

Composites graphite/PCM pour procédés solaires concentrés aux moyennes et hautes températures

Sandrine PINCEMIN*, Xavier PY, Régis OLIVES

PROMES CNRS UPR 8521 (PROcédés Matériaux et Energie Solaire),
Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud 66100 PERPIGNAN, France.
Université de perpignan Via Domitia

* (auteur correspondant : sandrine.pincemin@univ-perp.fr)

Résumé

Une des voies d'optimisation des procédés solaires est l'intégration d'un stockage par chaleur latente. Des composites graphite/sels inorganiques, ciblant les moyennes températures (200-400°C), ont été précédemment élaborés et caractérisés. Afin d'adapter ces matériaux aux procédés solaires à forte concentration, une sélection de nouveaux PCM a été effectuée. En parallèle, les performances des composites ont été simulées par utilisation du logiciel FEMLAB de Comsol. Les résultats obtenus sont présentés et commentés.

Nomenclature

c_p	chaleur spécifique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
c_{eff}	chaleur spécifique effective, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
h	Coefficient d'échange, $W.m^{-2}.K^{-1}$
L	chaleur latente, $J.kg^{-1}$
r	rayon, m
R	résistance thermique linéique, $m.K.W^{-1}$
T	température, °C
t	temps, s
x	fraction massique
X	position du front de solidification, m

Abréviation

E	composition eutectique
GNE	graphite naturel expansé
PCM	matériau à changement de phase

Symboles grecs

$2\delta T_f$	variation de la température lors du changement d'état, °C
ΔT	variation de la température, °C
φ	fraction volumique apparente, %
λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$
$\tilde{\rho}$	masse volumique apparente, $kg.m^{-3}$
ω	taux massique de solide dispersé, %

Indices ou exposant

f	fusion
l	phase liquide
r	radial
s	phase solide ou solidification

1. Introduction

L'introduction d'un système de stockage d'énergie dans les procédés de production d'électricité par voie solaire est essentielle pour une limitation des coûts. Le stockage permet de compenser les fluctuations dues aux variations climatiques, de développer l'autonomie du système et de répondre aux pics de fortes consommations. Pour atteindre cet objectif et en choisissant la chaleur latente comme technique de stockage [1], la communauté européenne a initié en 2004 le programme DISTOR. Le but de ce projet est d'intégrer un stockage déporté sur la boucle de cylindro-parabolique DISS située sur la plateforme électro-solaire d'Almería [2]. Cependant, les PCM présentent de faibles conductivités thermiques ($< 1 W.m^{-1}.K^{-1}$) [3]. Lors de la décharge, l'épaisseur de PCM en phase solide augmente entre la surface de transfert et le front de changement d'état, ce qui induit une augmentation de la résistance thermique. Les puissances de stockage et destockage résultantes sont donc faibles et diminuent au cours

du temps. Il est donc nécessaire d'accroître les transferts soit par augmentation de la surface d'échange (encapsulation ou micro encapsulation [4]) soit par intensification de la conductivité thermique. Diverses techniques ont pu être testées telles que la dispersion de métaux [5] ou de fibres de carbones [6], l'imprégnation d'une matrice de GNE [7] ou d'une mousse de carbone [8]. L'utilisation du graphite présente des avantages tels qu'une faible masse volumique contrairement aux métaux et une forte résistance à la corrosion. Ces méthodes ont jusqu'alors été testées sur des PCM ayant des températures de changement d'état inférieures à 150°C.

Dans le cadre du programme DISTOR, des composites ont été élaborés et caractérisés pour un fonctionnement dans les moyennes températures (200 à 400°C) [9]. Les PCM sont des sels inorganiques et le promoteur est du GNE. L'utilisation du logiciel FEMLAB de Comsol permet alors de donner un aperçu complet des performances de ces matériaux. De plus, les résultats encourageants obtenus permettent d'envisager d'implanter un stockage pour d'autres procédés fonctionnant à des températures plus élevées.

