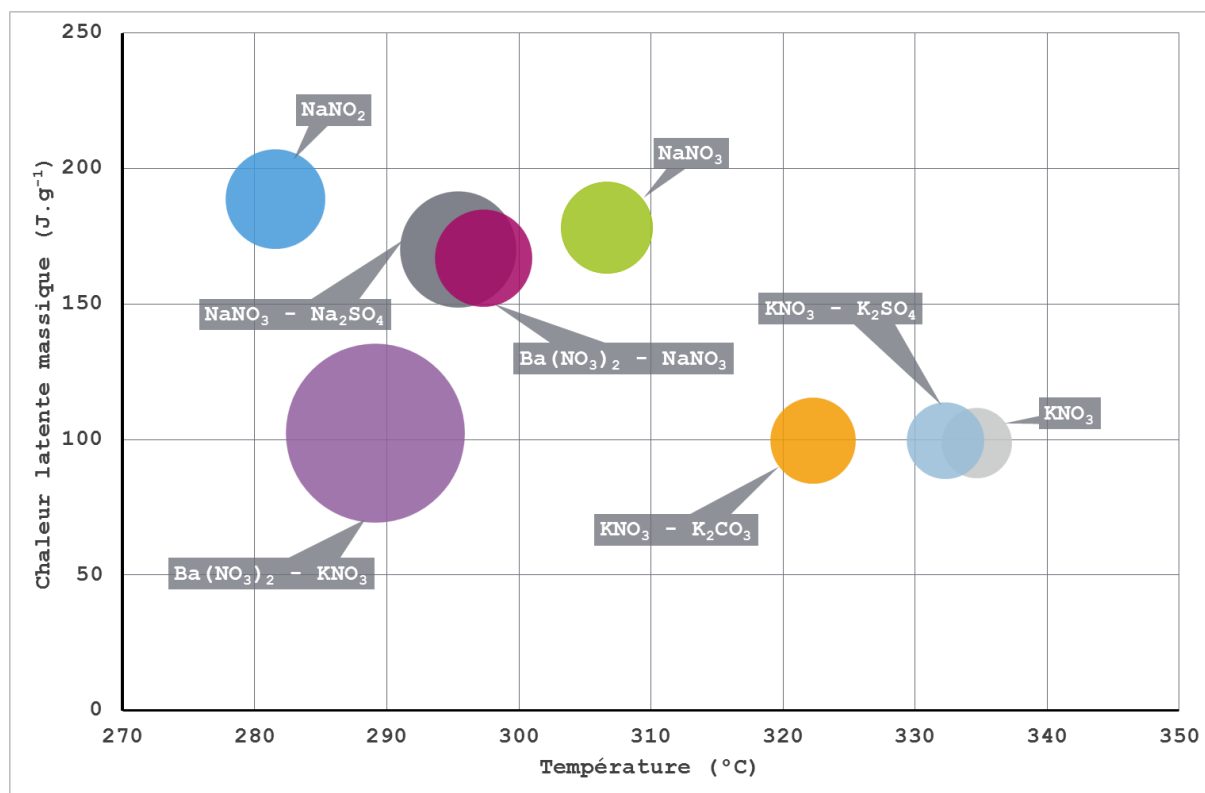


Figure II-39 – Illustration de la synthèse des résultats de caractérisation des MCP candidats

Ainsi le choix du consortium s'est orienté vers le nitrate de sodium NaNO_3 qui possède une chaleur latente de 178 J.g⁻¹ et une température de fusion de 306,7 °C. La suite du travail se consacre à l'étude des contraintes de l'utilisation de ce MCP à l'échelle industrielle dans le procédé conçu par le consortium.

Conclusion

Ce chapitre présente le processus de sélection du MCP pour le projet. Une étude bibliographique a d'abord permis de recenser près de 700 corps possédant une température de fusion correspondant à la gamme de température « étendue » (250-350 °C). Par la suite, nous avons établi une liste de différents critères de sélection en accord avec les contraintes du projet, ce qui nous a conduits à extraire une liste de 79 matériaux ne présentant pas de contre-indication majeure à l'utilisation visée. Parmi cette liste, 13 corps sont mis en avant du fait de leur adéquation avec les contraintes du projet. Enfin, la comparaison de ces 13 candidats sur la base des résultats de leur caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage a permis de sélectionner le nitrate de sodium. Cependant, afin d'être implémentées dans un système de stockage à l'échelle industrielle les propriétés thermiques de ce MCP doivent être garanties pour la durée de vie de la centrale solaire. Ainsi une étude de stabilité du NaNO_3 a été menée et fait l'objet du chapitre suivant.

En outre, dans des perspectives scientifiques, il pourrait être intéressant de poursuivre la caractérisation des candidats du second rang afin de déterminer leur chaleur latente pour comparaison. En outre, malgré le choix du consortium de travailler avec un corps pur, le mélange $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$ est le candidat possédant la meilleure densité énergétique de stockage par unité de volume. De plus, les estimations de prix concernant ce matériau le placent au même niveau que le nitrate de sodium. Ainsi il serait intéressant de poursuivre la caractérisation de ce MCP afin de vérifier sa stabilité thermique et son comportement vis-à-vis des matériaux constituant la cuve de stockage et l'échangeur.

Bibliographie du Chapitre II - Sélection du MCP

- [1] D. Laing, C. Bahl, T. Bauer, D. Lehmann, et W.-D. Steinmann, « Thermal energy storage for direct steam generation », *Sol. Energy*, vol. 85, n° 4, p. 627-633, avr. 2011.
- [2] G. A. Lane, Éd., *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Volume 1: Background and Scientific Principles*. Boca Baton, Fla: CRC Press, 1983.
- [3] A. Abhat, « Short term thermal energy storage », *Energy Build.*, vol. 3, n° 1, p. 49-76, mai 1981.
- [4] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, et H. Mehling, « Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, n° 3, p. 251-283, 2003.
- [5] M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, et Y. Nagano, « Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 37, n° 4, p. 1855-1996, déc. 2008.
- [6] G. J. Janz et U. S. N. B. of Standards, *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. I. Molten Salts: Eutectic Data*. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1978.
- [7] G. J. Janz, C. B. Allen, N. P. Bansal, R. M. Murphy, et R. P. T. Tomkins, *Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: Data on single and multi-component salt systems*. 1979.
- [8] G. J. Janz et Tomkins, *Physical properties data compilations relevant to energy storage. IV. Molten Salts: data on additional single and multi-componant salt systems*. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards : for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off., 1981.
- [9] A. Abhat, « Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials », *Sol. Energy*, vol. 30, n° 4, p. 313-332, 1983.
- [10] I. Dincer et M. A. Rosen, *Thermal Energy Storage: Systems and Applications*, 2 edition. Wiley, 2011.
- [11] M. M. Kenisarin, « High-temperature phase change materials for thermal energy storage », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 3, p. 955-970, avr. 2010.
- [12] M. Liu, W. Saman, et F. Bruno, « Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, n° 4, p. 2118-2132, mai 2012.
- [13] A. Hoshi, D. R. Mills, A. Bittar, et T. S. Saitoh, « Screening of high melting point phase change materials (PCM) in solar thermal concentrating technology based on CLFR », *Sol. Energy*, vol. 79, n° 3, p. 332-339, sept. 2005.
- [14] T. Nomura, N. Okinaka, et T. Akiyama, « Technology of latent heat storage for high temperature application: a review », *ISIJ Int.*, vol. 50, n° 9, p. 1229-1239, 2010.
- [15] B. Cárdenas et N. León, « High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, p. 724-737, nov. 2013.

- [16] J. C. Gomez, « High-Temperature Phase Change Materials (PCM) Candidates for Thermal Energy Storage (TES) Applications », National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO., United States, Technical Report NREL/TP-5500-51446 TRN: US201120%47, sept. 2011.
- [17] « FactSage ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.factsage.com/>. [Consulté le: 27-avr-2015].
- [18] G. Höhne, W. Hemminger, et H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Science & Business Media, 2003.
- [19] E. Günther, S. Hiebler, H. Mehling, et R. Redlich, « Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods », *Int. J. Thermophys.*, vol. 30, n° 4, p. 1257-1269, août 2009.
- [20] E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, et N. Brenner, « A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. », *Anal. Chem.*, vol. 36, n° 7, p. 1233-1238, juin 1964.
- [21] M. J. Richardson, « Quantitative aspects of differential scanning calorimetry », *Thermochim. Acta*, vol. 300, n° 1, p. 15-28, 1997.
- [22] C. Castellón, E. Günther, H. Mehling, S. Hiebler, et L. F. Cabeza, « Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC-A study of different measurement procedures and their accuracy », *Int. J. Energy Res.*, vol. 32, n° 13, p. 1258-1265, oct. 2008.
- [23] R. Tamme, T. Bauer, J. Buschle, D. Laing, H. Müller-Steinhagen, et W.-D. Steinmann, « Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation », *Int. J. Energy Res.*, vol. 32, n° 3, p. 264-271, mars 2008.
- [24] T. Jriri, J. Rogez, C. Bergman, et J. C. Mathieu, « Thermodynamic study of the condensed phases of NaNO₃, KNO₃ and CsNO₃ and their transitions », *Thermochim. Acta*, vol. 266, p. 147-161, nov. 1995.
- [25] T. Bauer, D. Laing, et R. Tamme, « Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material », *Int. J. Thermophys.*, vol. 33, n° 1, p. 91-104, janv. 2012.
- [26] R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, et L. A. Torres, « Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis », *Thermochim. Acta*, vol. 331, n° 2, p. 93-204, juin 1999.
- [27] J. Alexander et S. G. Hindin, « Phase Relations in Heat Transfer Salt systems », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, n° 8, p. 1044-1049, août 1947.
- [28] R. N. Grugel, F. Hua, et T. G. Wang, « Evaluation of the NaNO₃-Ba(NO₃)₂ eutectic system for use in investigating solidification phenomena », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 13, n° 19, p. 1419-1421, janv. 1994.
- [29] G. J. Janz, « Molten Salts. Volume 3, Nitrates, Nitrites, and Mixtures. Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data », 1972.

Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP

Table des matières

Chapitre III -Évaluation de la stabilité du MCP	111
Partie A - État de l'art.....	113
A.1 - La dégradation thermique des sels fondus	114
A.2 - Les phénomènes de corrosion en milieu sels fondus	118
A.3 - Synthèse.....	119
Partie B - Influence de l'évolution de composition du MCP	120
B.1 - Protocole expérimental.....	120
B.1.a) Protocole de caractérisation en mode dynamique.....	122
B.1.b) Protocole de caractérisation en mode Step Scan.....	123
B.2 - Résultats de caractérisation	124
B.2.a) Nitrate de sodium de grade laboratoire (ACROS Organics)	124
B.2.b) Nitrate de sodium de grade industriel pur (SQM)	127
B.2.c) Mélange nitrate-nitrite de sodium à 2 % molaire.....	129
B.2.d) Mélange nitrate-nitrite de sodium à 4 % molaire.....	132
B.2.e) Mélange nitrate-nitrite de sodium à 6 % molaire.....	135
B.3 - Synthèse.....	137
Partie C - Caractérisation de l'évolution de la composition.....	140
C.1 - Cahier des charges, conception et réalisation	140
C.1.a) Les paramètres de contrôles et contraintes	141
C.1.b) Conception du dispositif	141
C.1.c) Système de contrôle	145
C.1.d) Caractérisation du MCP	147
C.2 - Expériences.....	151
C.2.a) Cyclage thermique du MCP seul	151
C.2.b) Cyclage thermique du MCP avec des coupons d'acier.....	154
C.3 - Synthèse.....	159
Conclusion	160
Bibliographie du Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP	163

L'utilisation de sels inorganiques dans un système de stockage de chaleur à l'échelle industrielle suppose de garantir la stabilité des propriétés thermiques sur plusieurs années, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II – Partie A. Le consortium a donc, dans un premier temps, décidé de mener une étude bibliographique concernant la stabilité des sels inorganiques. Dans la synthèse de la littérature, présentée dans la Partie A suivante, l'accent est mis sur les données concernant le nitrate de sodium, le candidat choisi par le consortium lors de l'étape de sélection présentée dans le chapitre II.

Partie A - État de l'art

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I, très peu de systèmes de stockage thermique par chaleur latente utilisant des sels inorganiques ont été réalisés à ce jour. Pour rappel, Laing et al. [1] présentent quatre démonstrateurs à l'échelle laboratoire avec des capacités de stockage variant entre 3,5 et 55 kWh. Un de ces systèmes, présenté par Laing et al. [2], utilise du nitrate de sodium pur comme MCP tandis que les autres utilisent des mélanges eutectiques. Néanmoins, aucun de ces travaux ne fait état d'analyse concernant l'évolution du MCP au cours de son utilisation.

L'utilisation de ce type de matériau comme fluide de transfert de chaleur ou comme matériau de stockage par chaleur sensible est en revanche beaucoup plus répandue, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I. Ainsi le rapport d'exploitation de Solar Two, la centrale solaire à tour succédant à Solar One présentée précédemment, met en évidence l'évolution de la composition du mélange $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ utilisé comme fluide caloporteur, entraînant une variation de sa température de fusion [3]. Suivant la littérature présentée dans la suite, deux phénomènes peuvent être à l'origine de cette évolution :

- la dégradation thermique du MCP
- la corrosion par le MCP des matériaux en contact avec celui-ci.

Puisque nous envisageons l'utilisation du nitrate de sodium comme MCP dans le cadre du développement d'un système de stockage par chaleur latente, il est indispensable d'étudier le comportement de celui-ci dans les conditions opératoires définies par le consortium. La synthèse bibliographique présentée dans la suite concerne les deux phénomènes mentionnés ci-dessus. Elle a été réalisée en partenariat avec les partenaires du projet, spécialistes dans le domaine de la corrosion.

A.1 - La dégradation thermique des sels fondus

Freeman [4] fut l'un des premiers à proposer un schéma réactionnel de décomposition pour le nitrate de sodium. La réalisation d'analyses thermogravimétriques couplées à une analyse des produits de décomposition gazeux par spectrométrie de masse, dont les résultats sont présentés sur la Figure I-1, lui a permis de mettre en évidence une dégradation de ce corps en deux étapes commençant aux alentours de 600 °C.

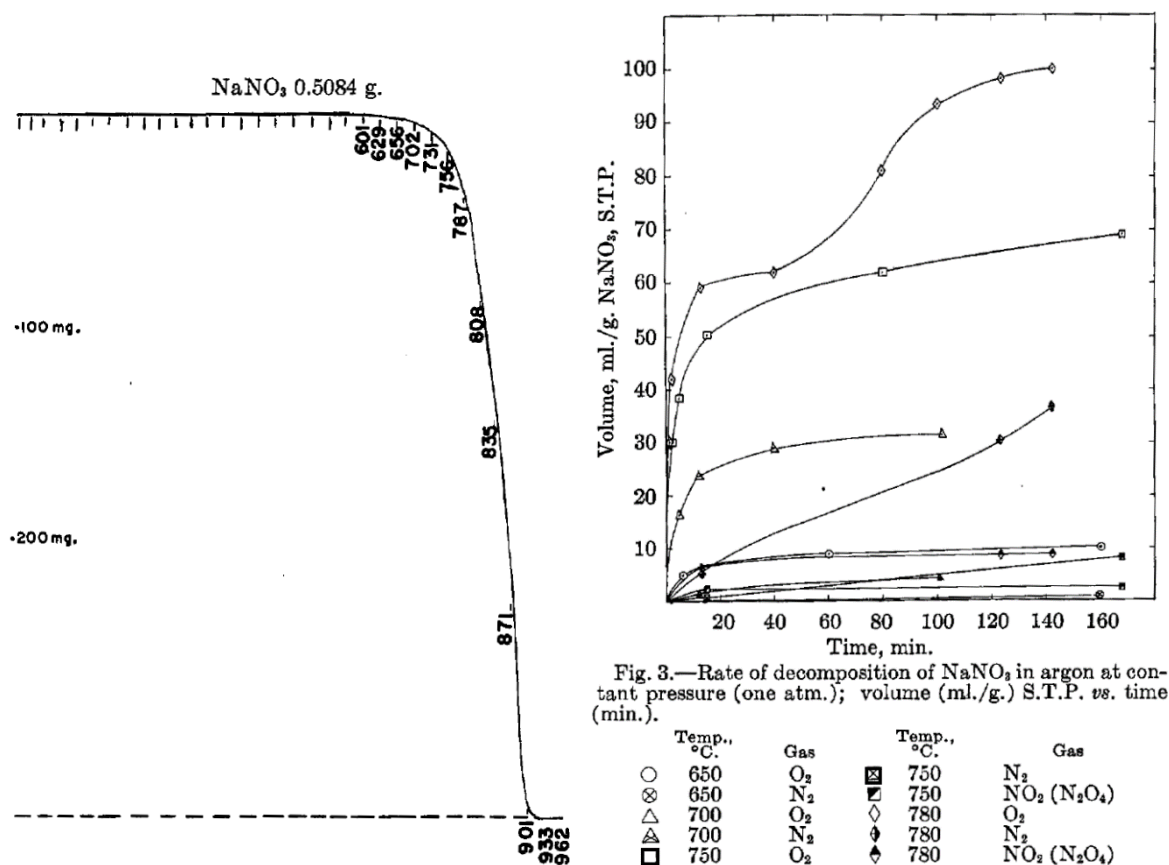


Figure III-1 – Mesure thermogravimétrique (gauche) avec analyse des produits gazeux (droite) de la décomposition du nitrate de sodium sous atmosphère d'argon [4]

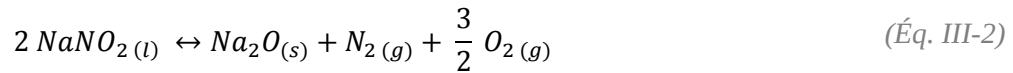
La première étape de la dégradation est la réduction du nitrate de sodium en nitrite de sodium sous l'effet de la température, entraînant un dégagement de dioxygène gazeux selon la relation :



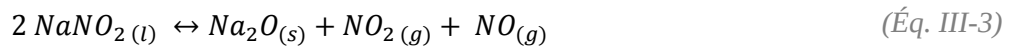
Ce mécanisme explique l'augmentation de la part de dioxygène ($\text{O}_2 (g)$) avec le temps qu'on peut observer sur les résultats. En outre, on remarque que la quantité de dioxygène produite, et donc la cinétique de décomposition, augmente avec la température. La seconde étape de décomposition est, selon l'auteur, la dégradation du nitrite de sodium formé en un superoxyde

intermédiaire et de l'azote gazeux. Cette hypothèse est corroborée par les analyses de gaz qui montrent une augmentation de la quantité de diazote ($N_{2(g)}$) produite au fil du temps, notamment sur l'expérience réalisée à 780 °C.

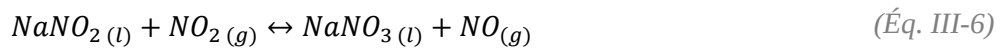
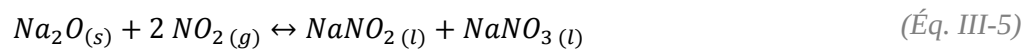
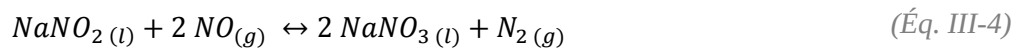
Bond et Jacobs [5] confirment cette tendance en étudiant plus précisément le phénomène de dégradation du nitrite de sodium. Leur travail montre une dégradation du nitrite de sodium dès 375 °C dans la phase liquide, suivant la réaction :



Stern [6] propose quant à lui un autre équilibre, d'après la synthèse bibliographique de plusieurs travaux, entre la phase liquide et la phase gaz :



Le monoxyde d'azote ($\text{NO}_{(g)}$) produit interagissant ensuite selon les réactions suivantes :



L'auteur souligne que si le ciel gazeux est constamment renouvelé par un balayage, alors il n'y a pas d'équilibre possible avec la phase gaz. Dans ce cas le monoxyde et le dioxyde d'azote sont constamment évacués, et alors seule la réaction (Éq. III-3) a lieu. Enfin il retranscrit une température de décomposition du nitrite de sodium de 330 °C, soit 45 °C de moins que Bond et Jacobs[5].

Néanmoins, comme le soulignent Kust et Burke [7] ainsi que Bauer et al. [8], la température de décomposition est très dépendante de la définition qu'on en donne et de la manière dont elle est déterminée. En effet, pour Gordon et Campbell [9], cette température est définie comme la température à laquelle un dégagement d'oxygène est visuellement observé alors que pour plusieurs autres auteurs [4,5,10] elle correspond à la température à laquelle une perte de masse est observée. De plus, Stern [6] souligne que les mécanismes de décomposition sont très dépendants de l'atmosphère dans laquelle ils ont lieu (azote, vide, air...).

Par ailleurs, les travaux de Bauer et al. [8], dont les résultats expérimentaux sont présentés sur la Figure III-2, ne montrent pas de différence flagrante entre la température de décomposition du nitrite de sodium et du nitrate de sodium. Les auteurs indiquent cependant que l'utilisation d'une vitesse de chauffe rapide (induisant un « retard » thermique) ou d'une atmosphère d'azote peut expliquer ces faibles différences.

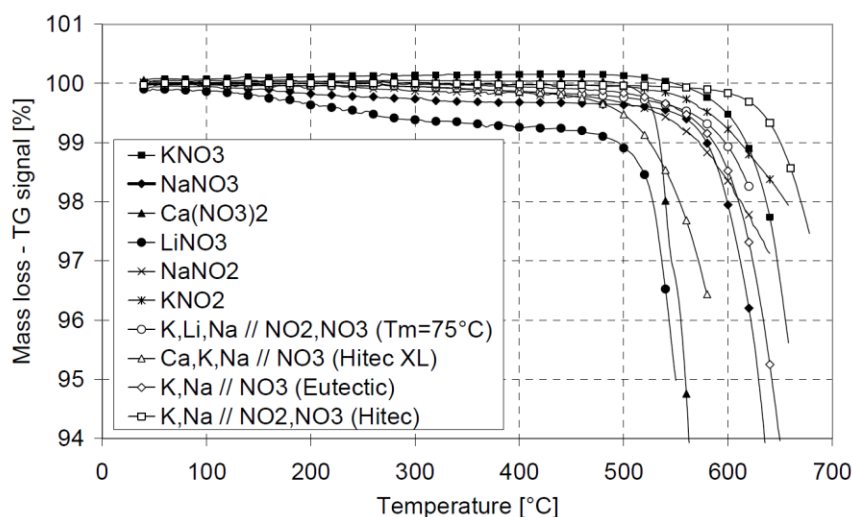


Figure III-2 – Mesures thermogravimétriques de décomposition pour différents sels et mélanges inorganiques [8]

Bauer et al. [10] ont d'ailleurs montré l'effet de la vitesse de rampe sur la détermination de la température de décomposition du nitrate de sodium, prise comme la température à laquelle l'échantillon caractérisé a perdu 3 % de sa masse. Leurs résultats, présentés sur la Figure III-3, montrent que la température de décomposition varie alors de 520 °C à 615 °C pour des vitesses de rampes variant respectivement de 0,5 à 10 °C.min⁻¹.

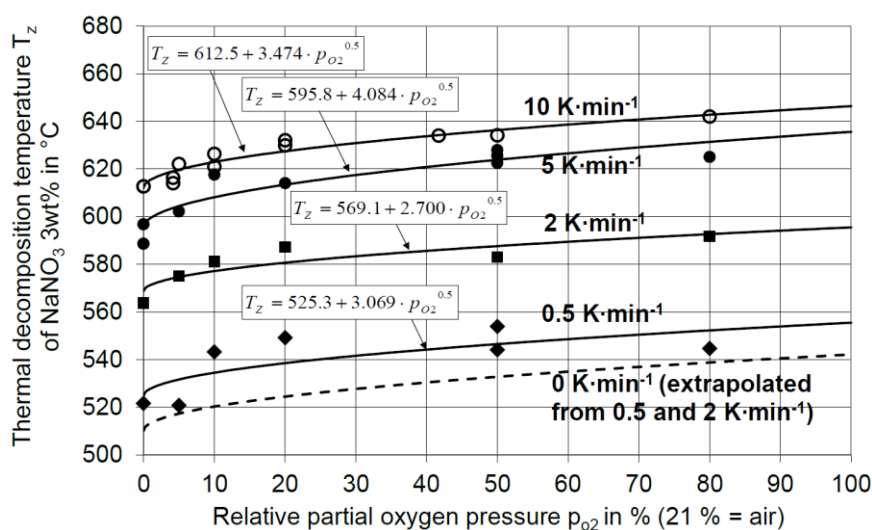


Figure III-3 – Résultats de mesure de température de décomposition par thermogravimétrie en fonction de la pression partielle de dioxygène dans le ciel gazeux [10]

Par ailleurs ils montrent que l'augmentation de la pression partielle en oxygène dans le ciel gazeux augmente la température de décomposition. Cela peut s'expliquer par le déplacement de l'équilibre de la réaction (Éq. III-1), la part de dioxygène étant artificiellement augmentée dans la phase gaz.

Pour pallier les incertitudes liées aux mesures thermogravimétriques, Bauer et al. [11] ont mené une campagne expérimentale de mesure « statique » concernant la décomposition du nitrate de sodium. L'expérience consiste à laisser un échantillon d'une masse de 100 g de nitrate de sodium pur dans un bécher en verre à une température fixée (à 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C et à 550 °C) en mesurant périodiquement la fraction molaire de nitrite formée jusqu'à atteindre l'équilibre (donc la stabilité de la concentration en nitrite de sodium). Les résultats à 350 °C montrent la formation de 0,04 % massique de nitrite de sodium dans les quelques heures qui suivent le début de l'expérience, la proportion massique de nitrite se stabilisant à 0,07 % massique au bout de 2600 h. Les résultats à 450 °C, 500 °C et 550 °C, présentés sur la Figure III-4, montrent respectivement une stabilisation à environ 0,6 % molaire, 1,8 % molaire et 3,9 % molaire. Il est également mis en évidence que la vitesse de décomposition augmente avec la température, l'équilibre étant atteint au bout de quelques dizaines d'heures pour l'expérience à 550 °C, et au bout de presque 1000 h pour l'expérience à 450 °C.

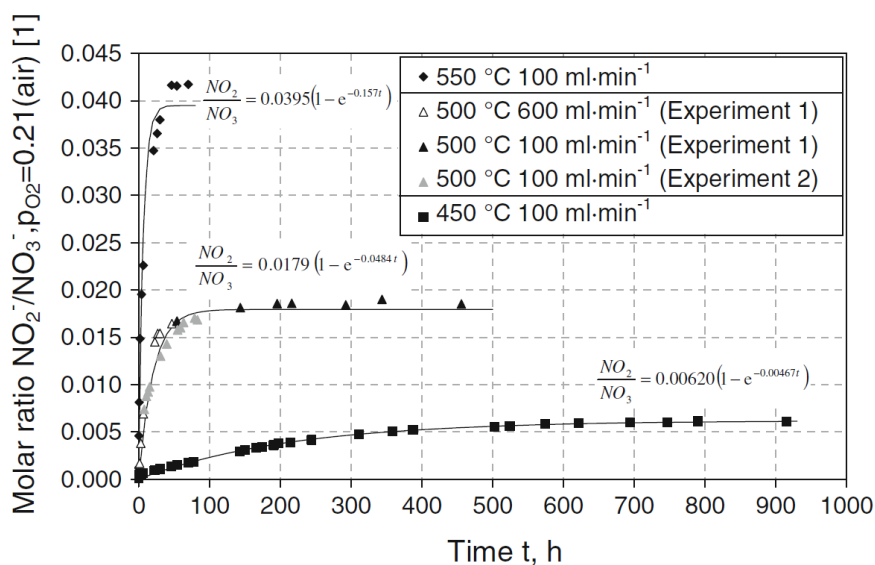


Figure III-4 – Mesure de ratio molaire de nitrite de sodium en fonction du temps pour différentes températures [11]

A.2 - Les phénomènes de corrosion en milieu sels fondus

Suite aux travaux décrits dans le Chapitre II, le projet STARS prévoit l'utilisation du nitrate de sodium pour la conception d'un système de stockage par chaleur latente. Ce matériau sera confiné dans une cuve et en contact avec des échangeurs thermiques. Ces éléments sont constitués d'aciers faiblement alliés, ce choix étant justifié par le coût raisonnable de ce métal vis-à-vis de ses propriétés mécaniques entre 100 et 400 °C. C'est pourquoi il est nécessaire d'analyser le comportement chimique du MCP vis-à-vis de ce type de métal.

La corrosion des matériaux métalliques est due à une oxydation de la surface du métal sur une épaisseur plus ou moins importante selon les conditions. Elle met en jeu des réactions électrochimiques entraînant la formation d'oxyde ou d'autres produits de réactions solides à la surface du métal. La cinétique du mécanisme de corrosion peut présenter deux comportements typiques :

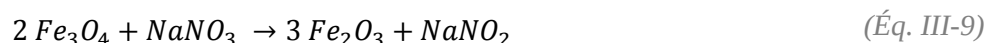
- une évolution de type linéaire en fonction du temps avec une vitesse constante ;
- une évolution de type parabolique avec une vitesse inversement proportionnelle à la masse d'oxyde formée.

La principale différence entre ces deux comportements tient à deux paramètres : l'immunité du métal à la corrosion ou la stabilité de la couche d'oxyde formée. En effet, dans le cas d'un métal victime d'oxydation, une couche compacte et non réactive vis-à-vis du sel sera protectrice pour le métal impliquant une cinétique de corrosion de type parabolique, tandis qu'une couche poreuse ou soluble dans le sel induit plutôt une cinétique de type linéaire.

Les phénomènes de corrosion des matériaux métalliques par les sels inorganiques ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales, bien que la plupart de ces études concernent des mélanges de sels typiquement utilisés comme fluide de transfert ou de stockage par chaleur sensible. Les membres du consortium spécialistes des questions de corrosion ont mené une étude bibliographique afin de déterminer les effets de ce phénomène sur les différents éléments métalliques qui sont en contact direct avec le MCP. Cette étude a permis de mettre en évidence les mécanismes réactionnels d'oxydations pour des aciers faiblement alliés envisagés dans le projet. La formation de la couche d'oxyde en surface de l'acier est due à l'oxydation du fer suivant la réaction :



L'oxyde de fer II (FeO) étant instable en dessous de 570 °C, il est ensuite oxydé en Fe_3O_4 puis en Fe_2O_3 suivant les mécanismes :



Néanmoins, cette étude conclut que les données disponibles dans la littérature sont insuffisantes pour déterminer précisément la cinétique des phénomènes de corrosion dans les contraintes du système. En effet peu d'études traitent de la corrosion d'aciers faiblement alliés par le nitrate de sodium pur, qui plus est dans le cadre de stockage par changement de phase où les successions de fusion/cristallisation peuvent entraîner des contraintes mécaniques influant sur la stabilité de la couche formée en surface du métal. Le consortium a donc mené une campagne expérimentale afin de caractériser les cinétiques de corrosion dans le but de valider le choix d'un acier faiblement allié. Cette étude a été réalisée conjointement par le CEA et l'IPNO en plongeant des coupons d'acier dans un bain de nitrate de sodium liquide maintenu à une température d'environ 340 °C. Les résultats ont mis en évidence le développement d'une couche de corrosion uniforme principalement composée d'oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3 avec une cinétique de type parabolique se stabilisant après 1000 h environ.

Les partenaires se sont focalisés sur les conséquences de la corrosion pour l'acier, mais leurs travaux ont mis en évidence que ce phénomène entraînait une modification chimique de la composition du MCP, avec une potentielle réduction du nitrate de sodium en nitrite de sodium. Un modèle sommaire pour le système expérimental de démonstration du projet (preuve de concept) a été élaboré par les partenaires. Il prend en compte les mécanismes réactionnels de la corrosion, la diffusion au sein du MCP et les interactions avec le ciel gazeux. Les résultats de simulation avec ce modèle montrent une évolution probable de la composition du MCP vers un mélange de nitrate-nitrite de sodium, avec des proportions de 1 à 10 % molaire de nitrite pouvant être atteinte dans des temps très courts, de l'ordre de quelques mois.

A.3 - Synthèse

En conclusion, aucune mesure de dégradation thermique du nitrate de sodium n'a été réalisée en dessous de 350 °C. Pour cette température, les fractions molaires de nitrite observées se stabilisent à 0,07 % molaire après plusieurs centaines d'heures de test, il est donc très probable que la dégradation thermique du nitrate de sodium en dessous de cette température sera négligeable. Ainsi, l'utilisation du nitrate de sodium dans le cadre d'un système de stockage

latent à des températures proches de la température de changement d'état de celui-ci ne devrait pas poser de problème de dégradation thermique du MCP. Il sera cependant nécessaire de porter une attention particulière à la surchauffe du matériau dans le procédé, prévue ou accidentelle, pouvant entraîner sa décomposition.

En revanche, la production de nitrite de sodium par les mécanismes de corrosion semble très probable. L'étude bibliographique réalisée par les partenaires du projet révèle en effet des schémas réactionnels pour les mécanismes de corrosion impliquant la réduction de nitrate en nitrite de sodium. De plus, ces phénomènes ont bien lieu dans les conditions appliquées lors de la campagne expérimentale menée par les partenaires, les résultats montrant une cinétique de corrosion de type parabolique. Il est dès lors indispensable d'évaluer l'effet de cette évolution de composition sur les propriétés thermiques du MCP.

Partie B - Influence de l'évolution de composition du MCP

Le caractère fixe et unique de la température de changement d'état d'un MCP est une conséquence directe de sa pureté. Dans le cas du nitrate de sodium, deux étapes sont critiques pour ce paramètre : la fabrication du matériau, où la pureté dépend du procédé, et la « vie » du matériau, pendant laquelle il peut être altéré par plusieurs processus, notamment la dégradation thermique et la corrosion au contact de métaux, comme nous l'avons montré dans la partie précédente. Ces altérations conduisent, selon l'étude bibliographique menée, à l'évolution du MCP vers un mélange de nitrate-nitrite de sodium.

Ainsi la caractérisation du nitrate de sodium pur et de mélanges $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$, a été réalisée en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage. Cette partie présente les résultats de cette campagne expérimentale pour le nitrate de sodium de qualité laboratoire (dénommé « Acros »), pour le nitrate de sodium industriel (dénommé « SQM ») et pour les mélanges de nitrate – nitrite de sodium.

B.1 - Protocole expérimental

Afin de caractériser les mélanges nitrate-nitrite de sodium, trois composés à concentration connue ont été préparés : 2, 4 et 6 % molaire en nitrite de sodium. Les produits étant hygroscopiques, plusieurs précautions ont été prises lors de leur élaboration et sont détaillées dans le paragraphe suivant. Les produits utilisés pour préparer ces mélanges sont de grade laboratoire (pureté $\geq 99\%$), le nitrate de sodium provient d'Acros Organics et le nitrite de sodium est fourni par Sigma Aldrich.

Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP

Préalablement à leur utilisation les produits sont mis à l'étuve à une température de 270 °C pendant 12 h pour s'assurer qu'ils sont exempts d'eau. Les mélanges sont ensuite préparés sous atmosphère contrôlée dans un sac à gant tiré au vide puis rempli d'azote afin de maintenir une humidité relative sous 10 %. Les masses de nitrate de sodium et de nitrite de sodium correspondant à la concentration souhaitée sont pesées successivement à l'aide d'une balance OHAUS Analytical Plus (précision $\pm 0,01$ mg). La préparation ainsi obtenue est ensuite mélangée à froid avant d'être fondue. Bien que cette opération de fusion soit réalisée hors de l'atmosphère contrôlée, la prise en eau est très négligeable, car le temps de séjour hors de l'enceinte est très faible et le refroidissement jusqu'à la température ambiante a lieu dans l'enceinte sous atmosphère contrôlée. Une fois refroidi et cristallisé, le matériau est broyé dans un mortier en verre sous atmosphère contrôlée afin d'en faire une poudre pour remplir les cellules du calorimètre.

Pour chaque corps, trois échantillons A, B et C ont été préparés. Deux d'entre eux ont sensiblement la même masse tandis que le dernier a une masse différente. Cela permet d'évaluer la répétabilité et la reproductibilité en fonction de la masse lors de nos mesures. Les masses d'échantillons ont été déterminées à l'aide d'une balance XP26 de Mettler-Toledo (précision $\pm 0,002$ mg). Le *Tableau III-1* détaille l'ensemble des masses des différents échantillons caractérisés.

	NaNO₃ Acros	NaNO₃ SQM	mélange 2%	mélange 4%	mélange 6%
A	10,812 mg	14,848 mg	12,902 mg	7,304 mg	15,026 mg
B	10,654 mg	15,342 mg	12,596 mg	7,720 mg	14,072 mg
C	15,876 mg	10,678 mg	17,334 mg	19,030 mg	8,996 mg

Tableau III-1 – Synthèse des masses d'échantillons en mg ($\pm 0,002$ mg)

Les expériences de caractérisation ont été réalisées à l'aide du calorimètre à balayage Diamond DSC de marque Perkin Elmer présenté dans le chapitre II. Les cellules utilisées sont en aluminium et ont une contenance de 20 μ L. Elles sont serties sous azote, le même gaz est utilisé en balayage pour le calorimètre (Azote 4.5 de Linde, 20mL.min⁻¹ – la fiche technique de ce gaz est présentée dans l'annexe III-3).

Le protocole utilisé fait appel aux deux modes de caractérisation décrits dans le chapitre II : le mode dynamique et le mode Step-Scan. Le programme de test suit la chronologie suivante :

- un premier cycle en mode dynamique, permettant de mettre en forme l'échantillon ;
- un cycle en mode dynamique ;

- un cycle en mode Step-Scan ;
- un dernier cycle dynamique.

Par ailleurs, afin de déterminer précisément la concentration des mélanges préparés, la proportion de nitrite de sodium a été déterminée pour chacun par la méthode de Griess, décrite dans le paragraphe C.1.d) de ce chapitre

Pour mémoire, le sens endothermique des thermogrammes présentés dans cette partie est dirigé vers le bas. Les pics de signal dirigé dans ce sens correspondent donc à la fusion de l'échantillon tandis que les pics correspondant à la cristallisation sont dirigés vers le haut.

B.1.a) Protocole de caractérisation en mode dynamique

La caractérisation en mode dynamique est effectuée au moyen de deux cycles dynamiques réalisés avant (dénommé ci-après « 1^{er} cycle ») et après (« 2^e cycle ») chaque caractérisation en mode Step-Scan. Le programme de température de consigne des cycles dynamiques est présenté sur la Figure III-5 (en bleu). Il se compose de quatre phases :

- Un palier isotherme à la température basse (210 °C) pendant 5 minutes (1)
- Une rampe de température montante à la vitesse de 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 320 °C (2)
- Un palier isotherme à la température haute (320 °C) pendant 5 minutes (3)
- Une rampe de température descendante à 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 210 °C (4)

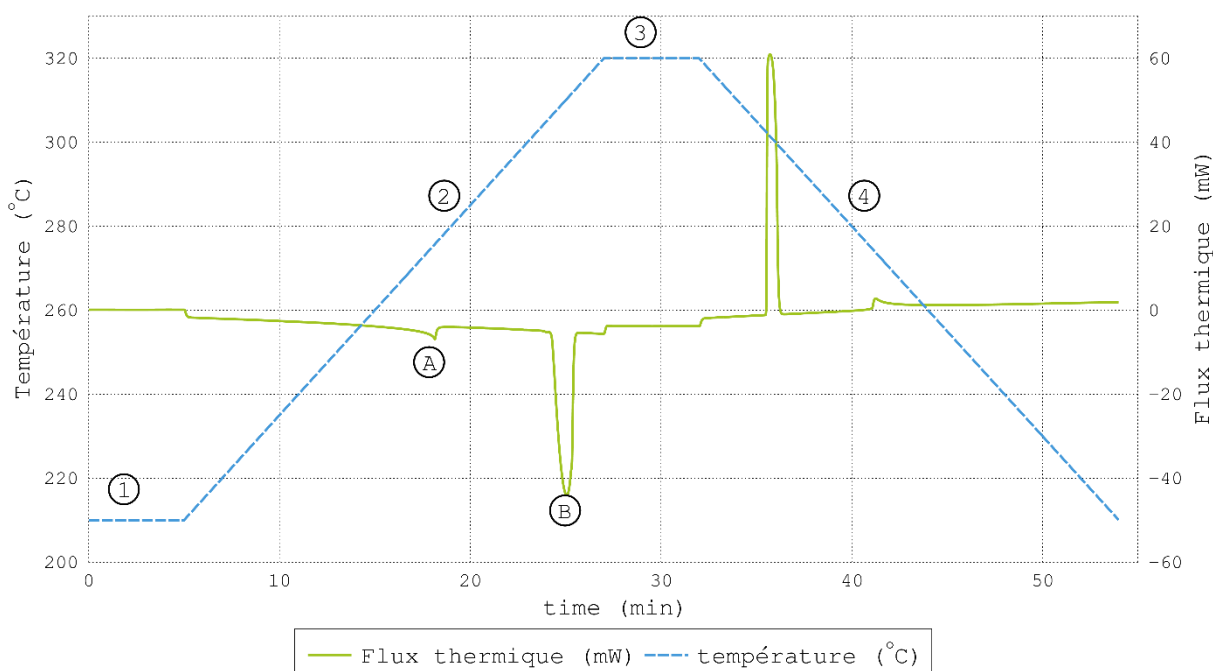


Figure III-5 – Représentation de la température de consigne et de la mesure de flux thermique typique d'un cycle dynamique en fonction du temps

Le thermogramme présenté sur la Figure III-5 (en vert), typique du nitrate de sodium, montre l'évolution du flux thermique différentiel enregistré par le calorimètre. On y observe plusieurs phénomènes :

- à 18 minutes, on peut observer un pic endothermique (A) correspondant à une transformation solide-solide [12] ;
- le second pic endothermique (B) à 25 minutes correspond à la fusion du matériau [12] ;
- les deux pics exothermiques suivant, à 35 et 42 minutes, correspondent respectivement à la cristallisation et à la transformation solide-solide inverse qui ont lieu au refroidissement.

B.1.b) Protocole de caractérisation en mode Step Scan

La caractérisation par méthode Step Scan, qui comme le cycle dynamique est réalisé entre 210 °C et 320 °C, suit un programme de température tel que celui représenté en bleu sur la Figure III-6. La température de consigne va d'abord augmenter en une succession de rampes à 5 °C.min⁻¹ et de paliers isothermes jusqu'à la température haute (1) puis se stabiliser à cette température pendant 10 minutes (2). Elle va enfin redescendre de la même manière jusqu'à la température basse (3). La « hauteur » des paliers, soit la différence entre la température basse et haute de la rampe associée, est constante durant tout le cycle, et dans notre cas égal à 1 °C, soit 110 pas entre 210 et 320 °C.

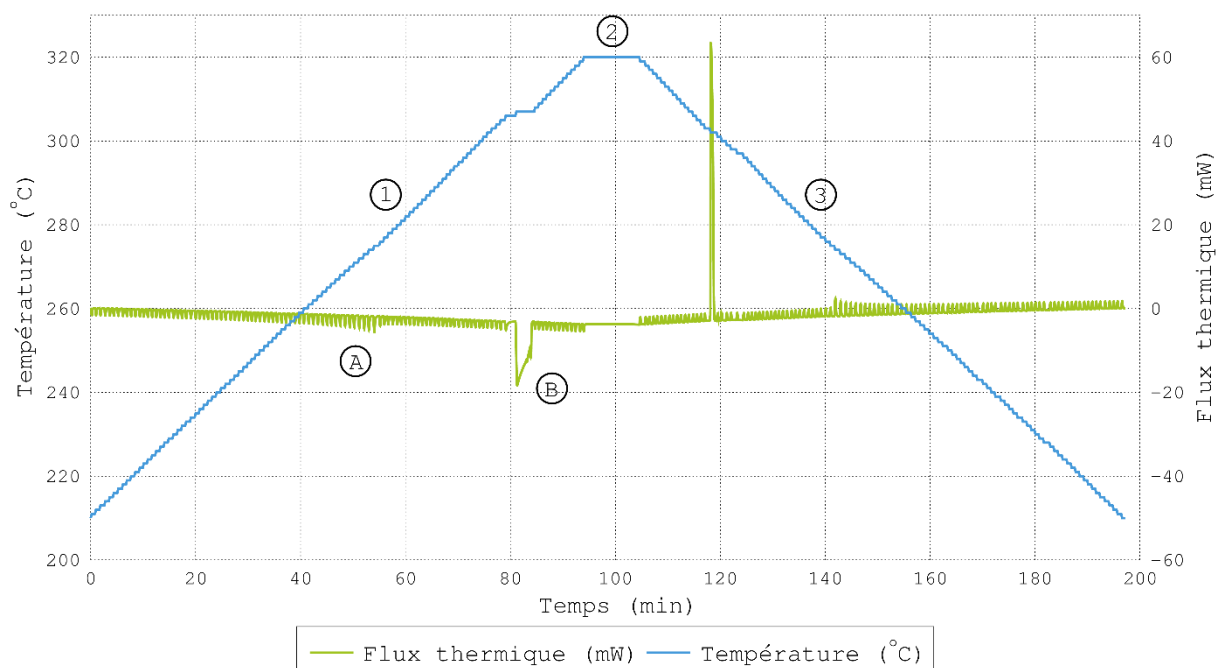


Figure III-6 – Représentation de la température de consigne (bleu — °C) et de la mesure de flux thermique (vert — mW) typiques d'un cycle en mode Step Scan en fonction du temps

Le thermogramme présenté en vert sur la Figure III-6, typique du nitrate de sodium, montre les mêmes phénomènes (transformation solide-solide, fusion, cristallisation) que le thermogramme présenté en mode dynamique sur la Figure III-5. Ces phénomènes se traduisent par une augmentation de l'aire des pics correspondants aux paliers concernés :

- la transformation solide-solide entre 45 et 55 minutes (A), sur une dizaine de paliers ;
- la fusion à 80 minutes (B), qui se réalise sur un seul pas ;
- la cristallisation à 118 minutes, sur un seul pas également ;
- la transformation solide-solide inverse entre 140 et 150 minutes.

B.2 - Résultats de caractérisation

Les résultats de caractérisation sont présentés dans cette partie suivant le même schéma. Tout d'abord les deux cycles en mode dynamique pour chaque échantillon (A, B et C) sont analysés. L'exploitation de ces thermogrammes fournit la température *onset* et la chaleur latente pour chaque cycle, permettant de déterminer une valeur représentative de ces grandeurs en faisant la moyenne de l'ensemble des mesures.

