

Stockage de l'énergie thermique par matériaux à changement de phase adapté à la valorisation de chaleur fatale: études expérimentales et numériques

Sacha RIGAL¹, Didier HAILLOT¹, Erwin FRANQUET¹, Stéphane GIBOUT¹, Frédéric JAY², Jean-Pierre BEDECARRATS^{1*}

¹ UNIV PAU & PAYS ADOUR, LABORATOIRE DE THERMIQUE, ENERGETIQUE ET PROCEDES-IPRA, EA1932, 64000, PAU, FRANCE

² CRISTOPIA Energy Systems, 06140 VENCE, FRANCE

* (auteur correspondant : jean-pierre.bedecarrats@univ-pau.fr)

Résumé - Afin de valoriser la chaleur perdue de certains procédés industriels, un système de stockage thermique par chaleur latente est étudié. Ce système utilise des matériaux à changement de phase confinés dans des capsules sphériques remplissant une cuve au sein de laquelle circule un fluide caloporteur procédant aux échanges d'énergie. Après une étape de sélection du matériau, une campagne expérimentale a permis de montrer la faisabilité de ce système de stockage. Un modèle numérique simulant le comportement de l'installation permet de comprendre l'influence des propriétés du MCP, de l'encapsulation et des dimensions de la cuve de stockage.

Nomenclature

C_p	chaleur spécifique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	Φ	flux échangé, W
h	enthalpie, $J.kg^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
\dot{m}	débit massique, $kg.s^{-1}$	<i>ext</i>	extérieur
R	rayon, m	<i>fc</i>	fluide caloporteur
S	surface d'échange, m^2	<i>int</i>	intérieur
T	température, K	<i>MCP</i>	Matériau à Changement de Phase
V	volume, m^3	<i>nod</i>	nodule
<i>Symboles grecs</i>		p	paroi
λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$		
ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$		

1. Introduction

Une grande quantité d'énergie est rejetée par l'industrie à bas niveau de température, entre 0 et 150°C. Sur l'ensemble des procédés industriels français, on estime à 75 TWh/an la quantité d'énergie perdue dans cette gamme de température. Afin d'améliorer le rendement énergétique global de ces procédés, il est envisageable de valoriser cette chaleur perdue (appelée aussi chaleur fatale). Ainsi, un peu plus de la moitié serait susceptible d'être récupérée et valorisée pour couvrir des besoins en chaleur.

Cependant cette valorisation est rendue difficile par la présence, dans une grande quantité de procédés industriels, d'un décalage temporel entre l'étape du procédé à laquelle l'énergie est perdue et l'étape du procédé à laquelle cette énergie pourrait être valorisée. L'intégration d'un système de stockage thermique permettrait de pallier ce problème en mettant en adéquation cette énergie fatale avec la demande énergétique. Ceci entrainerait une diminution de la consommation en énergie primaire.

Associant de fortes capacités de stockage ainsi qu'une possible restitution d'énergie à température constante, la solution du stockage de l'énergie thermique par des Matériaux à

Changement de Phase, appelés MCP, apparaît comme particulièrement attractive. Cependant, la mise en œuvre de ces systèmes de stockage se heurte à des verrous scientifiques et technologiques tant au niveau du matériau de stockage que du système mais également de son insertion et de sa gestion dans les procédés industriels.

L'objectif de ce travail est de mettre au point un système de stockage par MCP solide-liquide dans une gamme de température aux alentours de 60 °C qui correspond à une utilisation pour des réseaux de chaleurs ou des chauffages domestiques. Le travail s'articule autour de différentes tâches allant de la sélection et la caractérisation des MCP jusqu'à leur mise en œuvre dans un organe de stockage et la simulation numérique de la solution de stockage.

Les MCP recensés dans la bibliographie à ce niveau de températures ont été caractérisés finement par calorimétrie (DSC) afin de déterminer leurs propriétés thermo-physiques sur des échantillons de grade laboratoire. Des analyses calorimétriques plus poussées sur le grade industriel de ces matériaux ont été réalisées avec notamment des analyses de vieillissement et de compatibilité avec leur encapsulation respective au sein d'un banc expérimental [1].