2. Propriétés thermiques des composites

Plusieurs voies d'élaboration des composites ont été mises en œuvre au cours de ce travail, seules deux d'entre elles donnent des résultats intéressants en terme d'intensification de la conductivité thermique et préservation de la capacité de stockage : la dispersion et la compression uniaxiale. La dispersion consiste à intégrer du graphite pulvérulent dans un sel en fusion tout en agitant l'ensemble. Pour la compression uniaxiale, on réalise alors un mélange homogène de PCM pulvérulent et de vermicules de GNE. Le mélange est ensuite introduit dans un moule puis placé sous une presse uniaxiale. Le composite résultant présente un comportement fortement anisotrope, les plans de graphène s'arrangent parallèlement les uns aux autres et forment ainsi un réseau fortement conducteur radialement. Ici le PCM ne nécessite pas d'être fondu ce qui présente un avantage économique par rapport à la dispersion.

Les caractérisations précédemment effectuées sur le couple Na/K/NO₃ E ont permis de décrire le comportement des PCM en terme de conductivité thermique (Tableau 1). Dans le cas d'une élaboration par compression uniaxiale l'intensification est de 34 par ajout de 13% en masse de graphite, c'est donc cette méthode qui est retenue. Seul le comportement dans le sens radial présente un intérêt dans les applications ciblées, ce dernier est décrit selon l'équation (1). Il a de plus été démontré expérimentalement que l'influence du graphite était négligeable en ce qui concerne la chaleur latente intrinsèque, la diminution effective étant proportionnelle à la quantité de graphite ajoutée (Equation (2)).

	T _f °C	ρ Kg.m ⁻³	λ W.m ⁻¹ .K ⁻¹	c _p J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	L J.kg ⁻¹
Na/K/NO ₃ E	222	1892	0,56	1420 (s) / 1524 (l)	110
Na/K/NO ₃ E + 20% m graphite naturel (Dispersion)	222	*1929	8	1504 (s) / 1587 (l) *	73
Na/K/NO ₃ E + 13% m GNE (Compression à froid)	222	*1954	20	1567 (l) / 1477 (l) *	90

Tableau 1 : Propriétés thermiques de Na/K/NO₃ E et des composites (* : Valeurs calculées)

$$\lambda_{r \text{ effective}} = \frac{\lambda_0}{(1 + \alpha_j \varphi_{PCM})^2} \left(\frac{\tilde{\rho}}{\tilde{\rho}_0} \right)^{1.5} \quad \text{et} \quad \varphi_{sel} = \frac{\tilde{\rho}_{GNE}}{\rho_{PCM}} \left(\frac{x_{PCM}}{1 - x_{PCM}} \right) \quad (1)$$

avec $\lambda_0 = 3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\tilde{\rho}_0 = 46 \text{ kg.m}^{-3}$ les caractéristiques de la matrice isotrope, $\alpha_r = 0,5$ et $j=s$ ou l .

$$L_{effective} = \frac{L_{PCM} X_{GNE}}{100} \quad (2)$$

3. Simulation d'une application de stockage par chaleur latente :

3.1. Présentation du cas étudié

Un échangeur tubulaire simplifié constitué d'un cylindre rempli de composites au cœur duquel circule de la vapeur confinée dans un tube en acier inoxydable servira de cas test afin d'évaluer numériquement les performances des composites (Figure 1 (a)). Les symétries retenues sont présentées sur la Figure 1 (b). Le transfert est considéré purement conductif dans l'enveloppe, les variations axiales de température de la vapeur surchauffée induisent la charge ou la décharge du composite.

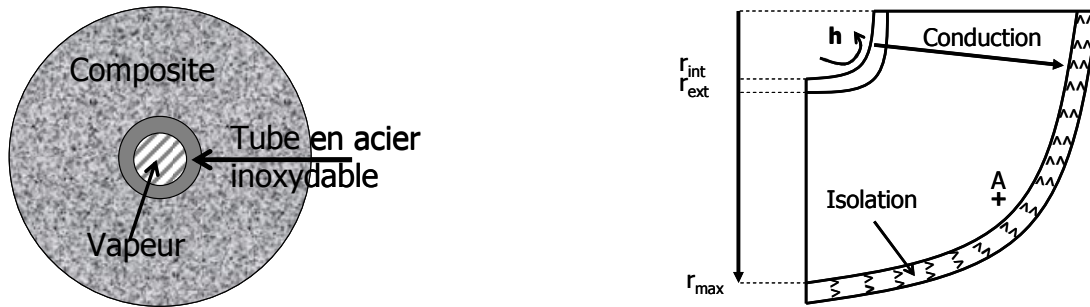


Figure 1: Echangeur tubulaire (a)-Cellule simple, (b)-Symétries utilisées

3.2. Simulation de la chaleur latente

La méthode retenue pour simuler la chaleur latente est celle de la chaleur spécifique effective (Equation 3), où $2\delta T_f$ représente la variation de température entre le début et la fin de la fusion ou de la solidification [10]. Cette relation est ensuite implémentée dans l'équation de la chaleur sous FEMLAB de Comsol. Ce logiciel est un environnement permettant la description et la résolution des équations aux dérivées partielles (EDP) couplées, non linéaires. Il utilise la méthode des éléments finis et fonctionne dans l'environnement MATLAB.