Ensuite, les résultats du post-traitement de la caractérisation en mode Step Scan sont présentés sous la forme de courbes d'enthalpie en fonction de la température. L'analyse de cette courbe permet facilement d'identifier le palier où la fusion est terminée. Concernant le palier où débute la fusion, il est parfois plus compliqué de statuer, surtout dans le cas de mélanges comme nous le verrons par la suite. Enfin, la différence d'enthalpie entre ces deux paliers permet de calculer la chaleur latente de l'échantillon. Il faut garder à l'esprit que la précision de cette méthode est limitée par la taille d'un palier. Cela peut engendrer des imprécisions sur la mesure de l'enthalpie de changement d'état. Néanmoins, comme nous l'avons dit précédemment, l'intérêt de ce mode de caractérisation est de permettre de déterminer la répartition de la chaleur latente d'un mélange quelconque sur la plage de température où il change de phase.

B.2.a) Nitrate de sodium de grade laboratoire (ACROS Organics)

(i) Mode dynamique

La Figure III-7 présente les thermogrammes dynamiques concernant les trois échantillons de nitrate de sodium qualité laboratoire (fournit par ACROS Organics, pureté 99,6 %) réalisés à une vitesse de $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La masse des échantillons ainsi que la température de fusion et la chaleur latente de fusion mesurée pour chaque cycle sont reportées dans le tableau ci-contre.

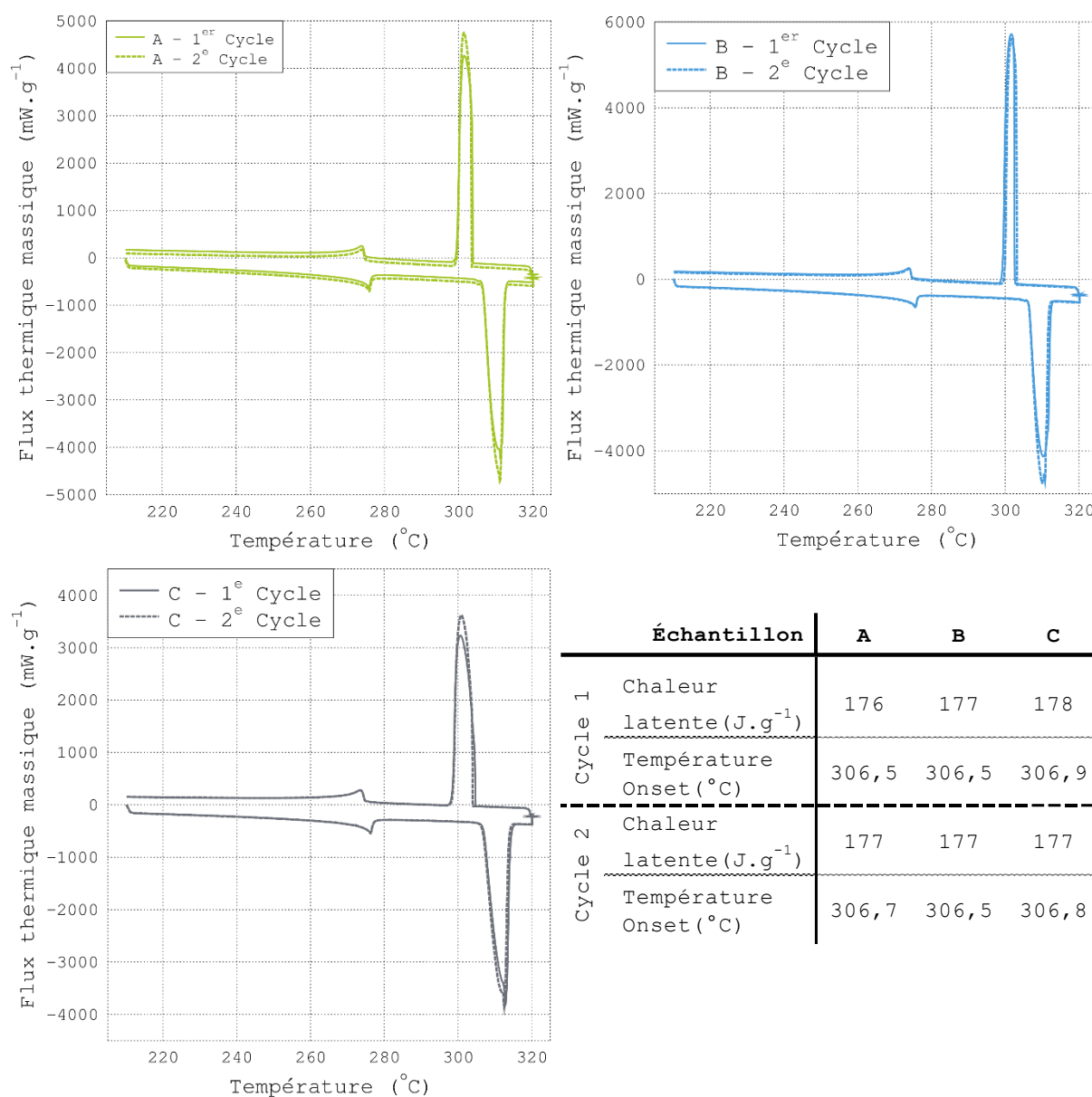


Figure III-7 – Synthèse des résultats de caractérisation en mode dynamique pour le nitrate de sodium de grade laboratoire (ACROS Organics)

On constate que la valeur de la chaleur latente de fusion est comprise entre 176 et 178 $J.g^{-1}$, avec une moyenne de 177 $J.g^{-1}$, tandis que la valeur moyenne de la température *onset* est de 306,7 $^{\circ}C$. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus pour la campagne de caractérisation de MCP candidats.

(ii) Mode Step-Scan

La Figure III-8 présente l'exploitation des résultats de caractérisation par méthode Step Scan, sous la forme de l'enthalpie massique en fonction de la température.

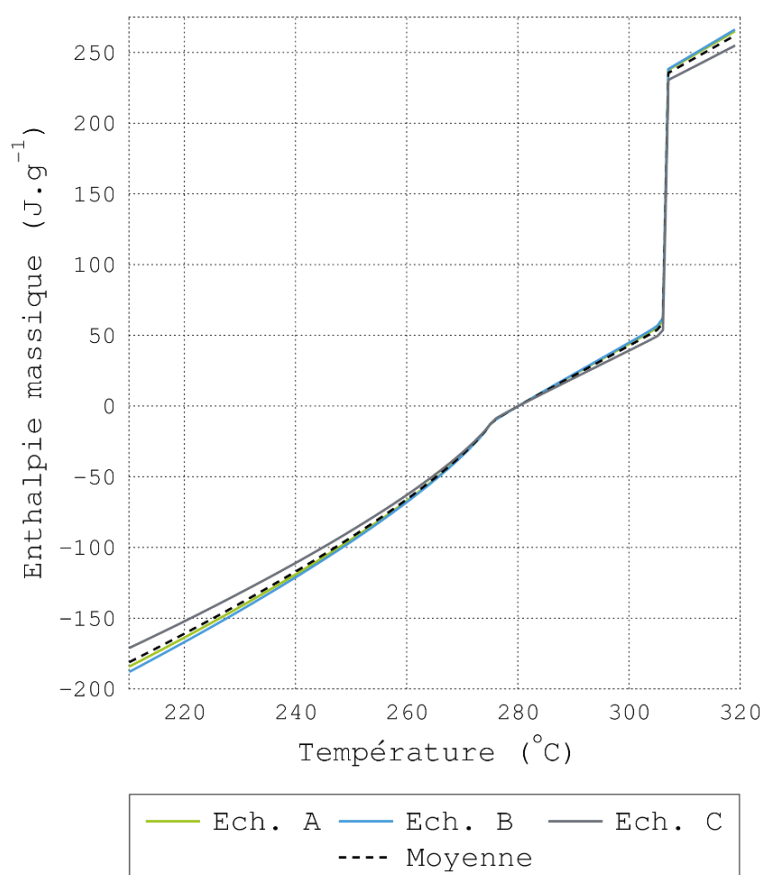


Figure III-8 – Enthalpie massique déterminée à partir des résultats de caractérisation en mode Step Scan pour le nitrate de sodium de grade laboratoire

Comme nous l'avons dit précédemment, l'utilisation de cette méthode pour un corps pur ne présente que peu d'intérêt en tant que tel, néanmoins ces résultats sont présentés afin de pouvoir les comparer à ceux obtenus pour les mélanges nitrate-nitrite. On distingue sur cette courbe les deux transformations observables sur les cycles dynamiques et documentées dans la littérature :

- la transformation solide-solide entre 275 et 280 °C où la pente augmente progressivement puis diminue brusquement, l'énergie associée à cette transformation est relativement faible, autour de 42 J.g⁻¹ [12] ;
- la fusion de l'échantillon sur le palier 306 – 307 °C correspondant à une brusque rupture de pente, l'énergie mise en jeu étant très importante.

Échantillon	A	B	C
Chaleur Latente (J.g ⁻¹)	178	176	177
Palier début de fusion (°C)	306	306	306
Palier fin de fusion (°C)	307	307	307

Tableau III-2 – Enthalpie et température de fusion mesurée à partir des résultats de caractérisation en mode Step Scan (nitrate de sodium – grade laboratoire)

Le Tableau III-2 présente les enthalpies et les températures de fusion mesurées sur les résultats de caractérisation en mode Step Scan. Les chaleurs latentes sont cohérentes avec les valeurs de la littérature, avec une valeur moyenne de 177 J.g^{-1} .

B.2.b) Nitrate de sodium de grade industriel pur (SQM)

(i) Mode dynamique

La Figure III-9 présente les thermogrammes dynamiques qui ont été réalisés avec du nitrate de sodium de grade technique (fournit par SQM – grade *refined*, pureté 99,5 %).

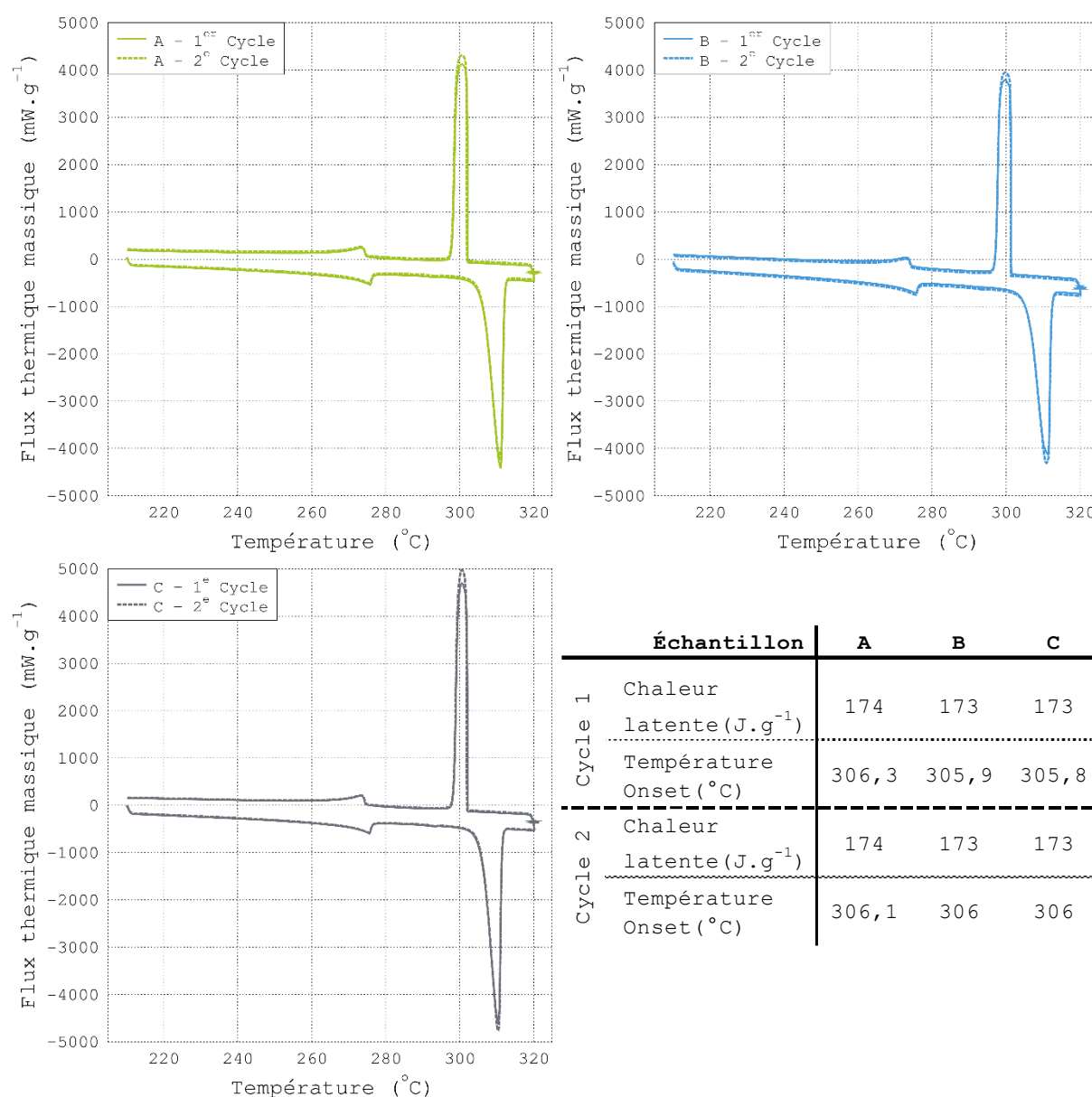


Figure III-9 – Synthèse des résultats de caractérisation en mode dynamique pour le nitrate de sodium de grade industriel (SQM)

On peut constater que la chaleur latente moyenne mesurée est inférieure de 4 J.g^{-1} à celle mesurée pour le nitrate de sodium de grade laboratoire, avec une valeur de 173 J.g^{-1} . La température *onset* moyenne est également plus basse avec une valeur de $306,0 \text{ °C}$. Ces résultats laissent présager une différence de comportement thermique de ce MCP avec le NaNO_3 Acros.

(ii) Mode Step Scan

On distingue sur les résultats de caractérisation par méthode Step Scan (Figure III-10) que le nitrate de sodium de grade industriel présente un comportement légèrement différent de celui de grade laboratoire. Le début de fusion plus progressif, avec une rupture de pente moins nette, suppose un comportement de type mélange. Comme la pureté de ce matériau est identique à celle du matériau de grade laboratoire, l'hypothèse la plus plausible est que la nature des impuretés diffère entre les deux types de nitrate de sodium.

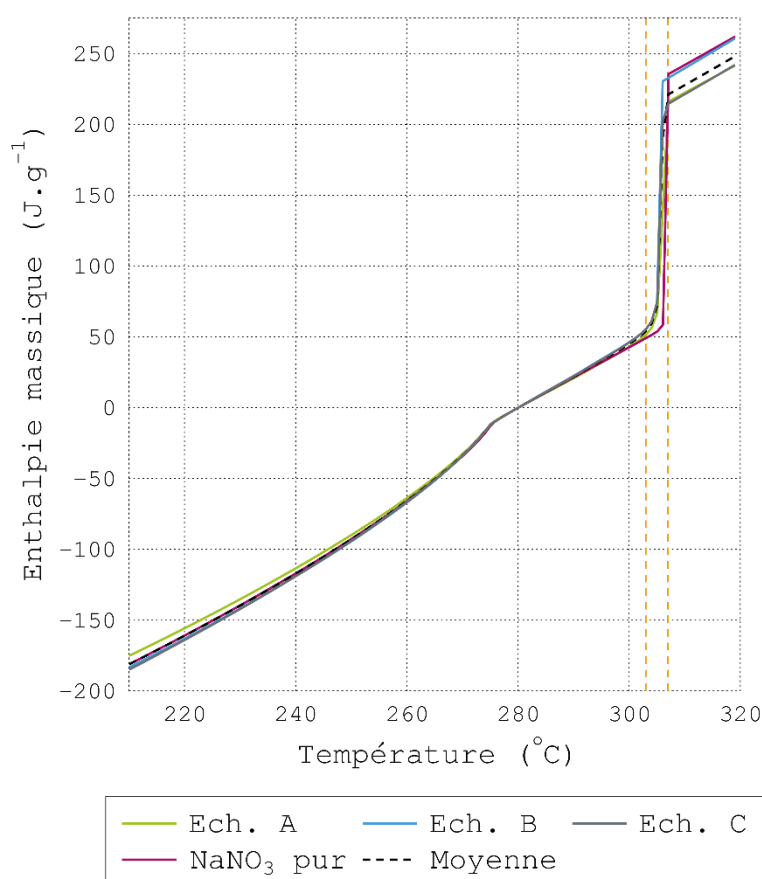


Figure III-10 – Enthalpie massique déterminée à partir des résultats de caractérisation en mode Step Scan pour le nitrate de sodium de grade industriel

Les paliers de début et de fin de fusion reportés dans le Tableau III-3 sont matérialisés sur ce graphique par les lignes verticales en pointillés orange. Les valeurs de chaleur latente déterminées à partir de ces bornes sont aussi présentées dans ce tableau.

Échantillon	A	B	C
Chaleur Latente (J.g^{-1})	169	169	166
Palier début de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	303	304	303
Palier fin de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	307	306	307

Tableau III-3 – Enthalpie et température de fusion mesurée à partir des résultats de caractérisation par méthode Step Scan

La chaleur latente moyenne est de 168 J.g^{-1} , soit une valeur légèrement inférieure à celle déterminée en mode dynamique. Cela peut s'expliquer par l'imprécision plus grande inhérente à la méthode Step Scan. En moyenne, la fusion débute à $303,3^{\circ}\text{C}$ tandis que la fin de fusion intervient à $306,7^{\circ}\text{C}$. Ces températures plus basses que dans le cas du NaNO_3 Acros conjuguées à l'étalement sur plusieurs paliers de la fusion confirment que nous avons affaire à un mélange. D'après nos connaissances, la principale différence entre les deux types de nitrate de sodium est leur mode de fabrication. Le corps d'Acros Organics est synthétisé tandis que le nitrate de sodium SQM provient des mines d'Amérique du Sud. Ainsi il est probable que la nature des impuretés soit différente entre ces deux types de matériaux, entraînant un comportement thermique caractéristique d'un mélange à faible concentration pour le NaNO_3 SQM.

B.2.c) Mélange nitrate-nitrite de sodium à 2 % molaire

(i) Mode dynamique

Les résultats concernant le mélange de nitrate-nitrite de sodium à 2 % molaire sont présentés sur la Figure III-11 et montrent une évolution nette du comportement du matériau par rapport au corps pur. En effet le pic de signal correspondant à la fusion s'élargit et son intensité diminue par rapport au corps pur. De plus on observe que ce pic se décale vers des températures plus basses si bien que la température de cristallisation devient supérieure à la température *onset*. Nous sommes donc bien en présence d'un mélange hors proportion eutectique et la température *onset* n'est plus représentative du début de la fusion. Enfin on remarque la modification de l'allure du pic correspondant à la transformation solide-solide, qui a lieu aux alentours de $270\text{-}275^{\circ}\text{C}$ et qui semble « s'aplatir », ce qui peut correspondre à un étalement de la transformation (comme pour la fusion). La chaleur latente moyenne est inférieure d'environ 15 J.g^{-1} à celle obtenue pour l'échantillon de grade laboratoire, avec une valeur de $161,5 \text{ J.g}^{-1}$.

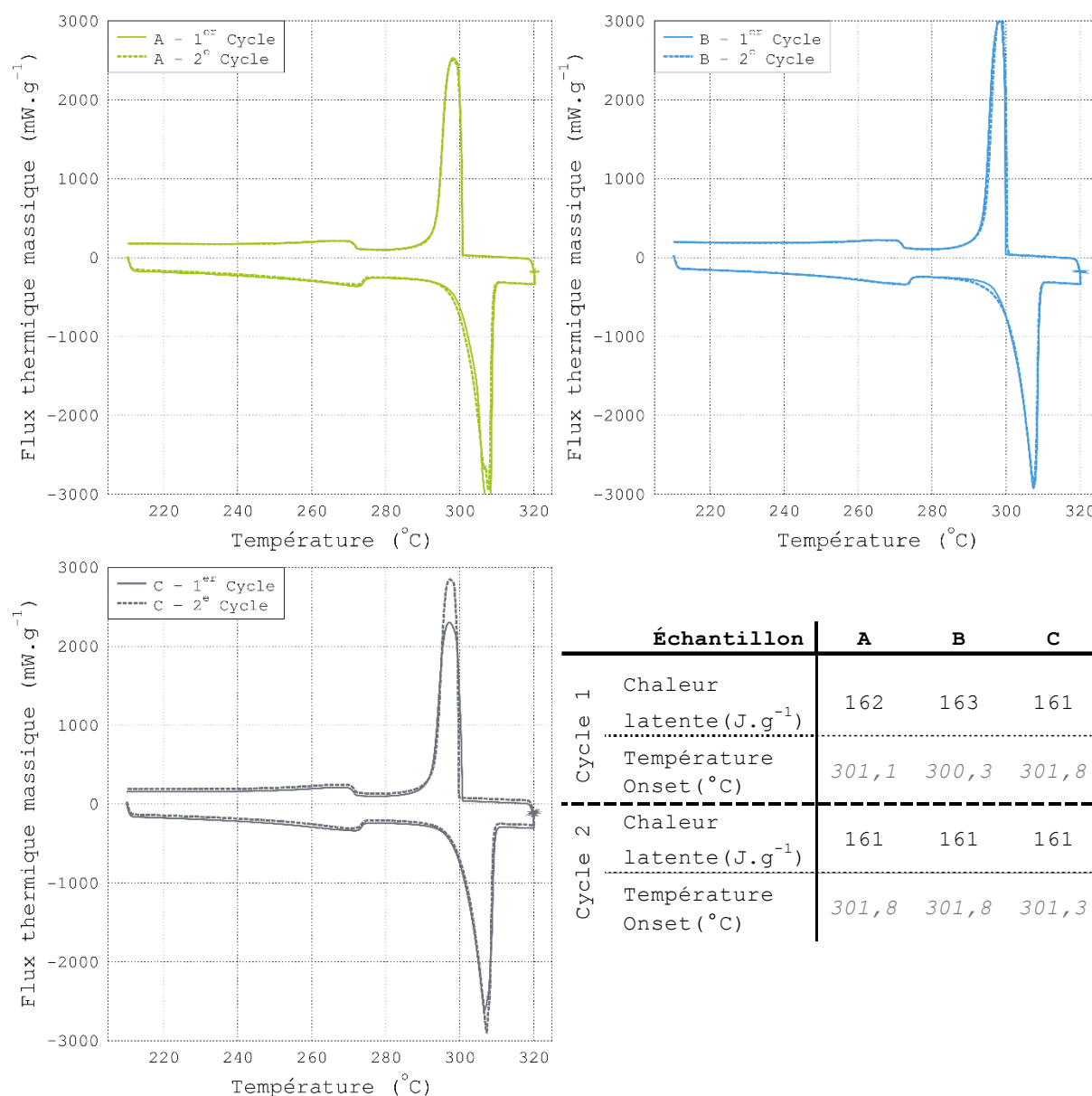


Figure III-11 – Synthèse des résultats de caractérisation en mode dynamique pour le mélange nitrate - nitrite de sodium à 2 % molaire

(ii) Mode Step Scan

Les résultats concernant la caractérisation par méthode Step Scan montrent sur la Figure III-12 les mêmes phénomènes. En effet la rupture de pente au début de la fusion n'est pas nette, comme dans le cas d'un corps pur, mais progressive. De plus on remarque que la partie de la courbe correspondant à la fusion n'est plus tout à fait verticale, mais s'étale sur plusieurs paliers entre 298 et 304 $^{\circ}C$ (matérialisés sur le graphique par les lignes verticales orange).

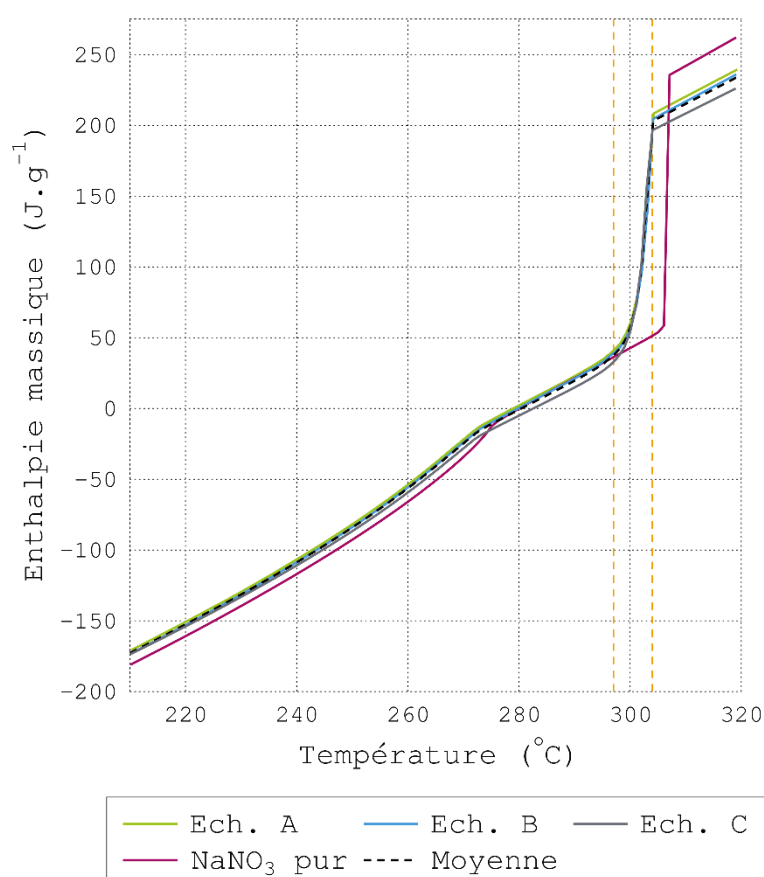


Figure III-12 – Enthalpie massique déterminée à partir des résultats de caractérisation en mode Step Scan pour le mélange nitrate - nitrite de sodium à 2 % molaire

L'intervalle de température où se déroule la fusion et la chaleur latente correspondante sont présentés pour chaque échantillon dans le Tableau III-4 :

Échantillon	A	B	C
Chaleur Latente (J.g ⁻¹)	160	162	161
Palier début de fusion (°C)	297	298	298
Palier fin de fusion (°C)	304	304	304

Tableau III-4 – Enthalpie et température de fusion mesurée à partir des résultats de caractérisation par méthode Step Scan

Les températures moyennes de début et de fin de fusion sont respectivement inférieures de 8 °C et 3 °C par rapport au corps pur (Acros). Ces résultats concordent avec les deux effets observés en mode dynamique : un étalement du pic de signal correspondant à la fusion et un décalage de celui-ci vers des températures inférieures. La chaleur latente moyenne est de 161 J.g⁻¹, en accord avec celle obtenue en mode dynamique. Cela représente une diminution de 9 % par rapport au corps pur. Enfin la transformation solide-solide est également moins marquée dans ce cas.

B.2.d) Mélange nitrate-nitrite de sodium à 4 % molaire

(i) Mode dynamique

Avec un mélange à 4 % molaire de nitrite de sodium dans le nitrate, le phénomène d'étalement de la fusion s'amplifie : le pic correspondant devient plus large et se décale vers des températures plus basses (Figure III-13). Par ailleurs on remarque que le pic de signal correspondant transformation solide-solide s'atténue un peu plus encore.

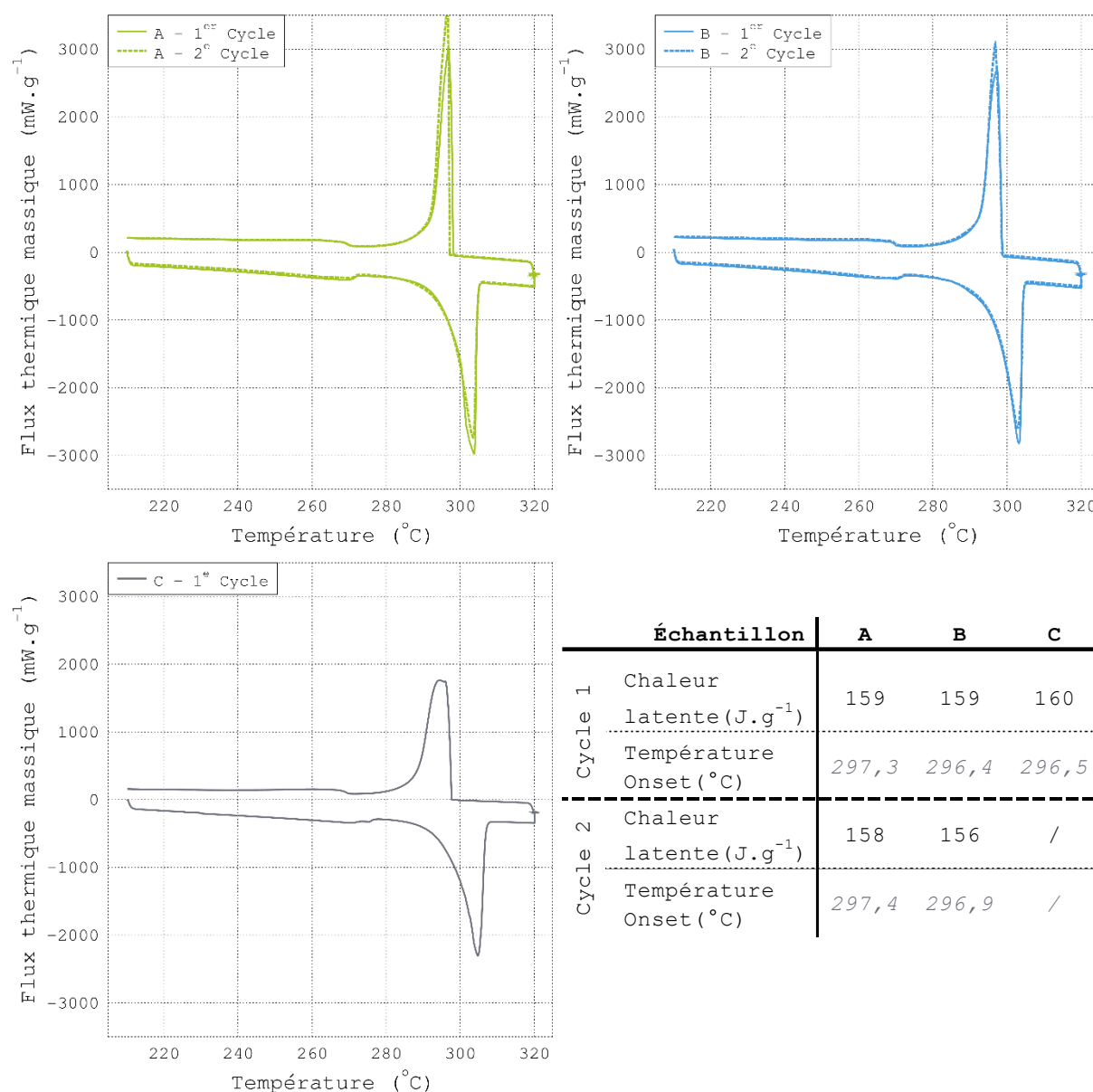


Figure III-13 – Synthèse des résultats de caractérisation en mode dynamique pour le mélange nitrate - nitrite de sodium à 4 % molaire

On peut noter que l'échantillon C n'a été évalué que sur un seul cycle dynamique. Un problème expérimental a en effet rendu le second cycle inexploitable, et les contraintes temporelles du projet ne nous ont pas permis de recommencer l'expérience. Les 5 autres mesures effectuées

étant cohérentes, ce problème n'influe pas sur les résultats. Ainsi, la chaleur latente moyenne mesurée est de 158 J.g⁻¹, soit une baisse de 10,5 % par rapport au corps pur de référence.

(ii) Mode Step Scan

Comme sur les résultats en mode dynamique, on constate que la plage de fusion du matériau se décale encore vers des températures plus faibles (Figure III-14), confirmant les observations faites sur les résultats dynamiques.

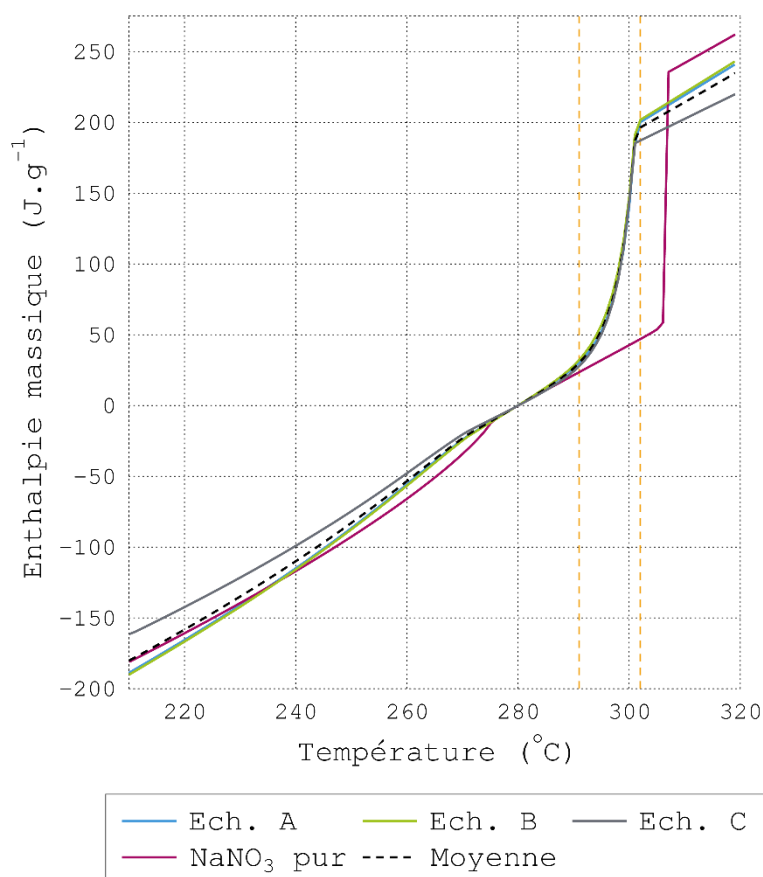


Figure III-14 – Enthalpie massique déterminée à partir des résultats de caractérisation en mode Step Scan pour le mélange nitrate - nitrite de sodium à 4 % molaire

La rupture de pente au début de la fusion s'étale plus encore que pour le mélange à 2 % molaire. De surcroît, la partie de la courbe enthalpie correspondant à la fusion est décalée vers les températures plus basses et elle s'étale sur plusieurs paliers. Dans le cas de ce composé, le début de la fusion intervient à 291,7 °C en moyenne tandis que la fin de la fusion intervient en moyenne à 301,7 °C. Cela représente une baisse de 15,3 °C pour le début et de 5,3 °C pour la fin de fusion par rapport au NaNO₃ Acros. Les résultats obtenus à partir de ce graphique sont présentés dans le *Tableau III-5*.

Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP

Échantillon	A	B	C
Chaleur Latente (J.g^{-1})	161	164	161
Palier début de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	292	292	290
Palier fin de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	302	302	301

Tableau III-5 - Enthalpie et température de fusion mesurée à partir des résultats de caractérisation en mode Step Scan pour le mélange nitrate - nitrite de sodium à 4 % molaire

Contrairement à celle déterminée en mode dynamique, la valeur moyenne de chaleur latente mesurée ici se maintient par rapport au mélange à 2 % molaire, avec une valeur moyenne de 162 J.g^{-1} . La différence entre les valeurs obtenues par les deux modes de caractérisation peut être attribuée aux limites de la précision en mode Step Scan.

B.2.e) Mélange nitrate-nitrite de sodium à 6 % molaire

(i) Mode dynamique

Avec une proportion de 6 % molaire de nitrite de sodium le pic de fusion des thermogrammes présentés sur la Figure III-15 s'élargit. Les températures de début de fusion et de cristallisation baissent à tel point que le début de la fusion rejoint la fin de la transformation solide-solide. Il est dès lors très difficile de définir des bornes d'intégration pour calculer la chaleur latente.

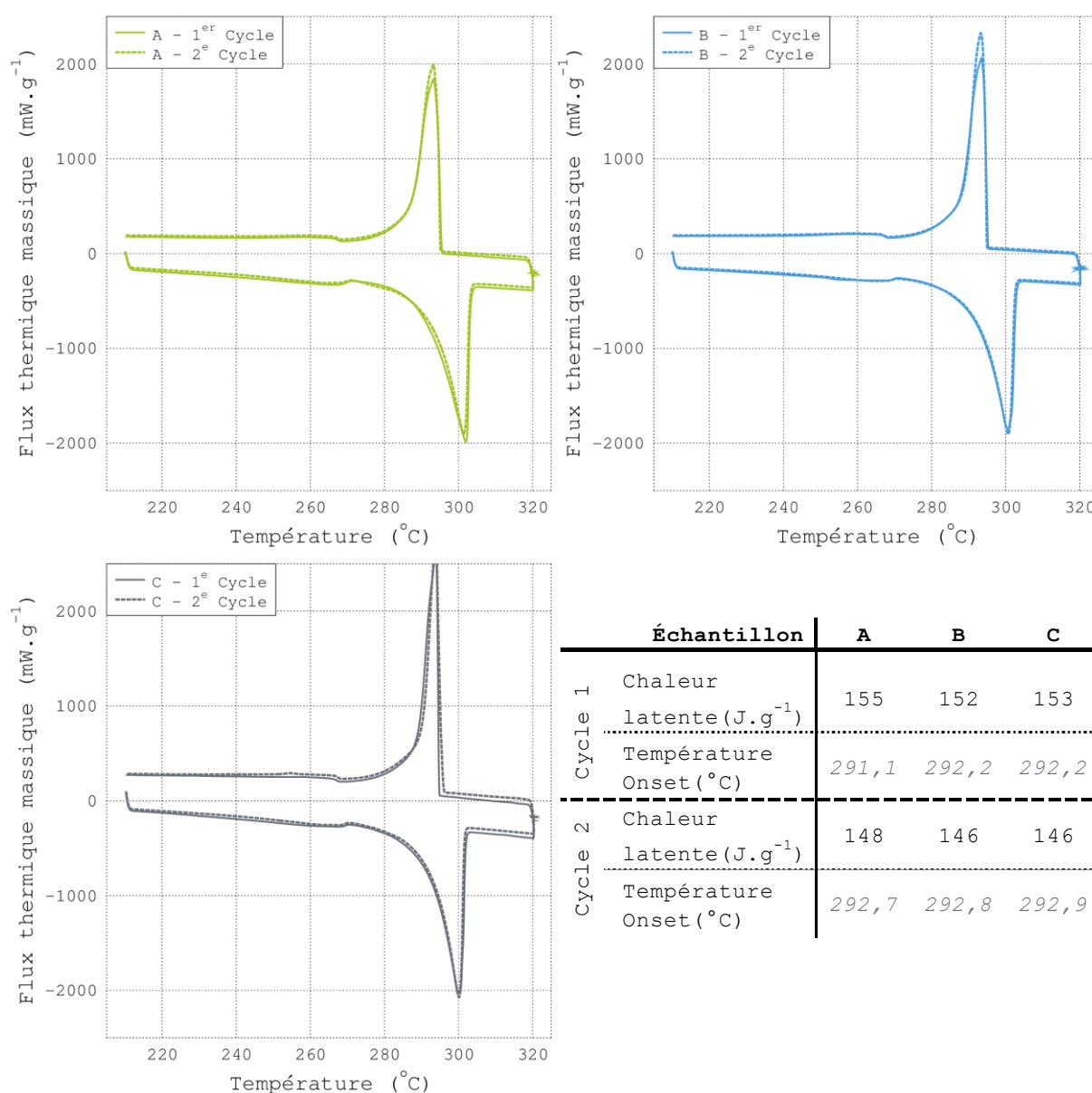


Figure III-15 - Synthèse des résultats de caractérisation en mode dynamique pour le mélange nitrate - nitrite de sodium à 6 % molaire

Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP

La chaleur latente moyenne mesurée sur l'ensemble des cycles est de 150 J.g^{-1} , soit 12 J.g^{-1} de moins que pour le mélange à 4 % molaire. Cela représente une diminution de l'ordre de 15 % par rapport au nitrate de sodium pur (Acros).

(ii) Mode Step Scan

Du point de vue de la caractérisation Step, on ne distingue plus que difficilement, sur la Figure III-15, la rupture de pente correspondant au début de la fusion et la transformation solide-solide devient presque imperceptible.

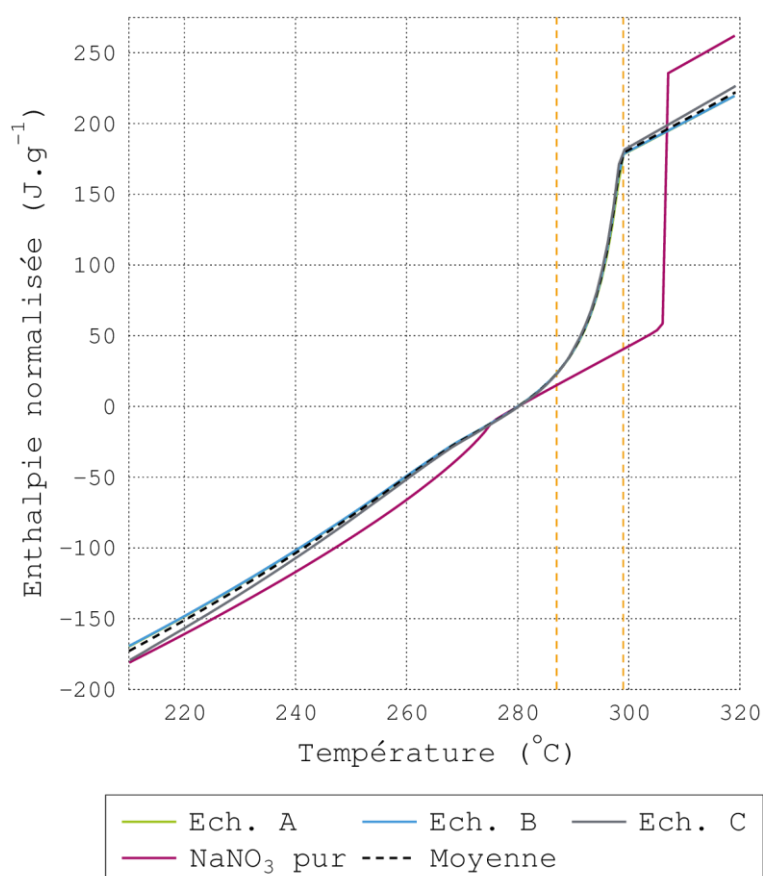


Figure III-16 - Enthalpie massique déterminée à partir des résultats de caractérisation en mode Step Scan pour le mélange nitrate - nitrite de sodium à 6 % molaire

Nous avons placé les températures de début et de fin de fusion à des valeurs respectives de 288 et 299 °C, comme le présente le Tableau III-6 ci-dessous.

Échantillon	A	B	C
Chaleur Latente (J.g^{-1})	150	150	152
Palier début de fusion (°C)	288	288	288
Palier fin de fusion (°C)	299	299	299

Tableau III-6 - Enthalpie et température de fusion mesurée à partir des résultats de caractérisation en mode Step Scan pour le mélange nitrate - nitrite de sodium à 6 % molaire

Si le palier de fin de fusion est clairement identifiable, celui où démarre la fusion est plus difficile à discerner. Avec ces bornes de températures, nous obtenons une valeur moyenne de chaleur latente de 151 J.g^{-1} , ce qui est cohérent avec les mesures réalisées sur les thermogrammes dynamiques.

B.3 - Synthèse

La Figure III-17 présente sur le même graphique les enthalpies massiques moyennes obtenues en mode Step Scan pour chaque corps caractérisé.

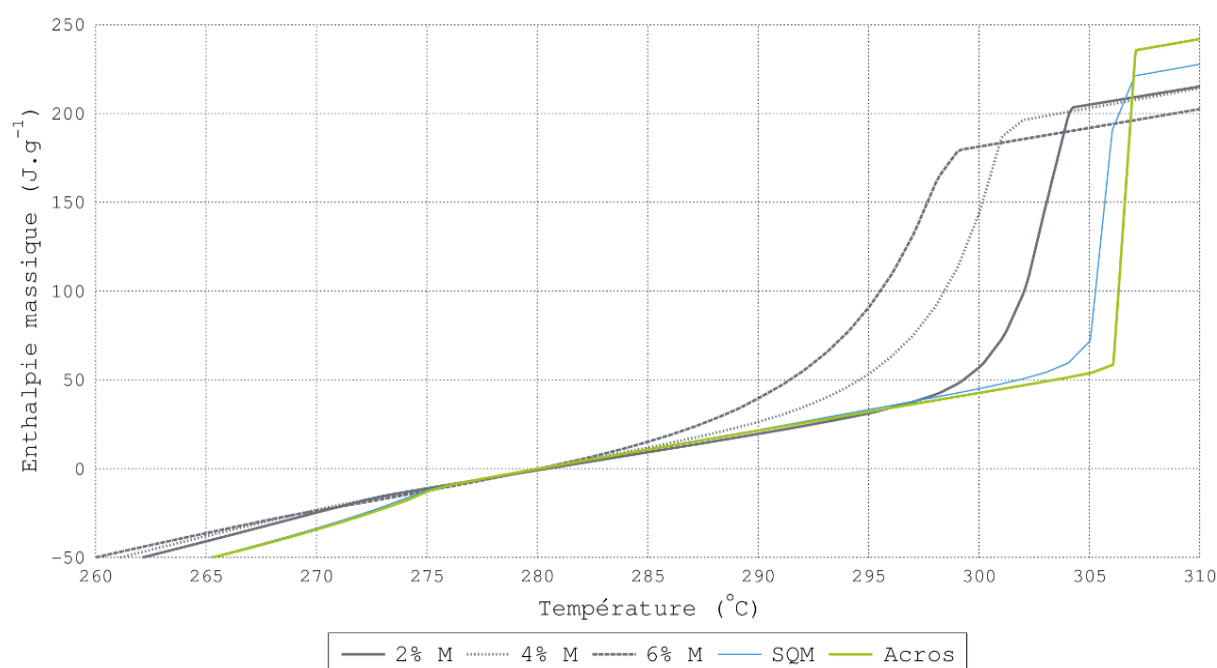


Figure III-17 – Synthèse des enthalpies massiques moyennes en fonction de la température déterminées en mode Step Scan

On remarque nettement sur la Figure III-17 l'influence du taux de nitrite sur le décalage de la fusion vers les températures plus basses, ainsi que la diminution de la chaleur latente. L'évolution de la rupture de pente au début de la fusion est aussi très nette ici, devenant de plus en plus progressive lorsque la fraction molaire de nitrite de sodium augmente. Cette observation traduit l'étalement du changement de phase sur plusieurs paliers.