Le prototype expérimental de stockage thermique a été dimensionné et conçu pour répondre aux sollicitations simulant les rejets et les demandes d'un procédé industriel.

Enfin, un modèle numérique simulant les performances du module de stockage utilisant les MCP encapsulés a été réalisé. Il constitue la première étape d'un outil de simulation complet intégrant les briques technologiques du stockage latent.

Cet article présente le prototype expérimental avec ses principaux résultats, le modèle numérique et sa validation puis son exploitation.

2. Dispositif expérimental

Le procédé sélectionné utilise un MCP encapsulé dans des enveloppes sphériques en polyoléfines, appelées nodules (figure 1), qui remplissent une cuve cylindrique placée dans une boucle de chauffage (figure 2). Un fluide caloporteur circule dans la cuve autour des nodules permettant les échanges d'énergie. Lors du stockage, les nodules sont réchauffés par le passage du fluide caloporteur chaud assurant la fusion du MCP. La chaleur est ainsi stockée pour un usage ultérieur où elle va être récupérée par le passage du fluide caloporteur froid lors de la cristallisation du MCP

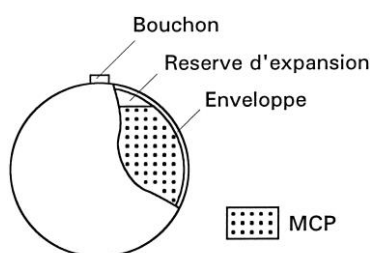


Figure 1 : Nodule

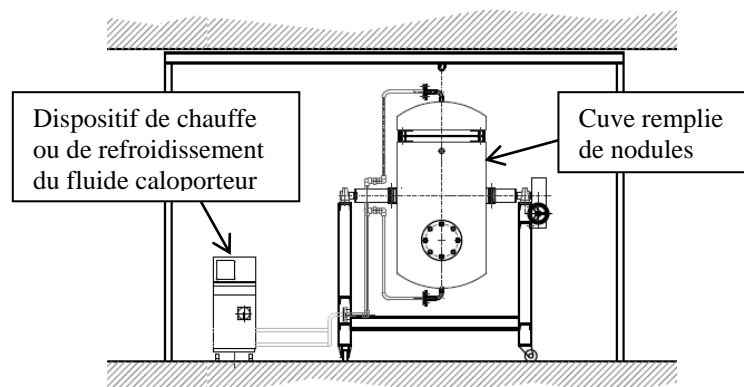


Figure 2 : Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental permet de tester le fonctionnement de la cuve quelle que soit sa position (verticale ou horizontale). Le volume utile de la cuve est de 100 litres. Ce volume correspond à celui d'un prototype de laboratoire mais permet de simuler des essais représentatifs des conditions industrielles tout en limitant le coût de fonctionnement et d'utilisation. De plus, cette taille réduite permet de diminuer les temps de stockages et de

déstockages et donc de tester un maximum de conditions expérimentales dans un temps réduit. Le fluide caloporteur est de l'eau sous pression pour maintenir l'eau liquide quelle que soit la température utilisée.

Les dimensions de la cuve (un diamètre de 400 mm et une longueur de 800 mm) ont été choisies de sorte à se rapprocher du rapport diamètre/longueur utilisé dans les cuves industrielles de CRISTOPIA [2].

L'installation est instrumentée avec de nombreux thermocouples placés au sein de la cuve et sur le circuit de distribution du fluide. La précision des mesures de température est évaluée à 0,5 °C. Un débitmètre à effet Coriolis (CMF100 ELITE de Micro Motion) permet de mesurer le débit du fluide caloporteur circulant dans l'installation avec une incertitude sur le débit massique inférieure à 1 %.