$$c_{eff} = \begin{cases} c_{p,l} & \text{pour } T \leq T - \delta T_f \\ \frac{L}{2\delta T_f} & \text{pour } T - \delta T_f < T < T + \delta T_f \\ c_{p,s} & \text{pour } T \geq T + \delta T_f \end{cases} \quad (3)$$

$$t_{max} = \int_1^{r_{max}} -2\pi\rho_{composite}r_e \left(\frac{c_{p,l} + c_{p,s}}{\Delta T - \delta T_f} + \frac{2L_{composite}}{2\delta T_f} \right) X \left(R_{fluide} + R_{acier} + \frac{\ln\left(\frac{X}{r_e}\right)}{2\pi\lambda_{composite}} \right) dX \quad (4)$$

avec $R_{fluide} = (2\pi r_{int} h)^{-1}$ et $R_{acier} = (2\pi\lambda_{acier})^{-1} \ln(r_{ext} / r_{int})$

En étude préliminaire, la détermination du t_{max} qui représente le temps maximal nécessaire à la solidification totale du PCM seul est nécessaire. Il permettra une comparaison plus aisée des résultats. Il est déterminé selon l'équation (4), après calculs des différentes résistances thermiques du système. Enfin, les paramètres géométriques ainsi que les conditions opératoires sont présentés dans le Tableau 3.

Paramètres géométriques	Conditions initiales	Propriétés thermiques
$r_{\text{int}} = 0,01 \text{ m}$	$T_i = T_f + \Delta T/2$	$2\delta T_f = 4 \text{ }^\circ\text{C}$
$r_{\text{ext}} = 0,011 \text{ m}$	$T_{\text{fluide}} = T_f \pm \Delta T/2$	$\Delta T_{\text{(charge/décharge)}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
$r_{\text{max}} = 0,06 \text{ m}$	$h = 5000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	$t_{\text{max}} = 127000 \text{ s}$

Tableau 2 : Paramètres utilisés pour les différentes simulations

3.3. Résultats

La Figure 2 présente l'établissement du régime permanent lors d'une décharge, pour différentes quantités de graphite ajouté. L'analyse des résultats est faite au point A qui correspond à 99% de rayon total (Figure 1). On constate que l'intensification de la conductivité thermique d'un facteur 34 ($\lambda=20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), permet une accélération de 90% de la décharge par rapport au PCM pur. Dans la pratique ce système de stockage sera dimensionné pour une durée de fonctionnement de trois à six heures. Par calcul du t_{max} on détermine que la conductivité thermique minimale que doit posséder le composite est de $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un stockage de 3 heures dans le cas d'un taux $r/r_{\text{ext}}=6$.

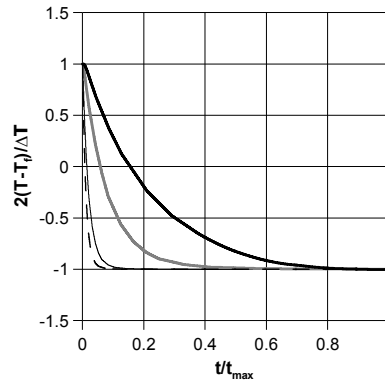


Figure 2 : Influence de la conductivité thermique au cours de la 1ère décharge en A
 — $\lambda=0,56 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (PCM seul), — $\lambda=1,58 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, — $\lambda=8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, --- $\lambda=20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