La Figure III-18 présente sur le diagramme de phase proposé par Berg et al. [13] nos résultats de détermination de température de début et de fin de fusion en mode Step Scan pour chaque échantillon. Les valeurs de température de début de fusion suivent la tendance des valeurs mesurée par Zamali et Jemal [14], Kosyakov et al. [15] ainsi que Bruni et Meneghini [16]. Les températures de fin de fusion sont elle aussi en accord avec les valeurs de Zamali et Jemal [14] ainsi qu'avec celles de Bergman et al [17].

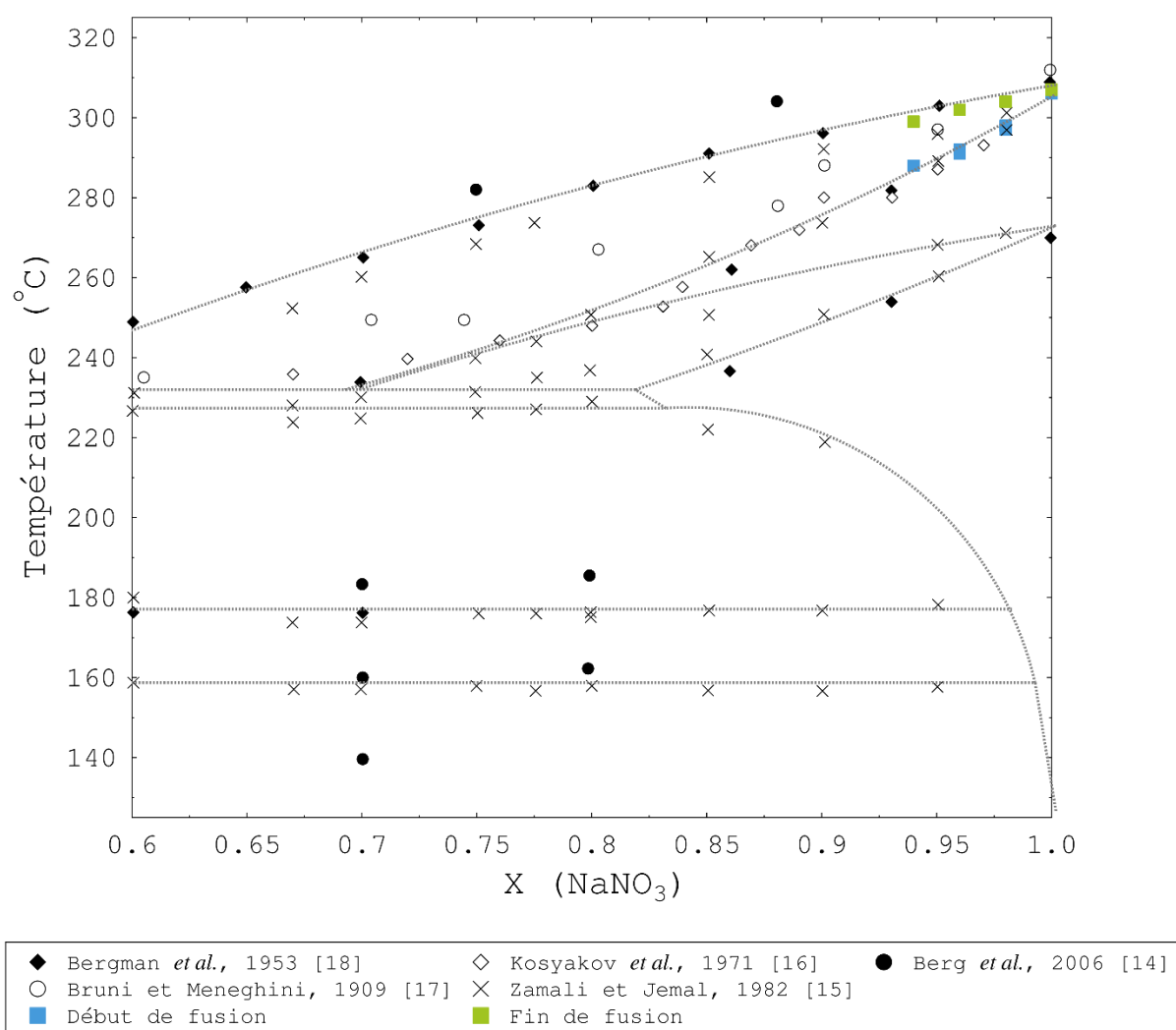


Figure III-18 – Présentation des températures de début et de fin de fusion pour chaque mélange obtenu en mode Step Scan sur le diagramme de Berg [13]

On observe donc, conformément à la littérature, une diminution de la température de début de fusion de 306 à 285 °C, soit une baisse de plus de 20 °C entre le corps pur et le mélange à 6 % molaire. De la même façon, la température de fin de fusion baisse de 307 à 299 °C. Une faible quantité de nitrite a donc un impact certain sur les propriétés du MCP.

En conclusion nous avons synthétisé les températures du palier de début (T_1) et de fin (T_2) de fusion ainsi que les valeurs de chaleur latente dans le Tableau III-7. Les valeurs moyennes de chaleurs latentes qui y sont retranscrites sont celles obtenues en mode dynamique, qui semblent plus pertinentes. Les valeurs de température des paliers de début et de fin de fusion proviennent quant à elles de la caractérisation en mode Step Scan.

Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP

	Acros			SQM			2%			4%			6%		
	L _F	T ₁	T ₂	L _F	T ₁	T ₂	L _F	T ₁	T ₂	L _F	T ₁	T ₂	L _F	T ₁	T ₂
A	176,5	306	307	174,0	303	307	161,5	297	304	158,5	292	302	151,5	288	299
B	177,0	306	307	173,0	304	306	162,0	298	304	157,5	292	301	149,0	288	299
C	177,5	306	307	173,0	303	307	161,0	298	304	160,0	291	302	149,5	288	299
Moyenne	177	306	307	173	303	307	162	298	304	159	292	302	150	288	299

Tableau III-7 – Synthèse des chaleurs latentes (L_F , J.g⁻¹) et des températures de début (T_1 , °C) et de fin (T_2 , °C) de fusion déterminées pour chaque matériau

Ces résultats, illustrés par la Figure III-19, confirment les observations faites sur l'allure des enthalpies massiques en fonction de la température. En effet on peut constater une diminution de près de 30 J.g⁻¹ entre le nitrate de sodium de grade laboratoire et le mélange de nitrate-nitrite de sodium à 6 % molaire.

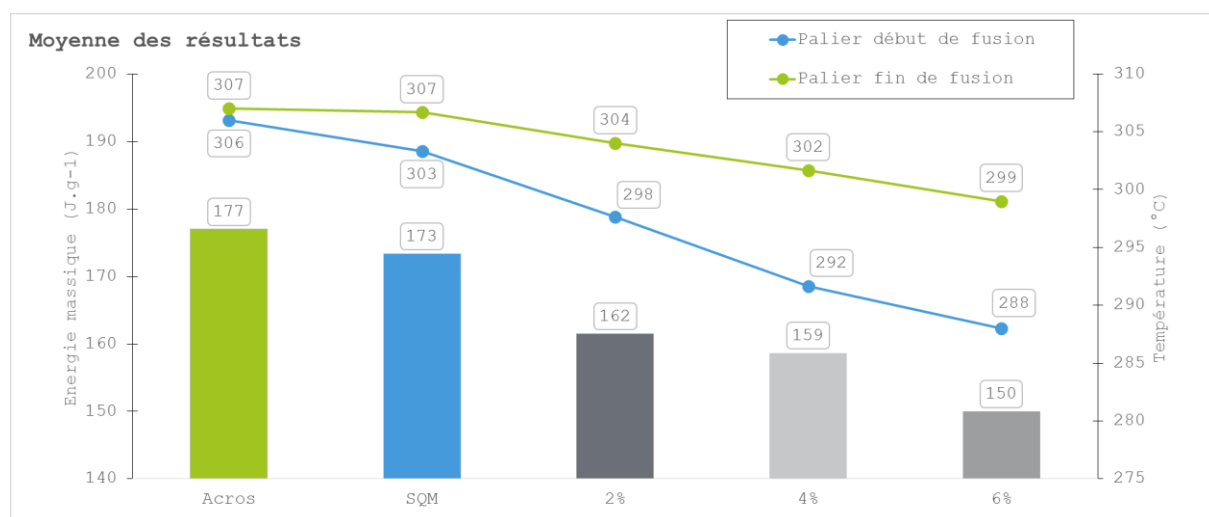


Figure III-19 – Illustration de la synthèse des résultats présentés dans le Tableau III-7

Ainsi l'évolution du nitrate de sodium pur vers un mélange nitrate-nitrite de sodium entraîne une modification significative de ses propriétés thermiques. La modélisation et les résultats des tests de corrosion menés par les partenaires tendent à montrer que le taux de nitrite de sodium risque de croître suffisamment dans le système pour altérer son fonctionnement. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons décidé de mener une campagne expérimentale visant à étudier l'évolution du nitrate de sodium dans les conditions opératoires d'un système de stockage telles qu'à l'échelle industrielle.

Partie C - Caractérisation de l'évolution de la composition

Dans la partie précédente, il a été mis en évidence que l'évolution de composition du MCP n'est pas sans incidences sur les propriétés thermiques de celui-ci. En outre, la campagne de caractérisation menée par les partenaires a révélé une cinétique de corrosion des aciers faiblement alliés de type parabolique. Ainsi il est très probable qu'un phénomène d'évolution du nitrate de sodium vers un mélange de nitrate-nitrite de sodium avec une cinétique du même type ait lieu dans un système de stockage à échelle pilote. Nous avons donc proposé au consortium de mettre en place une campagne expérimentale visant à effectuer des tests de cyclage du MCP avec et sans présence d'acier et d'en étudier l'évolution de composition. Cela a abouti à la conception par le LaTEP du dispositif BECHT présenté sur la Figure III-20.



Figure III-20 – Dispositif BECHT : Banc d'Essai Cyclage Haute Température

C.1 - Cahier des charges, conception et réalisation

L'étude de conception du dispositif expérimental a commencé par l'établissement d'un cahier des charges. L'objectif est de reproduire des cycles de fusion/cristallisation d'un échantillon de nitrate de sodium d'une masse de 100 g en contact ou non avec des échantillons d'acier. Les paramètres de contrôle de l'expérience sont la température et la nature du ciel gazeux. Ce dispositif doit également permettre de réaliser des prélèvements de MCP pour analyse de manière sécurisée pour l'opérateur. Enfin, dans une optique d'efficacité, il doit

permettre de travailler sur plusieurs échantillons simultanément en faisant varier les paramètres expérimentaux. Cela nous a conduits à raisonner en termes de « cellules » de test, cylindriques et indépendantes, dans lesquels nous pouvons individuellement modifier les conditions d'opération.

C.1.a) Les paramètres de contrôles et contraintes

(i) La température

La température de fusion du nitrate de sodium pur est de 307 °C. Les expériences seront menées dans les conditions d'opérations prévues par le projet, soit avec un différentiel de température de 10 °C autour de la température de fusion. Les cellules devront donc réaliser des cycles entre 297 °C et 317 °C.

(ii) Le ciel gazeux

Les résultats des tests de corrosion menés par les partenaires montrent une dépendance des cinétiques à la nature du ciel gazeux. Les essais seront donc faits sous une atmosphère d'azote N₂ ou d'air synthétique N₂+O₂. Le ciel gazeux sera statique, la mise en place d'un balayage étant relativement compliquée et coûteuse à l'échelle industrielle.

(iii) Le prélèvement d'échantillon

Le dispositif devra permettre le prélèvement d'échantillons de MCP. La première option prévoit le prélèvement de sel à l'état solide. Ce mode de prélèvement est le plus sécuritaire, puisqu'il se déroule à température ambiante. Néanmoins c'est aussi le plus long puisqu'il nécessite de revenir à la température ambiante pour chaque prélèvement. La seconde option consiste à effectuer un prélèvement de sel liquide. Cette option se déroule à haute température, mais est moins chronophage, car elle permet de s'affranchir de l'étape de refroidissement à température ambiante.

C.1.b) Conception du dispositif

(i) Le matériau des cellules

Pour la gamme de température visée, plusieurs matériaux sont envisageables : l'acier, l'acier inoxydable, le verre borosilicaté, le quartz ou le carbone amorphe. L'utilisation de quartz ou de carbone amorphe est très coûteuse et le verre borosilicaté risque d'être trop fragile au vu des contraintes mécaniques engendrées par la variation de volume au changement de phase. L'utilisation d'acier n'est pas cohérente avec l'objectif de ce dispositif, puisqu'on cherche à

caractériser la corrosion de ce matériau. Le choix, en concertation avec le consortium et les spécialistes de la corrosion, s'est donc porté sur de l'acier inoxydable 316L.

(ii) Les éléments chauffants et les thermocouples

Chaque cellule sera équipée d'un élément chauffant régulé indépendamment des autres. Le choix s'est porté sur des colliers chauffants en acier inoxydable haute température (400 °C) d'une puissance maximale de 620 W et fournis par la société TC Direct (Figure III-23 – A). Deux thermocouples seront utilisés pour chaque cellule. Le thermocouple « de mesure » d'un diamètre de 1,5 mm est installé dans la cellule pour une mesure directe dans le MCP, tandis que le thermocouple « de régulation » d'un diamètre de 1 mm est installé sur la face externe du collier chauffant. Il s'agit de thermocouples de type K gainé d'acier inoxydable provenant aussi de la société TC Direct.

(iii) La conception du châssis et de l'isolation thermique

Pour pouvoir atteindre des températures de l'ordre de 300 °C avec une consommation énergétique raisonnable, il est nécessaire de mettre en œuvre une isolation thermique. L'utilisation d'un calorifugeage au contact direct de la cellule et du collier chauffant est pénalisante pour la phase de refroidissement, limitant fortement les transferts thermiques. Nous avons donc opté pour une enceinte calorifugée avec un ventilateur pilotant le balayage d'air ambiant à l'intérieure de celle-ci. Chaque cellule étant indépendante, elle doit être installée dans sa propre enceinte. Nous avons sélectionné le béton cellulaire, facilement disponible dans le commerce, pour la construction de l'enceinte. Ce matériau est un bon isolant thermique, avec une conductivité thermique de l'ordre de $0,12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, résistant à des températures de l'ordre de 1000 °C pour un prix minime. Il est également très léger et facile à mettre en œuvre.

Nous avons choisi de réaliser deux modules de 4 enceintes ayant des dimensions approximatives de 20x15 cm. Comme l'illustre la Figure III-21, le maintien mécanique de l'ensemble est assuré par un châssis en profilé aluminium de marque NORCAN. Ce châssis permet également d'installer le coffret électrique contenant les éléments nécessaires à l'alimentation et à la régulation des divers éléments électriques.

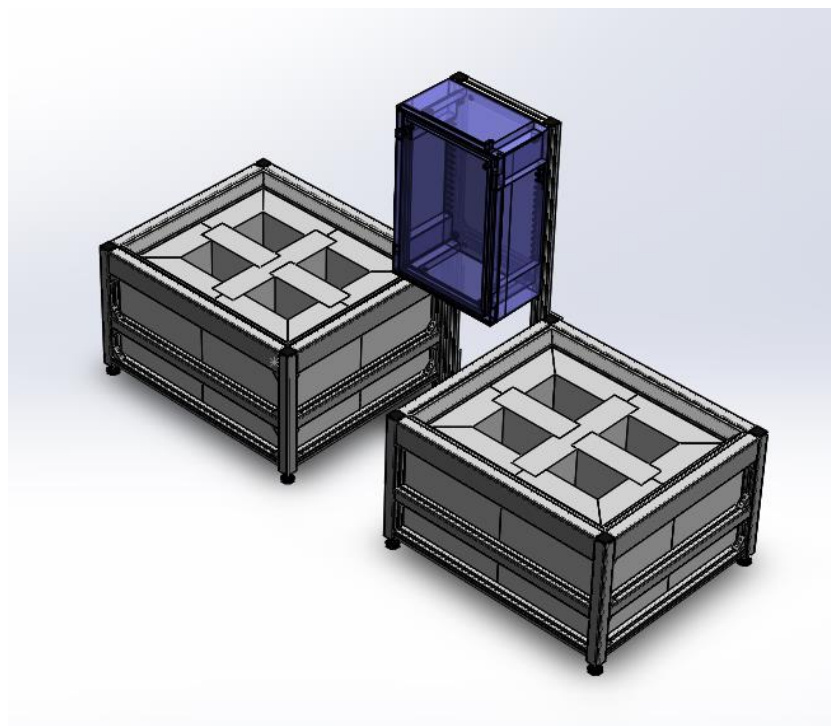


Figure III-21 – Vue isométrique du châssis du dispositif avec le coffret électrique

(iv) Le contrôle du ciel gazeux

Le cahier des charges impose de pouvoir choisir le ciel de gaz dans chaque cellule : soit le diazote soit l'air synthétique. Chacune d'entre elles est donc équipée d'une vanne (Figure III-23 – B), un circuit gaz permettant de distribuer l'un ou l'autre gaz à chacune. La Figure III-22 illustre l'implantation des lignes de gaz au sein du dispositif.

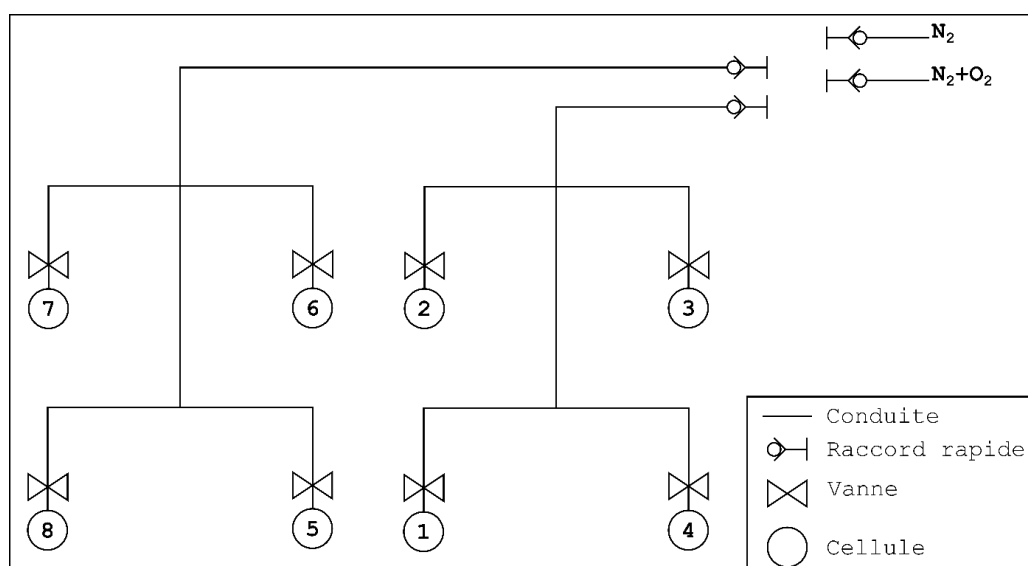


Figure III-22 – Schéma des lignes de gaz dans le dispositif avec implantation des cellules

Les gaz utilisés proviennent de deux bouteilles : de l'azote 4.5 fourni par Linde et de l'air synthétique fourni par Air Liquide. Les fiches techniques de ces gaz sont disponibles dans l'annexe III-3. Des raccords rapides permettent de les relier indifféremment chacune des bouteilles à l'un ou l'autre module. Chacune des vannes permet de sélectionner la cellule de destination.

(v) La conception des cellules

La masse d'échantillons envisagée fixe les dimensions des cellules cylindriques (Figure III-23 – D) à partir de la masse volumique du matériau. Leur volume a ainsi été fixé à deux fois le volume du NaNO_3 présent dans la cellule. Le plan de ces enceintes a été réalisé en collaboration avec l'atelier de physique de l'UPPA, qui est en charge de leur réalisation. L'acier inoxydable 316L est fourni par la société ASMOBAX sous forme de rond de 75 mm de diamètre. Ces cellules devront être étanches afin de contrôler la nature du ciel gazeux. La solution retenue s'articule autour d'un joint graphite (Figure III-23 – E) pincé entre le couvercle et la cellule. Un collier de serrage en aluminium (Figure III-23 – F) assurera la compression du joint par serrage.



Figure III-23 – Photographie des différents éléments constituant l'ensemble cellule + collier chauffant

La cellule sera percée d'un trou taraudé afin de visser un passage étanche permettant l'installation du thermocouple de mesure. En outre le couvercle de la cellule est lui aussi traversé par deux trous taraudés, le premier permettant de visser la vanne d'admission (Figure III-23 – B) du gaz de ciel et le second permettant de visser un bouchon (Figure III-23 – C), réalisé au moyen d'un passage étanche et d'un rond en acier inoxydable. C'est ce dernier orifice qui sera utilisé pour réaliser les prélèvements de MCP.

C.1.c) Système de contrôle

Afin de piloter le fonctionnement du dispositif, un système d'acquisition et de contrôle de l'installation a été mis au point. Ce système s'articule autour d'une centrale d'acquisition modulaire pilotée par ordinateur à travers un programme développé au laboratoire sous LabVIEW.

(i) Le matériel

La gestion du dispositif est réalisée au moyen d'une station CompactDAQ cDAQ-9188 de National instrument présentée sur la Figure III-24. Ce châssis est équipé d'un module d'acquisition de température 16 canaux NI-9213 (2) ainsi que de deux modules NI-9263 de 4 sorties analogiques ± 10 V (3) permettant de commander 8 gradateurs monophasés EFIT du fabricant Eurotherm, représentés sur la Figure III-25. Ces gradateurs permettent la régulation de puissance des colliers chauffants à l'aide de thyristor. Enfin 4 modules NI-9481 (4) comportant chacun 4 relais normalement ouverts sont installés sur le châssis, deux d'entre eux permettent de commander l'alimentation des ventilateurs tandis que les deux autres sont utilisés comme sécurité en amont des gradateurs.

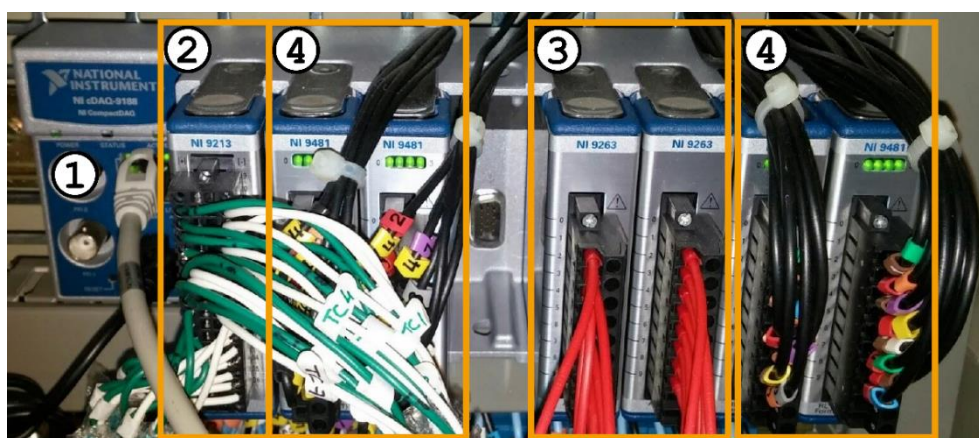


Figure III-24 – Photographie du châssis cDAQ équipé des modules listés



Figure III-25 – Gradateur Eurotherm EFit

(ii) Le logiciel

Un schéma de fonctionnement du programme de commande est donné sur la Figure III-26. Deux thermocouples de type K sont utilisés pour réguler la température de chaque cellule. Le premier est placé au centre de la cellule via un passage étanche tandis que le second est maintenu en contact avec la face externe du collier chauffant par une bride. Du point de vue du logiciel, ces deux mesures sont utilisées comme données d'entrées pour deux fonctions. La première, repérée « **Consigne** » sur la Figure III-26, permet de gérer le déroulement des cycles en fonction de la température « $T^{\circ}_{\text{mesure}}$ », la valeur d'horloge « temps réel » et de plusieurs paramètres définis par l'utilisateur : la température haute, la température basse et la durée des paliers chaud et froid. Elle génère une température de consigne qui sert de donnée d'entrée pour la seconde fonction, dénommée « **P.I.D.** » sur la Figure III-26.

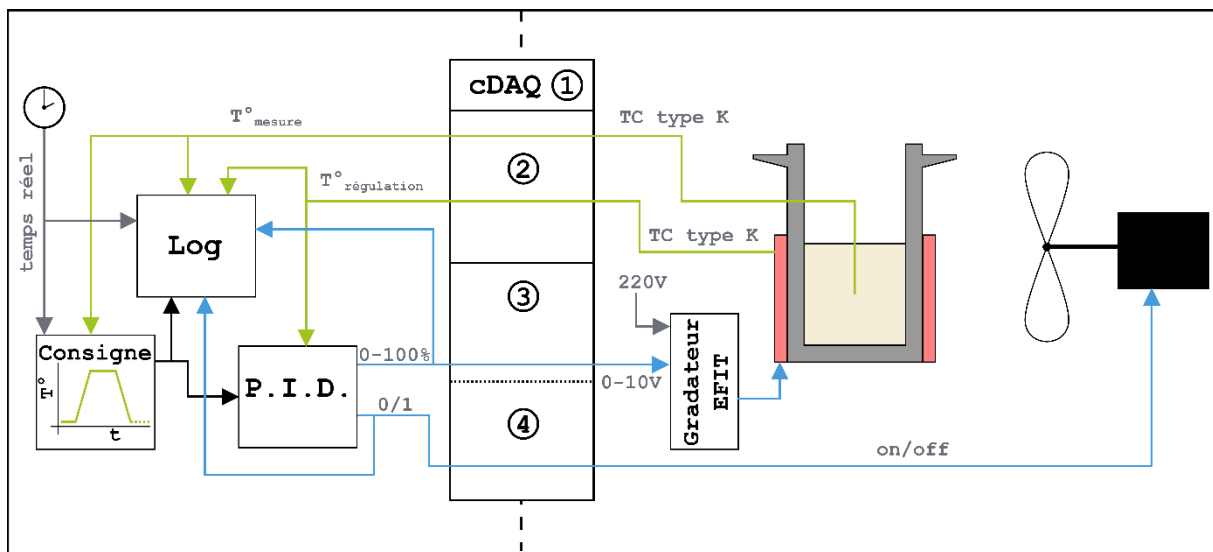


Figure III-26 – Schéma de principe du fonctionnement du dispositif

Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP

Cette seconde fonction est construite autour d'un régulateur P.I.D. autoadaptatif préprogrammé de la bibliothèque LabVIEW. Elle permet d'asservir la température du collier chauffant « $T^{\circ}_{régulation}$ » en contrôlant la puissance de chauffe et l'alimentation du ventilateur. Enfin, la dernière fonction logicielle, repérée « **Log** » sur la Figure III-26, permet d'enregistrer les paramètres de fonctionnement du système durant l'expérience.

L'interface graphique du logiciel, présenté sur la Figure III-27, se compose de deux parties. La première est constituée de quatre graphiques situés sur les bords gauche et droit reprenant les valeurs des mesures de température pour quatre cellules. Un bouton de sélection permet de sélectionner l'affichage des cellules 1 à 4 ou des cellules 5 à 8.

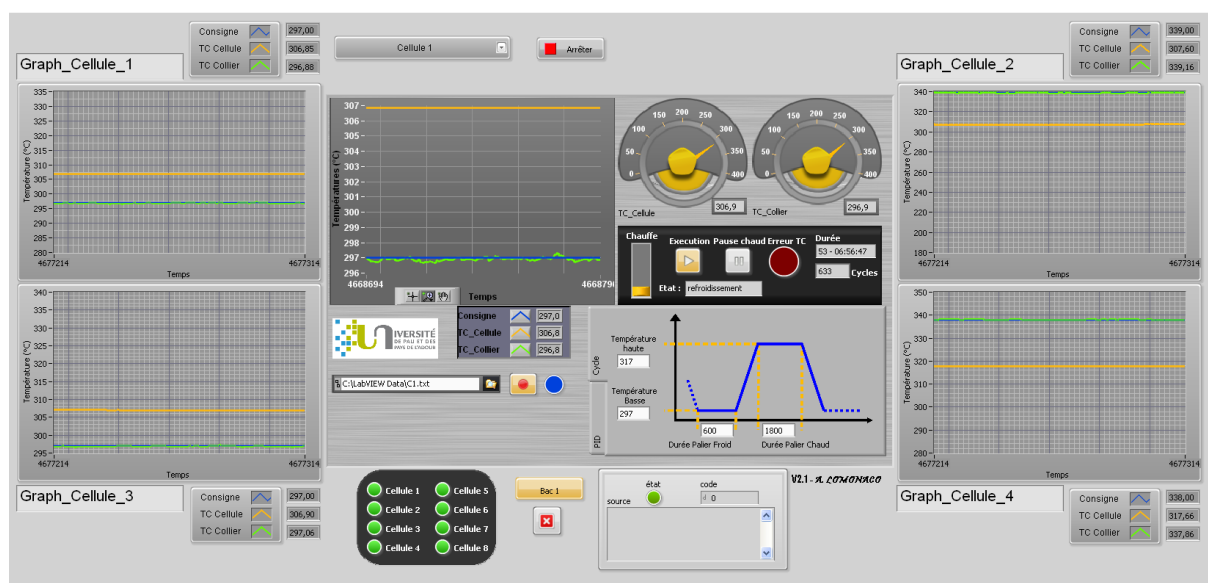


Figure III-27 – Interface graphique du programme de contrôle

La seconde partie de l'interface, située au centre, permet à l'expérimentateur de régler les différents paramètres d'entrées de l'expérience pour chaque cellule, la sélection se faisant via un menu déroulant. Le programme affiche également dans cette partie le compteur de cycle effectué et le temps écoulé depuis le début de l'expérience.

C.1.d) Caractérisation du MCP

Comme nous l'avons vu précédemment, l'évolution du nitrate de sodium en fonction des cycles se traduira essentiellement par une augmentation de la proportion de nitrite de sodium dans le mélange. De plus, il a été démontré dans la partie B de ce chapitre que la production de nitrite au sein du MCP provoque une modification du comportement thermique du matériau. Une technique de détermination de la quantité de nitrite a donc été mise en place pour analyser les prélèvements de MCP provenant du bain.

Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP

(i) Prélèvement des échantillons

Les prélèvements seront réalisés lors du palier à la température haute, lorsque le MCP est liquide, à l'aide de pipettes Pasteur présentées sur la Figure III-28.



Figure III-28 – Pipette Pasteur utilisée pour les prélèvements de MCP

La séquence de prélèvement est la suivante :

- Dévissage du bouchon et insertion de la pipette, puis attente pendant 2 à 3 minutes afin d'obtenir l'équilibre thermique (Figure III-29) ;
- pipetage de l'échantillon suivi du retrait immédiat de la pipette ;
- vissage du bouchon de 2 tours et ouverture de la vanne de gaz ;
- balayage du gaz de ciel durant 3 à 5 minutes, le gaz s'échappant par le bouchon de prélèvement non étanche ;
- fermeture du bouchon de prélèvement puis fermeture de la vanne de gaz.



Figure III-29 – Pipette Pasteur en place pour le prélèvement

Une fois prélevé, l'échantillon est référencé et étiqueté puis stocké dans un dessiccateur jusqu'à son traitement.

(ii) Méthode de Griess

Afin de déterminer le taux de nitrite de sodium dans le bain de MCP nous avons utilisé la méthode de dosage par spectrophotométrie des ions nitrites connue sous le nom de « méthode de Griess », une technique largement répandue. Cette méthode repose sur la diazotation par les ions nitrites de l'acide sufanilique formant un sel de diazonium. Ce sel réagit avec une amine formant un chromophore azoïque très coloré dont le pic d'absorbance se situe à 541 nm. [18]



Le réactif colorant a été préparé selon le protocole décrit par Eaton et al. [19], détaillé dans l'Annexe III-1. Le spectrophotomètre utilisé est le modèle V-530 de la marque JASCO équipé d'une lampe halogène couvrant la plage de longueur d'onde 330-1100 nm avec une précision de $\pm 0,5$ nm. La précision de mesure de l'appareil est de $\pm 0,002$ unité d'absorbance (Abs) sur la gamme 0-0,5 Abs et de $\pm 0,004$ Abs sur la gamme 0,5-1 Abs.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé avant chaque campagne de mesure à l'aide de solutions à 0,01 – 0,05 – 0,1 – 0,5 – 1 – 1,3 et 1,5 ppm de nitrite. Ces solutions sont préparées par dilution à partir d'une solution mère commerciale à la concentration de 1000 ppm de nitrite dans l'eau fournie par Merck.

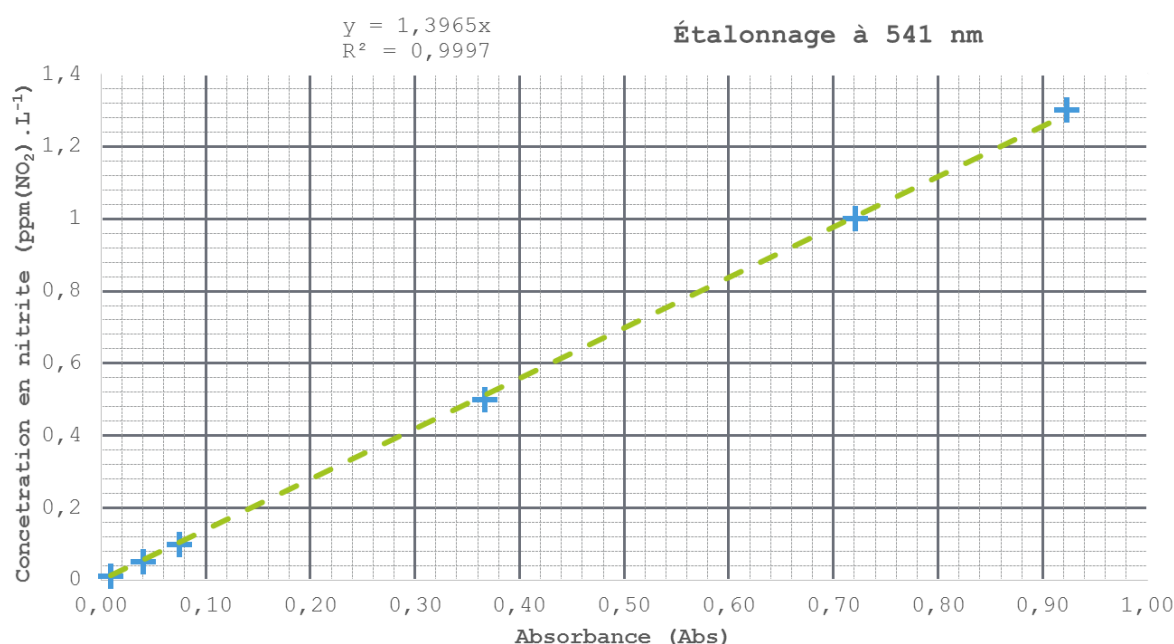


Figure III-30 – Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre à 541 nm

Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP

La courbe d'étalonnage obtenue, dont un exemple est présenté sur la Figure III-30, permet d'abord de s'assurer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée sur l'intervalle de test, et de calculer le coefficient de régression linéaire permettant de relier la concentration à l'absorbance mesurée. Ce coefficient de régressions est utilisé par la suite pour déterminer la concentration en nitrite dans la solution formée par l'échantillon de MCP dissout dans l'eau.

(iii) Traitement des prélèvements

Comme il est décrit dans le point (i) de cette partie, le prélèvement de MCP est réalisé grâce à des pipettes de pasteur, dont une photographie est présentée sur la Figure III-31. Ces pipettes sont ensuite cassées afin d'y récupérer le MCP contenu. Une masse de quelques dizaines de milligrammes, pesée à l'aide d'une balance XP26 de Mettler-Toledo (précision $\pm 0,002$ mg), est ensuite dissoute dans 50 mL d'eau désionisée formant la solution échantillon.



Figure III-31 – Pipettes de Pasteur utilisées pour les prélèvements de MCP

Environ 20 mL de cette solution sont mélangés à 5 mL de réactif colorant dans un flacon, avant d'être laissés à reposer pendant une heure. Le résultat est une coloration du mélange dans le rose, comme exposé sur la Figure III-32 pour les premiers échantillons prélevés dans la cellule n°2.



Figure III-32 – Exemple de coloration pour les échantillons de la cellule 2 avec le réactif colorant

L'absorbance de chaque solution est ensuite déterminée pour deux échantillons, deux mesures étant réalisées pour chaque échantillon. L'intégralité du post-traitement des mesures d'absorbance, permettant de calculer la fraction molaire de nitrite de sodium initialement présent dans le mélange nitrate-nitrite de sodium, est automatisée par une feuille de calcul Excel. En outre le calcul des incertitudes, présenté dans l'annexe III-4, varie en fonction des paramètres de chaque mesure (masse d'échantillons, absorbance mesurée, étalonnage utilisé). C'est pour cette raison que ce calcul est directement implémenté dans le fichier Excel servant au post-traitement des mesures, l'incertitude de chaque point de mesure étant déterminée individuellement en fonctions des paramètres expérimentaux associés.

C.2 - Expériences

C.2.a) Cyclage thermique du MCP seul

La première partie de la campagne expérimentale vise à comparer le comportement du nitrate de sodium de grade laboratoire (dénommé « Acros ») et du nitrate de sodium de grade industriel raffiné (« SQM ») lors du cyclage thermique sous un ciel d'air synthétique ou d'azote. Les cellules 5 à 8 (Figure III-22) ont donc été remplies avec 100 g de MCP, la répartition des gaz et des MCP étant la suivante :

Cellule 7 NaNO ₃ SQM Azote	Cellule 6 NaNO ₃ Acros Azote
Cellule 8 NaNO ₃ SQM Air synthétique	Cellule 5 NaNO ₃ Acros Air synthétique

Les cellules suivent un programme de température cyclique entre une température basse (280 °C) et une température haute (317 °C) avec des paliers isothermes à la température haute de 1800 s et de 600 s à la température froide. Un cycle peut donc être assimilé à la simulation d'une phase de stockage et une phase de déstockage.

(i) Nitrate de sodium de grade laboratoire (ACROS)

La Figure III-33 présente l'évolution de la fraction molaire de nitrite de sodium pour le nitrate de sodium de grade laboratoire (Acros) sous air et sous azote jusqu'à environ 1800 cycles.

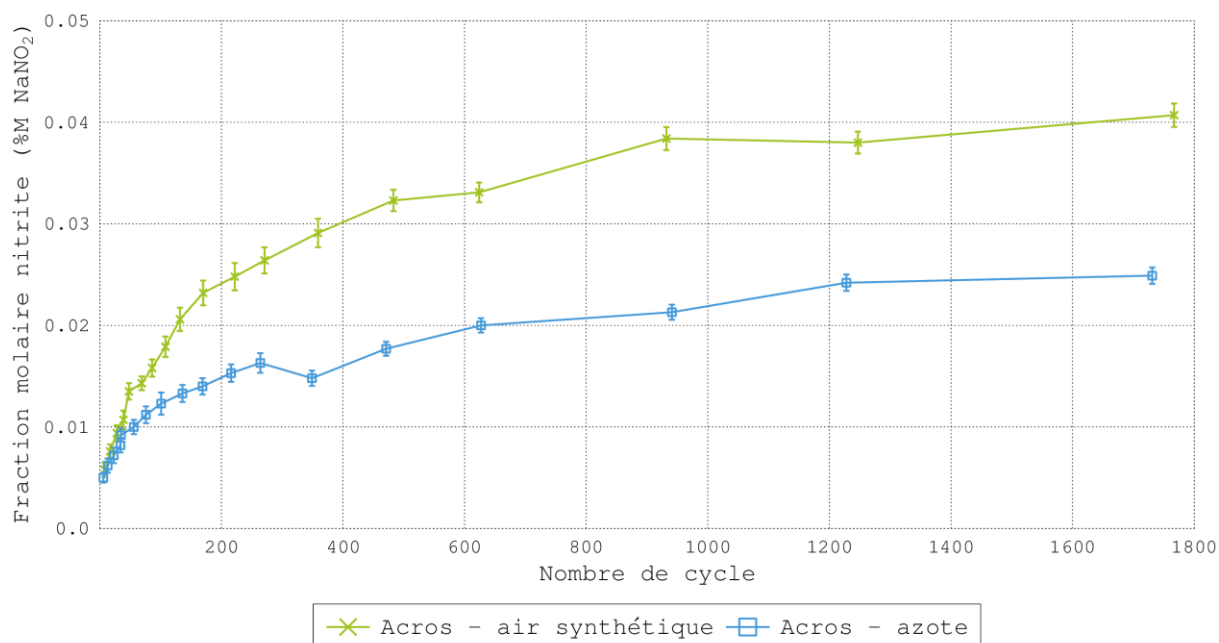


Figure III-33 – Fraction molaire de NaNO_2 en fonction du nombre de cycles (Acros)

On observe sur ces résultats une cinétique de formation du nitrite de sodium rapide sur les premiers cycles. Elle ralentit à partir de 200 cycles avant de se stabiliser vers 1000 cycles. La valeur de stabilisation est différente en fonction de la nature du ciel de gaz, tout comme la vitesse d'évolution. En effet la croissance du taux de nitrite de sodium est moins importante sous un ciel d'azote. La température atteinte au sein du matériau ne dépassant pas les 320 °C, l'étude bibliographique présentée précédemment montre qu'à ces niveaux de température le matériau n'est pas dégradé thermiquement. Il est alors très probable que la formation du nitrite de sodium soit due à la corrosion de l'acier inoxydable constituant la cellule. Cette hypothèse peut expliquer les différences observées entre les deux ciels de gaz, les résultats des campagnes expérimentales de corrosion menées par d'autres équipes du consortium ayant montré que la cinétique de corrosion est plus importante sous air que sous azote.

(ii) Nitrate de sodium de grade industriel (SQM)

L'évolution de la fraction molaire de nitrite dans le nitrate de sodium de grade industriel raffiné (SQM) est présentée sur la Figure III-34.

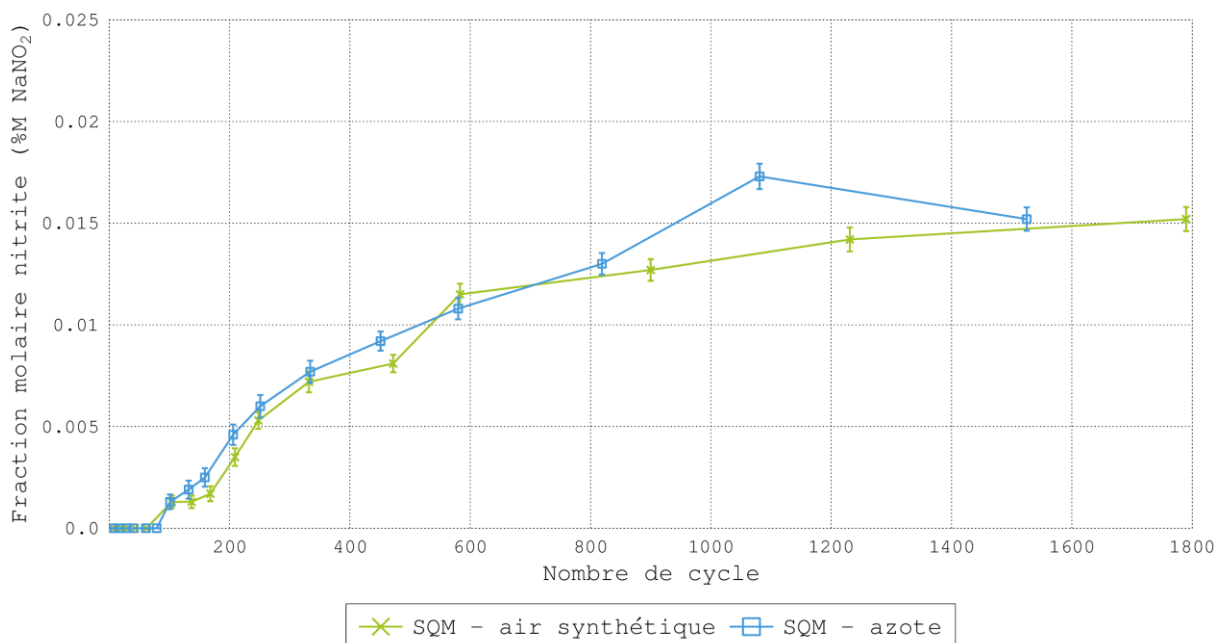


Figure III-34 – Fraction molaire de NaNO₂ en fonction du nombre de cycles (SQM)

Dans ce cas, l'influence de la nature du ciel gazeux est beaucoup moins flagrante. Les premiers points de mesure ne montrent pas de présence de nitrite de sodium et les proportions formées sont clairement inférieures à celles formées dans le produit de grade laboratoire, à nombre de cycles équivalent. En outre il est difficile de distinguer un palier de stabilisation aussi net que dans le cas du produit de laboratoire. Ces éléments réunis tendent à montrer que la cinétique de formation du nitrite de sodium est bien plus faible dans le cas du produit de grade industriel que dans le cas du produit de grade laboratoire. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène :

- soit la cinétique de corrosion est moins importante du fait des impuretés contenues dans le produit de grade industriel raffiné, comme l'ont observé Goods et al. [20] dans le cas de l'acier carbone avec des mélanges eutectiques NaNO₃ – KNO₃ fabriqués à partir de produits purs et de produits industriels ;
- soit la nature des impuretés contenues dans le sel de grade industriel modifie les mécanismes de corrosion et les équilibres chimiques au sein du MCP, atténuant la production de nitrite de sodium.

C.2.b) Cyclage thermique du MCP avec des coupons d'acier

Les cellules 1 à 4 quant à elles sont utilisées pour analyser le comportement du nitrate de sodium de grade laboratoire (Acros, 100 g par cellule) vis-à-vis d'échantillons d'acier au carbone DC04. Les coupons de test ont été fournis par la société Hamont D'Hondt, partenaire du projet. La Figure III-35 montre une photographie des coupons d'acier avant l'introduction dans leur cellule respective.