Des travaux précédents ont montré qu'il était important d'imposer un certain type d'écoulement à l'intérieur de la cuve afin que le transfert d'énergie entre le fluide caloporteur et les nodules soit optimal [3]. En effet, l'écoulement doit respecter le gradient thermique dû à la stratification naturelle du fluide contenu dans la cuve. Ainsi, pour un stockage de chaleur, le stockage est plus performant lorsque l'écoulement se fait de haut en bas et ce, quelle que soit la position de la cuve. De même, le déstockage est plus efficace lorsque le fluide froid circule de bas en haut de la cuve. Pour résumer, la position verticale ou horizontale de la cuve n'influe pas sur la quantité d'énergie stockée lorsque l'écoulement respecte la stratification naturelle du fluide. Deux types différents de diffuseurs sont donc utilisés dans cette installation pour conserver cette stratification thermique en fonction de la position de la cuve.

3. Modèle numérique

Pour bien comprendre l'utilisation de ce type d'installation de stockage thermique et en optimiser les performances, un modèle numérique simulant le comportement thermique de la cuve de stockage a été réalisé.

Ce modèle a été développé en langage C++ et traduit les échanges thermiques ayant lieu au sein de la cuve de stockage. Il est structuré afin de minimiser les temps de calculs et permettre une utilisation aisée et rapide.

La modélisation est basée sur l'application du premier principe de la thermodynamique dans un système ouvert qui correspond ici à la cuve de stockage. Une discrétisation des variables de temps et d'espace est réalisée. Ainsi, le volume utile de la cuve de stockage, qui est considéré comme le volume de contrôle, est divisé en N mailles contenant chacune le même nombre de nodule noté N_{nod} .

Les hypothèses suivantes sont posées :

- ✓ Pour le fluide caloporteur et la cuve de stockage :
 - le fluide est incompressible et son écoulement est axial ;
 - les variations d'énergies cinétiques et potentielles sont négligeables ;
 - toutes les propriétés thermo-physiques du fluide caloporteur sont indépendantes de la température ;
 - les mailles sont suffisamment petites pour supposer que la température du fluide caloporteur est la même dans tout le volume de la maille ;
- ✓ Pour les nodules et le MCP :
 - chaque nodule est composé de M mailles concentriques ;
 - la variation de volume du MCP lors du changement de phase est négligée : les masses volumiques de la phase solide et liquide sont donc les mêmes ;

- le transfert de chaleur à l'intérieur des nodules est purement conductif ;
- il n'y a pas de surfusion ;
- toutes les propriétés thermo-physiques du MCP sont indépendantes de la température pour chaque phase ;
- les transferts par conduction entre nodules sont négligeables.

3.1. Equations principales relatives au modèle

3.1.1. Evolution de la température au sein de la cuve de stockage

Avec les hypothèses posées, la variation d'énergie interne du fluide caloporteur par unité de temps, dans une maille, est égale au flux d'énergie échangé avec les mailles adjacentes auquel s'ajoutent la somme des flux échangés entre les nodules et le fluide caloporteur ainsi que les pertes thermiques avec l'environnement extérieur. Le premier principe de la thermodynamique à l'état instationnaire sur une maille j de la cuve contenant N_{nod} nodules de MCP s'écrit donc pour la charge (équation 1) :

$$\rho_{fc} V_j C_{p_{fc}} \frac{\partial T_j(t)}{\partial t} = \dot{m}_{fc} C_{p_{fc}} [T_{j-1}(t) - T_j(t)] + \sum_{i=1}^{N_{nod}} \Phi_{i_j}(t) - \frac{[T_j(t) - T_{ext}(t)]}{R_{th}} \quad (1)$$

$\Phi_{i_j}(t)$ représente le flux thermique échangé entre le fluide caloporteur et le nodule i dans la maille j à l'instant t . R_{th} est la résistance thermique équivalente prenant en compte les résistances conductive de l'acier constituant l'enveloppe de la cuve et de l'isolant autour de la cuve, ainsi que la résistance convective entre la paroi de l'isolant et l'air extérieur.