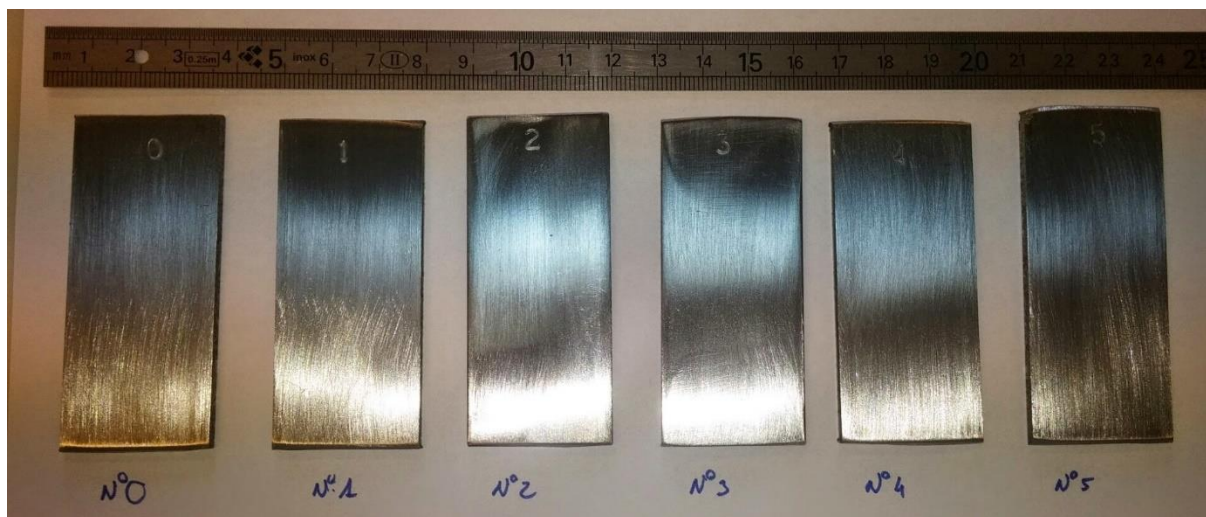


Figure III-35 – Coupons d'acier carbone utilisés pour les tests de corrosion

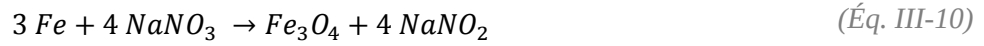
Ces coupons ont d'abord été polis grossièrement afin de les débarrasser de la couche de surface oxydée puis marqués avec des numéros à frapper. Ils ont ensuite été nettoyés à l'acétone, pour retirer toute trace de matières organiques, et pesés (balance OHAUS Analytical plus — $\pm 0,01$ mg). La répartition des coupons dans les cellules 1 à 4, ainsi que les paramètres expérimentaux pour chaque cellule sont les suivants :

Cellule 2 Coupon n°1 et 2 Air synthétique	Cellule 3 Coupon n°3 Azote
Cellule 1 Coupon n°0 Air synthétique	Cellule 4 Coupon n°4 et 5 Azote

À l'issue de l'expérience, environ 900 cycles, les coupons ont été extraits des cellules et rincés à l'eau distillée pour les débarrasser du MCP cristallisé à leur surface. La couche corrodée a ensuite été dissoute dans de l'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ suivant le protocole élaboré et utilisé par les partenaires pour les campagnes expérimentales concernant la corrosion, qui est

décrit en Annexe III-2. La pesée des coupons débarrassés de la couche de corrosion permet enfin de déterminer, par différence avec la masse initiale de chaque coupon, la masse d'acier corrodée.

Comme on peut le remarquer sur les Figure III-36 et Figure III-38 dans la suite, la couche de corrosion formée est d'un noir intense et uniforme sur les coupons. Parmi les oxydes de fer pouvant être formés par les réactions décrites dans les équations (Éq. III-7), (Éq. III-8), (Éq. III-9), seul l'oxyde de fer II FeO et le tétr oxyde de tri fer Fe₃O₄ sont de couleur noire, l'oxyde de fer III Fe₂O₃ étant de couleur rouge. Or le FeO n'est pas stable à une température inférieure à 570 °C, on peut donc raisonnablement penser que la couche de corrosion est majoritairement constituée d'oxyde Fe₃O₄. L'équation bilan de l'oxydation du fer en Fe₃O₄ est la suivante :



Ainsi, en faisant l'hypothèse que la couche de corrosion est intégralement constituée de Fe₃O₄, on peut établir la relation entre la quantité de fer oxydé et la quantité de nitrite de sodium formé. La quantité de fer oxydée peut être approximée par la masse d'acier corrodée divisée par la masse molaire du fer. Cela permet d'estimer grossièrement la quantité de nitrite de sodium formée et de calculer la fraction molaire de nitrite de sodium théorique correspondante à partir de la quantité de nitrate de sodium initialement introduite. La relation entre la fraction molaire de nitrite de sodium X_{NaNO_2} , la masse d'acier corrodé m_{ox} et la masse de nitrate de sodium initialement introduite m_{NaNO_3} est :

$$X_{NaNO_2} = \frac{4 \times M_{NaNO_3} \times m_{ox}}{3 \times M_{Fe} \times m_{NaNO_3}} \quad (\text{Éq. III-11})$$

avec M_{Fe} et M_{NaNO_3} les masses molaires respectivement du fer et du nitrate de sodium.

(i) Corrosion sous air

La Figure III-36 présente les photographies des coupons d'acier n°0 et des coupons n°1 et 2, avant l'expérimentation (a), après l'expérimentation (b) et après la dissolution de la couche de corrosion (c) ainsi que les mesures de masse corrodée pour chaque coupon.

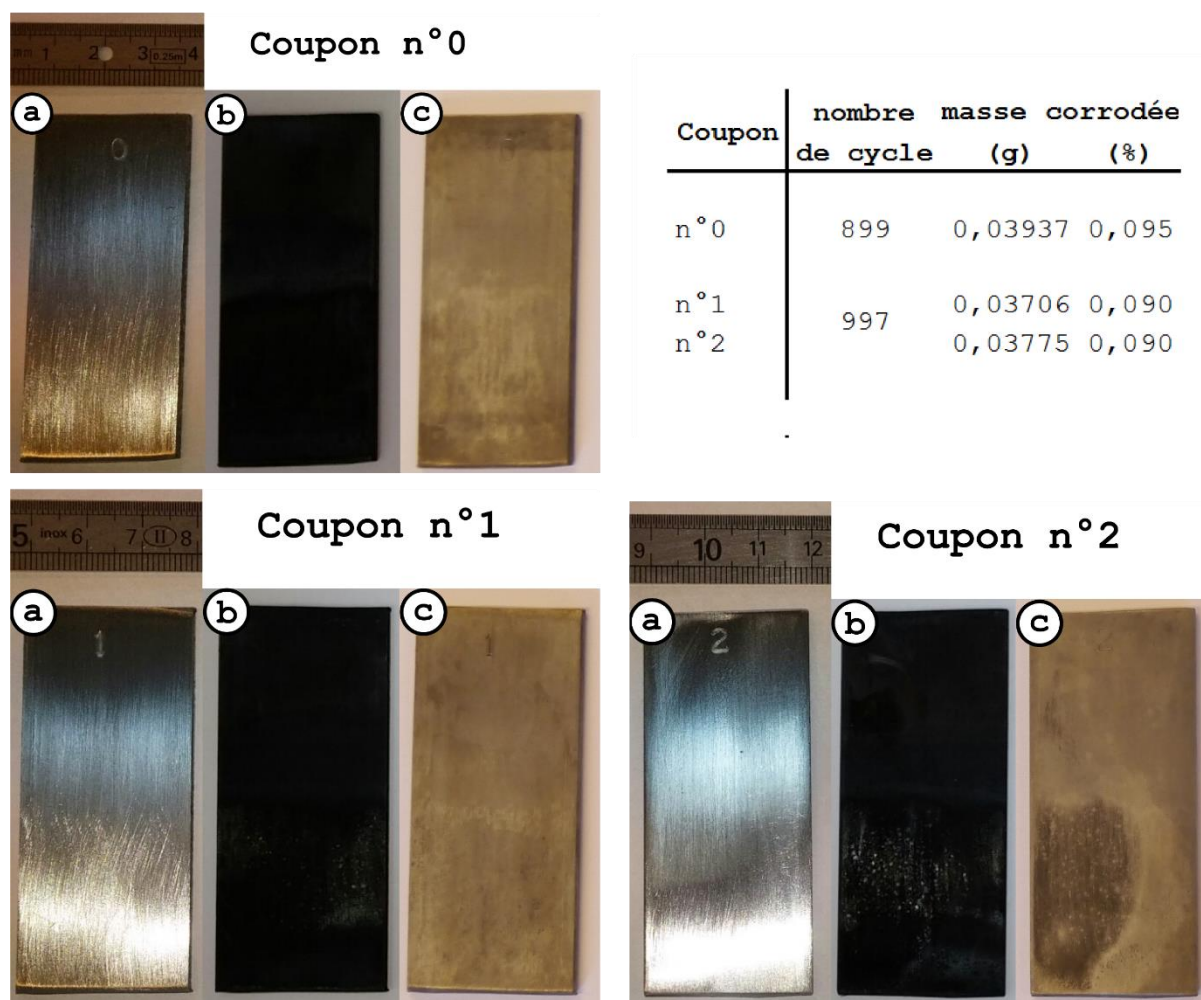


Figure III-36 – Synthèse des résultats de test de corrosion sur les coupons n°0, 1 et 2

Pour la cellule 1, contenant le coupon n°0, la masse d'acier corrodée permet d'estimer, en utilisant l'équation III-11, une fraction molaire de nitrite de sodium d'environ 0,08 %. Pour la cellule 2, qui contient les coupons n°1 et 2, cette fraction molaire de nitrite de sodium estimée monte à 0,15 %, soit presque le double.

Pour la première cellule, les résultats obtenus par la méthode de Griess, et présentés sur la Figure III-37, sont du même ordre de grandeur. Pour la cellule 2, les fractions molaires de nitrite déterminées expérimentalement sont en dessous de ces prévisions. De plus, ces résultats ne montrent pas de différence marquée entre les fractions molaires de nitrite de sodium entre la cellule 1 et la cellule 2. En effet dans les deux cas la cinétique d'évolution varie de la même

manière, rapide durant les 150 premiers cycles environ avant de ralentir fortement tandis que la fraction molaire de nitrite de sodium semble se stabiliser.

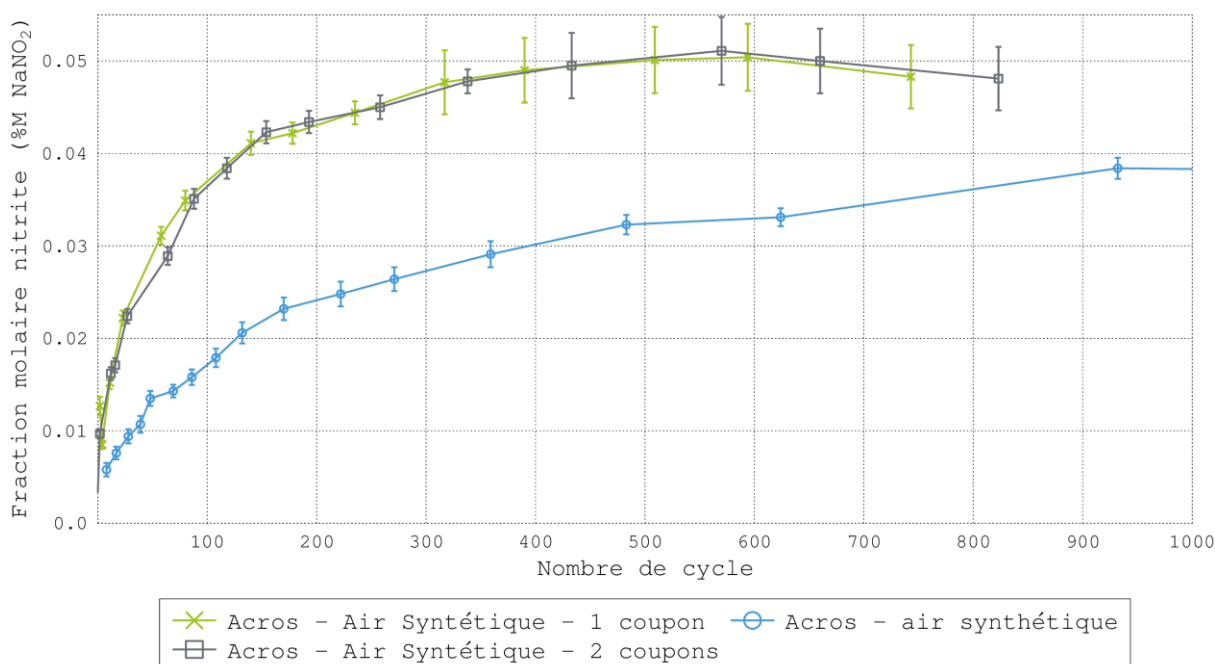


Figure III-37 – Fraction molaire de NaNO_2 en fonction du nombre de cycles avec des coupons d'acier

On remarque également que la cinétique est plus rapide avec le(s) coupon(s) d'acier que sans coupons d'acier, la fraction molaire dépassant les 0,04 % après les 150 premiers cycles alors que cette même valeur est à peine atteinte aux environs de 1800 cycles sans acier.

En conclusion, sous air, la présence d'acier augmente sensiblement la cinétique de formation du nitrite de sodium. En conséquence, l'équilibre entre la fraction molaire de nitrite dans le nitrate de sodium est obtenue plus rapidement avec que sans acier, respectivement après 400 cycles et 900 cycles. Cependant, dans notre cas d'étude, la valeur de cette fraction molaire à l'équilibre est, avec ou sans coupon d'acier, analogue (0.05 % et 0.04 % respectivement avec et sans coupons d'acier).

(ii) Corrosion sous azote

La même expérience a été menée avec un ciel gazeux d'azote dans les cellules 3 et 4, contenant respectivement le coupon n°3 et les coupons n°4 et 5. La Figure III-38 présente les photographies des coupons ainsi que la synthèse des mesures de masse d'acier corrodée suivant le même schéma que précédemment.

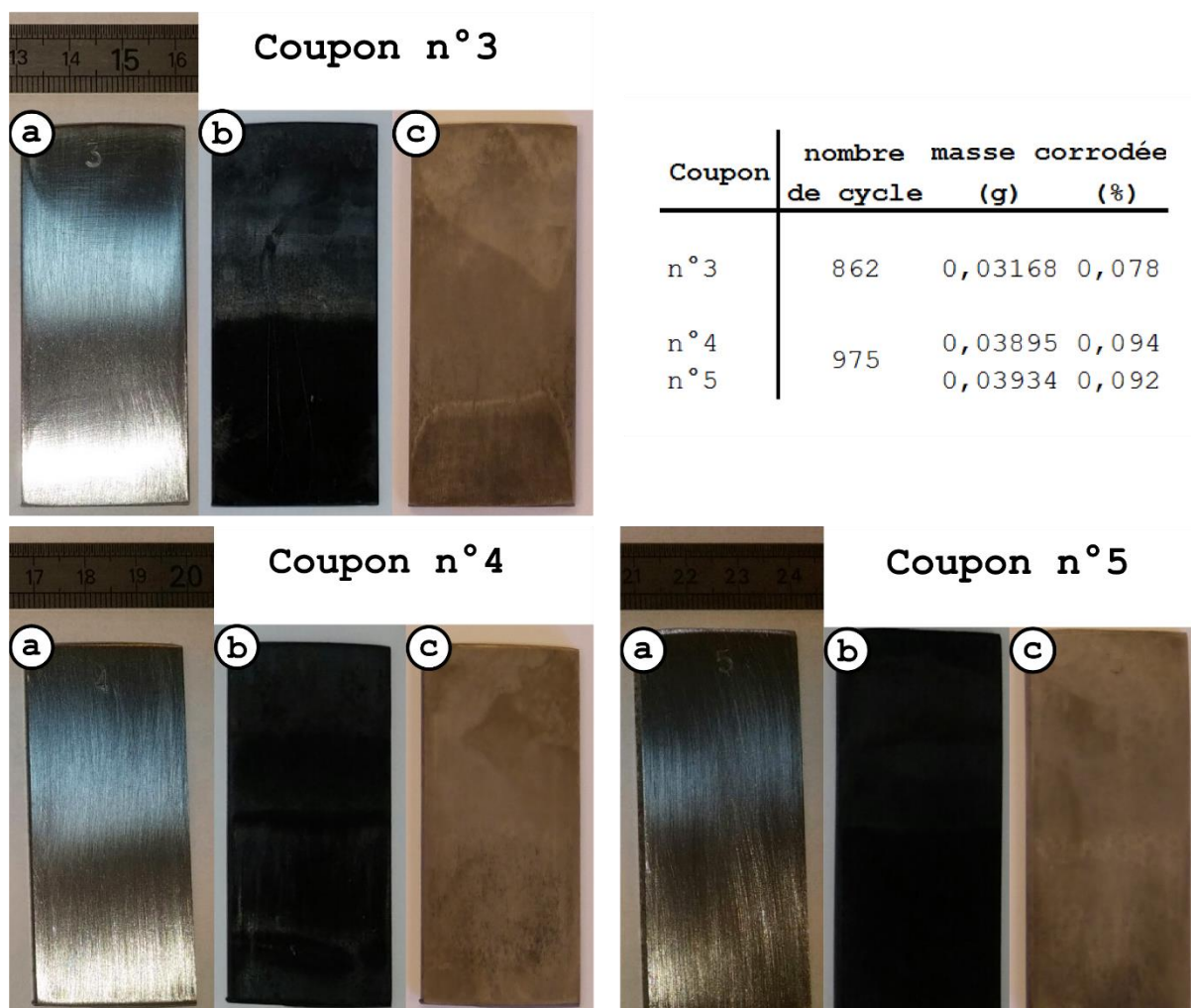


Figure III-38 – Synthèse des résultats de test de corrosion sur les coupons n°3, 4 et 5

L'équation III-11 permet d'estimer une fraction molaire finale de nitrite de sodium de l'ordre de 0,065 % pour la cellule 3 contenant le coupon n°3 et de 0,16 % pour la cellule 4 où les coupons n°4 et 5 ont été placés. De la même manière qu'avec le ciel d'air synthétique, les résultats de dosage par le test de Griess présentés sur la Figure III-39 sont en dessous des valeurs de ces estimations, bien que dans le même ordre de grandeur. L'influence du nombre de coupons d'acier est néanmoins visible dans ce cas, avec une proportion de nitrite plus importante pour 2 coupons d'acier, la différence allant jusqu'à 0,01 % molaire au maximum. La cinétique de production de nitrite suit quant à elle la même tendance que dans le cas d'un ciel d'air synthétique : la production de nitrite de sodium ralentit autour de 150 cycles et semble se stabiliser au-delà de 300 cycles. La vitesse d'évolution augmente par ailleurs avec le nombre de coupons d'acier. La présence d'acier a donc ici aussi un impact significatif sur l'évolution de la composition du MCP et sur la proportion de nitrite de sodium formé.

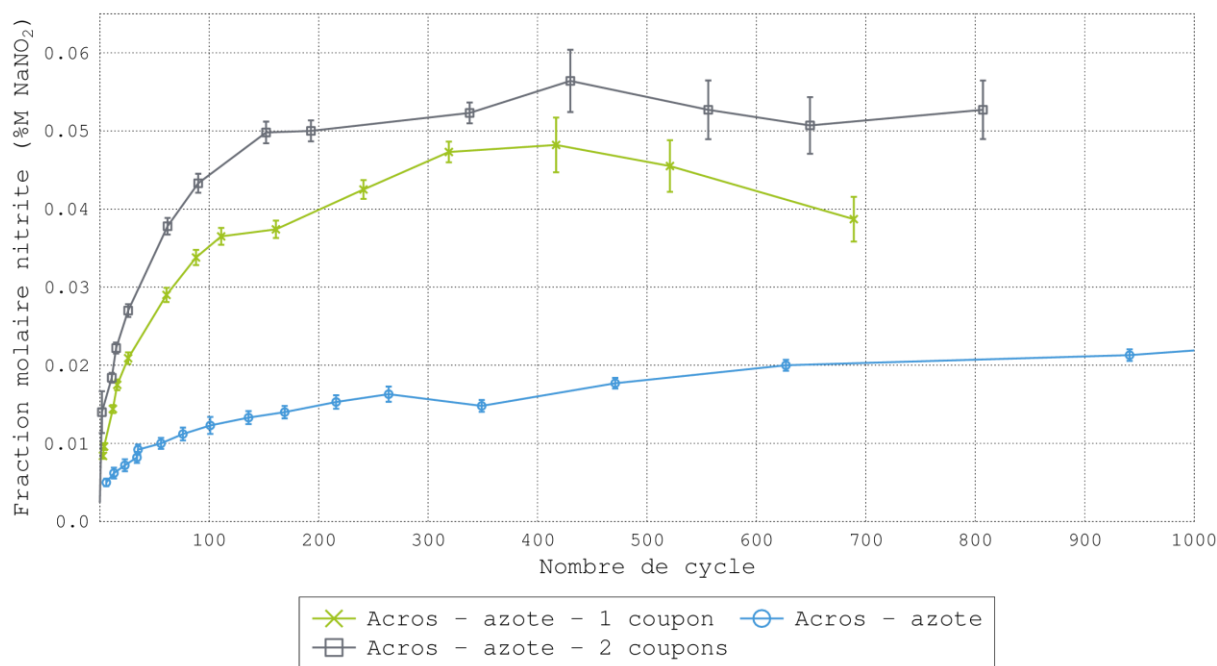


Figure III-39 – Évolution de la fraction molaire de NaNO_2 en fonction des cycles avec et sans acier

En outre, alors que sans coupon d'acier la cinétique d'évolution sous azote est bien en dessous de celle sous air (Figure III-33), la différence n'est plus significative lorsqu'il y a des coupons d'acier dans le MCP. La composition du MCP évolue en effet vers un mélange à 0,05 % molaire de nitrite de sodium aux alentours de 350 cycles dans les deux cas.

C.3 - Synthèse

L'objectif de cette partie était de mettre en évidence l'évolution du MCP, de grade laboratoire ou industriel, aux cours de cycle thermiques. Pour cela les échantillons de matériaux étaient placés dans des cellules en acier inoxydable contrôlées thermiquement entre 280 et 317 °C. L'étude a été réalisée pour différentes atmosphères gazeuses (air et azote) en présence ou non de coupons en d'acier au carbone DC04.

Les résultats des tests sans coupons d'acier indiquent une faible production de nitrite de sodium au sein de MCP, quel que soit son grade. Nous expliquons ce phénomène par la corrosion de l'acier inoxydable des cellules. De plus nos résultats montrent une claire influence du ciel de gaz sur la cinétique de production de nitrite de sodium au sein du MCP, avec une cinétique plus rapide sous air synthétique que sous azote.

Concernant le nitrate de sodium de grade industriel, la cinétique d'évolution du MCP est en revanche moins rapide. Néanmoins, cela ne signifie pas nécessairement que la cinétique de

corrosion est plus faible, les impuretés présentes dans le MCP de grade industriel pouvant modifier les mécanismes réactionnels. Bien qu'il soit difficile de conclure sur les différences observées du point de vue de la corrosion entre les deux matériaux sans investigations plus poussées sur l'évolution de la composition du MCP, il est cependant indéniable que la production de nitrite de sodium est bien moins importante dans le cas du nitrate de sodium de grade industriel que dans le cas du nitrate de sodium de grade laboratoire.

Dans le cas où de l'acier est introduit dans le MCP, l'évolution de la cinétique de production de nitrite de sodium est remarquable. En effet les tests avec des coupons d'acier, réalisés avec du nitrate de sodium de grade laboratoire, montrent une accélération très nette de l'évolution du MCP avec des proportions de nitrite de sodium de 0,05 % atteintes pour 350 cycles environ, alors qu'il faut attendre 1800 cycles pour que le mélange atteigne 0,04 % molaire de nitrite au sous un ciel d'air synthétique et 0,025 % sous un ciel d'azote. Néanmoins, avec ou sans acier, il semble que la fraction molaire de nitrite tend à s'équilibrer vers une valeur limite.

Enfin il est remarquable que les taux de corrosions observés lors de cette campagne expérimentale en mesurant la masse d'acier corrodé, soient inférieurs à ceux observés durant la campagne de qualification de la corrosion menée par les partenaires. La différence de protocole expérimental, notamment la température plus élevée chez les partenaires et l'absence de cyclage, montre donc une forte influence sur la cinétique d'évolution de la corrosion.

Conclusion

Les résultats de ce chapitre, dédié à l'évolution du MCP dans des conditions s'approchant des contraintes réels du matériau dans un prototype à échelle industrielle, sont très encourageants pour l'ensemble du consortium.

En effet, l'étude bibliographique réalisée en partie A, indiquait une conversion partielle du nitrate de sodium (le MCP sélectionné dans le Chapitre II) en nitrite de sodium. L'association de cette étude bibliographique, d'une étude numérique réalisée par Areva ainsi que des résultats des tests de corrosion menés par les partenaires CEA et IPNO tendent à montrer que cette conversion est de l'ordre de 1 à 10 % molaire.

Ainsi, en partie B de ce chapitre, nous avons étudié l'impact de cette évolution de la composition du MCP. Des mélanges de nitrite et de nitrate de sodium (2-4-6 % molaire en NaNO_2) ont par conséquent été réalisés et caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage. Les résultats de cette étude indiquent une diminution de la température de début de fusion de 307 à 285 °C entre le NaNO_3 pur et le mélange à 6 % molaire. De plus, on observe une

diminution de la chaleur latente de près de 30 J.g^{-1} entre le nitrate de sodium pur de grade laboratoire et le mélange de nitrate-nitrite de sodium à 6 % molaire. Ainsi, il a été montré qu'une évolution du nitrate de sodium pur vers un mélange nitrate-nitrite de sodium entraîne une modification significative de ses propriétés thermiques. Les conclusions de cette partie sont particulièrement problématiques aux vues de l'étude bibliographique et dans l'optique d'utiliser le NaNO_3 dans un système de stockage thermique.

Afin de quantifier la cinétique de formation du nitrite dans les conditions opératoires d'un système de stockage, tel que le prototype envisagé dans le projet STARS à l'échelle industrielle, nous avons décidé de mener une campagne expérimentale. Un banc d'essai a été conçu, réalisé et instrumenté au laboratoire. Ce dispositif nous a permis d'étudier l'évolution du nitrate de sodium de différentes puretés en présence ou non d'acier et sous différentes atmosphères de gaz (air ou azote). Les résultats de cette campagne expérimentale indiquent que les fractions molaires de nitrite atteintes après environs 800 cycles thermiques, soit approximativement deux ans de vie d'une centrale solaire, sont bien en dessous des estimations faites dans la première phase du projet STARS. Les valeurs maximales obtenues, quelle que soit la configuration (grade laboratoire ou industriel, avec ou sans acier, sous air ou azote) sont inférieures à 0,06 % molaires de nitrite de sodium dans le MCP. Or la campagne de caractérisation, détaillée dans la partie B, a montré que pour ces proportions de nitrite dans le nitrate de sodium il n'y a pas de variation notable de la chaleur latente ni de la température de fusion du MCP. On peut donc s'attendre à une évolution très limitée, voire négligeable, du comportement du matériau de stockage et donc à une stabilité des performances du système de stockage au cours du temps.

Les perspectives de ce travail sont multiples.

D'une part, le banc d'essai réalisé étant facilement paramétrable et modulaire, il serait aisé de reproduire l'expérience en se plaçant dans les conditions utilisées par les partenaires CEA et IPNO lors de leurs tests de corrosion. Les résultats permettraient de vérifier l'impact de la température maximale et de l'absence de cyclage thermique sur les cinétiques de corrosion et donc sur la production de nitrite de sodium.

D'autre part, dans le système de stockage définitif, l'échangeur thermique constituera une grande part des éléments en acier au contact direct du sel et c'est à travers ces éléments que les transferts de chaleur entre le fluide caloporteur et le MCP auront lieu. Ainsi la mise au point d'un nouveau dispositif permettant de chauffer le MCP à travers l'échantillon d'acier pourrait être envisagée. Dans ce cas, un morceau de l'échangeur thermique envisagé dans le prototype

échelle industrielle servirait d'échantillon. Nous pourrions ainsi estimer l'influence de paramètres tels que la dilation différentielle entre l'acier et le MCP ou les contraintes induites par la variation de volume au changement de phase du MCP sur les phénomènes de corrosion.

Bibliographie du Chapitre III - Évaluation de la stabilité du MCP

- [1] D. Laing, T. Bauer, W. D. Steinmann, et D. Lehmann, « Advanced High Temperature Latent Heat Storage System—Design and Test Results », in *Proc. 11th Int. Conf. on Thermal Energy Storage, Stockholm, Sweden, 14–17 June 2009.*, 2009.
- [2] D. Laing, T. Bauer, N. Breidenbach, B. Hachmann, et M. Johnson, « Development of high temperature phase-change-material storages », *Appl. Energy*, vol. 109, p. 497–504, sept. 2013.
- [3] D. B. D. ROBERT W. BRADSHAW, « Final Test and Evaluation Results from the Solar Two Project », 2001.
- [4] E. S. Freeman, « The Kinetics of the Thermal Decomposition of Sodium Nitrate and of the Reaction between Sodium Nitrite and Oxygen », *J. Phys. Chem.*, vol. 60, n° 11, p. 1487–1493, nov. 1956.
- [5] B. D. Bond et P. W. M. Jacobs, « The thermal decomposition of sodium nitrate », *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.*, n° 0, p. 1265–1268, janv. 1966.
- [6] K. H. Stern, *High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2001.
- [7] R. N. Kust et J. D. Burke, « Thermal decomposition in alkali metal nitrate melts », *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 3, p. 333–335, mars 1970.
- [8] T. Bauer, D. Laing, et R. Tamme, « Recent Progress in Alkali Nitrate/Nitrite Developments for Solar Thermal Power Applications », présenté à Molten Salts Chemistry and Technology (MS9), Trondheim, Norway, 2011, vol. Electr.
- [9] S. Gordon et C. Campbell, « Differential Thermal Analysis of Inorganic Compounds », *Anal. Chem.*, vol. 27, n° 7, p. 1102–1109, juill. 1955.
- [10] T. Bauer, N. Breidenbach, N. Pflieger, D. Laing, et M. Eck, « Overview of molten salt storage systems and material development for solar thermal power plants », in *Proceedings of WREF 2012*, Denver, Colorado, 2012.
- [11] T. Bauer, D. Laing, et R. Tamme, « Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material », *Int. J. Thermophys.*, vol. 33, n° 1, p. 91–104, janv. 2012.
- [12] T. Jriri, J. Rogez, C. Bergman, et J. C. Mathieu, « Thermodynamic study of the condensed phases of NaNO_3 , KNO_3 and CsNO_3 and their transitions », *Thermochim. Acta*, vol. 266, p. 147–161, nov. 1995.
- [13] R. W. Berg, D. H. Kerridge, et P. H. Larsen, « $\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$ Phase Diagram: New Data from DSC and Raman Spectroscopy », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, n° 1, p. 34–39, janv. 2006.
- [14] H. Zamali et M. Jemal, « Diagramme de phases du système binaire NaNO_2 - NaNO_3 », *J Soc Chim Tun*, p. 17, 1982.
- [15] V. I. Kosyakov, Z. G. Bazarova, et A. N. Kirgintsev, « Determination of solidus line in NaNO_2 - NaNO_3 system », *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 20, n° 3, p. 575–576, mars 1971.
- [16] G. Bruni et D. Meneghini, « Bildung und Zersetzung von Mischkrystallen zwischen Alkalinitraten und -Nitriten », *Z. Für Anorg. Chem.*, vol. 64, n° 1, p. 193–199, 1909.

- [17] A. G. Bergman, S. I. Berul, et I. N. Nikonova, « Phase diagram of system sodium nitrate and nitrite », *Acad Sci SSSR Izvest Sect. Fiz-Khim Anal. Akad Nauk SSSR*, vol. 23, p. 183-188, 1953.
- [18] J. Dutt et J. Davis, « Current strategies in nitrite detection and their application to field analysis, *Journal of Environmental Monitoring* », 2002.
- [19] A. D. Eaton, L. S. Clesceri, E. W. Rice, et A. E. Greenberg, *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, Centennial Edition*, Centennial Edition. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- [20] S. H. Goods et R. W. Bradshaw, « Corrosion of stainless steels and carbon steel by molten mixtures of commercial nitrate salts », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 13, n° 1, p. 78-87, févr. 1994.

Chapitre IV - Intensification des transferts thermiques

Table des matières

Chapitre IV - Intensification des transferts thermiques.....	165
Partie A - État de l'art.....	167
A.1 - Matériaux composites graphite / MCP.....	167
A.2 - Matériaux composites métaux / MCP	175
A.3 - Augmentation de la surface d'échange	179
A.4 - Autres solutions d'amélioration	184
A.5 - Synthèse.....	192
Partie B - Étude expérimentale	194
B.1 - Protocole expérimental.....	195
B.1.a) Préparation des composites.....	195
B.1.b) Description du dispositif	196
B.2 - Résultats	199
B.2.a) Nitrate de sodium pur.....	201
B.2.b) Composite nitrate de sodium / aluminium	201
B.2.c) Composite nitrate de sodium / cuivre	202
B.3 - Synthèse des résultats.....	203
Conclusion	205
Bibliographie du Chapitre IV - Intensification.....	206

Les échanges d'énergie entre le fluide de transfert et le matériau de stockage sont assurés au moyen d'un échangeur thermique. Du côté du MCP, les phénomènes de transfert thermique ne sont pas de la même nature suivant la phase dans laquelle se trouve le matériau. En effet ils seront uniquement conductifs pour la phase solide du matériau alors qu'il y aura aussi des transferts par convection lorsque le MCP sera liquide. L'intensité des transferts conductifs est directement proportionnelle à la conductivité thermique des MCP utilisés. Dans les systèmes de stockage par chaleur latente, elle est de l'ordre de $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les MCP organiques (gamme de température $20 - 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$) et $0,5$ à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les inorganiques (gamme de température $200 - 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), et varie en fonction de la température du matériau. Ces valeurs de conductivité étant assez faibles, la phase solide du MCP agira comme une résistance thermique importante aux transferts. En effet, lors de l'étape de stockage, la phase liquide du MCP se développe au contact de l'échangeur, et les transferts thermiques dans cette phase sont de nature convective, intensifiant les transferts entre l'échangeur et le MCP. En revanche lors de la phase de déstockage, c'est le MCP solide qui se développe sur les parois de l'échangeur, dans lequel seule la conduction permet de transférer l'énergie. Cela induit un déséquilibre entre les puissances de transfert lors des phases de stockage et de déstockage de l'énergie.

C'est pour cela que plusieurs études se concentrent sur l'amélioration des transferts thermiques au sein des systèmes de stockage. À cette fin, deux principaux leviers peuvent être utilisés : la conductivité thermique du MCP et/ou la surface d'échange thermique. Nous proposons ici une étude bibliographique recensant les voies les plus pertinentes qui ont été étudiées.

Partie A - État de l'art

La majorité des références citées concernent des systèmes latents à relativement haute température ($250 \text{ }^{\circ}\text{C} < T < 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$) qui intègrent donc des MCP inorganiques. Cependant la problématique identifiée l'est tout autant pour les systèmes dits à basse température $< 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, utilisant plus souvent des MCP organiques. Les études dans cette gamme de température ne seront présentées que si les techniques d'intensification des transferts thermiques peuvent potentiellement être mises en œuvre à plus haute température (on ne retient pas, par exemple, l'encapsulation par matériaux plastiques utilisée dans le domaine des basses températures et qui à haute température se dégraderait).

A.1 - Matériaux composites graphite / MCP

L'augmentation artificielle de la conductivité des MCP à l'aide de graphite a été largement étudiée dans la littérature. Outre quelques publications isolées, il est possible

d'identifier en Europe trois équipes qui ont travaillé ou travaillent encore sur cette voie d'optimisation dans le domaine du stockage latent à haute température : l'équipe TRansfert Écoulement FLuides Énergétique (TREFLE) de l'institut de mécanique et d'ingénierie Bordeaux, l'équipe du laboratoire CNRS PROcédés Matériaux Énergie Solaire (PROMES) à Perpignan et une équipe du German Aerospace Center (DLR) à Stuttgart.

Au sein des travaux sur le graphite, nous nous sommes focalisés sur les études réalisées sur des MCP inorganiques à haute température, qui nous intéressent pour le projet STARS. Les travaux concernant les MCP à plus basse température (matériaux organiques) ne sont pas présentés en détail ici. Il est à noter que la plupart des techniques d'élaboration de composites MCP organique / graphite ont été appliquées aux composites MCP inorganique / graphite présentés dans les études ci-après. Les études menées par les équipes françaises se sont appuyées sur les projets Energy storage for Direct Steam Solar power plants (DISTR - 6ème PCRD ; 2004 – 2007) et HTP-STOCK (Programme Énergie CNRS ; 2003 – 2005). Un des systèmes envisagés par le projet européen DISTR reposait sur l'utilisation de MCP avec une plage de fusion autour de 200-300 °C pour stocker de l'énergie thermique issue de concentrateurs cylindro-paraboliques à génération de vapeur directe tandis que le projet HTP-STOCK se concentrait sur l'élaboration et l'étude des composites graphite/sel dans la gamme 200-600 °C. En ce qui concerne l'équipe allemande, les études se sont appuyées également sur le projet européen DISTR, mais aussi sur le projet PROSPER (soutenu par le German Federal Ministry of Economics and Technology).

Dans le détail, on peut distinguer trois méthodes d'élaboration des composés graphite/MCP :

- La dispersion consiste à mélanger la poudre de graphite soit avec le MCP solide sous forme de poudre, soit directement avec le MCP liquide. Dans le premier cas, le mélange MCP/graphite sera ensuite chauffé.
- La compression consiste à comprimer (de manière uniaxiale par presse, ou isostatique par bain d'huile) le mélange de poudre de graphite et de MCP solide.
- L'imprégnation vise à remplir une « matrice » poreuse de graphite naturel expansé (GNE) comprimé avec le MCP en fusion.

do Couto Aktay et al., 2008 [1] ont présenté des résultats concernant les composites graphite/sel, dits composites haute température (avec une température de fusion autour de 200-300°C). L'étude porte sur des échantillons de $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ / matrice de graphite naturel expansé (GNE) comprimé, élaborés par imprégnation, et des échantillons de $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ /

« flocon » de GNE élaborés par compression uniaxiale à froid et à chaud (180 °C), avec des fractions volumiques comprises entre 10 et 20 % de graphite. La conductivité thermique a ensuite été mesurée avant et après cyclage thermique en régime permanent par une méthode comparative, la référence étant en acier inoxydable (« steady-state comparative method », Tye, 2009 [2]). Les résultats (Figure IV-1) montrent des conductivités thermiques comprises entre 3 et 5 W.m⁻¹.K⁻¹, soit une valeur 3 à 5 fois supérieure à la conductivité du MCP seul (1 W.m⁻¹.K⁻¹), les meilleurs résultats étant obtenus pour les échantillons préparés par imprégnation.

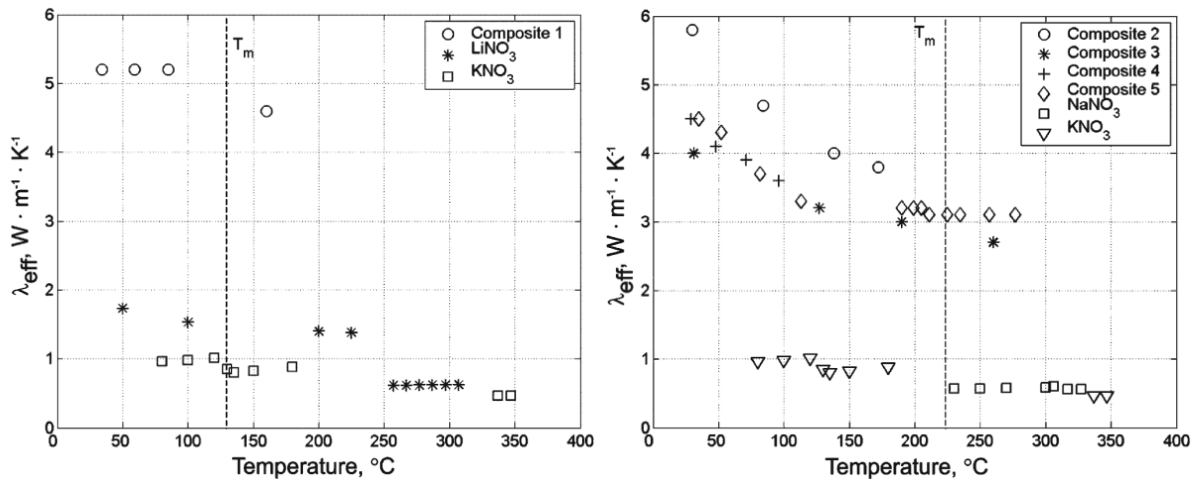


Figure IV-1 – Conductivité thermique de différents corps purs et composites

(1 : imprégnation, 2 et 3 : compression à froid, 3 et 4 : compression à chaud) [1].

Bauer et al., 2006 [3] ont étudié cinq types de composite NaNO₃-KNO₃/graphite dont trois préparés par compression uniaxiale et deux préparés par imprégnation de matrice sous vide. Ils ont utilisé trois types de graphite : du graphite naturel sous forme de « flocons », du GNE et du GNE compressé (qui forme une matrice) ; pour des fractions massiques de 5 à 30 % de graphite. La conductivité thermique des échantillons a ensuite été déterminée par la méthode « laser-flash » avant et après cyclage thermique. Les résultats (Figure IV-2 – 4) montrent une augmentation de la conductivité variant de 5 à 30 W.m⁻¹.K⁻¹ en fonction de la proportion de graphite dans le composite. Le meilleur rapport augmentation de conductivité / fraction de graphite est obtenu pour les composites élaborés par imprégnation.

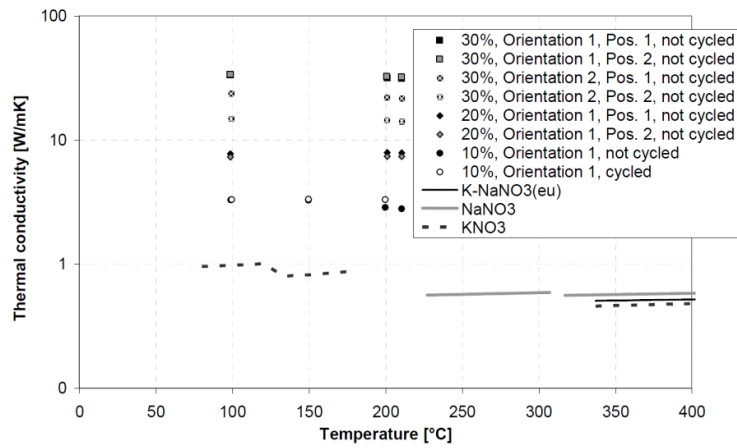


Figure IV-2 – Conductivité thermique de différents corps purs et composites élaborés par compression [3]

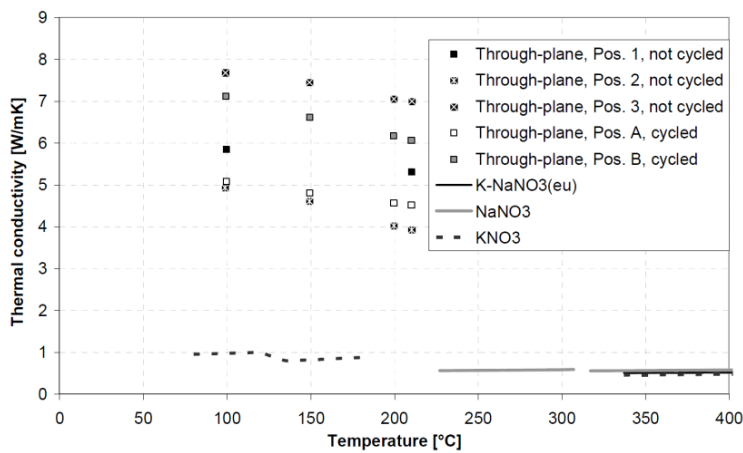


Figure IV-3 – Conductivité thermique de différents corps purs et composites élaborés par infiltration (graphite : 30 % en masse) [3]

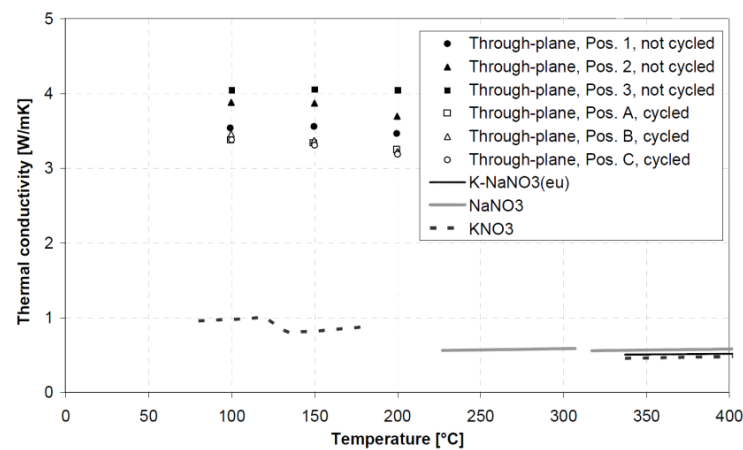


Figure IV-4 – Conductivité thermique de différents corps purs et composites élaborés par infiltration (graphite : 5 % en masse) [3]

Certains résultats des projets HTP-Stock et DISTOR sont présentés dans le rapport final du projet HTP-Stock (2006) [4] et dans les manuscrits de thèse d'Acem, Z. (2007) [5], Lopez, J.

(2007) [6], Pincemin, S. (2007) [7] et Morisson, V. (2007) [8]. Plusieurs publications ont également fait suite à ces deux projets et sont détaillées par la suite (Acem et al, 2010 [9] ; Lopez et al., 2008 [10] ; Lopez et al., 2010 [11] et Lopez et al., 2010a [12], Pincemin et al., 2008 [13]). Nous présentons dans un premier temps les articles publiés dans le cadre des deux projets, puis le rapport final du projet HTP-Stock qui tient lieu de résumé. Concernant les résultats du projet DISTOR, les résultats ont été présentés durant le Technology Dissemination Workshop qui a eu lieu le 27 septembre 2007 à la plateforme solaire d'Almeria en Espagne (PSA). Il est très difficile de se procurer les contenus de ce genre d'atelier, et nous n'avons donc accès aux résultats qu'à travers les articles qui ont été publiés.

Lopez et al., 2008 [10], ont étudié l'influence du graphite sur les capacités de stockage des sels. La caractérisation thermique est réalisée à l'aide d'un calorimètre à compensation de puissance. Les essais réalisés intègrent trois corps purs et trois eutectiques avec différentes fractions massiques de graphite synthétique (lamelles micrométriques) ou de graphite naturel expansé. Les échantillons sont réalisés suivant trois méthodes : la dispersion, la compression uniaxiale et la compression isostatique. Il en résulte que le graphite n'a pas d'influence sur la chaleur latente des sels ni sur leur stabilité thermochimique. En revanche, le graphite influence la température de fusion (Figure IV-5 – a), qui peut dans certains cas être réduite (cas du LiNO_3 / graphite synthétique), et le degré de surfusion (Figure IV-5 – b) qui est diminué car le graphite favorise une nucléation hétérogène du sel et permet donc d'atténuer considérablement le phénomène de surfusion. Les résultats présentés concernent le LiNO_3 , mais les expériences ont également été menées sur des mélanges binaires de sels à la concentration eutectique (KNO_3 - NaNO_3 et NaCl - MgCl_2). Les comportements sont similaires pour ces trois matériaux d'après l'auteur.

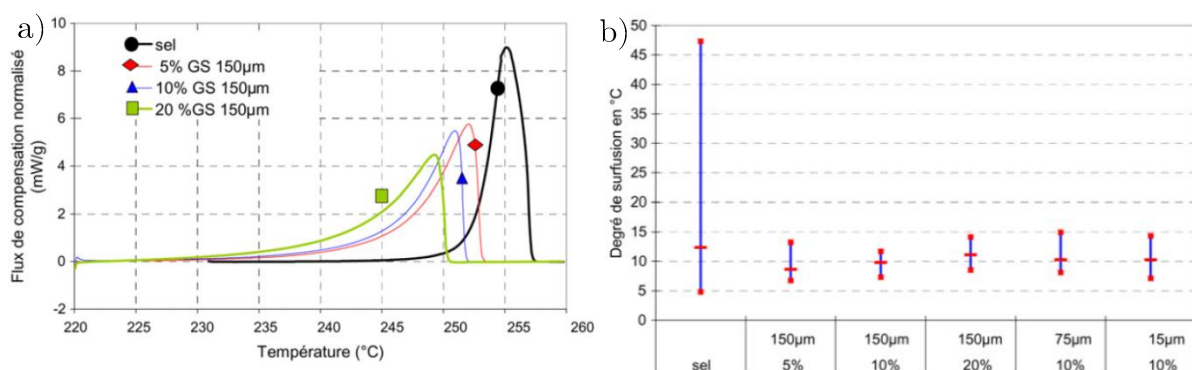


Figure IV-5 – Diminution de la température de fusion (a) et de la surfusion (b) avec l'ajout de graphite (MCP : LiNO_3) [10]

Enfin les auteurs montrent un comportement atypique des composites élaborés par compression lors du premier cycle de fusion/cristallisation (Figure IV-6). Ils expliquent que cela est dû à l'expansion du sel lors de la première transition de phase, qui se traduit par un étalement en température de la transformation, une déformation de la structure du graphite dans le composite et un « débordement » d'une partie du sel hors du composite. L'étalement de la fusion est expliqué par la variation de la température de changement d'état en fonction de la pression, puisque cette dernière augmente dans le composite au fur et à mesure que le sel devient liquide.

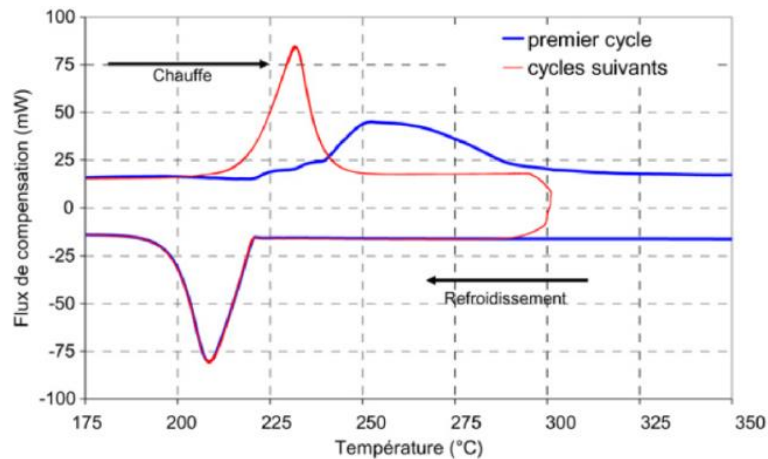


Figure IV-6 – Évolution du thermogramme du composite $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3/\text{GNE}$ élaboré par compression isostatique [10]

Pincemin et al., 2008 [13], présentent des résultats (Figure IV-7) concernant des composites élaborés par dispersion. L'imprégnation de matrice de graphite a été testée sans succès, avec des taux de remplissage de l'ordre de 40 % au maximum. Deux eutectiques et cinq corps purs ont été étudiés, dont le NaNO_3 , le KNO_3 et la composition eutectique de ces deux matériaux. Quant au graphite, plusieurs types ont été utilisés : graphite naturel, GNE et de la poudre de GNE. En plus de ces composites, un lot d'échantillons de composites industriels (SGL) a été caractérisé. Les résultats concernant la conductivité thermique montrent des valeurs comprises entre $1,5$ et $9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des fractions massiques de graphite variant respectivement de 5 à 30 % en masse. Une étude prenant en compte l'effet de la température montre qu'en augmentant cette dernière, une décroissance de la conductivité est observée. Cette décroissance est loin d'être négligeable. À titre d'exemple, la conductivité thermique du composite $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 / 30 \%$ en masse de graphite, passe de $9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ lorsque sa température augmente de 50 à 210 °C.

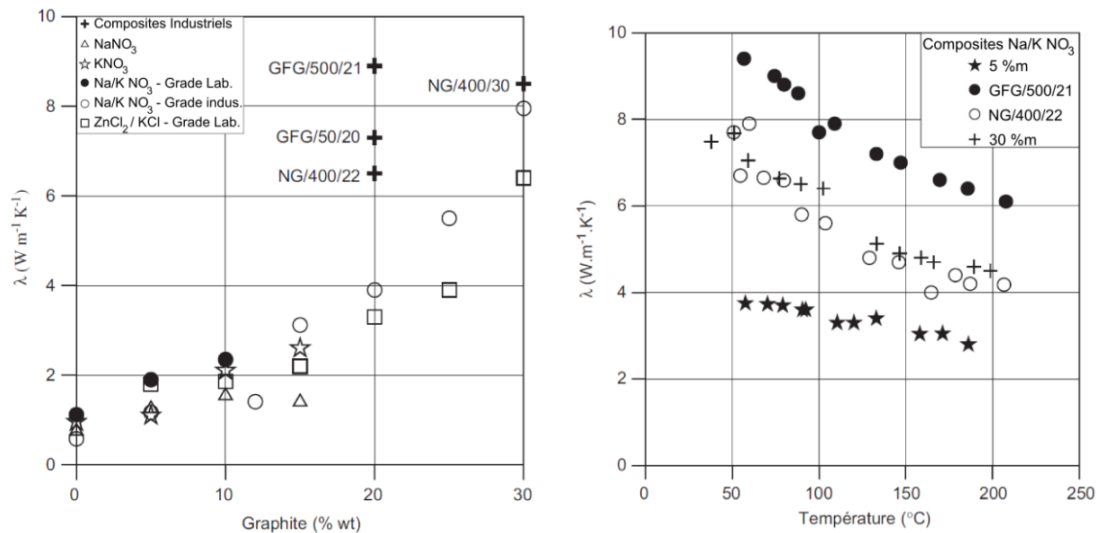


Figure IV-7 – Évolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction massique de graphite (gauche) et de la température (droite) pour différents composites [13]

Acem et al., 2010 [9], présentent la première partie d’une étude des composites à base de l’eutectique KNO₃-NaNO₃ et de GNE élaborés par compression (uniaxiale et isostatique) pour des fractions massiques comprises entre 0 et 30 % de graphite. Les résultats (Figure IV-8) montrent des conductivités thermiques comprises entre 2 et 60 W.m⁻¹.K⁻¹, ce qui est bien meilleur que les composites élaborés par dispersion. Concernant les propriétés thermiques, les composites élaborés par compressions uniaxiales présentent un fort caractère orthotrope, dû à l’arrangement laminaire des particules de graphite lors de la compression. Ainsi la conductivité thermique radiale de ces composites est plus importante que la conductivité thermique axiale. Lorsqu’ils sont élaborés par compression isostatique, le comportement thermique de ces mêmes composites est isotrope. Leur conductivité thermique est du même ordre de grandeur que la conductivité radiale des composites élaborés par compression axiale.

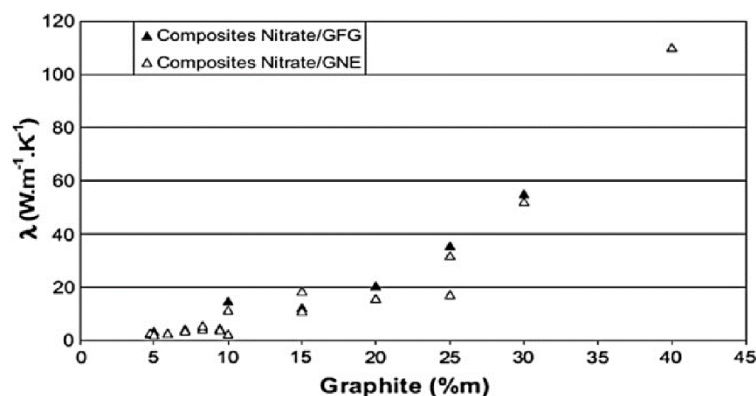


Figure IV-8 – Conductivité thermique de différents composites élaborés par compression uniaxiale (▲) et isostatique (△) [9]

La publication de Lopez et al., 2010 [11], constitue la suite de la référence précédente (Acem et al., 2010 [9]). Il s'agit ici de vérifier le comportement thermique de l'eutectique $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ en présence de graphite. Les résultats exposés concernent donc des composites $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ / graphite élaborés par compression uniaxiale et isostatiques, et sont par ailleurs partiellement présentés dans Lopez et al., 2008 [10]. Ils montrent que le graphite n'a pas d'influence sur la capacité de stockage du matériau initial (chaleur latente, stabilité thermochimique). Enfin un prédimensionnement sommaire d'un système de stockage par chaleur latente de type tube/calandre est réalisé. Il montre que l'utilisation d'un composite graphite/sel permet de diminuer considérablement la surface d'échange nécessaire par rapport à l'utilisation du sel seul, dans les mêmes conditions de capacité et de puissance. Cela conduit à des économies sur l'investissement initial (CAPEX) allant de 20 à 45 %.

Les trois méthodes d'élaborations précédemment présentées ont été étudiées dans ces projets. Le rapport final de HTP-Stock, 2006 [4] met en évidence des problèmes de reproductibilité et d'inhomogénéité dans le mélange avec la compression uniaxiale. L'imprégnation de matrice graphite a quant à elle échoué, le taux de remplissage étant trop faible et inhomogène, même dans le cas d'une imprégnation sous vide. Concernant la conductivité thermique, les résultats du rapport final du projet montrent, dans le cas des échantillons élaborés par dispersion, une augmentation à $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour 5 % massique de GNE jusqu'à $2,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour 20 % massique de GNE. Quant aux échantillons réalisés par compression uniaxiale, les résultats mettent en évidence des valeurs de conductivités comprises entre 1,5 et $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ concernant la conductivité axiale et entre 2 et $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la conductivité radiale, pour des fractions massiques de graphite allant de 5 à 11 % massique. Ces résultats sont bien en dessous que ceux présentés dans les publications ultérieures, et aucune explication n'est clairement donnée. On peut supposer que ces améliorations des résultats sont dues à une optimisation des différents paramètres (taille, type des particules de graphite) et des méthodes d'élaboration.

En conclusion, parmi les trois méthodes d'élaboration de composite à base de graphite et de sel il ressort des études que la méthode la plus pertinente est la compression. En effet l'imprégnation de matrice de graphite présente le problème du taux de remplissage, même sous vide. Cette méthode fonctionnait assez bien avec des MCP organiques, à cause d'une bonne affinité (mouillabilité) entre ces matériaux et le graphite, mais ce n'est pas le cas avec les matériaux inorganiques. D'autre part, la dispersion de graphite directement dans le sel montre des améliorations de la conductivité thermique dans le meilleur des cas moitié moindre que la compression. Les meilleurs résultats sont donc obtenus par compression et les valeurs

maximales mesurées frôlent $60 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ([9]) et concernent des composites $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ / 30 % massiques de graphite (uniaxiale et isostatique). Concernant le composite élaboré de manière industrielle (SGL), le meilleur résultat obtenu pour la conductivité thermique est de $9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un échantillon de $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ / 21 % massique de graphite dont on ne connaît pas la méthode d'élaboration (certainement compression isostatique).

A.2 - Matériaux composites métaux / MCP

Dans la continuité des composites à base de graphite, l'amélioration de la conductivité thermique des MCP par l'adjonction de métal a été étudiée. La littérature fait principalement état de deux solutions : l'ajout de poudres métalliques dans le MCP par dispersion et l'utilisation de mousses métalliques imprégnées de MCP.

Chow et al., 1996 [14], proposent une étude concernant un composite LiH / Ni (poudre) pour une fraction volumique de nickel de 5 %. La performance de ce composite est évaluée en comparant la fraction fondue de MCP avec et sans nickel dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats (Figure IV-9) montrent que l'ajout de poudre de nickel permet de diviser par quatre le temps nécessaire pour une fusion totale, que les auteurs traduisent par une augmentation de la conductivité thermique apparente du MCP.

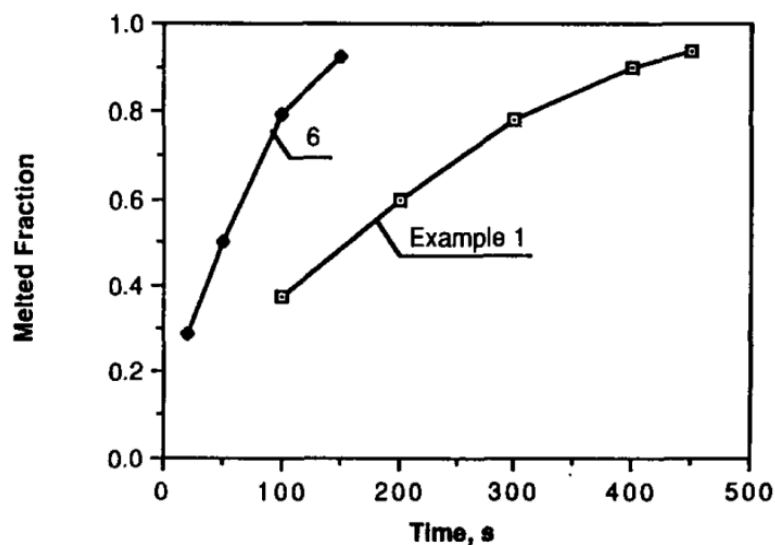


Figure IV-9 – Comparaison de la fraction fondue en fonction du temps d'un échantillon de MCP avec (6) et sans (exemple 1) poudre de nickel [14]

Mettawee & Assassa, 2007 [15], ont étudié l'influence de poudres d'aluminium sur de la paraffine. Plusieurs fractions massiques (de 0 à 0,5 %) ont été testées. La comparaison des performances s'est faite sur le coefficient de transfert moyen calculé durant la charge (fusion du MCP) pour deux échantillons, un de paraffine pure, l'autre de mélange paraffine/poudre

d'aluminium (0,5 %m) ; tous deux exposés à la même irradiation solaire. On constate (Figure IV-10) une augmentation d'un facteur deux du coefficient de transfert moyen avec l'ajout d'aluminium, ce qui traduit une augmentation de la conductivité apparente du MCP.

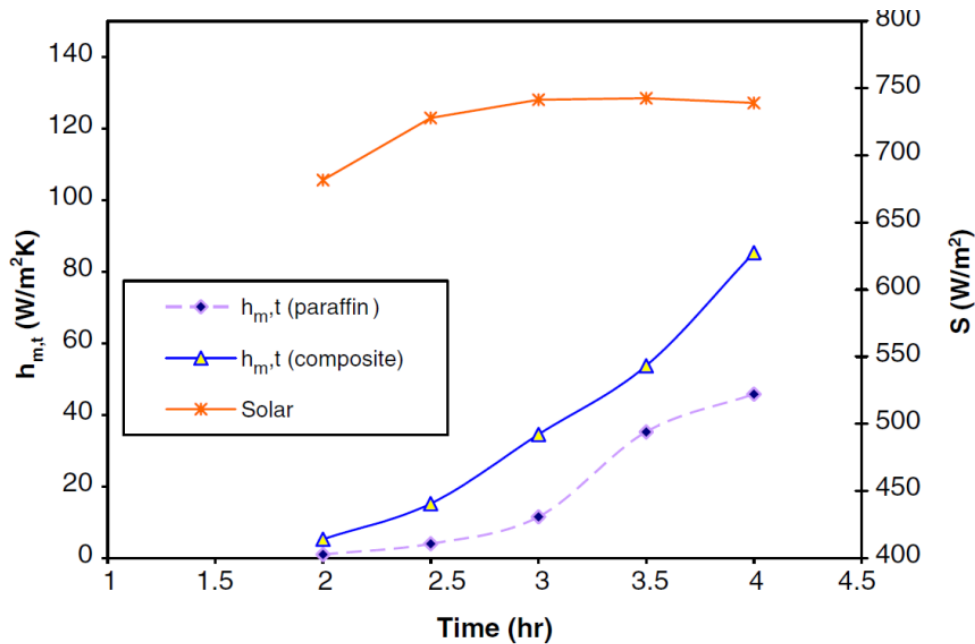


Figure IV-10 – Comparaison de l'évolution du coefficient de transfert thermique en fonction du temps pour un échantillon de paraffine pure et un composite paraffine/poudre d'aluminium, dans les mêmes conditions d'essai [15]

Concernant les mousses métalliques, Li et al., 2012 [16], ont étudié l'influence de différentes mousses de cuivre sur de la paraffine. Les échantillons de mousse de cuivre utilisés présentaient des porosités comprises entre 90 et 98 % pour des densités de pore entre 10 et 40 PPI (pore number per inch). Ils présentent comme résultats (Figure IV-11) l'évolution temporelle de la température d'une paroi chauffée qui est en contact avec l'échantillon. Lorsque la température de paroi s'élève rapidement, c'est que la chaleur n'est pas évacuée assez rapidement, donc que l'échantillon se comporte comme un isolant (dont la conductivité thermique est faible – cas de la paraffine pure). Au contraire lorsque la température de paroi s'élève progressivement, c'est que l'échantillon absorbe la chaleur plus rapidement, donc que la conductivité est plus élevée. Il paraît difficile de tirer des résultats quantitatifs concernant la conductivité thermique à partir de ces données, néanmoins on peut voir qu'elle s'améliore avec la mousse de cuivre.

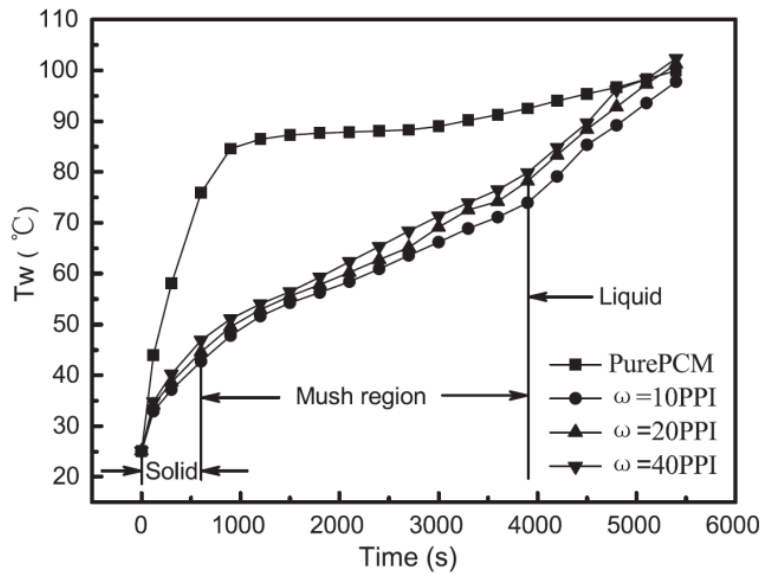


Figure IV-11 – Comparaison de la température d'une paroi chauffée au contact de différents échantillons (paraffine pure, composites paraffine / mousse de cuivre avec différentes densités de pore) [16]

Zhao & Wu, 2011 [17], ont quant à eux étudié l'influence de mousses métalliques sur du NaNO_3 . Ils ont également inclus un échantillon de composite NaNO_3 /graphite (E) expansé dans leur étude, ce qui permet la comparaison avec les mousses métalliques. Les mousses utilisées étaient en cuivre pour la première (B) et en alliage de cuivre et d'acier pour les deux autres (C et D). Leur porosité était respectivement de 95, 90 et 95 %, pour des densités de pore de 10, 20 et 30 PPI. Les résultats présentés (Figure IV-12 et Figure IV-13) concernent un thermocouple situé au centre de l'échantillon mesurant l'évolution de la température lors d'un réchauffement puis d'un refroidissement. Ces résultats montrent une réduction des durées d'équilibrage thermique entre la plaque chauffante et l'échantillon avec l'ajout de mousse ou de graphite. Il est particulièrement visible sur la courbe de refroidissement que la durée du palier (correspondant à la durée de cristallisation) pour le composite de graphite est la plus courte, viennent ensuite les différentes solutions à base de mousse, qui sont relativement proches en terme de performance, puis enfin le NaNO_3 pur. Qualitativement, cela montre une augmentation de la conductivité apparente des différents échantillons.

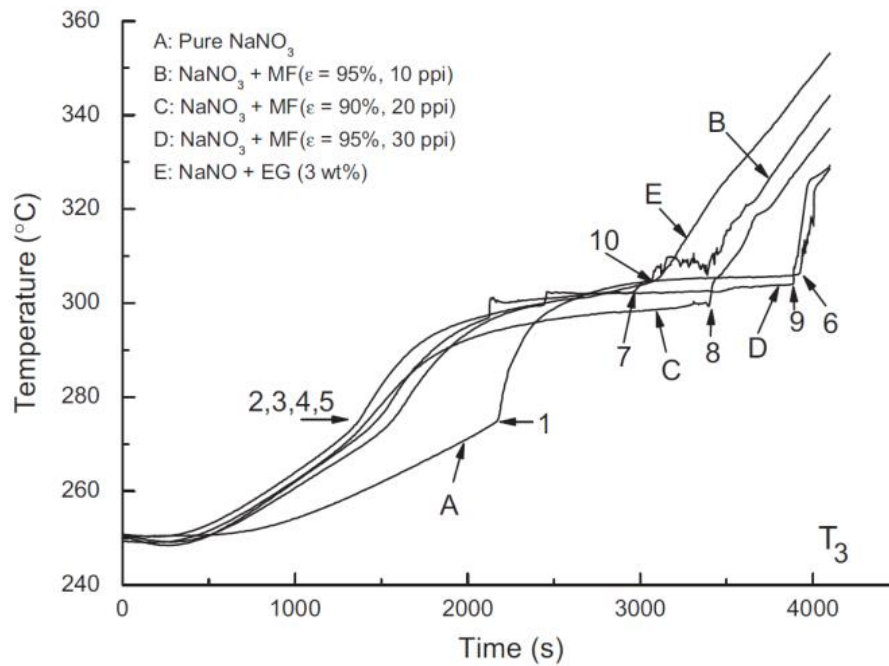


Figure IV-12 – Évolution de la température au sein des différents échantillons en fonction du temps au réchauffement [17]

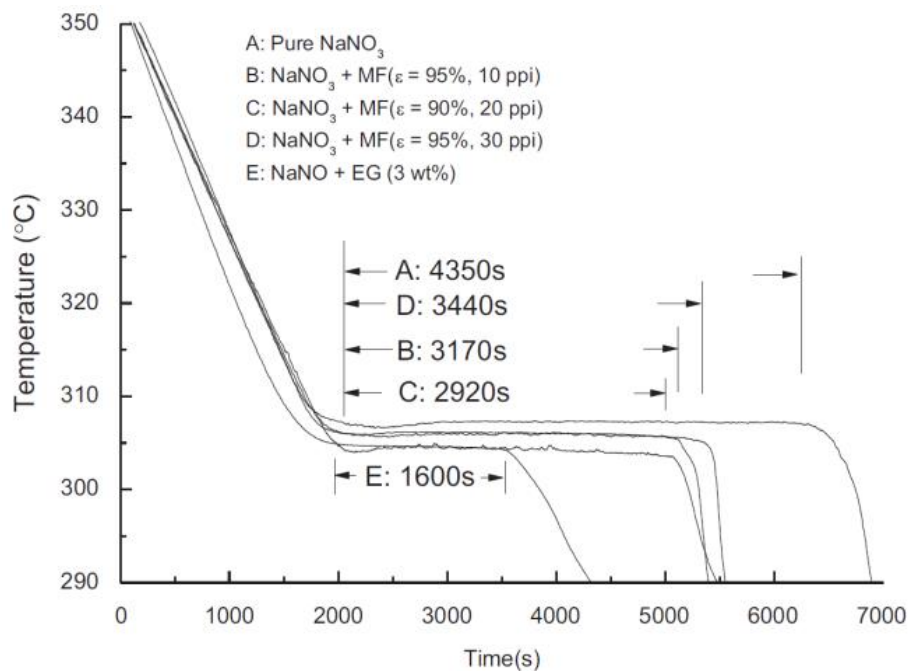


Figure IV-13 – Évolution de la température au sein des différents échantillons en fonction du temps au refroidissement [17]

Des observations sur la corrosion concernant les mousses d'alliage acier-cuivre d'une part, et sur la ségrégation d'une partie du graphite concernant les composites à base de graphite sont réalisées. Il est montré que la corrosion des mousses par le sel NaNO_3 casse certaines liaisons de la mousse, diminuant l'efficacité de la matrice métallique (Figure IV-14). Concernant les composites graphites, il est montré qu'il y a bien une séparation d'une partie du graphite,

essentiellement dû à la différence de densité. Cette même différence de densité rend le procédé de fabrication du composite (méthode par dispersion) assez difficile à réaliser.

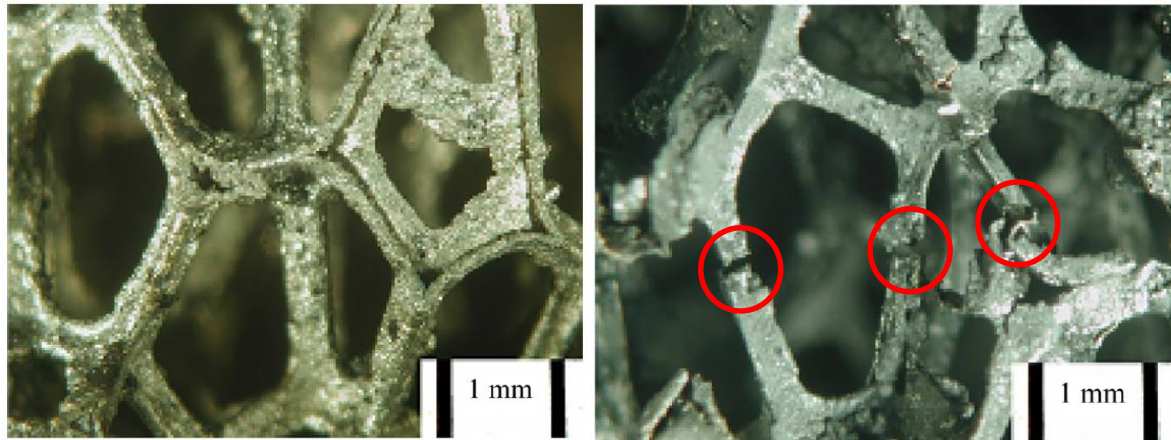


Figure IV-14 – Comparaison entre la matrice d'alliage acier-cuivre « neuve » (à gauche) et la même matrice après 100 heures à 320 °C en présence de NaNO_3 liquide [17]

En conclusion, bien qu'il ne soit pas possible de quantifier précisément l'augmentation de conductivité thermique de ces composites par rapport au MCP seul, ces résultats montrent une diminution des durées de charge et de décharge. Cela traduit une augmentation de la puissance de transfert entre le MCP et son environnement, avec un gain plus important pour le graphite que pour les différentes mousses métalliques. En outre l'influence des caractéristiques des différentes mousses métalliques sur l'augmentation de la puissance de transfert n'est pas flagrante.

A.3 - Augmentation de la surface d'échange

L'augmentation de la surface d'échange thermique permet d'améliorer la puissance de manière proportionnelle. L'utilisation de mousse de graphite ou de mousse métallique, dont nous avons déjà parlé, tient en partie ce rôle. Cependant d'autres solutions se montrent plus efficaces et moins coûteuses. L'ajout « d'extensions » sur un échangeur est une méthode classique pour améliorer son efficacité (ajouts d'ailettes par exemple), mais on peut également cloisonner le MCP dans une multitude de cellules de taille réduite (encapsulation) augmentant ainsi la surface de contact du MCP et du fluide caloporteur. Les « extensions » d'échangeur où les capsules peuvent prendre des formes variées et peuvent être constituées de divers matériaux, ces deux paramètres devant d'ailleurs être optimisés. Par ailleurs, une attention toute particulière doit être accordée aux contacts entre les « extensions » et l'échangeur initial (ou entre les capsules et le fluide de transfert), d'une part, et entre les « extensions » (ou les

capsules) et le MCP d'autre part. En effet c'est à ces interfaces que les résistances thermiques les plus importantes sont localisées.

Fukai et al., 2002 [18] et 2003 [19], présentent (Figure IV-15) un système intégrant des « brosses » de fibre de carbone intercalées entre les tubes d'un échangeur type faisceau avec du n-octadécane comme MCP. L'ensemble du système est modélisé, et une conductivité équivalente est calculée. Les résultats montrent une augmentation de la conductivité de 0,2 à 0,4 – 0,5 W.m⁻¹.K⁻¹ (paraffine), soit une multiplication de la conductivité par un facteur 2 à 2,5.

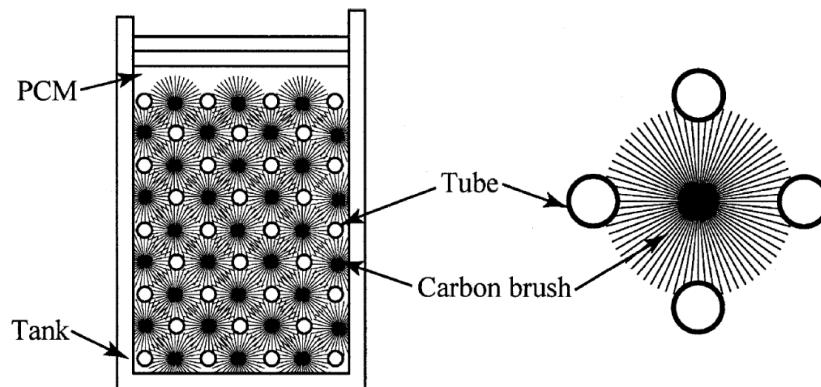


Figure IV-15 – Schéma de principe du concept d'échangeur tubulaire avec « brosses » de carbone [18]

Nakaso et al., 2008 [20], comparent la solution précédente (« brosse » de carbone) avec un système mettant en œuvre un « tissu » de carbone (Figure IV-16). Les feuilles de tissus sont tendues à travers le faisceau de tubes de l'échangeur, en appui sur chaque tube. La tension permet d'améliorer le contact entre le tissu et les tubes, ce qui a pour effet de diminuer la résistance thermique de contact. Le gain en conductivité mis en évidence est du même ordre que celui obtenu avec les brosses de carbone, pour des fractions volumiques inférieures (0,42 % vol. de tissu contre 0,75 % vol. de « brosse »).

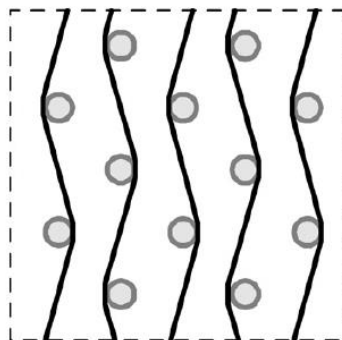


Figure IV-16 – Schéma de principe du concept d'échangeur tubulaire avec « tissu » de carbone [20]

Steinmann et al., 2009 [21], et Laing et al., 2009 [22], ont quant à eux testé des ailettes d'échangeur constituées de différents matériaux (acier, graphite, aluminium) avec la composition eutectique du mélange $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$. La comparaison entre les différents matériaux est réalisée en comparant le temps de charge d'un module contenant 130 kg de MCP. Les résultats (Fig. 16) montrent une réduction du temps de charge d'un facteur 5 entre les ailettes d'acier et les ailettes de graphite. La configuration sans ailettes et celle avec les ailettes en aluminium ne sont pas incluses dans ces résultats. La conclusion des auteurs est que ce système d'ailette en graphite (jusqu'à 250 °C) ou aluminium ($T > 250$ °C) constitue une solution économiquement intéressante pour un stockage thermique.

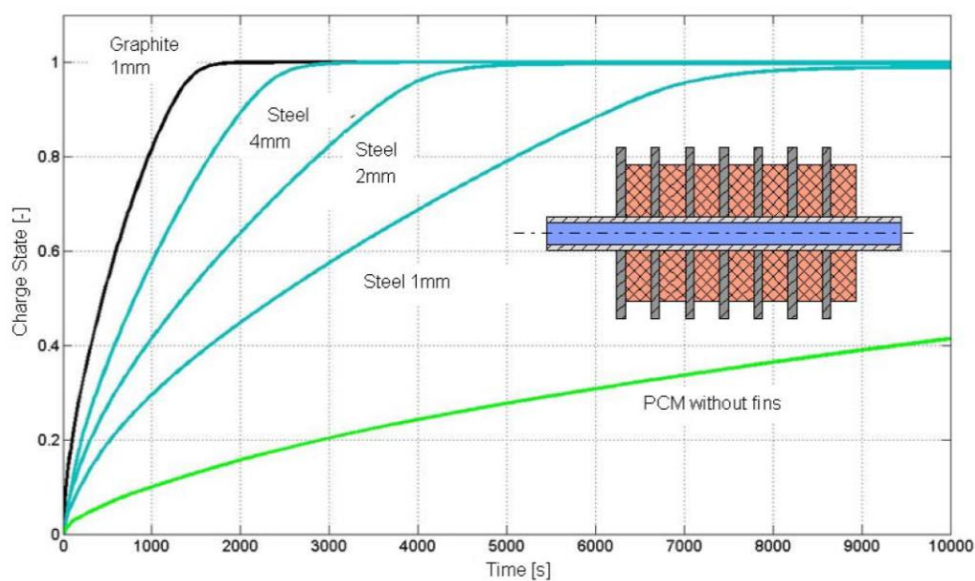


Figure IV-17 – Comparaison de l'état de charge en fonction du temps d'un module de MCP avec différentes configurations d'ailettes d'échangeur [22]

Récemment les travaux de Laing et al., 2013 [23], montrent un nouveau design d'ailette en aluminium en cours de test avec du nitrate de sodium (NaNO_3). Ce nouveau design fait suite à la construction et à l'étude du démonstrateur de stockage latent d'une capacité de 700 kWh de Carboneras en Espagne. Ce premier prototype (Laing et al, 2011 [24]) utilisait un échangeur tubulaire avec des ailettes en aluminium pentagonal. Une optimisation de la forme a été réalisée à l'aide d'un modèle numérique, tenant compte des contraintes de fabrication industrielles. Il en résulte le design présenté sur la Figure IV-18.

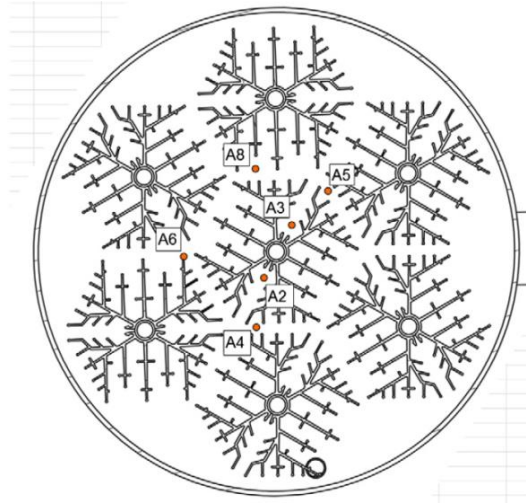


Figure IV-18 – Nouveau concept d'ailettes d'échangeur réalisé en aluminium extrudé [23]

Steinmann & Tamme, 2008 [25], présentent, entre autres, un système d'encapsulation réalisé dans le cadre de test de laboratoire. Dans la conception de ce prototype, l'étude a montré que l'utilisation de capsules flexibles, comme celles qui sont utilisées dans le domaine du stockage à basse température, n'était pas économiquement envisageable pour des températures supérieures à 200 °C. Ce prototype (Figure IV-19) était en acier et le MCP utilisé était un mélange binaire $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ à la composition eutectique. Un espace rempli de gaz a été ménagé dans les capsules afin de permettre l'expansion volumique du MCP lors de la fusion et l'équipe a étudié l'évolution de la pression en fonction de la température pour différents volumes de gaz. Cependant il n'y a pas de résultats de performance thermique présentés dans cet article.

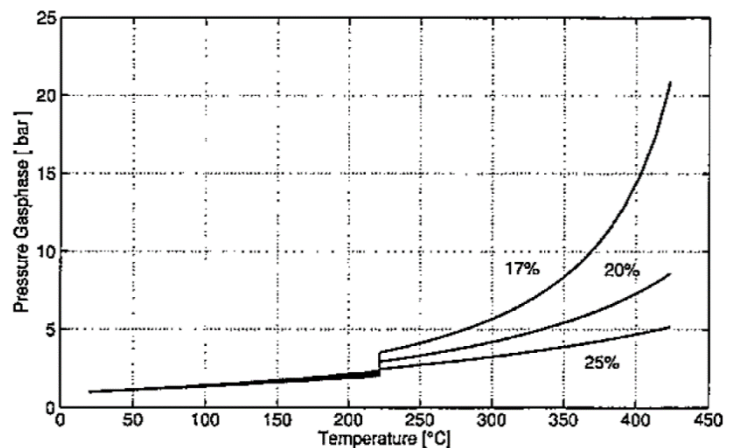
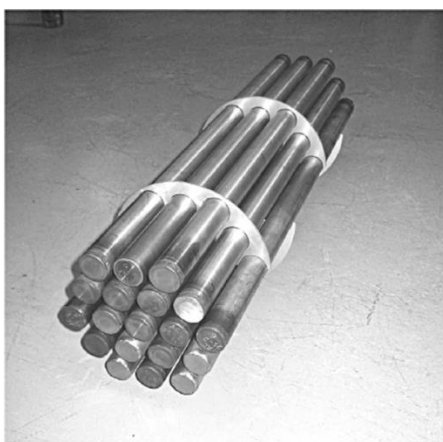


Figure IV-19 – Prototype de capsules en acier remplies du mélange eutectique $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ et évolution de la pression en fonction de la température dans l'espace rempli de gaz ménagé dans la capsule pour différents volumes [25]

Mathur et al, 2014 [26] présentent l'étude d'un système de stockage basé sur du nitrate de potassium KNO_3 encapsulé suivant un processus breveté par Terrafore, Inc. (Kasetty & Mathur, 2012 [27]). Ce procédé de fabrication utilise des billes de KNO_3 enrobée successivement d'une couche de polymère sacrificiel et d'une couche d'encapsulation inorganique, comme l'illustre la Figure IV-20.

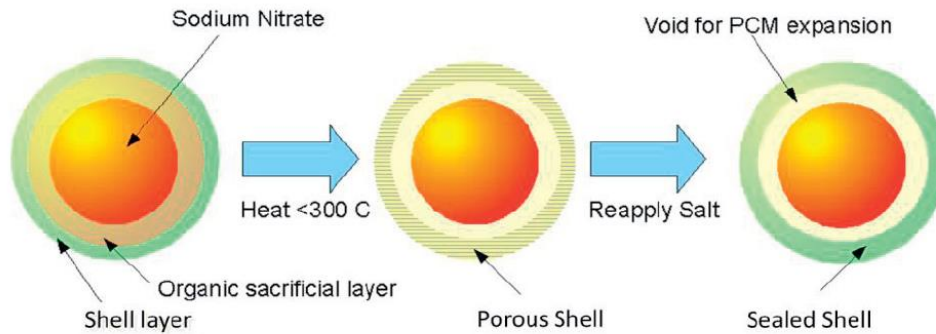


Figure IV-20 – Schéma de principe d'encapsulation suivant le procédé de Terrafore, Inc. [26]

L'utilisation d'un polymère sacrificiel permet de ménager un espace vide autorisant la variation de volume du nitrate de potassium au changement de phase sans endommager la capsule inorganique. La Figure IV-21 présente les billes de MCP encapsulé.

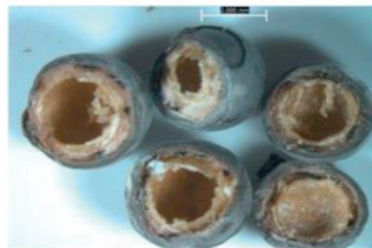


Figure IV-21 – Prototype de capsules en polymère remplies de KNO_3 [26]

Les auteurs montrent également la stabilité de ces billes de MCP sur 2500 cycles thermiques entre 250 et 400 °C, avec l'objectif d'atteindre 10 000 cycles, représentant 30 ans de durée de vie typique d'un système de stockage par chaleur latente. Les auteurs estiment une réduction des coûts de stockage de l'ordre de 40 % par rapport à un système classique avec deux cuves de sels fondus, passant de 27 \$.kWh⁻¹ à 16 \$.kWh⁻¹.

Enfin l'université de South Florida a déposé un brevet (Ram et al., 2013 [28]) concernant l'encapsulation par déposition d'oxydes métalliques type SiO_2 avec la possibilité d'intégrer une feuille de graphène. Le procédé utilise des réactions d'autoassemblage, d'hydrolyse et d'oxydation chimique.

A.4 - Autres solutions d'amélioration

En marge des techniques précédemment présentées, plusieurs solutions plus ou moins connues et étudiés sont disponibles dans la littérature.

Velraj et al, 1999 [29], ont comparé trois techniques d'amélioration des transferts (Figure IV-22) : l'utilisation d'ailettes métallique (aluminium), l'utilisation d'anneaux de Raschig (éléments métalliques généralement utilisés dans les procédés de distillation ou d'absorption) et l'introduction initiale d'eau dans le MCP afin de créer des bulles de vapeur dans la phase liquide au moment de la fusion. L'étude concerne de la RT58, une paraffine industrielle.

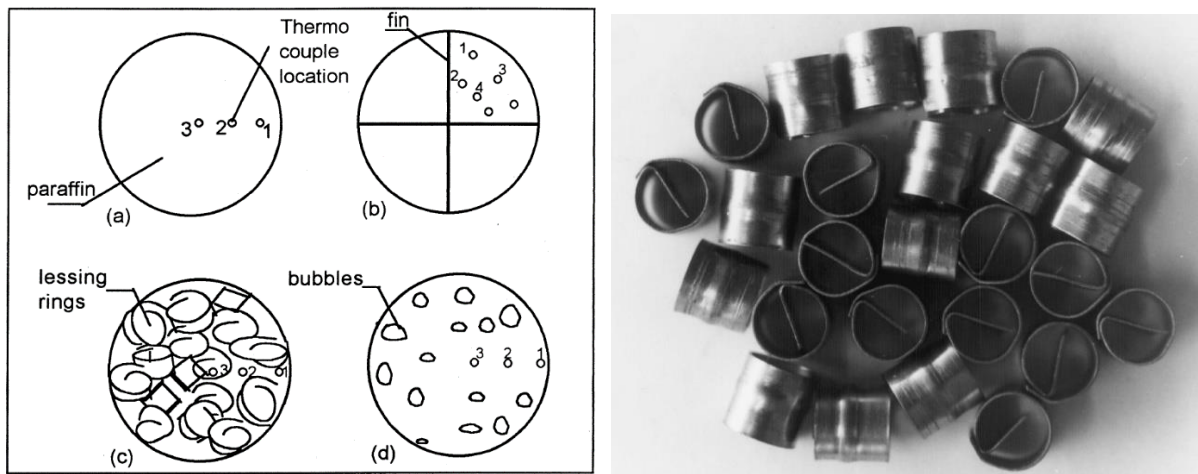


Figure IV-22 – Les différents systèmes testés (référence a, ailettes b, anneaux de Raschig c et bulles de vapeur d) et photographie des anneaux de Rashig insérés dans le matériau [29]

La comparaison des trois solutions avec une référence est réalisée en comparant l'énergie stockée par unité de longueur de tube (les échantillons étant cylindriques) en fonction de la durée (Figure IV-23). Ces données sont obtenues grâce à un modèle numérique.