3.1.2. Flux d'énergie échangé par les nodules

Le flux d'énergie $\Phi_{i_j}(t)$ dépend de l'état dans lequel se situe le MCP dans le nodule i . Le modèle est supposé purement conductif et le changement d'état se fait par couches concentriques en commençant par la paroi. Si cette hypothèse est relativement correcte lors de la cristallisation (décharge), elle est moins valable dans le cas de la fusion (charge). En effet une fois que la quantité de liquide sera suffisante au niveau de la paroi interne du nodule, la phase solide va descendre ou monter dans le nodule (suivant le type de MCP utilisé) entraînant une fusion non concentrique. La prise en compte de cette hypothèse sera revue lors de la comparaison expérience-modèle.

Ainsi, l'écriture de l'équation de la chaleur appliquée au MCP contenu dans le nodule, s'écrit sous sa forme enthalpique (équation 2) :

$$\rho_{MCP} \frac{\partial h_{MCP}(t)}{\partial t} = \lambda_{MCP} \nabla^2 T_{MCP} \quad (2)$$

La condition à la limite au niveau de la paroi du nodule est telle que (équation 3) :

$$-\lambda_{MCP} S_{intnod} \vec{\nabla} T_{MCP|_{R=R_{ext}}} \cdot \vec{n} = h_{conv} S_{ext,nod} (T_{P,nod} - T_j) = \Phi_i \quad (3)$$

Avec h_{conv} le coefficient d'échange entre le fluide caloporteur et la paroi du nodule à la température $T_{P,nod}$, calculé via une corrélation empirique dépendant des nombres de Prandtl et de Reynolds [4].

La résolution de l'équation (2) implique de formuler une relation entre l'enthalpie h et la température T . Plusieurs méthodes existent pour formuler cette dépendance dans le cas où le MCP est un corps pur ou un mélange binaire [5].

La méthode des différences finies est utilisée. Des études de l'influence du nombre de maille et du temps de discrétisation ont permis de retenir pour le modèle un nombre de 8 mailles dans la cuve, 24 mailles dans chaque nodule et un pas de temps de 20 s.

4. Résultats

84 nodules remplis d'un MCP de grade industriel ont été insérés dans la cuve. Le sens de circulation du fluide caloporteur est choisi pour avoir un écoulement piston au sein de la cuve. Au total, 24 expérimentations de charge et 17 de décharge du système de stockage ont été effectuées. Les diverses expériences réalisées ont permis de mettre en évidence l'influence du débit et de la température du fluide caloporteur lors de la charge et la décharge du stock. Plus l'écart entre la température finale d'entrée de la cuve et la température de fusion est important, plus le stockage et le déstockage sont rapides. Plus le débit du fluide caloporteur augmente, plus la charge ou la décharge se fait rapidement. Cependant l'influence du débit n'est pas linéaire puisqu'à partir d'un seuil, la limitation au transfert thermique n'est plus liée à l'échange avec le fluide caloporteur, mais à la cinétique de fusion ou de cristallisation du MCP. Ces phénomènes seront détaillés avec l'exploitation du modèle numérique.

Une étude de la cuve dans deux positions, verticale et horizontale, a mis en avant des résultats similaires dans les deux cas lorsque des diffuseurs adaptés sont associés à chacune de ces configurations. A partir du moment où l'écoulement du fluide caloporteur au sein de la cuve est de type piston, le stockage ou le déstockage sont indépendants de la position de la cuve.

Les bilans énergétiques sur la cuve de stockage indiquent une augmentation de plus de 26 % de l'énergie stockée en comparaison avec une cuve remplie uniquement d'eau, de même volume, de mêmes dimensions et suivant la même amplitude de température, utilisée uniquement en énergie sensible. Sans la présence à l'intérieur de la cuve d'une armature métallique servant de support pour les thermocouples, cette augmentation atteindrait 34 %.

4.1. Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle

Cette partie présente une comparaison entre les résultats obtenus expérimentalement et les résultats fournis par le modèle numérique. Le MCP de grade industriel utilisé n'est ni un corps pur, ni un mélange binaire. C'est donc l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température déterminée lors d'une campagne expérimentale qui est directement utilisée (figure 3).