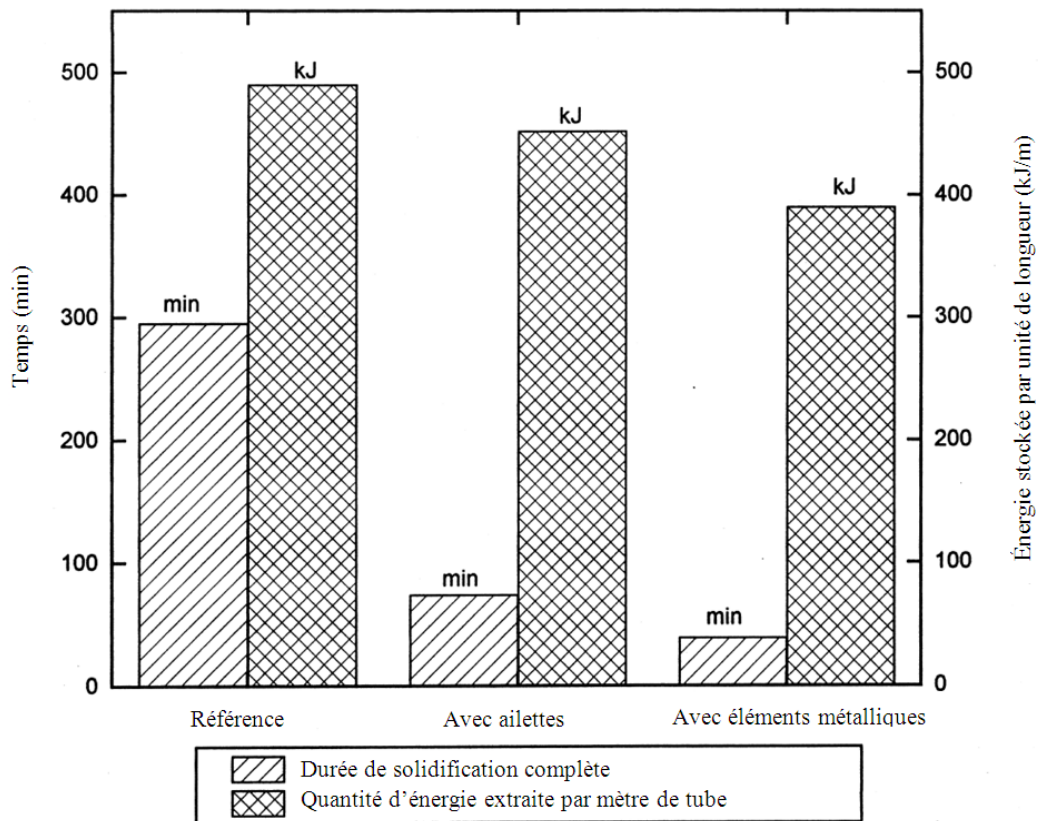


Figure IV-23 – Comparaison de l'énergie stockée et de la durée de solidification complète pour la référence (gauche), le système avec les ailettes (milieu) et le système utilisant les anneaux de Raschig (droite) [29]

La solution consistant à introduire initialement de l'eau a montré une amélioration lors de la fusion du matériau, mais la complexité du procédé et l'absence de gain durant la solidification ont entraîné l'abandon de cette piste. Concernant les anneaux de Raschig insérés dans le matériau, les résultats montrent une amélioration des transferts comparable à ce qui est obtenu avec des ailettes. Cependant, le volume occupé par les ailettes métalliques (7 % du volume total) est bien inférieur à celui occupé par les anneaux de Raschig (20 % du volume total). La conclusion est donc que le système le plus intéressant est celui utilisant des ailettes métalliques.

Elgafy & Lafdi, 2005 [30], ont été dans les premiers à étudier l'effet de nanofibres de carbone sur une paraffine avec une température de fusion de 67 °C. Les nanofibres de carbone sont fournies par un industriel et leurs dimensions moyennes sont 100 nm de diamètre pour 20 µm de longueur. Plusieurs composites avec différentes fractions massiques de nanofibres ont été étudiés : 1 %, 2 %, 3 % et 4%. La diffusivité thermique des échantillons a été déterminée par la technique Laser-Flash, tandis que leur capacité thermique a été mesurée par DSC permettant ainsi d'accéder à la conductivité thermique. Les résultats montrent une augmentation de la

conductivité thermique de la paraffine de $0,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $0,33 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui représente un gain de 35 % environ (Figure IV-24).

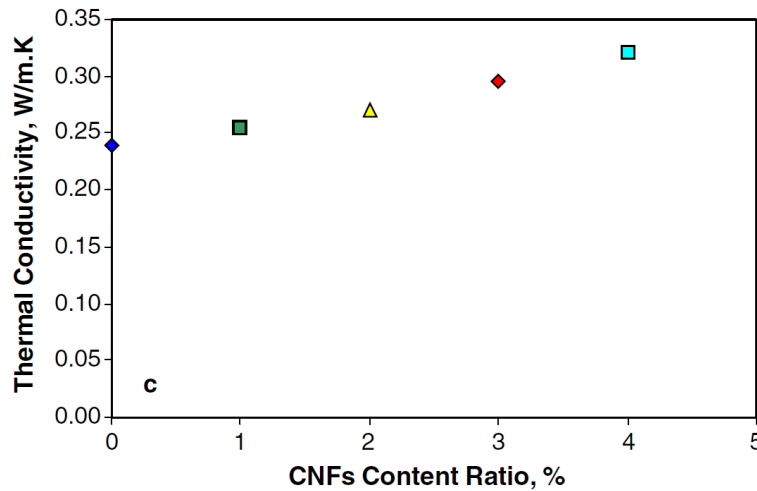


Figure IV-24 – Évolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction massique de nanofibres de carbone [30]

Par la suite, Bonnet et al., 2007 [31], ont étudié l'effet des nanotubes de carbone (diamètre 1,5 nm) sur un plastique (Polyméthacrylate de méthyle – PMMA) atteignant des gains de conductivité de l'ordre de 55 % pour une fraction massique de nanotube de 7 %.

Plus tard, Wang et al., 2008 [32], 2009 [33] et 2010 [34] se sont penchés sur l'utilisation de nanotubes de carbone (diamètre 30 nm) en faisant varier le procédé de préparation des composites. Les MCP utilisés sont de l'acide palmitique ([32] et [34]) ou de la paraffine industrielle ([33]). La conductivité thermique est mesurée à l'aide de la méthode du fil chaud instationnaire (Xie et al., 2006 [35]). Dans l'article de 2009 [33], où le MCP est comparable à Elgafy et Lafdi, 2005 [30] (paraffine industrielle), le gain de conductivité pour 2 % massique de nanotube est autour de 30 % (Figure IV-25), ce qui est plus de 2 fois plus élevé que les résultats obtenus par Elgafy et Lafdi dans [30] (12,5 % de gain pour 2%*m*).

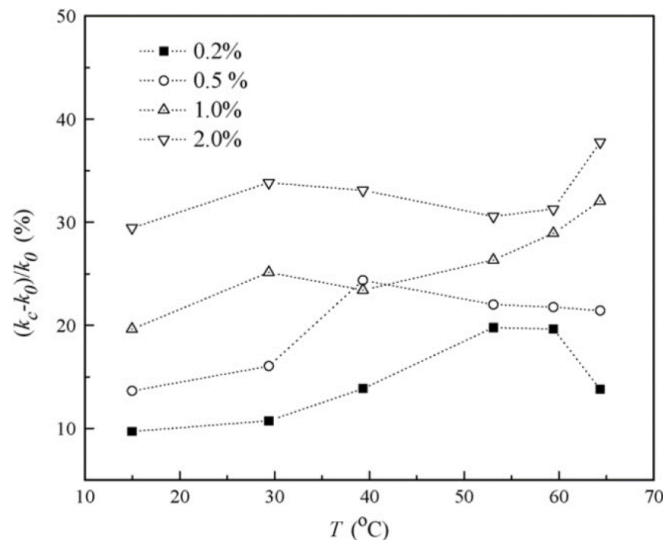


Figure IV-25 – Évolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour différentes fractions massiques de nanofibres de carbone [33]

L'écart est encore plus grand dans l'article de 2010 [34] où les auteurs comparent leurs résultats avec ceux d'Elgafy et Lafdi, 2005. En effet, le gain de conductivité thermique mesuré est presque 4 fois supérieur à celui déterminé par Elgafy et Lafdi (Figure IV-26).

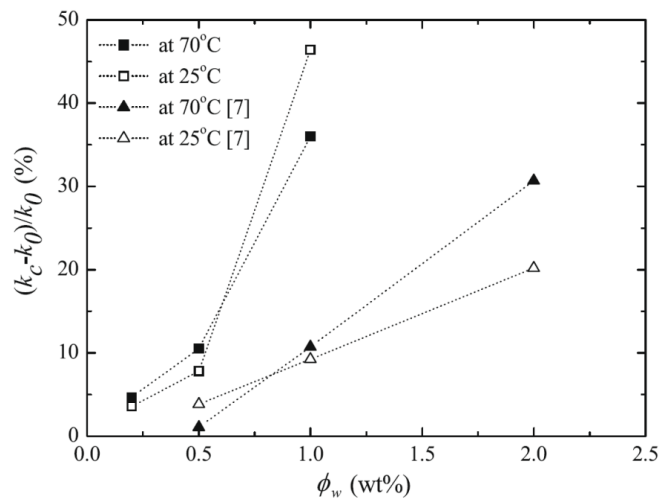


Figure IV-26 – Comparaison de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction massique de nanotubes de carbone pour différentes températures entre les travaux de Wang et al., 2010 [34], et ceux d'Elgafy & Lafdi, 2005 [30]

À la fin des années 70, une étude concernant l'application des échangeurs de chaleur « actifs », dont les échangeurs à surfaces raclées, aux systèmes de stockage latents a été réalisée [36]. Cette étude couvre plusieurs aspects tels que le choix du matériau (Fig. 25), le choix du système d'échangeur ainsi que l'aspect technico-économique.

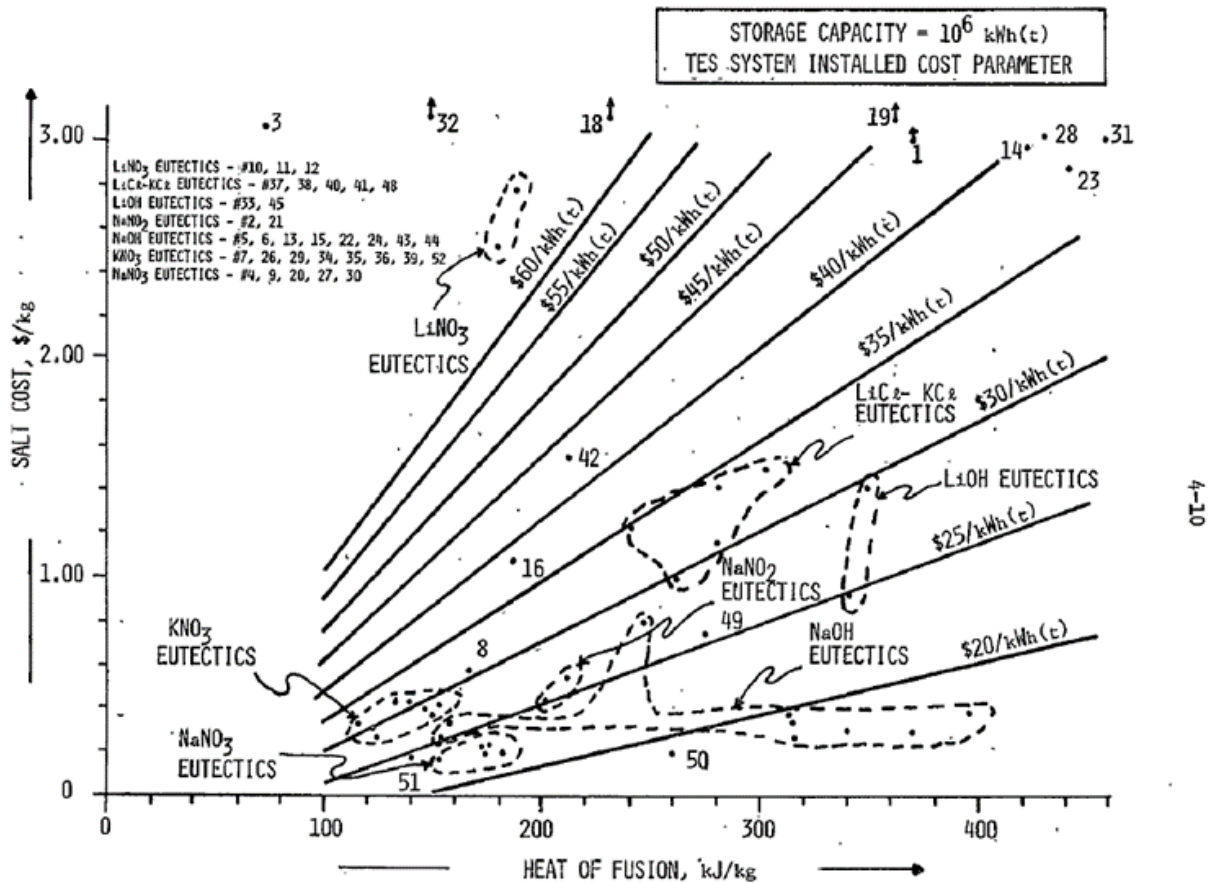


Figure IV-27 – Comparaison des différents matériaux envisagés selon leur coût et leur chaleur latente [36]

La première étape de sélection de systèmes actifs intègre 27 solutions différentes qu'il serait trop long de détailler ici. À l'issue de deux étapes de sélections, les auteurs recommandent une étude complémentaire sur un système de tubes/calandre recouvert d'un revêtement anti-adhérent, éventuellement complété par un système de « jets » pour contribuer au décollage de la couche de MCP solide qui se forme sur l'échangeur, comme l'illustre la Figure IV-28 ci-dessous.

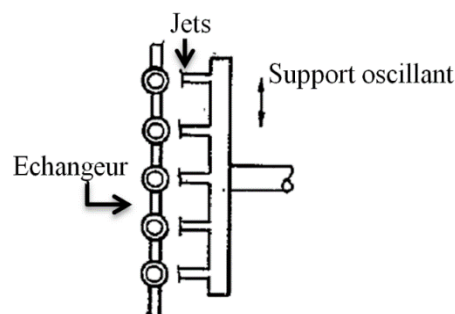


Figure IV-28 – Concept de « jets » permettant le décollage de la couche de MCP solide, d'après [36]

Cette solution avait pour principal avantage de pouvoir être mise en œuvre facilement, les échangeurs tube/calandre étant largement répandus. Néanmoins le concept de « jets » aurait nécessité un développement spécifique. Le second concept retenu pour étude complémentaire par les auteurs est un concept utilisant un fluide de transfert intermédiaire (eau) (Figure IV-29).

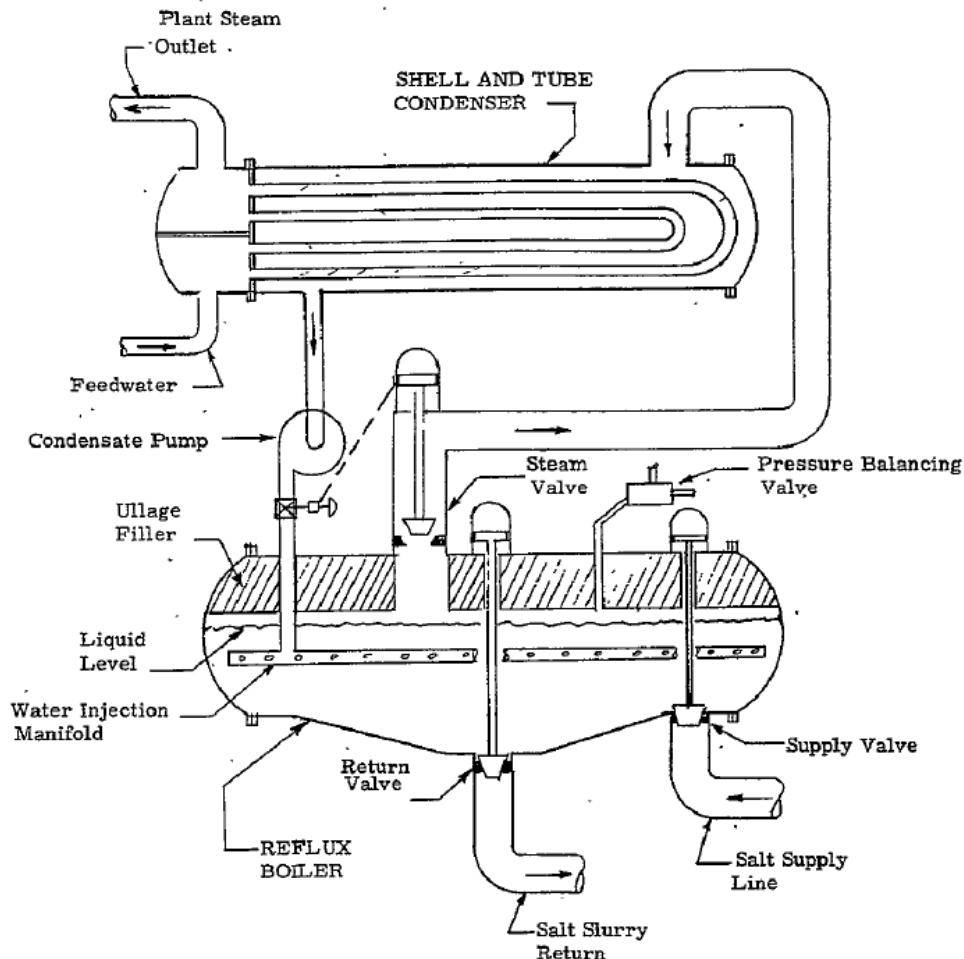


Figure IV-29 – Concept de vaporisateur à reflux [36]

L'idée était de mettre de l'eau en contact direct avec un « coulis » de MCP afin d'élever sa température et de la vaporiser. Cette vapeur échangeait ensuite son énergie avec l'eau du circuit principal à travers un échangeur tube/calandre. Malgré l'ajout du fluide intermédiaire de transfert, et donc d'un échange thermique supplémentaire, le concept était viable car chacune des deux résistances thermiques prises individuellement était si faible que leur somme était inférieure à une résistance d'échange classique eau-tube-MCP. Néanmoins des problèmes peuvent être soulevés par la cohabitation de l'eau et du MCP, notamment dans le cas de l'utilisation « coulis » de sel fondu, qui sont des matériaux très hygroscopiques et facilement solubles.

Cette étude montre également un concept d'échangeur à surfaces raclées dont un prototype est mis en œuvre dans une installation de test comme le montre la Figure IV-30 ci-dessous.



Figure IV-30 – Concept d'échangeur à surfaces raclées mis en œuvre par Honeywell [36]

Ce type d'échangeur fonctionne en utilisant un « coulis » de MCP et permet de gommer les différences de puissance entre la charge et la décharge, en imposant un comportement relativement similaire sur les deux phases opératoires. Enfin il faut garder en tête que cette étude a été réalisée sur la base des technologies et des contraintes de la fin des années 70.

Plus récemment, Zipf et al., 2013 [37], ont conçu et construit un prototype d'échangeur actif de type « vis d'Archimède » illustré sur la Figure IV-31. Le MCP utilisé est le mélange à concentration eutectique des sels $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$. Ce prototype est toujours en cours de caractérisation, néanmoins les premières expérimentations montrent que le concept fonctionne. Ce type d'échangeur permet de découpler la capacité de stockage et la surface d'échange.

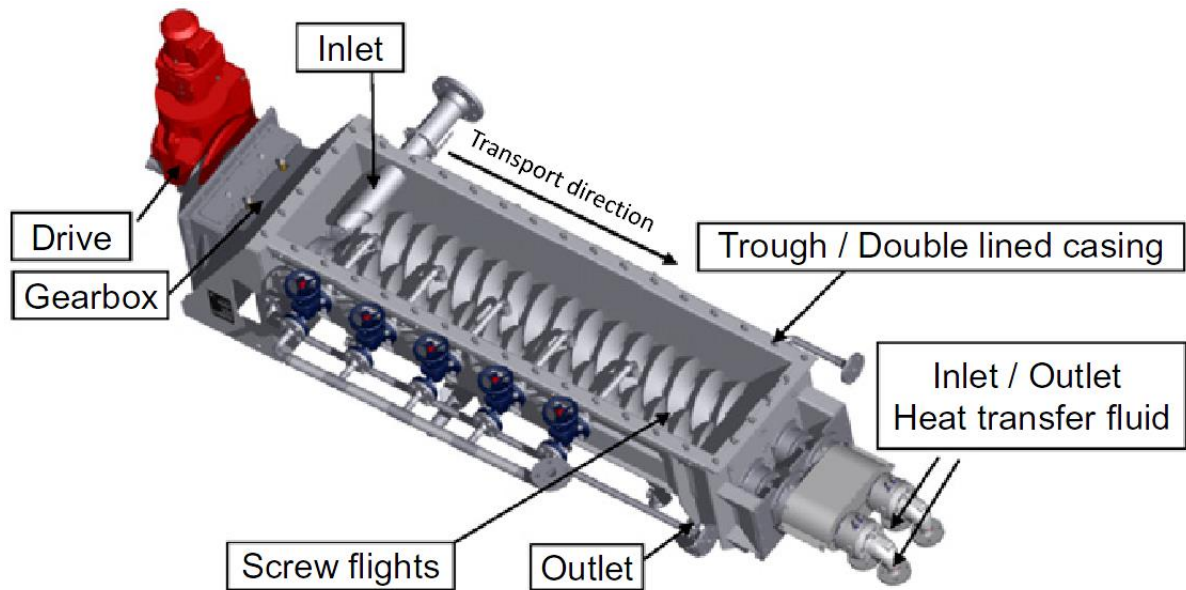


Figure IV-31 – Concept d'échangeur à vis d'Archimède [37]

Lors de la charge, les granulés de MCP sont insérés dans l'échangeur et sont fondus. À la décharge, le MCP liquide est versé dans l'échangeur et cristallise sur les vis, le frottement entre les deux vis décolle alors la pellicule de MCP solide et la broie pour en faire des granulés (Figure IV-32).



Figure IV-32 – Photographie de l'échangeur en fonctionnement avec entrée de sel liquide (gauche) et MCP broyé obtenu à la sortie de l'échangeur (droite) [37]

A.5 - Synthèse

Cette étude bibliographique répertorie un certain nombre de technologies, qui en sont toutes à différents stades de maturité. Les matériaux composites graphite / MCP ont été largement étudiés par plusieurs équipes au travers des projets HTP-STOCK, DISTOR et PROSPER. Plusieurs types de composites ont été conçus, et l'industriel SGL a même entamé une phase de préproduction de composites industriels, dont des échantillons ont été testés [13]. Cependant aucune installation intégrant ces composites n'a été réalisée à l'échelle industrielle. On peut penser que le coût du matériau composite est trop important au regard gain de performance apporté par le graphite. L'utilisation d'extensions en carbone ou en graphite semble destinée aux mêmes conclusions que ces composites, du fait des faibles améliorations apportées en regard de l'investissement nécessaire. Les ailettes en graphites présentées par Steinmann et al, 2009 [21], et Laing et al., 2009 [22] sont plus performantes que les ailettes en acier, mais il se pose la question de leur résistance mécanique sur un système à échelle industrielle.

En revanche, l'extension des surfaces d'échanges à l'aide d'ailettes métalliques reste bon marché aux vues du gain d'efficacité des transferts. Cette technologie est largement utilisée dans le domaine de l'aérothermie où les coefficients d'échanges sont très faibles. On retiendra particulièrement le concept très récent d'ailettes longitudinales réalisées en aluminium extrudé proposé par Laing et al, 2013 [23], dont la fabrication utilise l'extrusion de l'aluminium, un procédé métallurgique maîtrisé qui permet de fabriquer des profilés sur de grandes longueurs (>10-15 m).

Concernant les voies d'amélioration diverses, qui sont les voies relativement peu explorées, les recherches bibliographiques nous ont conduits à plusieurs systèmes plus ou moins viables. En premier lieu, l'utilisation des nanocomposants pour améliorer la conductivité semble assez prometteuse. Néanmoins la modernité de ce type de composant soulève plusieurs questions, par exemple sur l'approvisionnement de tels matériaux, ainsi que sur leur impact sur l'environnement et sur la santé. Concernant l'ajout d'anneaux de Raschig au sein du matériau, les premiers essais montrent une efficacité proche de celle des ailettes, mais pour un volume relatif de métal bien plus important. Ce concept ne semble donc pas très intéressant pour l'échelle envisagée dans le projet STARS. Pour ce qui est de l'encapsulation, les technologies se sont développée, mais il est assez difficile de trouver des informations, les recherches sur ce sujet étant menées en partenariat ou par des industriels.

Parmi les différents systèmes présentés par Lefrois et al [36], les échangeurs à surfaces raclées et les échangeurs types « vis d'Archimède » semble proposer des alternatives intéressantes. On a pu voir qu'un prototype d'échangeur à « vis d'Archimède », dont le concept est d'ores et déjà démontré, est en cours de caractérisation. Ce système, permettant de découpler la surface d'échange et la capacité de stockage, constitue une option d'innovation forte.

Enfin une autre voie d'innovation intéressante concerne les composites métaux / PCM, pour lesquels seules quelques études ont été menées à haute température. La structure des mousses utilisées, avec des tailles de pore de l'ordre du millimètre, laisse penser que la transposition à l'échelle industrielle pourrait s'avérer techniquement compliquée et non viable économiquement. Cependant il serait intéressant de caractériser l'effet de mousses métalliques moins dense sur un prototype de taille plus importante. Par ailleurs, un problème identifié pour cette solution est la corrosion dans le cas des aciers. Ce phénomène est d'autant plus important que le concept de mousse implique des épaisseurs de métal assez faibles. Il est néanmoins envisageable d'utiliser d'autres métaux pour pallier ce problème.

Partie B - Étude expérimentale

Dans l'optique d'uniformiser et d'améliorer la puissance des échanges entre le fluide caloporteur et le MCP lors des phases de stockage et de déstockage, le consortium envisage l'utilisation d'un échangeur tubulaire amélioré. La synthèse bibliographique sur l'intensification des échanges thermiques présentée dans la partie A a montré que l'utilisation de mousses métallique est une option envisageable pour répondre à cette problématique. On peut notamment citer les travaux de Zhao et Wu [17], qui ont montré une amélioration des performances thermiques pour différents composites réalisés avec du nitrate de sodium et des mousses métalliques de cuivre et d'alliage cuivre-acier. Néanmoins les auteurs ont mis en évidence des problèmes de corrosion dans le cas de l'utilisation des alliages contenant de l'acier. En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre III, les aciers sont corrodés par le nitrate de sodium, ce qui peut se révéler problématique dans le cas d'une matrice où les épaisseurs de métal sont très faibles. Ces résultats nous ont amené à considérer un autre métal pour la fabrication d'une telle matrice : l'aluminium. En effet il apparaît, lorsqu'on compare les propriétés des différents métaux données dans le Tableau IV-1, que l'aluminium possède une masse volumique 3 fois moins importante que le cuivre.

	masse volumique	conductivité thermique	capacité thermique	prix
	$kg.m^{-3}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	$$.t^{-1}$
Aluminium	2750	202	870	2000
Cuivre	8940	386	390	6000
Acier	7850	45	490	500
Inox	7800	16	490	2500

Tableau IV-1 – caractéristique de différents métaux d'après [38,39]

En outre le prix d'une tonne de cuivre est environ 3 fois plus important que celui d'une tonne d'aluminium, on en déduit que la matière première nécessaire à la réalisation d'une matrice métallique d'un volume donné coûtera approximativement 10 fois plus cher dans le cas du cuivre qu'avec de l'aluminium. De plus la conductivité de l'aluminium, bien qu'elle soit environ moitié moindre que celle du cuivre, est très supérieure à celle de l'acier ou de l'acier inoxydable. Enfin Laing et al. [22] ont analysé le comportement de l'aluminium en présence d'acier faiblement allié et de nitrate de sodium, concluant que ce métal est utilisable jusqu'à des températures de l'ordre de 330 °C. Ainsi, à partir de ces informations, l'utilisation de

mousse d'aluminium dans le système de stockage est envisagée. Une campagne expérimentale a été donc mise en œuvre afin d'évaluer l'impact de cette solution sur le comportement du MCP.

B.1 - Protocole expérimental

Cette expérience vise à réaliser une étude comparative des performances de différents composites à base de nitrate de sodium et de matériaux dénommés ci-après « dopants ». Nous avons pour cela envisagé plusieurs configurations :

- le NaNO_3 seul, comme référence de l'expérience ;
- un composite NaNO_3 /aluminium ;
- un composite NaNO_3 /cuivre.

B.1.a) Préparation des composites

Pour cette expérimentation les composites ont été élaborés dans des béchers en acier inoxydable en introduisant le dopant dans le MCP liquide (Figure IV-33).

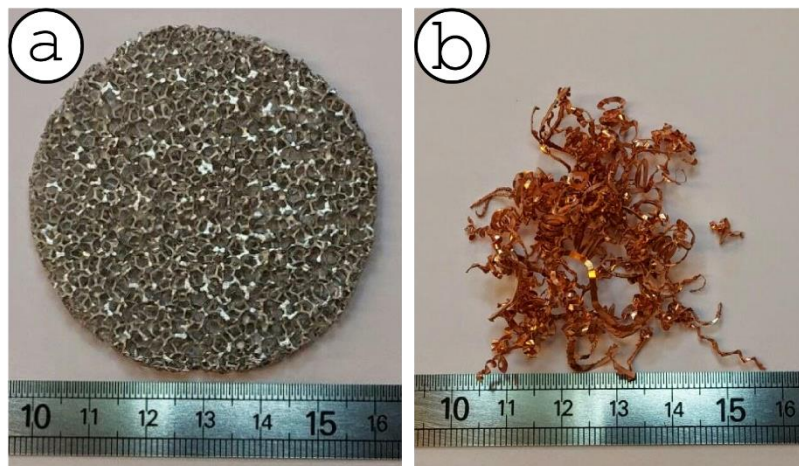


Figure IV-33 – Matériaux « dopants » utilisés dans les composites réalisés

L'aluminium sélectionné est fourni sous forme de mousse par GoodFellow d'une porosité de 93 % avec une densité de 4 pores par centimètre (Figure IV-33 – a). Malheureusement, pour des raisons budgétaires, il n'a pas été possible de se procurer la mousse équivalente en cuivre. Le composite NaNO_3 /cuivre a donc été réalisé avec des copeaux obtenus par usinage (Figure IV-33 – b) d'un tube de cuivre provenant du commerce. La quantité de copeaux de cuivre utilisée est choisie afin de maintenir un ratio volume/surface de cuivre introduit comparable à celui de la mousse d'aluminium. Le NaNO_3 , utilisé comme référence et pour la fabrication de ces composites, est le nitrate de sodium de grade laboratoire (Acros) décrit dans le chapitre III.

L'objectif de cette expérience est de comparer les performances thermiques de plusieurs composites à une référence. La masse de MCP doit dans ce cas être la même pour tous les échantillons. Ainsi une masse de 300 g ($\pm 0,1$ g) de nitrate de sodium a été introduite dans chacun des trois béchers utilisés pour l'expérimentation (Figure IV-34).



Figure IV-34 – bécher en acier inoxydable contenant 300 g de NaNO_3

Les dopants ont été introduits dans le MCP liquide après que celui-ci ait été fondu dans un four régulé à une température de 320 °C. Nous avons choisi d'utiliser le même volume de cuivre et d'aluminium (10 cm^3 , soit une fraction volumique de 6 %) afin d'avoir approximativement la même surface d'échange entre la matrice métallique et le MCP.

Nous avons vérifié que la quantité de matière (aluminium ou cuivre) ajoutée au MCP est faible et change peu la quantité d'énergie à stocker ou déstocker au cours des cycles.

B.1.b) Description du dispositif

Le but du dispositif expérimental est de déterminer les temps de fusion et de cristallisation des différents composites lorsqu'on impose les mêmes contraintes au cours des cycles réchauffements refroidissements.

Chaque matériau composite est confiné dans un bécher en Inox de 1 mm d'épaisseur, de 65 mm de diamètre externe et de 80 mm de hauteur. Les matériaux remplissent le bécher sur une hauteur de 50 mm.

Chaque bécher de test est soumis au même programme de température dans un four XKL15 (Figure IV-35).



Figure IV-35 – Four XKL15 fournit par France Étuve

Ce programme appelé cycle consiste en 4 phases :

- une phase de chauffe entre 295 et 320 °C d’une durée de 15 minutes environ ;
- une phase isotherme à 320 °C de 3 heures (suffisante pour que tout le MCP ait fondu) ;
- une phase de refroidissement de 320 à 295 °C de 45 minutes environ ;
- une phase isotherme à 295 °C d’une durée de 7 heures (suffisante pour que tout le MCP cristallise).

Trois cycles successifs sont réalisés pour chaque composite. Par ailleurs, pour atténuer les échanges par rayonnement entre les résistances du four (qui sont apparentes dans l’enceinte) et le bécher de test, celui-ci est installé au centre de 4 parois de béton cellulaires, comme le montre la Figure IV-36.



Figure IV-36 – Photographie du dispositif

Avant d'être introduit dans le four, le b cher est instrument  par 3 thermocouples permettant de mesurer la température respectivement au centre du matériau, sur la paroi externe du b cher et dans le four près du b cher. Ces thermocouples de type K sont recouverts d'une gaine d'acier inoxydable d'un diamètre de 1 mm. Une station d'acquisition NetDAQ 2645A de la marque Fluke permet de mesurer et d'enregistrer les valeurs des températures. La précision de la mesure des températures est évaluée à ± 0.5 K. La Figure IV-37 présente un schéma du dispositif complet.

- 1:thermocouple interne
- 2:thermocouple paroi
- 3:thermocouple four
- 4:béton cellulaire
- 5:MCP/composite

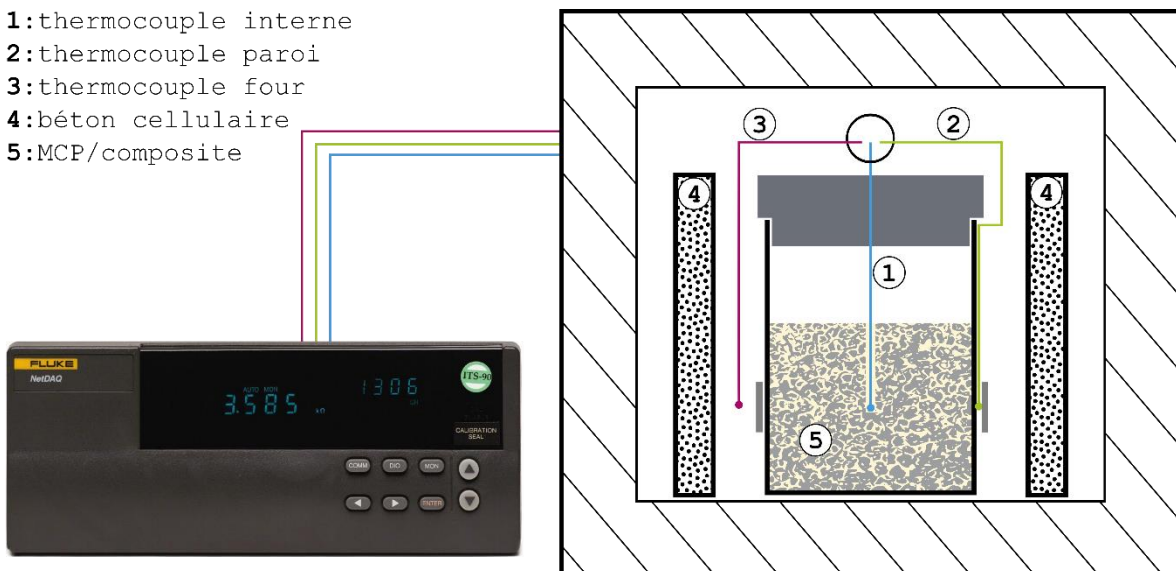


Figure IV-37 – Schéma du dispositif expérimental

B.2 - Résultats

La Figure IV-38 présente un exemple d'évolution de la température du centre du bécher, de sa paroi externe et du four au cours d'un cycle type pour du NaNO_3 pur. Les températures sont mesurées avec un intervalle de temps de 60 s.

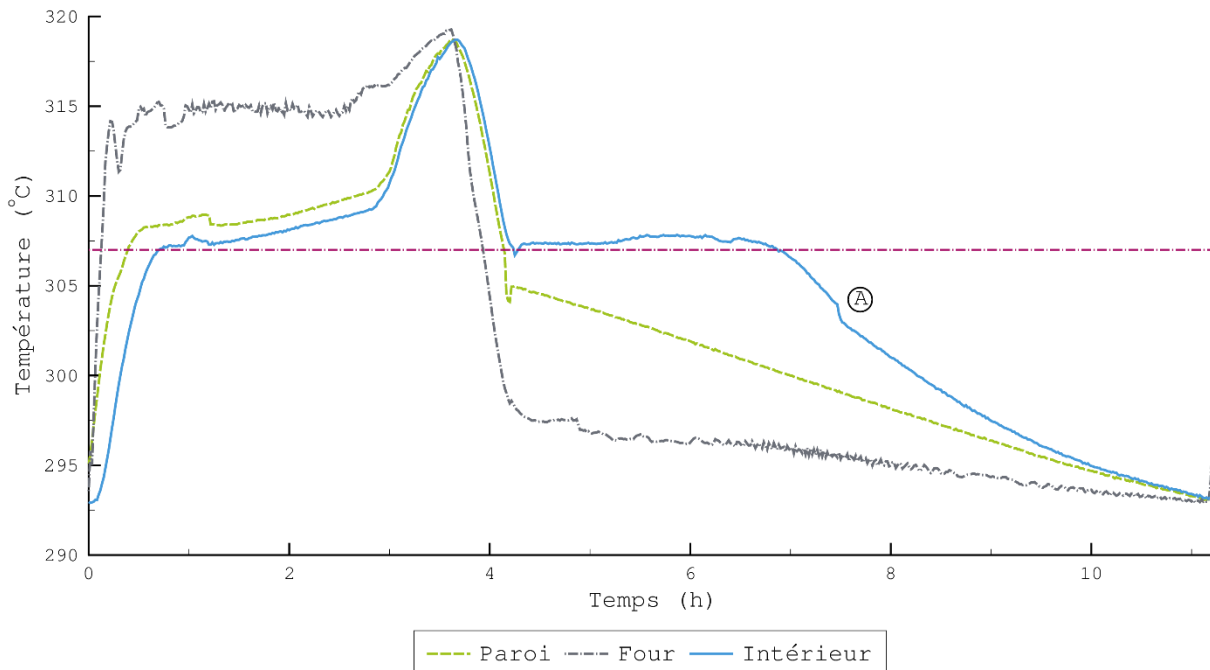


Figure IV-38 – Exemple de résultats de mesure pour du NaNO_3 pur sur un cycle

Le refroidissement, qui débute à partir de 3,8 heures, peut être décomposé en quatre étapes :

- La première étape comprend le début du refroidissement de 320 °C jusqu'à la température de cristallisation. Le refroidissement rapide crée une différence de température entre la paroi du bécher et le centre du matériau. La cristallisation est généralement détectée par une remontée ou stabilisation de la température relative à la réaction exothermique du changement de phase. Au cours de cet essai, la cristallisation commence à une température $T_C = 304$ °C (paroi du bécher) en dessous de la température d'équilibre liquide solide égale à $T_F = 307$ °C. On obtient donc un état métastable (surfusion) précédant la cristallisation. Le degré de surfusion est $\Delta T = T_F - T_C = 3$ K, T_F étant la température de fusion égale à 307 °C.
- La deuxième étape correspond à la rupture de surfusion qui se traduit par une remontée rapide des températures jusqu'à T_F au sein du MCP. Durant cette phase, la chaleur latente dégagée par la cristallisation réchauffe localement le sel surfondu à la température d'équilibre liquide-solide.

- La troisième étape, qui coïncide au processus de cristallisation complet, s'étend de la fin de la rupture de surfusion à la cristallisation totale. Le refroidissement se faisant au niveau de la paroi du bécher (extraction de chaleur externe), une couche mince de sel solide qui a commencé à se former sur la surface interne du bécher augmente concentriquement vers le centre jusqu'à la cristallisation complète. On peut noter que la température baisse de nouveau sous la température d'équilibre liquide – solide lorsque le front de cristallisation atteint le thermocouple. Tant que la zone considérée du MCP n'a pas cristallisé, elle reste à la température de changement d'état (307 °C). Il convient par ailleurs de noter que la cristallisation n'est pas parfaitement concentrique car le bécher n'est pas rempli complètement pour pouvoir absorber la variation de volume au sein du MCP lors du changement d'état. Les résultats ci-dessus obtenus avec le NaNO_3 pur montrent que le centre du bécher ne semble pas être l'endroit où la cristallisation se termine. La cristallisation complète du MCP intervient plutôt lors de la rupture de pente repérée (A). Cette rupture de pente n'est présente qu'avec le NaNO_3 pur. Pour les composites, les résultats montrent que la durée du palier à la température de fusion correspond bien à la durée de la cristallisation complète. Dans un souci de cohérence, nous ne retiendrons dans la suite que la durée du palier à la température d'équilibre liquide-solide, qui sera utilisée pour comparer les différents matériaux.
- La dernière étape comprend le refroidissement par conduction du MCP solide jusqu'à la température finale. C'est le refroidissement sensible de la phase solide.

La description du réchauffement est plus sommaire car le thermocouple au sein du MCP perturbe les phénomènes physiques réels comme la descente de la phase solide et les mouvements convectifs associés. Il est donc difficile de tirer des conclusions quant aux phénomènes qui se déroulent durant cette phase. Après une première partie correspondant au réchauffement de la phase solide, la fusion commence bien à la température d'équilibre liquide solide égale à 307 °C (palier pour le thermocouple du centre). L'absorption de chaleur due à la fusion provoque un ralentissement du chauffage de la température du four (manque de puissance du four). La température du bécher a une évolution similaire à celle du MCP, mais avec un palier un peu moins marqué.

Pour chacun des composites élaborés, nous présentons l'évolution de la température au sein du matériau (thermocouple du centre) en fonction du temps durant les phases de refroidissement. Les échantillons ont été soumis aux mêmes contraintes thermiques correspondant à la série de cycles décrite précédemment. Les résultats sont superposés pour chacun des cycles afin de

vérifier leur reproductibilité. Enfin la durée moyenne sur les trois cycles du palier isotherme correspondant à la cristallisation est mesurée.

B.2.a) Nitrate de sodium pur

Les résultats pour le nitrate de sodium pur sont présentés sur la Figure IV-39. La cristallisation est reproductible pour les 3 cycles, avec une durée moyenne du palier isotherme de 160 minutes environ. Conformément à ce que nous avons expliqué précédemment, cette durée sert de référence pour l'évaluation des performances des composites.

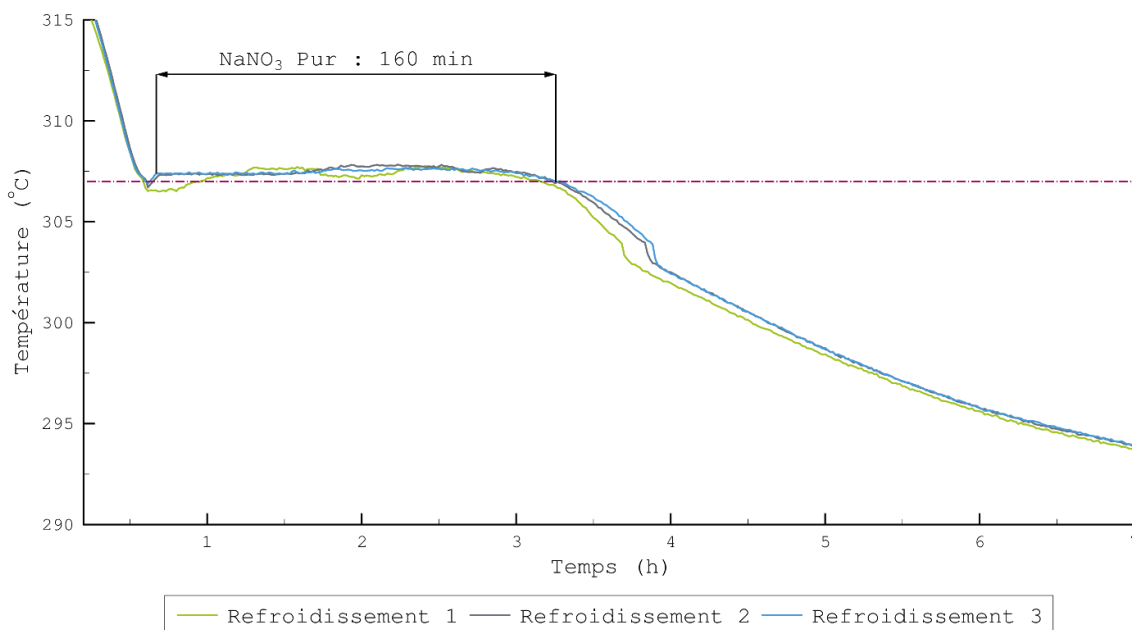


Figure IV-39 – Cristallisation du nitrate de sodium pur

On remarque par ailleurs à chaque refroidissement une légère surfusion du matériau mis qui reste acceptable pour une utilisation industrielle.

B.2.b) Composite nitrate de sodium / aluminium

Les résultats présentés sur la Figure IV-40 montrent également des refroidissements reproductibles sur les trois cycles. Ainsi on peut constater une réduction significative de la durée du palier isotherme par rapport au corps pur avec une valeur de 125 minutes. De plus aucune rupture de pente dans la phase de refroidissement sensible du MCP solide n'est décelable, indiquant que la cristallisation est terminée à la fin de ce palier. La réduction de la durée de transfert d'une même quantité d'énergie se traduit par une augmentation de la puissance de transfert au sein du matériau. Ainsi la mousse d'aluminium apporte des gains de l'ordre de 22 % par rapport au nitrate de sodium pur lors de la cristallisation du matériau dans les conditions de l'expérience.

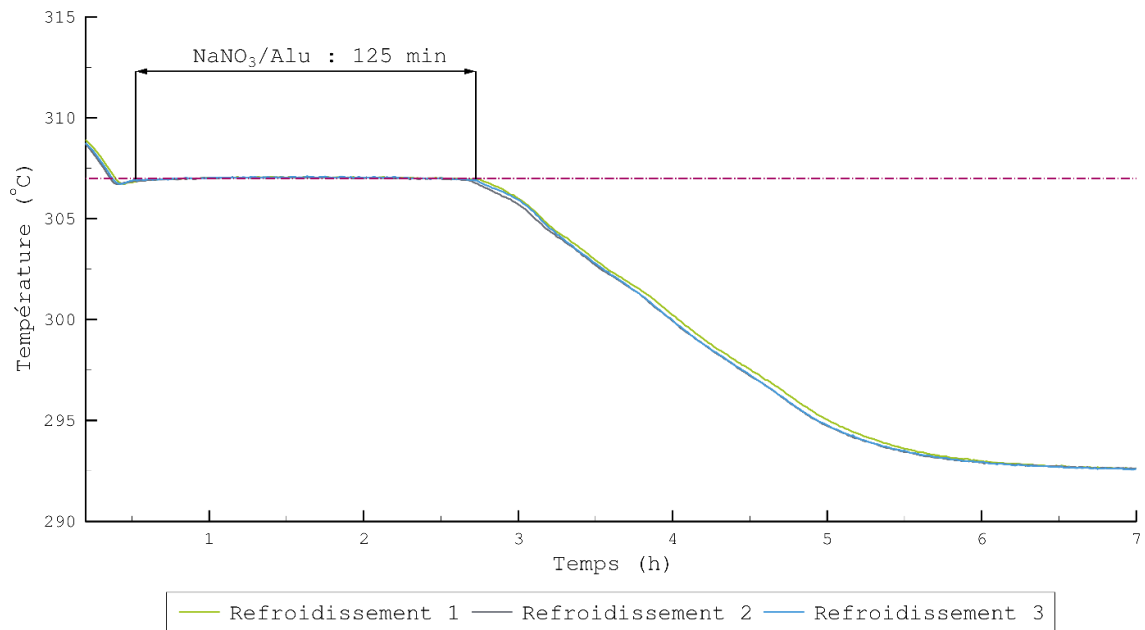


Figure IV-40 – cristallisation du composite nitrate de sodium / aluminium

B.2.c) Composite nitrate de sodium / cuivre

Les gains de performance pour le composite NaNO₃ / cuivre sont du même ordre de grandeur (Figure IV-41) que pour le composite NaNO₃ / Aluminium, avec une durée moyenne de cristallisation de l'ordre de 120 minutes, soit une réduction de 25 % par rapport au cas de référence.