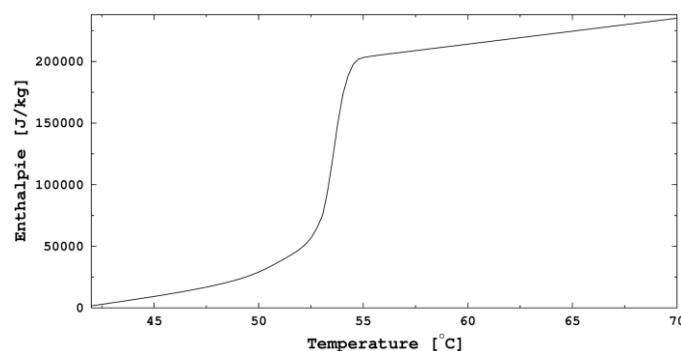


Figure 3 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la température pour le MCP

Lors des phases de déstockage, le modèle développé est en accord avec les résultats expérimentaux avec une température de sortie de la cuve fournie par le modèle qui suit parfaitement l'évolution de la température de sortie des expériences (figure 4). Les énergies échangées calculées par le modèle diffèrent quelque peu de celles mesurées expérimentalement, mais l'écart inférieur à 10 % dans les différents essais est dû à l'incertitude de mesure au niveau des thermocouples.

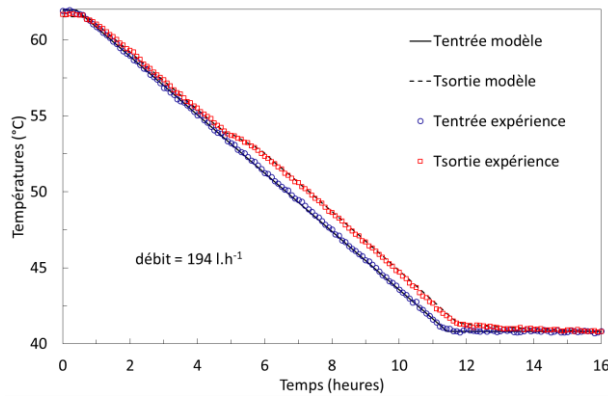


Figure 4 : Comparaison entre le modèle et l'expérience lors d'un déstockage

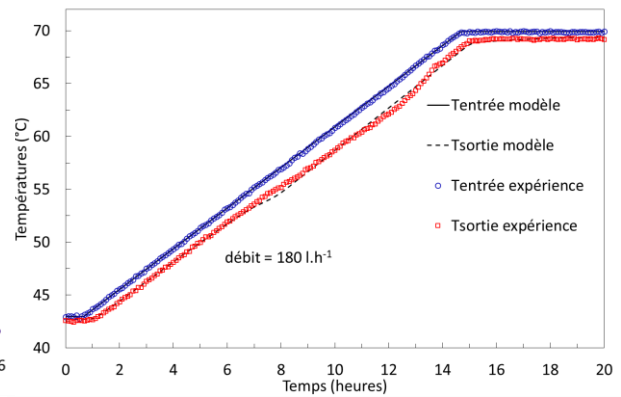


Figure 5 : Comparaison entre le modèle et l'expérience lors d'un stockage

Lors des phases de stockage, il existe une légère différence entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux, au moment de la fusion (figure 5). Cette différence pourrait être induite par le fait que le transfert thermique a été supposé purement conductif au sein du MCP, ne prenant pas en compte les phénomènes de convection principalement induits par la chute de la partie solide du MCP dans le nodule. Cependant, les bilans énergétiques tendent à montrer une bonne cohérence des résultats du modèle avec un écart, comme au déstockage, inférieur à 10 % avec les résultats expérimentaux.

L'influence des débits et de la température finale, a ensuite été vérifiée, comme cela avait été réalisé expérimentalement afin de valider notre modèle numérique. Les résultats sont concordants, avec une diminution des temps de stockage lorsque le débit augmente ou lorsque la température finale est plus élevée et une diminution des temps de déstockage lorsque le débit augmente ou lorsque la température finale est plus faible.

Une fois le modèle validé, plusieurs études paramétriques ont été réalisées concernant les propriétés du MCP, l'influence de l'encapsulation et les dimensions de la cuve de stockage.