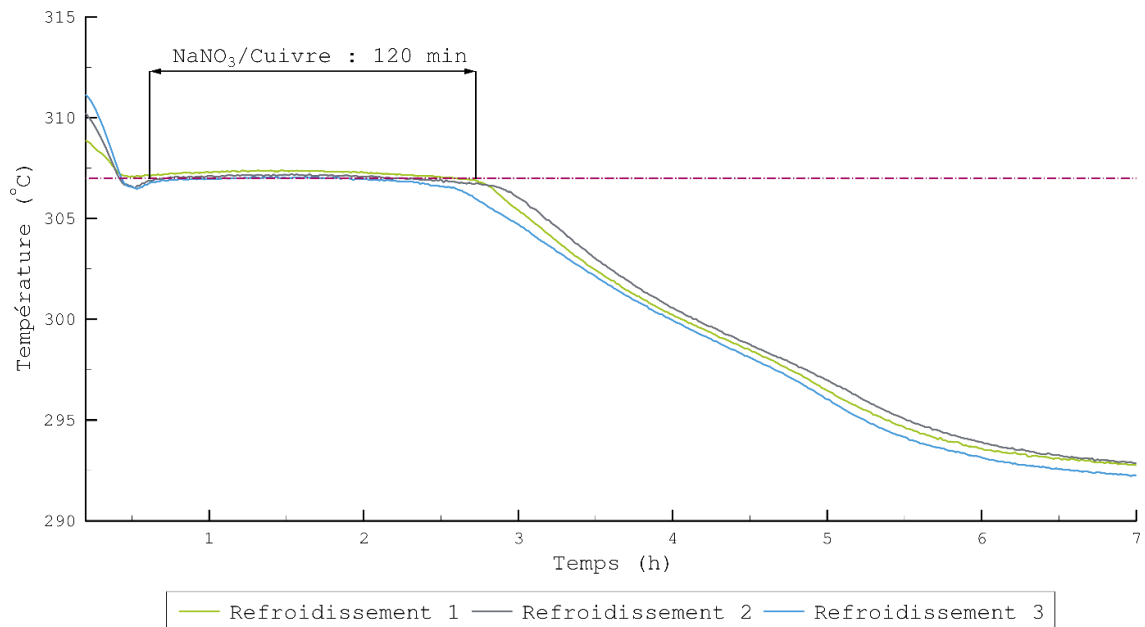


Figure IV-41 – cristallisation du composite nitrate de sodium / cuivre

B.3 - Synthèse des résultats

Les résultats montrent donc une diminution de l'ordre de 25 % pour la durée de cristallisation d'une masse donnée de MCP dans le cas des composites par rapport au corps pur. Cela traduit une amélioration des échanges thermique au sein du MCP, reflétant l'intensification de la conductivité thermique apparente du matériau. En outre, cette amélioration est obtenue dans le cas le plus pessimiste puisqu'on ne tient compte que de la durée de palier isotherme qui semble plus faible que la durée totale de cristallisation dans le cas de référence et pas dans le cas des composites.

Les performances des composites de cuivre et d'aluminium semblent très proches alors que la conductivité thermique du cuivre est bien plus importante que celle de l'aluminium, comme nous pouvons le voir dans le Tableau IV-1. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : la première est que le contact thermique entre les copeaux de cuivres n'est pas bon, entraînant un déficit de performance par rapport à une matrice d'aluminium. L'autre hypothèse est que le facteur limitant du transfert de chaleur s'est déplacé sur une autre résistance thermique, entre la paroi du bécher et le four par exemple.

En faisant l'hypothèse d'une cristallisation concentrique à partir des bords du bécher, le schéma des résistances thermiques équivalentes dans le système est présenté sur la Figure IV-42.

La résistance R_1 correspond à la résistance thermique conductive de la phase solide en cours de cristallisation. Cette résistance est inversement proportionnelle à la conductivité thermique du matériau. Plus cette conductivité est faible plus la résistance thermique est grande et plus le flux transféré est faible. Comme le nitrate de sodium possède une conductivité thermique faible, on peut faire l'hypothèse que le transfert de chaleur au sein de la phase solide de l'échantillon constitue le facteur limitant lors de la dissipation de la chaleur latente du MCP.

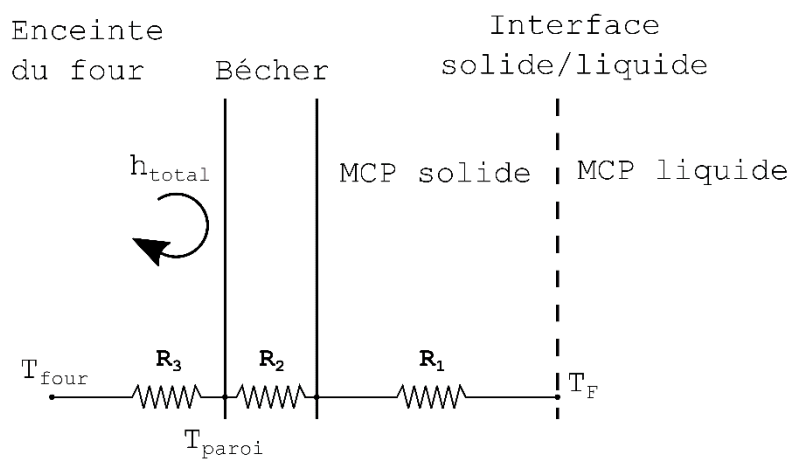


Figure IV-42 – schéma des résistances équivalentes du système

Pour les matériaux composites, la résistance thermique conductive est réduite à cause de la conductivité équivalente plus importante que pour le MCP seul. Lorsqu'on intensifie la conductivité équivalente de l'échantillon avec les dopants, il est possible que le facteur limitant des transferts se déplace vers une autre résistance thermique. Un simple calcul de résistances thermiques montre que si on augmente la conductivité thermique du matériau solide, la résistance conductive devient assez vite négligeable par rapport à la résistance thermique R_3 correspondant à l'échange thermique entre la paroi du bêcher et l'enceinte du four. Ce résultat a été mis en évidence par Calvet et al [40] lors de leurs études sur l'intensification de MCP aqueux encapsulés par du graphite.

Afin de vérifier si cette faible différence entre les deux produits composites est due au déplacement du facteur limitant des transferts thermiques sur une autre résistance, il serait envisageable de tester un composite NaNO_3 / graphite 3 % massique réputé encore plus efficace. En effet Zhao et Wu [17] reportent des temps de cristallisation plus courts encore que les mousses de cuivre pour ce type de composite. Si les résultats montrent une durée de cristallisation similaire aux composites de métaux, alors le facteur limitant est bien le transfert thermique entre le bêcher et l'enceinte du four.

Enfin la mousse d'aluminium utilisée possède une densité de pore conséquente. Outre le prix important de ce type de matériau, la faible taille des pores peut pénaliser la puissance de transfert lors de la fusion en empêchant l'établissement de la convection naturelle au sein du matériau. C'est pour ces raisons l'utilisation d'une mousse moins dense, fabriquée en utilisant un procédé moins coûteux, sera envisagée pour des applications industrielles.

Conclusion

Deux voies d'innovation prometteuses en matière d'amélioration des transferts de chaleurs au sein d'un système de stockage latent ont été identifiées. Néanmoins les contraintes de temps du projet ont imposé le choix d'une seule solution pour l'étude. Ainsi les pistes concernant les échangeurs actifs a été abandonnée au profit de la voie des composites métaux / MCP.

L'utilisation de mousses métalliques, un matériau de plus en plus répandu à l'échelle industrielle, pourrait permettre d'améliorer significativement les échanges thermiques au sein d'un système de stockage. Les essais menés au cours de ce travail ont montré une amélioration substantielle des échanges thermiques au sein du MCP. En outre, le choix de l'aluminium comme matrice métallique semble être un bon compromis entre le surcoût et le gain de performance.

Néanmoins cette étude ne constitue que le premier palier de l'implémentation d'une telle solution. L'étape suivante consiste à mener des essais à plus grande échelle avec des mousses métalliques moins onéreuses possédant des pores de plus grande taille. La question du contact thermique entre la paroi confinant le MCP et la matrice métallique devra également être posée afin de garantir des performances optimales. Enfin l'analyse de la stabilité d'un tel composite devra être réalisée afin de pouvoir garantir la viabilité de cette solution.

Bibliographie du Chapitre IV - Intensification des transferts thermiques

- [1] K. S. do Couto Aktay, R. Tamme, et H. Müller-Steinhagen, « Thermal Conductivity of High-Temperature Multicomponent Materials with Phase Change », *Int. J. Thermophys.*, vol. 29, n° 2, p. 678-692, avr. 2008.
- [2] R. P. Tye, « The Measurement of Thermal Conductivity by the Comparative Method », in *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, K. D. Maglić, A. Cezairliyan, et V. E. Peletsky, Éd. Springer US, 1992, p. 77-97.
- [3] T. Bauer, R. Tamme, M. Christ, et O. Öttinger, « PCM-graphite composites for high temperature thermal energy storage », in *Proc. of ECOSTOCK, 10th International Conference on Thermal Energy Storage, Stockton, USA*, 2006.
- [4] E. Palomo del Barrio, « Matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température », Laboratoire Transferts Écoulements Fluides et Énergétique (TREFLE, UMR 8508), Institut de Science et Génie des Matériaux et Procédés (IMP, UPR 8521), Centre d'Études et de Recherches en Thermique, Énergétique et Systèmes (CERTES, EA 3481), Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés (LaTEP), 2006.
- [5] Z. Acem, « Nouveaux composites graphite/sel destinés au stockage de l'énergie thermique à haute température: De l'élaboration au développement de méthodes de caractérisation thermique de matériaux conducteurs orthotropes. », Thèse doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, Bordeaux, 2007.
- [6] J. Lopez, « Nouveaux matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température. Étude des propriétés de changement de phase. », Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2007.
- [7] S. Pincemin, « Élaborations et caractérisations de matériaux composites à hautes performances énergétiques pour l'intégration d'un stockage thermique dans les centrales electrosolaires », Thèse doctorat, Université de Perpignan via domitia, Perpignan, 2007.
- [8] V. Morisson, « Heat transfer modelling within graphite/salt composites : from the pore scale equations to the energy storage system », Thèse doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2008.
- [9] Z. Acem, J. Lopez, et E. Palomo Del Barrio, « KNO₃/NaNO₃ – Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part I. – Elaboration methods and thermal properties », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, n° 13, p. 1580-1585, sept. 2010.
- [10] J. Lopez, J.-P. Dumas, et E. Palomo del Barrio, « Composites graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température : étude des effets du graphite et de la microstructure des composites sur les propriétés de changement de phase des sels », *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 336, n° 7, p. 578-585, juill. 2008.
- [11] J. Lopez, Z. Acem, et E. Palomo Del Barrio, « KNO₃/NaNO₃ – Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part II. – Phase transition properties », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, n° 13, p. 1586-1593, sept. 2010.
- [12] J. Lopez, G. Caceres, E. Palomo Del Barrio, et W. Jomaa, « Confined melting in deformable porous media: A first attempt to explain the graphite/salt composites behaviour », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 53, n° 5-6, p. 1195-1207, févr. 2010.

- [13] S. Pincemin, R. Olives, X. Py, et M. Christ, « Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, n° 6, p. 603-613, juin 2008.
- [14] L. C. Chow, J. K. Zhong, et J. E. Beam, « Thermal conductivity enhancement for phase change storage media », *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 23, n° 1, p. 91-100, 1996.
- [15] E.-B. S. Mettawee et G. M. R. Assassa, « Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system », *Sol. Energy*, vol. 81, n° 7, p. 839-845, juill. 2007.
- [16] W. Q. Li, Z. G. Qu, Y. L. He, et W. Q. Tao, « Experimental and numerical studies on melting phase change heat transfer in open-cell metallic foams filled with paraffin », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 37, p. 1-9, mai 2012.
- [17] C. Y. Zhao et Z. G. Wu, « Heat transfer enhancement of high temperature thermal energy storage using metal foams and expanded graphite », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 2, p. 636-643, févr. 2011.
- [18] J. Fukai, Y. Hamada, Y. Morozumi, et O. Miyatake, « Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 45, n° 24, p. 4781-4792, 2002.
- [19] J. Fukai, Y. Hamada, Y. Morozumi, et O. Miyatake, « Improvement of thermal characteristics of latent heat thermal energy storage units using carbon-fiber brushes: experiments and modeling », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 46, n° 23, p. 4513-4525, nov. 2003.
- [20] K. Nakaso, H. Teshima, A. Yoshimura, S. Nogami, Y. Hamada, et J. Fukai, « Extension of heat transfer area using carbon fiber cloths in latent heat thermal energy storage tanks », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, n° 5, p. 879-885, mai 2008.
- [21] W.-D. Steinmann, D. Laing, et R. Tamme, « Development of PCM Storage for Process Heat and Power Generation », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 131, n° 4, 2009.
- [22] D. Laing, T. Bauer, W. D. Steinmann, et D. Lehmann, « Advanced High Temperature Latent Heat Storage System—Design and Test Results », in *Proc. 11th Int. Conf. on Thermal Energy Storage, Stockholm, Sweden, 14-17 June 2009.*, 2009.
- [23] D. Laing, T. Bauer, N. Breidenbach, B. Hachmann, et M. Johnson, « Development of high temperature phase-change-material storages », *Appl. Energy*, vol. 109, p. 497-504, sept. 2013.
- [24] D. Laing, C. Bahl, T. Bauer, D. Lehmann, et W.-D. Steinmann, « Thermal energy storage for direct steam generation », *Sol. Energy*, vol. 85, n° 4, p. 627-633, avr. 2011.
- [25] W.-D. Steinmann et R. Tamme, « Latent Heat Storage for Solar Steam Systems », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 130, n° 1, p. 011004, 2008.
- [26] A. Mathur, R. Kasetty, J. Oxley, J. Mendez, et K. Nithyanandam, « Using Encapsulated Phase Change Salts for Concentrated Solar Power Plant », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 908-915, 2014.
- [27] R. B. Kasetty et A. K. Mathur, « Thermal energy storage system comprising encapsulated phase change material », US20120018116 A1, 08-oct-2013.
- [28] M. K. Ram, C. K. Jotshi, E. K. Stefanakos, et D. Y. Goswami, « Method of encapsulating a phase change material with a metal oxide », WO 2013012907 A2, janv-2013.

- [29] R. Velraj, R. V. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, et K. Schwarzer, « Heat transfer enhancement in a latent heat storage system », *Sol. Energy*, vol. 65, n° 3, p. 171–180, 1999.
- [30] A. Elgafy et K. Lafdi, « Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials », *Carbon*, vol. 43, n° 15, p. 3067–3074, déc. 2005.
- [31] P. Bonnet, D. Sireude, B. Garnier, et O. Chauvet, « Thermal properties and percolation in carbon nanotube-polymer composites », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 20, p. 201910, 2007.
- [32] J. Wang, H. Xie, et Z. Xin, « Thermal properties of heat storage composites containing multiwalled carbon nanotubes », *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n° 11, p. 113537, 2008.
- [33] J. Wang, H. Xie, et Z. Xin, « Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes », *Thermochim. Acta*, vol. 488, n° 1–2, p. 39–42, mai 2009.
- [34] J. Wang, H. Xie, Z. Xin, Y. Li, et L. Chen, « Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers », *Sol. Energy*, vol. 84, n° 2, p. 339–344, févr. 2010.
- [35] H. Xie, H. Gu, M. Fujii, et X. Zhang, « Short hot wire technique for measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of various materials », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, n° 1, p. 208–214, janv. 2006.
- [36] R. T. Lefrois, G. R. Knowles, A. K. Mathur, et J. Budinmir, *Active Heat Exchange System Development for Latent Heat Thermal Energy Storage*. Honeywell, 1979.
- [37] V. Zipf, A. Neuhäuser, D. Willert, P. Nitz, S. Gschwander, et W. Platzer, « High temperature latent heat storage with a screw heat exchanger: Design of prototype », *Appl. Energy*, vol. 109, p. 462–469, sept. 2013.
- [38] « The Engineering ToolBox ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.engineeringtoolbox.com>. [Consulté le: 19-juin-2015].
- [39] L. R. J. M. à jour le 03/06/15 21:53, « Les prix des métaux en juin 2015 ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.journaldunet.com/economie/industrie/prix-des-metaux.shtml>. [Consulté le: 18-juin-2015].
- [40] N. Calvet, X. Py, R. Olivès, J.-P. Bédécarrats, J.-P. Dumas, et F. Jay, « Enhanced performances of macro-encapsulated phase change materials (PCMs) by intensification of the internal effective thermal conductivity », *Energy*, vol. 55, p. 956–964, juin 2013.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour objectif le développement d'un système de stockage par chaleur latente adapté aux procédés solaires thermodynamiques utilisant la technologie de génération directe de vapeur mise en œuvre par AREVA.

La première étape de l'étude concerne la sélection d'un matériau à changement de phase (MCP) adapté aux contraintes du projet. La synthèse bibliographique des travaux scientifiques menés sur le sujet a permis de dégager une liste de près de 700 MCP concordant avec l'intervalle de température imposé par l'application visée (250-350 °C). À partir de cette liste conséquente, 79 candidats potentiels ont été sélectionnés en fonction d'un ensemble de critères (thermiques, physico-chimiques, économiques) définis par les partenaires du consortium. Parmi ces derniers, 11 sont placés au premier plan et ont été caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage. À l'issue de cette phase de travail, le consortium a sélectionné le nitrate de sodium pour assurer la fonction de MCP au sein du système. En effet, le NaNO_3 est un corps pur qui possède une température de fusion de 307 °C et une chaleur latente de 178 J.g⁻¹. Sa densité volumique de stockage est de 112 kWh.m⁻³, valeur quatre fois plus importante que celle d'un système à accumulation de vapeur (30 kWh.m⁻³) tel que celui de la centrale PS10 près de Séville. Enfin son prix est compétitif au regard des autres MCP sélectionnés.

Cependant, afin d'être implémenté dans un système de stockage à l'échelle industrielle, le MCP doit conserver des propriétés thermiques constantes sur l'ensemble de la durée de vie de la centrale (plusieurs dizaines d'années). Or l'étude de la littérature, relative à l'utilisation des sels fondus dans les systèmes industriels, a montré que deux phénomènes étaient susceptibles d'altérer le comportement du NaNO_3 durant son utilisation. Le premier est la dégradation thermique du matériau à haute température. Cependant plusieurs études indiquent qu'au-dessous de 350 °C la cinétique de dégradation est très faible et, au regard de notre application (fonctionnant sous la barre des 320 °C), nous avons pu conclure que ce premier phénomène est négligeable. Le second phénomène est la corrosion de l'acier constituant les échangeurs et la structure du conteneur. En premier lieu, la problématique de corrosion de l'acier par le nitrate de sodium a été dévoilée dans le projet lors du dimensionnement des éléments d'acier composants les échangeurs thermiques. Outre ces aspects essentiellement mécaniques, il est rapidement apparu que ce phénomène engendrait la dégradation du nitrate de sodium en nitrite de sodium. En effet, cette évolution de composition n'est pas neutre sur le comportement thermique du MCP et c'est pourquoi nous avons entrepris la caractérisation de mélanges de synthèse par calorimétrie. Les résultats de cette campagne expérimentale ont montré une diminution significative de la température de fusion et de la chaleur latente du MCP lorsque la

proportion de nitrite de sodium croît. À titre d'exemple, pour un mélange contenant 6 % molaire de nitrite on peut observer une diminution de la température de fusion de 307 à 285 °C comparativement au corps pur. Concernant la chaleur latente, une baisse de 30 J.g⁻¹ est enregistrée.

Par conséquent, il nous a paru essentiel de quantifier les cinétiques de conversion du nitrate en nitrite lorsque le MCP est dans des conditions proches de celles auxquelles il serait exposé dans un système de stockage industriel. C'est pourquoi un dispositif expérimental a été conçu et réalisé selon un cahier des charges scientifique et technique élaboré en concertation avec le consortium. Ainsi il a été possible d'étudier l'évolution de la composition du matériau sous différentes atmosphères gazeuses et en présence ou non d'acier. De plus, deux types de grades de MCP ont été testés : laboratoire et industriel. Les résultats de cette campagne montrent, dans tous les cas étudiés, que la production de nitrite par corrosion de l'acier dans les conditions opératoires du projet est négligeable, le taux de nitrite de sodium se stabilisant à une valeur inférieure à 0,06 % molaire après 800 cycles de fusion/cristallisation. Cette valeur garantit la stabilité des propriétés thermiques du MCP au cours de son utilisation. Ces résultats sont particulièrement encourageants, les partenaires ayant obtenu lors de test sur le NaNO₃ à la température constante de 340 °C des taux de corrosion plus importants.

La dernière partie du travail a concerné la problématique des transferts thermiques au sein du système de stockage. En effet la conductivité thermique des sels inorganiques est généralement faible et le nitrate de sodium n'échappe pas à la règle avec une conductivité de l'ordre de 0,5 W.m⁻¹.K⁻¹. C'est pourquoi nous avons réalisé une synthèse de la littérature relative à l'intensification des transferts thermiques adaptée aux systèmes de stockage thermiques. Plusieurs options prometteuses ressortent de cette étude, mais les contraintes temporelles du projet ne nous ont permis d'étudier qu'une seule de ces solutions. C'est la voie des composites métaux/nitrate de sodium qui a été sélectionnée, apparaissant comme l'option la plus mature industriellement. Ainsi l'élaboration de composite à partir de mousse d'aluminium (porosité de 93 % et densité de 4 pores par cm) et de copeaux de cuivre avec une proportion volumique de 6 % a été réalisée. Nous avons ensuite comparé la performance de ces composites au nitrate de sodium seul lors d'une phase expérimentale de cristallisation (entre 320 et 295 °C). Ces expériences réalisées à masse de MCP constante ont montré une amélioration des transferts thermiques significative pour les composites. En effet l'ajout de la mousse d'aluminium et des copeaux de cuivre ont permis de réduire la durée du palier de cristallisation de respectivement 22 et 25 %.

Plusieurs perspectives se dégagent de ce travail de thèse.

Tout d'abord, au niveau du choix du MCP qui a dû être fait dans des délais courts (dès le sixième mois de thèse) et a été motivé par des contraintes industrielles fortes. Ainsi le mélange $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$, possédant une température de fusion eutectique de 295 °C, a été écarté par le consortium à cause des contraintes de fabrication d'un mélange alors qu'il présente la meilleure densité de stockage parmi l'ensemble candidats potentiels. Ainsi ce matériau mériterait donc d'être étudié plus en détail et notamment dans notre banc d'essai à haute température.

Ensuite, consécutivement à l'étude de cyclage, il a été mis en évidence une différence significative entre les taux de corrosion observés par dissolution de la couche d'oxyde dans nos conditions (cyclage du MCP entre 280 °C et 317 °C) et ceux observés par les partenaires (température constante du MCP de 340 °C). Ainsi il serait intéressant de reproduire l'expérience des partenaires dans notre banc d'essai afin de vérifier la concordance des résultats et montrer ainsi l'influence des conditions opératoires sur les phénomènes de corrosions. En outre, lors de ces expériences, il serait pertinent de suivre de façon plus complète la composition du MCP et notamment l'évolution du taux et de la nature des impuretés.

Enfin, puisque l'utilisation de matrice d'aluminium paraît être une voie d'optimisation prometteuse pour pallier la limitation des transferts thermiques au sein du système de stockage, il serait pertinent de caractériser des mousses d'aluminium moins onéreuses. Ceci serait envisageable en utilisant des densités de pore moins importantes. D'autre part la stabilité d'un tel composite doit aussi être analysée avant une utilisation à plus grande échelle. Ainsi notre banc d'essai pourrait être une nouvelle fois mis à contribution pour effectuer cette étude.

Annexes

Annexes	i
Annexe II-1 – Liste A des MCP candidats.....	iii
Annexe II-2 – Liste B des MCP candidats.....	vi
Annexe III-1 – Protocole de préparation du réactif de Griess	xvii
Annexe III-2 – Protocole de dissolution de la couche de corrosion	xviii
Annexe III-3 – Fiche technique des gaz	xix
Annexe III-4 – Incertitudes des dosages spectrophotométriques.....	xxi

Annexe II-1 – Liste A des MCP candidats

N°	Formule	Composition	T _F (°C)	L _F (J.g ⁻¹)	Ref
1	LiNO ₃		253	362	[2]
			253 - 254	373	[4]
			254 - 253	360 - 363	[8] [9]
2	LiNO ₃ -Ba(NO ₃) ₂	97,4 - 2,6 %mol	253	368	[4]
3	LiNO ₃ -NaCl	93,6 - 6,4 %masse	255	354	[4]
4	LiCl-CsCl-KCl-RbCl	28,5 - 43,5 - 13,7 - 13,3 %mol	256	375-380	[4]
5	NaOH-NaNO ₃	81,5 - 18,5 %mol	256 - 258	251 - 292	[1] [4] [8]
6	LiOH-LiCl	63 - 37 %mol	264 - 262	437 - 485	[4]
7	Na ₂ S ₅		264		[2]
8	NaOH-NaNO ₂		265	313	[8]
9	NaOH-NaNO ₃	59 - 41 %mol	266	221 - 278	[3] [4] [8]
10	Ca(NO ₃) ₂ -LiCl	40,85 - 59,15 %mol	270	167	[4]
11	LiCl-Ca(NO ₃) ₂	59,15 - 40,85 %mol	270	167	[4]
12	NaNO ₂		282	180	[3]
			270		[4]
			282	212	[7]
			270 - 282	180 - 216	[8]
			270	180	[9]
13	LiOH-LiCl	58 - 42 %mol	274		[3]
14	LiOH-LiCl	65,5 - 34,5 %mol	274	339	[3] [4]
15	ZnCl ₂		280	75	[8]
16	LiOH-LiCl-KCl	62- 36,5 - 1,5 %mol	282	300	[4]
17	Na ₂ CO ₃ -NaOH-NaCl	6,4 - 85,8 - 7,8 %mol	282 - 298	316 - 286	[1] [3] [4]
18	Na ₂ CO ₃ -NaOH-NaCl	6,4 - 88,3 - 5,3 %mol	282	279	[3] [4]
19	Na ₂ CO ₃ -NaOH	92,8 - 7,2 %mol	283	340	[3] [7]
20	NaNO ₃ -NaCl-Na ₂ SO ₄	86,3 - 8,4 - 5,3	287	177	[4]
			287	176	[7]
21	NaF-NaNO ₃ -NaCl	5 - 87 - 8 %mol	288	224	[4]
22	NaNO ₃ -KNO ₃	90 - 10 %masse	290	170	[7]
23	Na ₂ CO ₃ -NaOH-NaCl	6,6 - 87,3 - 6,1 %mol	291	283	[3] [4]
24	Na ₂ S ₄		294		[2]
25	NaNO ₃ -NaCl	95 - 5 %mol	297		[3]
26	NaNO ₃		307	182	[2]
			306 - 307	177	[4]
			307 - 308	172 - 199	[5]
			306 - 310	172 - 200	[6]
			310	174	[7]
			306 - 310	175 - 172	[8]
			306	175	[9]
			306	182	[10]
27	KNO ₃ -KCl	96 - 4 %masse	306	178	[11]
			320	150	[6] [7] [10]
			308	106	[11]
28	RbNO ₃		312	31	[4] [10]
29	LiOH-KOH	40 - 60 %masse	314	341	[6] [10]
30	NaCl-NaOH	6,3 - 93,7 %mol	314		[3]
31	Na ₂ CO ₃ -NaOH-NaCl	6,6 - 77,2 - 16,2 %mol	318	290	[3] [4] [10]
32	NaOH		318 - 320	165 - 159	[3] [6]
			318	158 - 316	[7]
			318	159 - 165	[8]
			323	170	[10]
33	LiCl-BaCl ₂ -KCl	54,2 - 6,4 - 39,4 %mol	320	170	[4] [10]

Annexes

N°	Formule	Composition	T _F (°C)	L _F (J.g ⁻¹)	Ref
34	KNO ₃ -K ₂ CO ₃	65,31 - 34,69 %mol	325	72	[11]
35	KNO ₃ -KBr-KCl	80 - 10 - 10 %masse	327	76	[11]
			342	140	[6] [7] [10]
36	Pb		328	23	[6]
			337	100	[2] [9]
			335	88	[4]
			333-336	266-116	[5]
37	KNO ₃		330-335	95-266	[6] [8]
			337	116	[7]
			334	266	[10]
			335	100	[11]
38	KNO ₃ -KBr	91,15 - 8,85 %masse	330	101	[11]
39	LiCl-KCl-CaCl ₂	50,5 - 44,2 - 5,3 %mol	332	299	[2]
40	LiCl-KCl-LiCO ₃ -LiF	47,4 - 46,8 - 3,2 - 2,1 %masse	340-343	375-380	[10]
41	LiCl-KCl-LiCO ₃ -LiF	47,7 - 47 - 3,4 - 2,4 %masse	340 - 343	375 - 380	[4]
42	LiCl-LiVO ₃ -LiF-Li ₂ SO ₄ -Li ₂ CrO ₄	29,9 - 16,4 - 7 - 11,6 - 35,1 %mol	340	177	[4]
43	LiF-LiCl-LiVO ₃ -Li ₂ CrO ₄	7 - 41,5 - 16,4 - 35,1 %mol	340	177	[4] [10]
44	Mg-Zn	48 - 52 %masse	340	180	[4] [6] [10]
45	Mg-Zn	46,3 - 53,7 %masse	340	185	[4] [6] [10]
46	LiF-LiCl-LiI	11,7 - 29,1 - 59,2 %mol	341		[2]
47	LiCl-NaCl-KCl	53,5 - 8,5 - 38 %mol	346	281	[10]
			348	115	[2]
48	NaCl-KCl-LiCl	33 - 24 - 43 %masse	346	281	[6] [7]
49	LiCl-KCl	58-42 %mol	348	170	[4] [10]
			355	234	[2]
50	FeCl ₂ -KCl	52,08 - 47,92 %masse	350	134	[11]
51	KCl-MnCl ₂ -NaCl	28,7-45 -26,3 %mol	350	215	[4] [10]
52	NaCl-KCl-LiCl	34,81 - 32,28 - 32,91 %masse	351 - 352	125 - 164	[11]

- [1] G. J. Janz et U. S. N. B. of Standards, *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. I. Molten Salts: Eutectic Data*. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1978.
- [2] G. J. Janz, C. B. Allen, N. P. Bansal, R. M. Murphy, et R. P. T. Tomkins, *Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: Data on single and multi-component salt systems*. 1979.
- [3] G. J. Janz et Tomkins, *Physical properties data compilations relevant to energy storage. IV. Molten Salts: data on additional single and multi-componant salt systems*. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards : for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off., 1981.
- [4] M. M. Kenisarin, « High-temperature phase change materials for thermal energy storage », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 3, p. 955-970, avr. 2010.
- [5] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, et H. Mehling, « Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, n° 3, p. 251-283, 2003.
- [6] M. Liu, W. Saman, et F. Bruno, « Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, n° 4, p. 2118-2132, mai 2012.

- [7] A. Hoshi, D. R. Mills, A. Bittar, et T. S. Saitoh, « Screening of high melting point phase change materials (PCM) in solar thermal concentrating technology based on CLFR », *Sol. Energy*, vol. 79, n° 3, p. 332-339, sept. 2005.
- [8] T. Nomura, N. Okinaka, et T. Akiyama, « Technology of latent heat storage for high temperature application: a review », *ISIJ Int.*, vol. 50, n° 9, p. 1229–1239, 2010.
- [9] R. Tamme, T. Bauer, J. Buschle, D. Laing, H. Müller-Steinhagen, et W.-D. Steinmann, « Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation », *Int. J. Energy Res.*, vol. 32, n° 3, p. 264-271, mars 2008.
- [10] B. Cárdenas et N. León, « High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, p. 724-737, nov. 2013.
- [11] J. C. Gomez, « High-Temperature Phase Change Materials (PCM) Candidates for Thermal Energy Storage (TES) Applications », National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO., United States, Technical Report NREL/TP-5500-51446 TRN: US201120%%47, sept. 2011.

Annexe II-2 – Liste B des MCP candidats

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
 	mercure (Hg), thallium (Tl), cadmium (Cd), halogénures d'argent (AgX)			
 	béryllium (Be), arsénures (XAs), sulfures (XS _n), cyanures (CN)			
 	thorium (Th), neptunium (Np), uranium (U)			
 	niobium (Nb), tantale (Ta), gallium (Ga), césium (Cs), indium (In), rubidium (Rb) tellure (Te), antimoine (Sb), strontium (Sr), tungstène (W), hafnium (Hf)			
 	chlorure de fer (FeCl _n), de zinc (ZnCl ₂) et de cuivre (CuCl _n), sulfate de zinc (ZnSO ₄)			
 	hydroxyde (XOH), cromates (XCrO ₄), dichromate (XCr ₂ O ₇), fluorure (XF _n), chlorate (XClO ₃) et perchlorate (XClO ₄)			
1229	AgCl–HgCl	57.4	250.0	655
1230	InCl ₂ –TiCl	84 APP	250.0 APP	1462
1231	AgCl–LiCl–LiNO ₃	0.5–12–87.5	250.0	399
1232	K ₂ UCl ₆ –LiCl–Li ₂ UCl ₆	34.1–26.9–39	250.0 ±2	2865
1233	KI–KOH	27	250.0	3193
1234	LiNO ₃ –Ph(NO ₃) ₂	96.5	250.2	1943
1235	Ba(NO ₃) ₂ –LiNO ₃	2.8	250.4	1942
1236	KNbCl ₆ –NbOCl ₃	78.4	251.0	2086
1237	AgCl–RbCl	60	251.0	61 62 2046
1238	SnCl ₂ –TiCl	44	251.0	2061
1239	Ba(NO ₃) ₂ –LiNO ₃	2.8	251.0	993
1240	LiNO ₃ –Sr(NO ₃) ₂	98.5	251.3	1942
1241	AgCl–CuCl	45.7	252.0	850
1242	LiNO ₃ –Li ₂ SO ₄	1.26	252.0	511
1243	Ba(NO ₃) ₂ –Ba(NO ₃) ₂	94	252.0	1163
1244	Ba(NO ₃) ₂ –LiNO ₃	2.6	252.0	833
1245	Mg(CHO ₂) ₂ –NaCHO ₂	21	252.0	2794
1246	NaF–SnF ₂	92	253.0	1306
1247	CdBr ₂ –CsBr–KBr	37–12.3–50.7	253.0	2527
1248	CdI ₂ –PbBr ₂ –PbI ₂	12.7–56.4–30.9	253.0	1676
1249	Na ₂ S–S	18.6	253.0 ±2	2932
1250	AgBr–Ag ₂ SO ₄	69 APP	254.0	3169
1251	SnCl ₂ –TiCl	NA	254.3	2748
1252	CsCl–NbOCl ₃	40	255.0	1050
1253	CsCl–TaCl ₄	52	255.0	1007
1254	KI–MgI ₂	61	255.0	1918
1255	CuCl–MgCl ₂ –PbCl ₂	57–5–38	255.0 ±3	2694
1256	NpF ₄ –TlF	14	255.0	2994
1257	Ba(NO ₃) ₂ –Ba(NO ₃) ₂	94	255.0	3039
1258	Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ –NaC ₂ H ₃ O ₂	42.5	255.0	2794
1259	Ba(NO ₃) ₂ –Ca(NO ₃) ₂	89	255.0	2804
1260	Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ –NaC ₂ H ₃ O ₂	60	256.0	2794
1261	NaF–SnF ₂	57	258.0	1306
1262	AgCl–CsCl	72	258.0	719
1263	AgCl–CuCl	48.9	258.0	850
1264	CuCl–PbCl ₂	NA	258.0	3150
1265	NaNO ₃ –NaOH	18.5	258.0	3211

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
266	LiBr-RbBr	59	259.0	430
267	NaF-SnF ₂	72	260.0	1306
268	FeCl ₂ -InCl ₃ -NaCl	10-45-45	260.0	2466
269	AgCl-CuCl	46	260.0	61 62 715
270	InCl ₃ -TiCl	48	260.0	873
271	InCl ₃ -ZnCl ₂	8	260.0	1478
272	CdCl ₂ -TiCl-TiI	15.3-54.2-30.5	260.0	790
273	KBr-LiBr-RbBr	WORK IN PROGRESS	260.0 APP	2442
274	NaBr-PbBr ₂ -PbI ₂	11.3-53.8-34.9	260.0	1995
275	PbBr ₂ -PbI ₂	53	260.0	948
276	PbBr ₂ -PbI ₂	63	260.0	1995
277	NaBr-NaOH	77.7	260.0	512
278	KI-LiI	36.9	260.0	1968
279	NaBO ₂ -NaOH	15	260.0	1295
280	ReCl ₅ -ReCl ₃	15	260.0	2683
281	CuI-TeI ₄	23 APP	260.0	3022
282	CaBr ₂ -LiBr-RbBr	3.1-55.7-41.2	260.0	2770
283	K ₂ UCl ₆ -Li ₂ UCl ₆ -UCl ₄	32.9-41.1-26.0	260.0 ±2	2865
284	PbCl ₂ -ZnCl ₂	9.1	261.0	964
285	CdCl ₂ -ZnCl ₂	0 APP	261.5	1918
286	CdCl ₂ -ZnCl ₂	1	262.0	964 965
287	LiCl-LiOH	37	262.0	683
288	CsBr-LiBr	37.5	262.0	1121
289	AlBr ₃ -RbBr	49	262.0	2265
290	InBr ₃ -RbBr	55	262.0	3101
291	FeCl ₃ -TiCl	26	262.0	3133
292	LiCl-LiOH	37	262.0	3188
293	Na ₂ Cr ₂ O ₇ -NaNO ₃	45.4	262.0	3190
294	CsCl-ZnCl ₂	42.5	263.0	1918
295	CuCl-FeCl ₃	39.6	263.0	63
296	Na ₂ CO ₃ -Na ₂ O-NaOH	6.5-7.4-86.1	263.0	1138
297	Ba(NO ₃) ₂ -TiNO ₂	97	263.0	910
298	CuCl-FeCl ₃	NA	263.0	3138
299	KI-NaCNS	17.9	263.6	1940
300	HgCl ₂ -NaCl	86	264.0	513
301	AgCl-AgI	53.5	264.0	616
302	KI-LiCl-LiI	WORK IN PROGRESS	264.0 APP	2442
303	AgBr-KI	80.3	264.0	1018
304	AgCl-AgI	53.5	264.0	3113
305	HgCl ₂ -NaCl	86	264.0	3151
306	K ₂ Cr ₂ O ₇ -KNO ₃	35.7	264.0	3190
307	KCl-LiCl-RbCl	WORK IN PROGRESS	265.0 APP	2442
308	HgCl ₂ -InCl ₃	98	265.0	1478
309	Ca(NO ₃) ₂ -LiCl	40.85	265.0	1239
310	KI-LiBr-LiI	WORK IN PROGRESS	265.0 APP	2442
311	MnCl ₂ -ZnCl ₂	2	266.0	61
312	Ba(NO ₃) ₂ -KNO ₃	93.2	266.0	2123
313	LiI-TeI ₄	3	266.0	3022
314	KBr-LiBr-NaBr-RbBr	NA	266.0	2870
315	NaNO ₃ -NaOH	41	266.0	3211
316	LiCl-NH ₄ Cl	50	267.0	61 224
317	CdCl ₂ -NH ₄ Cl	53	267.0	3250
318	AlBr ₃ -RbBr	48	267.0	2470
319	Ca(NO ₃) ₂ -CsNO ₂	63.5	267.0	1209
320	KNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂	63.1	267.0	1237
321	KNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂	71.9	267.0	1892
322	TeBr ₄ -TeI ₄	20	267.0 SER SOLID SOL	2764
323	TeBr ₄ -TeCl ₄ -TeI ₄	20-0-80	267.0 SER SOLID SOL	2764

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
1324	LiCl-NH ₄ Cl	50	267.0	3147
1325	CdCl ₂ -NH ₄ Cl	53	267.0	3147
1326	CsCl-ZnCl ₂	20.1	268.0	1918
1327	LiCl-LiOH	42	268.0	1029
1328	KBr-LiBr-RbBr	9-57-34	268.0	2111
1329	SnBr ₂ -TiBr	51.9	268.0	2748
1330	NaBeF ₃ -NaPO ₃	60	270.0 APP	1412 1678
1331	NaCl-TaCl ₄	55	270.0	1027
1332	NaCl-ZnCl ₂	42	270.0	121 140
1333	CdCl ₂ -TiI	27.0	270.0	790
1334	KCl-PbCl ₂ -PbI ₂	31.2-27.8-40.9	270.0	512
1335	Ca(ClO ₃) ₂ -NaClO ₄	55	270.0	325
1336	BaF ₂ -FeF ₂	33	270.0	2991
1337	CaBr ₂ -CsBr-LiBr	1.0-39.4-59.6	270.0	2759
1338	BeCl ₂ -CsCl	59.4	270.0	2742
1339	SrCl ₂ -ZnCl ₂	NA	270.0	3166
1340	Bi-CdTe	99.992	270.5	2618
1341	MgCl ₂ -ZnCl ₂	1	271.0	61 156
1342	KNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂	85.6	271.7	1942
1343	InCl ₃ -NaCl	49	272.0	855
1344	CsNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂	76.9	272.0	1238
1345	AgCl-HgCl ₂	16.5	272.0	3113
1346	CsCl-TaCl ₃	54	273.0	1019
1347	LiBr-RbBr	55	273.0	430
1348	LiCl-LiOH	34.5	274.0	1029
1349	NaNO ₃ -Pb(NO ₃) ₂	84.5	274.2	1943
1350	CsCl-WCl ₅	2 APP	275.0	1051
1351	LiBr-LiOH	55	275.0	511
1352	CsNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂	75	275.0	1998
1353	KNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂	85	275.0	1998
1354	CuCN-KCN	41	275.0	3111
1355	LiBr-LiOH	55	275.0	3202
1356	InCl ₃ -ZnCl ₂	4	276.0	397
1357	TaCl ₅ -TiCl	36	276.0	2241
1358	CdCl ₂ -CdI ₂ -PbI ₂	33-13-54	276.0	282
1359	AgBr-PbBr ₂	NA	276.0	2430
1360	AgBr-PbBr ₂	54	276.0	512
1361	AgCl-PbCl ₂ -TiCl	37-55-8	276.0	2651
1362	CsBr-LiBr	36.5	276.0	2759
1363	KBr-RbNO ₃	.5	276.0	2900
1364	RbCl-ZnCl ₂	37	277.0	1918
1365	KCl-LiCl-PbCrO ₄	36.3-50-13.6	277.0	1054
1366	CdBr ₂ -KBr-PbBr ₂	24-52-24	277.0	219
1367	BeCl ₂ -RbCl	54.8	277.0	3102
1368	KF-SnF ₂	45	278.0	1306
1369	HgCl ₂ -LiCl	98.4	278.0	513
1370	CsI-PbCl ₂ -PbI ₂	23.8-28.6-47.6	278.0	2198
1371	KCl-KI-PbI ₂	4.8-33.2-61.9	278.0	371
1372	NaCl-NaNO ₃ -Na ₂ SO ₄	8.4-86.3-5.3	278.0	512
1373	KBr-LiBr-PbBr ₂	43-40.7-16.3	278.0	885
1374	Na ₂ MoO ₄ -NaNO ₂	2 APP	278.0	2729
1375	HgCl ₂ -LiCl	98.4	278.0	3151
1376	NaNO ₂ -Na ₂ WO ₄	98 APP	279.0	2729
1377	NaCNS-RbI	88.5	279.2	1940
1378	KF-SnF ₂	56	280.0	1306
1379	CuCl-PbCl ₂	59.1	280.0	512
1380	Ba(NO ₃) ₂ -NaCl-NaNO ₃	5.8-7.9-86.2	280.0	512
1381	KCl-LiCl-LiOH	11.5-45.0-43.5	280.0	683

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
1383	CdBr₂-NaBr-PbBr₂	13-25-62	280.0	211
1383	CdBr₂-KBr-PbBr₂	17-11-72	280.0	219
1384	NaOH-Na₂S	95.7	280.0	1420
1385	As₂Se₃-As₂Te₃	47	280.0	2642
1386	CuCN-KCN	76	280.0	3111
1387	CuCl-PbCl₂	51	280.0	3138
1388	KCl-KH ₂ PO ₄	5.5	280.0	3187
1389	KCl-LiCl-LiOH	11.5-45-43.5	280.0	3188
	[See locator number 6189.]		280.4	
1390	KI-LiCl-LiF	WORK IN PROGRESS	281.0 APP	2442
1391	HgCl₂-PbCl₂	100 APP	281.0 APP	1072
1392	NaNO₃-TiCl	91	281.0	1170
1393	NaCl-NaNO ₂	1.1	281.0	61
1394	CaCl-NbCl₄	43 APP	282.0	387
1395	NaCl-Na₂CO₃-NaOH	7.8-6.4-85.8	282.0	213
1396	KBr-LiBr-PbBr ₂	43.6-30.8-25.6	282.0	885
1397	PbBr ₂ -ZnBr ₂	60	282.0	2120
1398	CuCl-ZnCl₂	12	283.0	190
1399	KCl-LiCl-LiOH	1.5-36.5-62.0	283.0	683
1400	Na₂CO₃-NaOH	7.2	283.0 ±1	1138
1401	CdBr₂-KC₂H₃O₂	11.5	283.0	2728
1402	KCl-LiCl-LiOH	1.5-36.5-62	283.0	3188
1403	RbCl-TaCl₄	53 APP	284.0 APP	1007
1404	CuCl-CuI	57	284.0	61
1405	CdBr₂-NaBr-TlBr	25-2.5-72.5	284.0	2472
1406	CaNO₃-Sr(NO₃)₂	40 APP	284.0	1020
1407	KBr-NaCNS	9.1	284.6	1940
1408	NaCNS-RbBr	91.3	284.9	1940
1409	CdCl₂-CsCl-TlBr	26.6-7.6-65.8	285.0	2562
1410	CdI₂-NaCl-NaI	36.2-36.2-27.5	285.0	321
1411	LiCl-Li₂SO₄-ZnCl₂	23-0.44-76.5	285.0	425
1412	AgBr-KBr	68	285.0	61 62 87 112 162 376
				738 803
1413	KNO ₃ -NaNO ₂	45.5	285.0	2122
1414	CaNO₃-RbNO₃	14	285.0	3251
1415	ThF₄-TlF	10	285.0	2713
1416	NaOH-Na₂S	99.5	285.0	2967
1417	CoCl-ZrCl₄	32.8	286.0	83
1418	AgCl-CdCl₂-PbCl₂	39.7-23.7-36.6	286.0	512 665
1419	AgBr-KBr	69	286.0	61 62 87 112 162 376
				738 803
1420	PbCl₂-ZnCl₂	23	286.0	3029
1421	AgI-NaI-NaNO₃	0.5-14-85.5	286.0	3115
1422	Ag₂SO₄-KNO₃	9.8	286.1	2646
1423	CsBr-NaCNS	7.9	286.3	1940
1424	LiBr-NaCNS	0.7	286.8	1940
1425	Ba(NO ₃) ₂ -KNO ₃	12.4	287.0	1942
1426	Ba(NO ₃) ₂ -KNO ₃	12.5	287.0	1237
1427	Ba(NO ₃) ₂ -KNO ₃	12.7	287.0	993
1428	Ba(NO ₃) ₂ -KNO ₃	13.3	287.0	1252
1429	CdI₂-NaI	53	287.0	3140
1430	NaCNS-NaI	83.7	287.5	1940
1431	CdBr₂-TiCl	23.8	288.0	2297
1432	CaNO₃-RbNO₃	20 APP	288.0	2790
1433	KBr-LiBr-PbBr ₂	15-18.3-66.6	289.0	885
1434	CsBr-NaBr-PbBr₂	7.9-15.8-76.2	289.0	1793
1435	CdCl₂-NaCl-TiCl	22-4-74	290.0	480
1436	KCl-NbCl₅-ZrCl₄	51-47-2	290.0	874

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References						
1437	CdCl ₂ -CsCl-TlCl	21.2-3.6-75.1	290.0	2562						
1438	CdCl ₂ -TlCl	22.7	290.0	790						
1439	GaCl ₃ -TlCl	32	290.0	1016						
1440	AgCl-Ag ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄	NA	290.0	440						
1441	CdCl ₂ -CdSO ₄ -TlCl	16-7.4-76.5	290.0	392						
1442	AgBr-KBr	51	290.0	61	62	87	112	162	376	
				738	803					
1443	Ca(NO ₃) ₂ -RbNO ₃	56.2	290.0	1897						
1444	CsNO ₃ -RbNO ₃	15 APP	290.0 APP	1486						
1445	KCl-NaCl-ZnSO ₄	25-20-55	290.0	2726						
1446	NaI-SnI ₂	22	290.0	2733						
1447	LiCl-Li ₂ SO ₄ -RbCl	58.2-1.3-40.5	290.0	2763						
1448	CsCl-LiCl-RbCl	5-56.5-38.5	290.0	2819						
1449	KCl-NaCl-ZnSO ₄	33-33.5-33.5	290.0	2897						
1450	AgCN-KCN	14	290.0	3111						
1451	AgBr-KBr	51	290.0	3116						
1452	LiCl-LiOH	NA	290.0	3202						
1453	NaCl-Na ₂ CO ₃ -NaOH	6-6.6-87.3	291.0	213						
1454	KNO ₃ -RbNO ₃	30	291.0	1082						
1455	BeCl ₂ -PbCl ₂	53	292.0	512						
1456	InCl ₃ -TlCl	50	292.0	992						
1457	CdBr ₂ -CsCl-TlBr	27.4-10.2-62.4	292.0	2562						
1458	CdBr ₂ -KBr-NaBr	35-52-13	292.0	210						
1459	Cs ₂ CO ₃ -CsOH	10.3	292.0	1024						
1460	BeCl ₂ -CsCl	75.0	292.0	2742						
1461	BeCl ₂ -PbCl ₂	47	292.0	3128						
1462	Li ₂ SO ₄ -ZnCl ₂ -ZnSO ₄	0.7-90.3-9.0	293.0	425						
1463	NaCl-Na ₂ SO ₄ -NaCNS	4.2-1.0-94.8	293.0	246						
1464	NaOH-Na ₂ SO ₄	95.3	293.0	1420						
1465	CdBr ₂ -Na ₂ C ₂ H ₃ O ₂	25	293.0	2728						
1466	NaBr-NaNO ₃	9.5	293.0	3205						
1467	NaCNS-RbCl	94.4	293.4	1940						
1468	NaNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂	93.6	293.4	1942						
1469	CsCl-NaCNS	5.3	293.6	1940						
1470	LiCl-ZnCl ₂	23	294.0	425						
1471	LiCl-NaCNS	6	294.0	1940						
1472	Ba(NO ₃) ₂ -NaNO ₃	6.4	294.0	993						
1473	KCl-NaCNS	5.2	294.1	1940						
1474	NaNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂	93	294.9	1998						
1475	KF-NaF-KNO ₃	7-2.5-90.5	295.0	381						
1476	CdCl ₂ -PbCl ₂ -PbI ₂	31.5-37-31.5	295.0	282						
1477	KCl-ZnSO ₄	66.6	295.0	327						
1478	CdBr ₂ -KBr-TlBr	28.2-24.3-47.4	295.0	2329						
1479	CdBr ₂ -PbBr ₂ -TlBr	16-29.9-54	295.0	2469						
1480	NaI-PbBr ₂	22.2	295.0	1995						
1481	K ₂ S ₂ O ₇ -V ₂ O ₅	92	295.0	2585						
1482	Ba(NO ₃) ₂ -NaNO ₃	5.8	295.0	1942						
1483	CdCl ₂ -CsBr-TlBr	26.6-2.6-70.8	295.0	3004						
1484	As ₂ S ₃ -In ₂ S ₃	98 APP	295.0 ±5	2761						
1485	BeCl ₂ -KCl-YCl ₃	62-24-14	295.0	2739						
1486	CdCl ₂ -TlBr	25.8	296.0	2297						
1487	NaI-NaNO ₃	14	296.0	1100						
1488	Na ₂ MoO ₄ -NaNO ₃	2 APP	296.0	2729						
1489	NaBr-NaCNS	9.4	296.1	1940						
1490	CsCl-LiCl-LiF	38-59.5-2.5	297.0	1223						
1491	NaCl-NaNO ₃	6.5	297.0	1100						
1492	CdBr ₂ -KBr	36	297.0	72	210	219	923			
1493	CdBr ₂ -KBr-PbBr ₂	38-31-31	297.0	219						

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
494	KCl–LiCl–NaCl– RbCl	18.3–50.4–8.0–23.3	297.0	3088
495	FeCl ₂ – FeCl₃	13.5	297.5	721
496	CdCl ₂ –CdF ₂ –NaF	46.3–9.3–44.4	298.0	2468
497	CdCl ₂ –NaF	55 APP	298.0 ±5	26
498	KF–KNO ₃	9	298.0	381
499	CaCl ₂ –LiCl–SrCl ₂	39.8–58.2–2.0	298.0	2008
500	KCl– NbCl₅	40 APP	298.0	791
501	CdCl ₂ –TiCl ₄	29.5	298.0	2506
502	NaCl–NaNO ₃	5	298.0	61 62
503	KCl–KClO ₃ –KNO ₃	6.9–18.6–74.5	298.0	661
504	CdBr ₂ –PbBr ₂ –TlBr	17.6–72.8–9.5	298.0	2469
505	KBr–PbI ₂	47.3	298.0	948
506	Ba(NO ₃) ₂ –NaNO ₃	6.4	298.0	894
507	NaNO ₃ –Na ₂ WO₄	98 APP	298.0	2729
508	SnI ₂ – SnS	85 APP	298.0	2997
509	CdBr ₂ –KBr	37	299.0	2071
510	KBeF ₃ –KPO ₃	80 APP	300.0	1413
511	KBeF ₃ –KPO ₃	80	300.0 APP	3245
512	BeCl ₂ –LiCl	56	300.0	512
513	KCl– UCl₄	57	300.0	1394
514	RbCl – TaCl₅	55	300.0	1019
515	CdCl ₂ –TiCl ₄	27	300.0	711
516	CdCl ₂ –ZnCl ₂	8	300.0	511
517	FeCl ₃ –ZrCl ₄	85.18	300.0	794
518	CdI₂ –TiCl ₄	33.3	300.0	790
519	ZnCl ₂ –ZnSO ₄	90	300.0	425
520	CdBr ₂ –KBr	37	300.0	72 210 219 923
521	KBr– KOH	25	300.0	511
522	NaNO ₃ –Na ₂ SO ₄	95.5	300.0	511
523	Rb₂SO₄ – RbNO₃	1.5	300.0	2529
524	CdCl ₂ –In ₂ Cl ₃	9	300.0	2705
525	BeCl ₂ –KCl	48	300.0	2978
526	FeCl ₃ –ZrCl ₄	94	300.0 ±2	3020
527	FeCl ₃ – HfCl₄	62	300.0 ±2	3020
528	BeCl ₂ –KCl	47.9	300.0	3048
529	RbCl–TiCl ₄ – TiI₄	NA	300.0	2757
530	LiBr– RbBr	54	300.0	2770
531	AgBr–TeBr ₄	20	300.0	2875
532	RbBr – KbNO₃	1	300.0	2900
533	BeCl ₂ –LiCl	56	300.0	9559
534	BeCl ₂ –TiCl ₄	NA	300.0 APP	3128
535	K ₂ Cr ₂ O ₇ –Na ₂ Cr ₂ O ₇	42.5	300.0	3190
536	KBr– KOH	25	300.0	3193
537	Na ₂ CrO ₄ –NaNO ₃	5 APP	300.0	3210
538	NaCl–NaCNS	6	300.3	1940
539	CdCl ₂ –CdF ₂ –NaF	49.4–3.8–46.7	301.0	2468
540	Na ₂ CrO ₄ –NaNO ₃	5 APP	301.0	3209
541	CaCl ₂ – HfCl₄	34.9	302.0	83
542	NaCl–NaCNS	4.8	302.0	246 291
543	CdBr ₂ –PbBr ₂ –TlBr	27.4–43.6–29	302.0	2469
544	BaSO ₄ –LiCl– KbCl	1–57–42	302.0	2793
545	CdBr ₂ –PbBr ₂ –TlBr	20.3–19.6–60.1	303.0	2469
546	KBr–K ₂ CrO ₄ –LiBr	15.3–8.9–75.8	303.0	1938
547	Na ₂ Cr ₂ O ₇ – Rb₂Cr₂O₇	78	303.0	1112
548	NaBF ₄ –NaF	61.1	304.0	1039
549	NaF–NaNO ₃	3.5	304.0	381
550	AgCl – Ag₂SO₄	69.3	304.0	208 440
551	CdSO ₄ –TiCl ₄ – Ti₂SO₄	19.7–72.6–7.6	304.0	392

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
1552	KBr–NaBr–PbBr ₂	7.9–16.7–75.4	304.0	2498
1553	CdBr ₂ –KBr	38	304.0	965
1554	AgCl–Ag ₂ SO ₄	69	304.0	3124
1555	CuCl–FeCl ₃	NA	304.0	3138
1556	KF–SnF ₂	77	305.0	1306
1557	CuCl ₂ –FeCl ₂	48.5	305.0	1830
1558	CdBr ₂ –KBr	37	305.0	1918
1559	CdI ₂ –SnI ₂	30	305.0	2692
1560	As ₂ S ₃ –Na ₂ S	85 APP	305.0 ±5	3091
1561	AgCl–Ag ₂ SO ₄ –CdSO ₄	68–1–31 APP	305.0	3112
1562	KNO ₃ –TiCl	88.9	305.5	1170
1563	BeCl ₂ –BeF ₂	27.5	306.0	1918
1564	CsCl–LiCl	40.5	306.0	1223
1565	AgCl–KCl	70	306.0	61 62 85 87 110 376
1566	PbCl ₂ –PbI ₂	24	306.0	477 616 675 738
1567	KBr–PbI ₂	27.6	306.0	965
1568	KOH–RbOH	65.6	306.0	948
1569	LiF–NaCNS	0.6	306.5	512
1570	KBF ₃ OH–KBF ₄	91.5	307.0	1940
1571	CsCl–PbI ₂	23.2	307.0	1062
1572	CsBr–KBr–PbBr ₂	11–4.6–84.3	307.0	2198
1573	NaI–PbI ₂ –TlI	9.1–65.3–25.6	307.0	1796
1574	BaCl ₂ –LiCl–RbCl	1.2–91.6–7.2	307.0	1126
1575	KBr–LiCl–PbBr ₂	13.7–14.6–71.7	308.0	3074
1576	CdBr ₂ –CsBr–TlBr	31.6–9.2–59.2	308.0	995
1577	KF–SnF ₂	92	309.0	2561 2562
1578	NaBr–PbBr ₂ –TlBr	14–80–6	309.0	1306
1579	KI–PbBr ₂	44.9	309.0	52
1580	K ₂ CO ₃ –KOH–LiOH	3.1–30.9–66	309.0	948
1581	BeCl ₂ –LiCl	51 APP	310.0 APP	2526
1582	AgCl–PbCl ₂	NA	310.0	2507
1583	BeCl ₂ –TiCl	55	310.0	2430
1584	KBr–KCl–LiBr–LiCl	28.5–9.5–46.5–15.5	310.0	512
1585	Li ₂ SO ₄ –ZnCl ₂	1	310.0	949
1586	KCl–K ₂ CrO ₄ –KNO ₃	2.7–1–96.3	310.0	425
1587	Ba(ClO ₄) ₂ –NaClO ₄	43	310.0	3247
1588	CdBr ₂ –TlBr	25	310.0	196
1589	BeCl ₂ –YCl ₃	95–5	310.0	788
1590	NaCl–ZrCl ₄	35.4	311.0	2739
1591	AgCl–PbCl ₂	61.5	311.5	51 83 779
1592	CsAlCl ₄ –CsCl–Cs ₂ NbOCl ₅	75–10–15	312.0	1818
1593	CoCl ₂ –ZnCl ₂	7.3	312.0 ±1	1048
1594	FeCl ₃ –InCl ₃	3	312.0	611
1595	CsI–PbCl ₂ –PbI ₂	18.2–61.4–20.4	312.0	1354
1596	CsCl–LiBO ₂ –LiCl	43.5–0.5–56	312.0	2198
1597	CaCl ₂ –CsCl–LiCl	0.5–38.7–60.8	312.0	2291
1598	CaBr ₂ –KBr–LiBr	6.5–41.5–52	312.0	2759
1599	CdCl ₂ –NH ₄ Cl	79	312.0	2818
1600	Ba(ClO ₄) ₂ –NaClO ₄	40	313.0	3147
1601	CdBr ₂ –TlBr	25	313.0	1116
1602	CsBr–LiBr	50.0	313.0	2071
1603	CsCl–LiCl	42.5	314.0	2759
1604	CuCl–NaCl	73	314.0	363 2291
1605	CuCl–NaCl	74	314.0	61 62
1606	CuCl–NaCl	75	314.0	64
1607	NaCl–ZrCl ₄	37.6	314.0	715
1608	AgCl–PbCl ₂	60.02	314.0	201
				30 62 169 195 208 738

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
1609	KBr–KCl–LiBr–LiCl	21.3–37.7–34.8–6.1	314.0	949
1610	KBr–LiCl–PbBr ₂	42.6–24–33.3	314.0	995
1611	NaCl–NaOH	6.3	314.0	1199
1612	Ba(ClO ₄) ₂ –Ca(ClO ₄) ₂	43	314.0	1116
1613	KNO ₃ –K ₂ WO ₄	94.2	314.0	2295
1614	AgCl–PbCl ₂	40	314.0	2651
1615	AgCl–KCl	72	314.0	3090
1616	LiCl–RbCl	58.5	314.0	2763
1617	AlCl ₃ –RbCl	46 APP	315.0 APP	2284
1618	SnCl ₂ –TiCl ₄	24	315.0	2061
1619	AgBr–KCl	76	315.0 APP	1379
1620	AgCl–KCl–KNO ₃	0.39–5.61–94.0	315.0	376
1621	CdBr ₂ –CsI	45.5	315.0	1010
1622	Cs ₂ CrO ₇ –Na ₂ Cr ₂ O ₇	21	315.0	1112
1623	TiF ₃ –YF ₃	95	315.0	2958
1624	CsCl–LiCl	39	315.0	2759
1625	CuCl–NaCl	75	316.0	2254
1626	InCl ₃ –NaCl	78	316.0	397 1193
1627	InCl ₃ –KCl	47.5	316.0	992
1628	CdBr ₂ –CsCl–TiBr	21.9–32.9–45.1	316.0	2562
629	KBr–LiCl–PbBr ₂	45.4–31.9–22.7	316.0	995
1630	TiCl ₄ –TiH ₄	52.5	316.0	790
1631	CdSO ₄ –TiCl ₄	52.7	316.0	392
1632	KNO ₃ –K ₂ WO ₄	92 APP	316.0	2729
1633	TiCl ₄ –TiH ₄	52	316.0	2757
1634	Na ₂ Cr ₂ O ₇ –Rb ₂ Cr ₂ O ₇	25	317.0	1112
1635	LiCl–RbCl	58.3	318.0	160
1636	AgCl–KCl	70	318.0	61 62 85 87 110 376 477 616 675 738
1637	CsCl–PbBr ₂	12.2	318.0	1994
1638	Li ₂ CrO ₄ –LiOH	29	318.0	942
639	K ₂ MoO ₄ –KNO ₃	8 APP	318.0	2729
640	KBr–LiBr	60	318.0	2926
641	KF–NaF–TiF ₄	18.3–30.2–51.5	318.0	3028
642	KCl–KNO ₃ –K ₂ SO ₄	16.75–82.25–1	318.0	3196
1643	AgCl–KCl	70	319.0	2046
644	Ca(NO ₃) ₂ –K ₂ CrO ₄ –KNO ₃	0.13–0.7–99.18	319.0	546
1645	BeF ₂ –NaF–ThF ₄	43–55–2	320.0	1260
646	BaCl ₂ –KCl–LiCl	5.43–40.92–53.65	320.0	1166
647	BaCl ₂ –KCl–LiCl	6.38–39.36–54.26	320.0	128
648	KCl–LiCl–PbCl ₂	39.2–33.6–27.1	320.0	884
1649	CdCl ₂ –KCl–PbCl ₂	42.5–19–38.5	320.0	322 394
1650	CdCl ₂ –KCl–PbCl ₂	43–22–34.8 APP	320.0	1147
1651	CuCl ₂ –KCl	38	320.0	38
1652	CsAlCl ₄ –Cs ₂ NbOCl ₅	79.5	320.0	1048
1653	AgCl–KBr	75	320.0 APP	1379
654	KCl–LiBr–NaBr	38–55–7	320.0	949
655	CaCl ₂ –LiNO ₃	40.3	320.0	3248
656	KCl–KNO ₃	6	320.0	341 376 661
1657	CdBr ₂ –CsBr–NaBr	53.8–20–26.1	320.0	1854
1658	CdBr ₂ –RbBr	40	320.0	2071
659	KI–PbBr ₂	13.1	320.0	948
660	KBr–KNO ₃	9.5	320.0	3232
1661	Ca(NO ₃) ₂ –CsNO ₃	84	320.0	1209
662	KCl–LiCl–Li ₂ CrO ₄	33.2–38.0–28.8	320.0	2989
663	KBr–LiBr–Li ₂ CrO ₄	28.2 56.5 15.3	320.0	2989
1664	KCl–ThCl ₄ –UCl ₄	NA	320.0 ±2	3097
1665	CuBr–TeBr ₄	18 APP	320.0	2875

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
1666	AgI-TlI	30	320.0	3117
1667	Ag ₂ SO ₄ -TlI	72	320.0	3117
1668	KCl-KNO ₃	6	320.0	3187
1669	CdCl ₂ -LiCl-PbCl ₂	31.4-18.2-50.5	321.0	870
1670	KCl-LiCl-PbCl ₂	43.2-42.6-14.2	321.0	884
1671	KI-PbI ₂	31.9	321.0	948
1672	KI-PbI ₂ -TlI	4.5-81-14.5	321.0	2857
1673	KBF ₃ OH-KF	98.7	322.0	1062
1674	CuCl-NaCl	73	322.0	640
1675	LiBr-PbBr ₂	20.9	322.0	835 885 2027
1676	CdBr ₂ -RbBr	54	322.0	2071
1677	SbI ₃ -Sb ₂ S ₃	24	322.0	1904
1678	AgI-ZnI ₂	53	322.0	2816
1679	KBr-LiBr	38.5	322.5	985
1680	CsCl-LiCl	40.7	323.0	160
1681	CdCl ₂ -NaCl-PbCl ₂	36-18-46	323.0	786
1682	CsBr-PbBr ₂	19.8	323.0	1994
1683	KNO ₃ -KNO ₃	20	323.0	917
1684	KI-PbI ₂ -TlI	6-62-32	323.0	2857
1685	CdCl ₂ -KCl-LiCl	22.7-46.6-30.7	324.0	880
1686	CdCl ₂ -CsCl-TlBr	20.5-26.5-53	324.0	2562
1687	KCl-LiCl-Li ₂ SO ₄	38.9-57.1-3.9	324.0	133
1688	KBr-LiBr-NaBr	35-57.5-7.5	324.0	831
1689	NaBr-PbBr ₂	17.7	324.0	211
1690	NaBr-PbBr ₂	18	324.0	52 285
1691	CdCl ₂ -CsBr-TlBr	25.8-25.2-49.0	324.0	3004
1692	CuCN-KCN	58	324.0 APP	3111
1693	CaCrO ₄ -KNO ₃	1 APP	324.0	3174
1694	NaBF ₄ -NaF	60 APP	325.0 APP	217
1695	AgCl-KCl	75	325.0	61 62 85 87 110 376 477 616 675 738
1696	CuCl ₂ -KCl	30	325.0	38
1697	KNbCl ₆ -KNbOCl ₄	84.2	325.0	2086
1698	B ₂ O ₃ -ThO ₂	98 LT	325.0 LT	937
1699	Cs ₂ CrO ₄ -K ₂ Cr ₂ O ₇	50	325.0	2262
1700	NaCl-PuCl ₃ -ThCl ₄	46.5-18.5-35	325.0	3105
1701	LiCl-PbCl ₂ -ThCl ₄	40-36-24	325.0 ±2	3043
1702	PbBr ₂ -RbBr	88 APP	325.0	3163
1703	K ₂ CrO ₄ -KNO ₃	1 APP	325.0	3174
1704	KCl-PbCl ₂ -ZnCl ₂	52-18-30	326.0	682
1705	CdCl ₂ -TiCl	22.7	326.0	392 480
1706	PbCl ₂ -PbI ₂	35	326.0	167 511
1707	CsCl-LiCl-Li ₂ SO ₄	44.3-53.9-1.7	326.0	363
1708	LiCl-Li ₂ SO ₄ -TiCl	34.2-0.5-65.3	326.0	356
1709	CdBr ₂ -PbI ₂	37	326.0	1676
1710	K ₂ CO ₃ -KNO ₃	3.7	326.0	3186
1711	BeF ₂ -KF	58	327.0	1179
1712	BeCl ₂ -CdCl ₂	85	327.0	512
1713	KCl-LiBr	39	327.0	836 949
1714	NaI-PbI ₂ -TlI	5.5-43.9-48.9	327.0	1126
1715	Cs ₂ Cr ₂ O ₇ -Na ₂ Cr ₂ O ₇	74	327.0	1112
1716	BeCl ₂ -CdCl ₂	85	327.0	3128
1717	KCl-LiCl-SrCl ₂	40-51.9-8.1	328.0	1274
1718	CdCl ₂ -KCl-PbCl ₂	21.5-51.8-26.7	328.0	322 394
1719	MnCl ₂ -TiCl	21.5	328.0	1077
1720	AgBr-PbCl ₂	65 APP	328.0	2430
1721	CaSO ₄ -KCl-LiCl	4.9-38.1-57	328.0	2242
1722	PbCl ₂ -ThCl ₄ -UCl ₄	56-25-19	328.0	2886

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
723	KNO ₃ -TlBr	97.2	328.5	1170
724	AgCl-InCl ₃	32	329.0	397
725	CdBr ₂ -NaBr-TlBr	42.8-18.6-38.6	329.0	2472
726	CdBr ₂ -CsI	64.6	329.0	1010
727	KCl-LiCl-NbCl ₃	42.3-55.5-2.2	330.0	1479
728	HfCl ₄ -NaCl	59.4	330.0	83
729	CuCl-HgCl	56.2	330.0	655
730	PbCl ₂ -UCl ₄	65	330.0	2214
731	NaCl-PbCl ₂ -PbI ₂	9.5-25.7-64.7	330.0	323
732	Li ₂ SO ₄ -TiCl ₄ -Ti ₂ SO ₄	1.8-79.5-18.7	330.0	356
733	KBr-PbBr ₂	16	330.0	782
734	KBr-PbBr ₂	17.3	330.0	948
735	AlBr ₃ -CsBr	47.5	330.0	2470
736	CdBr ₂ -CsBr-TlBr	26.6-31.6-41.8	330.0	2561 2562
737	Na ₂ CO ₃ -Na ₂ SO ₄	66.5 APP	330.0 APP	857
738	NaCl-PuCl ₃ -ThCl ₄	58.5-18.5-23	330.0	3105
739	NaCl-ThCl ₄ -UCl ₃	46-36.5-17.5	330.0 ±2	2805
740	NaCl-PbCl ₂ -ThCl ₄	62-13.5-24.5	330.0	2889
741	KNO ₃ -TlBr	98 APP	330.0	3195
742	AlCl ₃ -NaNbOCl ₄	30.2	331.0	2086
743	AlBr ₃ -CsBr	57	331.0	2265
744	CaCl ₂ -KCl-LiCl	5.3-44.2-50.5	332.0	2119
745	CsCl-LiCl	41.5	332.0	363
746	CsCl-LiCl	42	332.0	159
747	CdCl ₂ -KCl-PbCl ₂	20.7-52-27.3 APP	332.0	1147
748	KCl-LiCl-LiF-NaCl	36.8-51.6-3.8-7.8	332.0	2658
749	KCl-ThCl ₄ -UCl ₄	NA	332.0 ±2	3097
750	PbCl ₂ -ThCl ₄ -UCl ₄	64-12-24	332.0	2886
751	KBr-MgBr ₂	65	332.5 ±1.5	512
752	CdCl ₂ -KCl-PbCl ₂	26.6-33.6-39.7 APP	333.0	1147
753	LiCl-LiH-LiI	27.5-14.5-58	333.0	2442
754	KNO ₃ -K ₂ SO ₄	97.5	333.0	3197
755	AlCl ₃ -KNbOCl ₄	40 APP	334.0 APP	2086
756	TiCl ₄ -ZnCl ₂	78	334.0	450
757	KBr-LiBr	38	334.0	831 836 2027
758	KBr-NaBr-PbBr ₂	37.7-11.3-50.9	334.0	2498
759	KBr-MgBr ₂	NA	334.0	3135
760	KNO ₃ -K ₂ SO ₄	98.8	334.0	3196
761	KCl-UCl ₄	55	334.9	3246
762	FeCl ₂ -KCl-NdCl ₃	40.7-56-3.3	335.0	2497
763	AlCl ₃ -CsCl	43 APP	335.0 APP	2284
764	KBr-PbBr ₂	10	335.0	781
765	LiCl-NaCl-UCl ₄	63.5-14.5-22	335.0 ±2	3106
766	KCl-LiCl-UCl ₄	58.5-29.5-12	335.0 ±2	3106
767	KCl-ThCl ₄ -UCl ₃	60.5-29.5-10	335.0	2805
768	KCl-K ₂ UCl ₆ -LiCl	55.6-14.7-29.7	335.0 ±2	2865
769	CsI-TiCl ₄	21	336.0	2240
770	AgCl-Ag ₂ CrO ₄ -Li ₂ CrO ₄	74.4-20.5-5.0	336.0	764
771	CaCrO ₄ -KCl-LiCl	2-40.8-57.2	336.0	1696
772	CsBr-KBr-PbBr ₂	7.6-39.7-52.7	336.0	1796
773	NaCl-ThCl ₄ -UCl ₃	56.5-23.5-20	336.0 ±2	2805
774	CsOH-CsF	92.6	337.0	1959
775	CdCl ₂ -KCl-LiCl	2.6-42-55.4	337.0	880
776	CsCl-SnCl ₂	61.5	337.0	286
777	KBr-KNO ₃	1	337.0	2900
778	KBr-KNO ₃ -TlBr	4.5-93.5-1	337.0	3195
779	CaF ₂ -KCl-LiCl	1.8-42.2-56	338.0	852
780	PbCl ₂ -PbI ₂	64	338.0	167 511

Annexes

TABLE 1. Eutectic data—Continued

Locator number	System	Mol %	T, °C	References
1781	Li ₂ SO ₄ - Tl Cl-Tl ₂ SO ₄	1.2-80.9-17.8	338.0	356
1782	Cd Br ₂ -KBr	54	338.0	2071
1783	PbCl ₂ -PbI ₂	NA	338.0	3150
1784	BeF ₂ -NaF-UF ₄	43.5-56-.5	339.0	856
1785	K ₂ CrO ₄ -Li ₂ CrO ₄ -LiOH	10-43-47	339.0	942
1786	BeF ₂ -NaF	44.3	340.0	2394
1787	BeF ₂ -NaF	64	340.0	1042
1788	BeF ₂ -KF	62	340.0 ±5	310
1789	CaCl ₂ -KCl-LiCl	5.8-43.3-50.9	340.0	98
1790	CeCl ₃ -NaCl-ThCl ₄	2.6-67.4-30.0	340.0	54
1791	Cd Cl ₂ -KCl-PbCl ₂	25.2-53.1-21.3 APP	340.0	1147
1792	Fe Cl ₂ -KCl	39.8	340.0	2497
1793	AlOCl ₃ -NbOCl ₃	37.4	340.0	2565
1794	TlCl-ZnCl ₂	73	340.0	450
1795	Cd Cl ₂ -PbBr ₂	20	340.0	284
1796	KBr-LiCl-NaCl	35-57.5-7.5	340.0	949
1797	Cs Cl-TlI	33	340.0	2240
1798	Cd Br ₂ -PbBr ₂	15	340.0	219 284 1676
1799	NaI-PbI ₂ -TlI	7.2-20.5-72.2	340.0	1126
1800	LiCl-NaCl-UCl ₄	36-22.5-41.5	340.0 ±2	3106
1801	NaSb-Na ₃ Sb-Na ₃ SbS ₃	NA	340.0	3225
1802	KCl-ThCl ₄ -UCl ₄	NA	340.0 ±2	3097
1803	BeCl ₂ -KCl-YCl ₃	11-46-43	340.0	2739
1804	CoBr ₂ -TeBr ₄	15	340.0	2841
1805	MgCl ₂ -PbCl ₂ -UCl ₄	4-61-35	340.0 ±2	2868
1806	LiCl-LiF-LiI	29.1-11.7-59.2	340.9	2711
1807	CsI-PbI ₂	19.8	341.0	2198
1808	LiCl-LiF-LiI	29.1-11.7-59.2	341.1	2442
1809	KCl-UCl ₄	50	341.1	4446
1810	BaCl ₂ - Cd Cl ₂ -KCl-LiCl-NaCl	1.4-52.7-17.9-9.4-8	342.0 ±3	932
1811	LiCl-TlCl	38	342.0	710
1812	CaCrO ₄ -KCl-LiCl	2.8-39.8-57.3 APP	342.0	1458
1813	LiBr-TlBr	41.5	342.0	887
1814	NaCl-ThCl ₄ -UCl ₄	NA	342.0 ±2	3097
1815	KI-PbI ₂ -TlI	11-52-37	342.0	2857
1816	NaCl-PbCl ₂ -ThCl ₄	46-18-36	342.0	2889
1817	BeF ₂ -NaF	44	343.0	1042
1818	AlCl ₃ -CsCl-TaCl ₅	35-57.9-7.1	343.0	240
1819	KCl-LiBO ₂ -LiCl	41-1.5-57.5	343.0	2291
1820	NaBr-PbBr ₂ -TlBr	8-45-47	343.0	52
1821	AlCl ₃ -CsCl	45.7	344.0	240
1822	Cd Cl ₂ -CsCl-TlBr	11.7-36.9-51.4	344.0	2562
1823	Cd Cl ₂ - Cd I ₂ -NaCl	24.4-63.4-12.2	344.0	321
1824	Cd Br ₂ -TeBr ₄	45 APP	344.0	2841
1825	BeF ₂ -NaF-UF ₄	56-43.5-.5	345.0	856
1826	CeCl ₃ -NaCl-ThCl ₄	4.0-60.6-35.4	345.0	54
1827	KCl-KClO ₃	13.1	345.0	661
1828	Cd Br ₂ -KBr	54	345.0	1918
1829	Cd Br ₂ -KBr	54.5	345.0	965
1830	KCl-ThCl ₄ -UCl ₃	45-30-25	345.0	2805
1831	CuCN-NaCN	74	345.0	3111
1832	BeF ₂ -KF	72	346.0	1179
1833	KCl-LiCl-LiF	40.5-56-3.5	346.0	907
1834	KCl-LiCl-NaCl	36-55-9	346.0	2 133 1480
1835	NaCl-ThCl ₄	70.3	346.0	54
1836	Cd Cl ₂ -CsCl-TlCl	15.6-22-62.4	346.0	2562
1837	KCl-K ₂ CrO ₄ -Li ₂ CrO ₄	29.9-11.7-58.4	346.0	2989
1838	Cd Cl ₂ -KCl-LiCl	11.7-44.7-43.6	347.0	880

TABLE 1. Eutectic data—Continued

System number	System	Mol %	T, °C	References
9	CsNO ₃ -TiCl ₄	70.6	347.0	1170
0	KCl-LiCl-TeO ₂	29.2-53.8-16.9	347.0	335
1	KCl-LiCl	42	348.0	846
2	NaCl-PbCl ₂ -PbI ₂	7.7-50.0-42.3	348.0	323
3	KBr-LiBr	40	348.0	61 62
4	KBr-LiBr	NA	348.0	3135
5	PbBr ₂ -PbF ₂	92.5	349.0	802
6	NaCl-ThCl ₄	64.3	349.0	54
7	KBr-PbBr ₂	12.2	349.0	2027
8	BeCl ₂ -RbCl	83.6	349.0	3102
9	BeF ₂ -LiF-UF ₄	51.5-48-0.5	350.0	58
0	CdF ₂ -CdI ₂	82.5	350.0 APP	1918
1	KCl-MnCl ₂ -NaCl	28.7-45-26.3	350.0	2524
2	FeCl ₂ -KCl	40.7	350.0 ±2	1896
3	CdCl ₂ -CsCl-TiCl ₄	9.3-30.6-60.1	350.0	2562
4	CsCl-SnCl ₂	63	350.0	834
5	BeCl ₂ -TiCl ₄	85	350.0	512
6	CdBr ₂ -CsCl-TlBr	53.8-24.6-21.5	350.0	2562
7	LiCl-Li ₂ CrO ₄	45	350.0	764
8	LiCl-Li ₂ CrO ₄	83	350.0	943
9	KBr-PbBr ₂ -TlBr	3-45-52	350.0	782
0	CdBr ₂ -CsBr-TlBr	52.7-18.3-29	350.0	2561 2562
1	AgBr-CuBr	58	350.0	864
2	K ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃ -LiOH	28.2-12.7-59.1	350.0	2526
3	KCl-LiCl-NaCl	38-53.5-8.5	350.0	2843
4	LiCl-UCl ₃ -UF ₄	43-25-32	350.0 ±2	2830
5	KCl-PbCl ₂ -ThCl ₄	37.5-35-27.5	350.0	2889
6	BeCl ₂ -TiCl ₄	NA	350.0 APP	3128

Annexe III-1 – Protocole de préparation du réactif de Griess

Le test de Griess est une méthode classique visant à déterminer la concentration de l'ion nitrite dans une solution par spectrophotométrie d'absorption. Elle utilise un réactif colorant qui est préparé suivant le protocole décrit ci-dessous :

Produits :

- acide phosphorique aqueux (85 %) H₃PO₄ (CAS : 7664-38-2)
- sulfanilamide (CAS : 63-74-1)
- N-(1-naphtyl)-ethylenediamide dihydrochloride (CAS : 1465-25-4)

Protocole :

100 mL d'acide phosphorique aqueux (85 %) et 10 g de sulfanilamide sont mélangés à 800 mL d'eau désionisée dans une fiole jaugée d'une capacité de 1 L. Une fois le sulfanilamide complètement dissout, 1 g de N-(1-naphtyle)-ethylenediamide dihydrochloride est ajouté à la solution. La fiole est ensuite complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau désionisée. Cette solution se conserve 1 mois à l'abri de la lumière et au réfrigérateur.

Annexe III-2 – Protocole de dissolution de la couche de corrosion

Le protocole de dissolution de la couche d'oxyde des échantillons d'acier utilisés dans les tests de corrosion a été élaboré et mis en œuvre par les partenaires du projet.

Après que le coupon d'acier ait été sorti du bain de MCP et refroidi, il est rincé à l'eau distillée à l'aide d'une pissette, afin de le débarrasser de la couche de MCP cristallisée à sa surface, avant de le laisser sécher. Une fois sec, il est introduit dans un bécher contenant de l'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et un chronomètre est déclenché. L'opérateur procède ensuite à un contrôle visuel régulier (toutes les 30 secondes) de l'état de la couche de corrosion en sortant le coupon du bécher (le chronomètre est suspendu durant cette étape) et en l'essuyant à l'aide d'un papier absorbant. L'opération est répétée jusqu'à ce que la couche d'oxyde soit dissoute, ne laissant plus de traces sur le papier lors de l'essuyage du coupon.

Annexe III-3 – Fiche technique des gaz



Azote 4.5

Nom chimique: Azote
Formule: N_2

Spécification/qualité

Pureté	≥	99,995	vol % (gaz rares inclus)
Impuretés	O_2	< 10	vpm
	H_2O	< 10	vpm
	C_2H_2	< 1	vpm

Modes de livraison

	V_{cil} (l)	V_{gaz} (m³)	$P_{cylindr}$ (bar)	Code article
Bouteilles	2	0,4	200	2220102
	10	1,9	200	2220110
	50	9,6	200	2220150
Cadre (16 bouteilles)	800	154	200	2220580
	800	154	200	2220585 Offshore
m³ mesuré à 15 °C et 1 bar				

Marquage de la bouteille

Couleur suivant la norme	NBN-EN 1089-3	
Ogive	Noir foncé	RAL 9005
Corps	Noir foncé	RAL 9005
Raccord selon NEN 3268	RU 3 (W24,32 x 1/14" à droite)	

Caractéristiques

Masse molaire (kg/kmol)	28,01
Densité de gaz (kg/m³ à 1,013 bar et 0 °C)	1,251
Densité de gaz relative (air = 1)	0,967
Point d'ébullition (°C) (K)	-195,8 respectif 77,3
Température critique (°C) (K)	-147,0 respectif 126,2

Information générales

Fiche de sécurité	Azote, comprimé (nr. 8347)
Description du produit	Gaz comprimé incolore et inodore, chimiquement inerte

Applications

Matière première pour la production e.a. de protoxyde d'azote, du nitrite d'ammonium, des colorants et des engrais artificiels	La chromatographie
Les traitements thermiques	Le coupage plasma
L'emballage sous atmosphères protectrice	Le coupage laser
	L'inertisation

Linde Gas Benelux B.V.
Havenstraat 1, Postbus 78, NL-3100 AB Schiedam
E-mail: info.lg.nl@linde.com / www.lindegasbenelux.com
COMMANDER:
www.lindegasonline.nl / E-mail: mailorder.lg.nl@linde.com
Tel: +31 88 262 62 62 / Fax +31 10 246 15 06

Linde Gas Belgium N.V.
Westvaardijk 85, B-1850 Grimbergen
www.lindegasbenelux.com
COMMANDER:
E-mail: order.lg.be@linde.com
Tel.: +32 2 257 88 49 / Fax: +32 2 257 88 76

NL 418 042 0000

Air

N₂+O₂

Air Liquide's Gas Encyclopedia - Pages : 61 - 64

General information

Properties

Main hazards: support combustion
 Flammable limits in Air: support combustion
 Health hazards: non-toxic
 TLV (ACGIH): not applicable
 Material compatibility: not corrosive
 Senses: colorless, odorless
 The following products are not suitable to breath.

Fitting

RU1 - W 21.8 x 1.814 RH Male

Transport and danger class

UN 1002
 AIR, COMPRESSED
 ADR Class 2, Number 1 A
 Gases, Compressed gas, Suffocating

Physical information

Molecular weight..... 28.95 g/mol
 Gas density S.T.P..... 1.225 kg/m³
 Specific gravity (21°C, 1 bar), Air=1..... 1
 CAS Number..... 132259-10-0

Applications (see also Appendix One)

Flame gas (AAS, FID, FPD, THC...)
 Process gas (LCMS, NMR...)
 Purge gas (FTIR...)
 Zero gas (FTIR...)



Grade	Maximum impurities (ppm-mol)						Global Purity (%)	Packaging	Pressure (bar)	Capacity (Nm ³)	Shelf Life	Part Number
	H ₂ O	CO ₂	CO	C _n H _m	NO _x	SO ₂						
ALPHAGAZ 1	3						Ref. 1	99.999	S10 50HA P8HA	2 10 160	60 months	
Air Synth	5	1	1	0.2	0.1		Ref. 2		S10 50HA	2 10	60 months	
N80 POL	0.6	0.07	0.07	0.05	0.005	0.001	Ref. 3	99.9999	10LA 50LA	1.5 7.5	60 months	

Ref. 1 : O₂ : 20 ± 1 %, Q.S. N₂

Ref. 2 : O₂ : 20,5 ± 0,5 %, Q.S. N₂

Ref. 3 : O₂ : 20,9 ± 0,2 %, Q.S. N₂



Non-controlled if printed

2.1
 NLEnJ00X

Annexe III-4 – Incertitudes des dosages spectrophotométriques

L'expression de la fraction molaire de nitrite de sodium contenue dans le mélange nitrate-nitrite de sodium initial est la suivante :

$$X_{NaNO_2} = \frac{M_{NaNO_3}}{\frac{m_{ech} \times M_{NO_2^-}}{C_{NO_2^-} \times V_{dil}} + M_{NaNO_3} - M_{NaNO_2}}$$

avec

- M_{NaNO_3} , M_{NaNO_2} et $M_{NO_2^-}$ les masses molaires respectives de $NaNO_3$, $NaNO_2$ et NO_2^-
- m_{ech} la masse d'échantillons de MCP diluée dans un volume V_{dil} d'eau désionisée
- $C_{NO_2^-} = a \times Abs$ la concentration en ion NO_2^- dans la solution calculée comme le produit du coefficient d'étalonnage a et de la mesure d'absorbance de la solution Abs

Les trois sources d'incertitudes retenues pour ce calcul sont :

- σ_a l'incertitude sur le coefficient d'étalonnage a , permettant de calculer $\sigma_{C_{NO_2^-}}$
- $\sigma_{m_{ech}}$ l'incertitude sur la masse d'échantillon de MCP
- $\sigma_{V_{dil}}$ l'incertitude sur le volume de dilution de l'échantillon de MCP

Concernant l'incertitude sur le coefficient d'étalonnage a , elle est calculée comme le produit de l'erreur type S_a déterminée par Excel lors de la régression linéaire et d'un coefficient de Student. Les incertitudes $\sigma_{m_{ech}}$ et $\sigma_{V_{dil}}$ sont calculées à partir des tolérances t des instruments (fioles jaugées et balance) par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{t}{\sqrt{3}}$$

Ainsi l'incertitude sur la concentration en ion NO_2^- peu s'exprimer sous la forme :

$$\frac{\sigma_{C_{NO_2^-}}}{C_{NO_2^-}} = \frac{\sigma_a}{a} + \frac{\sigma_{Abs}}{Abs}$$

En utilisant le théorème de propagation des incertitudes, on peut alors écrire :

$$\sigma_{X_{NaNO_2}}^2 = \left(\frac{\partial X_{NaNO_2}}{\partial m_{ech}} \right)^2 \times \sigma_{m_{ech}}^2 + \left(\frac{\partial X_{NaNO_2}}{\partial V_{dil}} \right)^2 \times \sigma_{V_{dil}}^2 + \left(\frac{\partial X_{NaNO_2}}{\partial C_{NO_2^-}} \right)^2 \times \sigma_{C_{NO_2^-}}^2$$

On peut dès lors calculer l'expression de chaque dérivée partielle :

$$\frac{\partial X_{NaNO_2}}{\partial m_{ech}} = - \frac{M_{NaNO_3} \times M_{NO_2^-}}{C_{NO_2^-} \times V_{dil} \times \left(\frac{m_{ech} \times M_{NO_2^-}}{C_{NO_2^-} \times V_{dil}} + M_{NaNO_3} - M_{NaNO_2} \right)^2}$$

$$\frac{\partial X_{NaNO_2}}{\partial V_{dil}} = \frac{M_{NaNO_3} \times m_{ech} \times M_{NO_2^-}}{C_{NO_2^-} \times V_{dil}^2 \times \left(\frac{m_{ech} \times M_{NO_2^-}}{C_{NO_2^-} \times V_{dil}} + M_{NaNO_3} - M_{NaNO_2} \right)^2}$$

$$\frac{\partial X_{NaNO_2}}{\partial C_{NO_2^-}} = \frac{M_{NaNO_3} \times m_{ech} \times M_{NO_2^-}}{C_{NO_2^-}^2 \times V_{dil} \times \left(\frac{m_{ech} \times M_{NO_2^-}}{C_{NO_2^-} \times V_{dil}} + M_{NaNO_3} - M_{NaNO_2} \right)^2}$$