4.2. Utilisation du modèle

Pour le stockage et le déstockage, la première étude paramétrique sur le type de MCP (corps pur ou mélange) n'a pas montré de différence notable sur l'évolution des températures en fonction du temps.

De même pour la conductivité de l'enveloppe dont l'augmentation n'influence pas les performances du stockage et du déstockage. La faible épaisseur de l'enveloppe du nodule (de l'ordre de 2 mm) fait que la modification de la conductivité thermique change très peu la puissance échangée entre le fluide caloporteur et le nodule. Le calcul des résistances thermiques permet de confirmer ces observations. Le transfert thermique limitant se situe au niveau de la résistance thermique conductive du MCP.

C'est pourquoi les essais faisant varier la conductivité thermique du MCP ont montré de grandes disparités entre le MCP de base et un MCP dont la conductivité a été multipliée par

un facteur 100, augmentant les transferts thermiques entre le fluide caloporteur et le MCP, et réduisant le temps de stockage de 73 % sur l'essai considéré (Figure 6). Les simulations ont également permis de montrer la limite de l'augmentation de la conductivité thermique du MCP sur le temps de stockage.

La taille des nodules impacte également la durée du stockage mais dans une moindre mesure (Figure 7). Le nombre de nodules est ajusté pour maintenir la quantité de MCP constante. La diminution du diamètre des nodules de 98 mm à 77 mm, permet de réduire la durée de stockage de 27 % sur l'essai considéré pour une même quantité de MCP utilisée (la durée du stockage étant définie pour un stockage de 95 % de l'énergie). Cette diminution est induite par l'augmentation de la surface d'échange entre le fluide caloporteur et les nodules, réduisant la résistance thermique convective et augmentant, par conséquent, le transfert thermique entre ces deux entités.

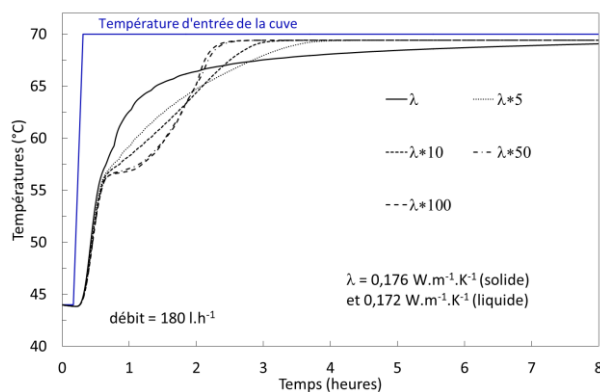


Figure 6 : Evolution des températures de sortie pour différentes conductivités thermiques du MCP et la même température à l'entrée de la cuve

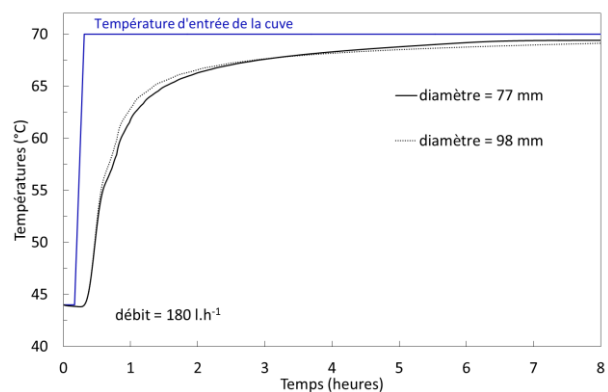


Figure 7 : Evolution des températures de sortie pour différents diamètres de nodule et la même température à l'entrée de la cuve

Enfin, l'influence de la géométrie de la cuve a été analysée. Les résultats montrent que les performances du stockage pour un écoulement piston du fluide caloporteur sont indépendantes des dimensions de la cuve si son volume est maintenu constant.

Les tendances trouvées lors du déstockage (cristallisation) sont les mêmes que celles du stockage (fusion). Ce résultat est logique car les hypothèses du modèle sont les mêmes dans les deux cas et la conductivité thermique retenue pour le MCP a pratiquement la même valeur à l'état liquide et à l'état solide.

5. Conclusion

Les travaux présentés ont pour objectif le développement d'un système de stockage thermique par matériaux à changement de phase (MCP) pour la valorisation de la chaleur fatale industrielle dite basse température.

Les essais réalisés sur notre pilote (cuve accueillant des nodules de type CRISTOPIA) sont prometteurs malgré une compacité des nodules réduites de près de 33 % à cause d'une armature métallique servant de support aux thermocouples. Les résultats soulignent également le fait que la position verticale ou horizontale de la cuve ne modifie ni la quantité d'énergie stockée ni le temps de stockage, si un écoulement piston est réalisé au sein de la cuve correspondant à un sens de circulation du fluide caloporteur respectant la stratification thermique naturelle du fluide. Les résultats montrent que l'augmentation du débit ou de l'écart

entre la température d'entrée et la température de fusion réduit les temps de stockage et déstockage, mais cette réduction est limitée par la cinétique de changement de phase du MCP. Ce système de stockage présente une bonne alternative aux ballons d'eau chaude standards, grâce à une quantité d'énergie stockée plus importante, et une décharge s'effectuant à température relativement constante durant la phase de cristallisation du MCP.

Enfin, une modélisation de l'installation expérimentale de stockage a été réalisée afin de simuler ses performances thermiques. Le code a été développé en langage C++, avec l'utilisation de la méthode enthalpique, considérant le transfert thermique dans le MCP comme un problème de conduction pure. Les températures fournies par le modèle concordent très bien avec les résultats expérimentaux. Une légère différence est visible au moment de la fusion et pourrait être causée par le fait que les phénomènes de convection naturelle au sein du MCP liquide ne sont pas pris en compte. En termes d'énergie, l'écart entre le modèle et l'expérience est inférieur à 10 % correspondant à l'incertitude de mesure des thermocouples. Ces résultats valident donc notre modèle. Différentes études ont ensuite été réalisées afin d'observer l'influence de certains paramètres sur les performances du stockage. L'augmentation du débit, de la température finale, et de la conductivité du MCP permettent de réduire le temps de stockage. Notons que la conductivité de l'enveloppe, de par sa faible épaisseur, a une influence négligeable sur les performances du stockage. A masse de MCP égale dans la cuve de stockage, plus les nodules sont petits, plus la surface d'échange entre le MCP et le fluide caloporteur est importante et plus les transferts thermiques sont importants avec, pour conséquence, une réduction de la durée du stockage. Enfin, une étude paramétrique sur les dimensions de la cuve permet de constater que les résultats sont indépendants de la géométrie de la cuve si le volume est le même.

La prochaine étape de ce projet consiste à coupler la cuve de stockage avec un procédé industriel existant. Elle permettra d'analyser les performances de l'installation et de vérifier si les temps de charge et de décharge sont compatibles. Ensuite, une étude d'optimisation sera nécessaire afin de déterminer les paramètres idéaux de l'installation de stockage, permettant d'atteindre un rendement optimum avec le procédé industriel ciblé.

Références

- [1] S. Rigal, "Stockage par matériaux à changements de phase de l'énergie thermique rejetée par l'industrie à basse température" Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 2017.
- [2] Cristopia energy systems. <http://www.cristopia.com/>
- [3] J.-P. Bédécarrats, F. Strub, B. Falcon, J.P. Dumas, Phase-Change Thermal energy storage using spherical capsules: performance of a test plant, *Int Journal Refrigeration* 19 (1996): 187-196.
- [4] J.-P. Bédécarrats, J. Castaing-Lasvignottes, F. Strub, J.P. Dumas. Study of a phase change energy storage using spherical capsules. Part II: Numerical modelling, *Energy Conversion and Management*, Volume 50, Issue 10, (2009): 2537-2546.
- [5] E. Franquet, S. Gibout, J.-P. Bédécarrats, D. Haillot, J.P. Dumas Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments. *Thermochimica Acta* 546 (2012): 61– 80.

Remerciements

Ce travail est réalisé dans le cadre du projet Stockage Thermique pour l'Eco-efficacité des procédés (STEEP) financé par l'ANR (projet ANR-13-SEED-0007).