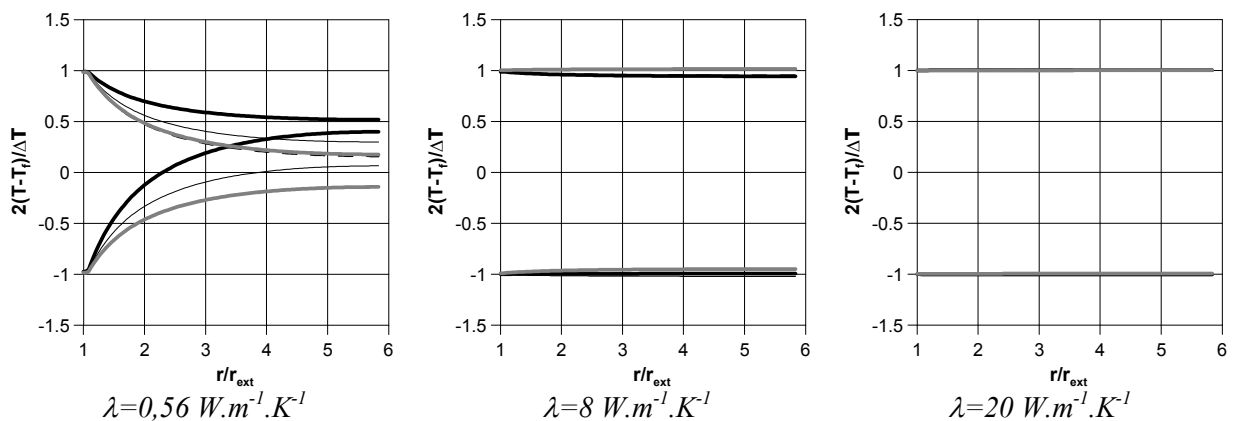


Figure 3 : Influence des cyclages thermiques sur la température. — c1, — c2, --- c5, — c100

La mise en régime du volume de stockage est aussi un élément important pour la gestion des futures applications. Il est donc essentiel de connaître le comportement du système au cours des cycles thermiques de charge ou de décharge. Dans cette série de simulation la température de la vapeur varie entre $T_f \pm \Delta T/2$ toutes les 10800s. Il apparaît alors que pour le PCM pur l'établissement d'un comportement reproductible nécessite cinq

cycles thermiques. L'écart de température imposé entre la charge et la décharge n'est pas intégralement restitué au niveau du PCM, excepté dans un rapport $r/r_{ext}=1,1$, ce qui reste très faible. Cette variation est significative d'une charge et décharge incomplètes. Dans le cas d'une conductivité thermique de $8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce n'est seulement qu'au second cycle thermique que l'établissement d'un comportement reproductible apparaît, alors qu'on se trouve dans un cas où le temps nécessaire au changement de phase complet n'a pas été atteint. Par contre si $\lambda=20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, le comportement est reproductible immédiatement.

La même étude de cyclage thermique a été réalisée en utilisant des $\Delta T_{(charge/décharge)}$ variant de 10 à 100. Les mêmes résultats sont obtenus, la réponse du matériau est alors identique quelques soient les contraintes thermiques imposées.

4. Matériaux pour le stockage à haute température

De même que pour les cylindro-paraboliques, les performances des centrales à tour et des paraboles Stirling peuvent être améliorées par l'introduction d'un système de stockage. Il est donc nécessaire de sélectionner des PCM ayant des températures de fusion plus élevées (Tableau 3). Dans un premier temps il est primordial de vérifier la stabilité thermique des composites car les propriétés thermophysiques peuvent évoluer au cours des cycles thermiques de fusion solidification. Les deux méthodes d'élaboration sont confrontées aux tests de stabilité, ce qui consiste à mettre le composite ou le PCM dans un environnement à une température $T=T_f+50$ et de le cycler thermiquement. Les tests sont réalisés dans un four sous azote et une pesée est faite après chaque solidification. Dans le cas où la perte de masse est négligeable ($<0,05\%$) les PCM ou les composites sont analysés sous argon dans l'appareil Setsys Evolution 7000 de SETARAM. Une mesure de la perte de masse est effectuée en utilisant la fonction thermogravimétrie de l'appareil. Dans cette procédure, les PCM sont cyclés thermiquement dix fois autour du point de fusion.

	Cylindro-parabolique	Centrale à tour	Parabole
Température [°C]	270-550	500-1000	750
Facteur de concentration	8-80	600-100	>2000
Fluide de caloporteur	vapeur ou huile	Huile, sels fondus	Hydrogène ou Hélium

Tableau 3 : Propriétés des procédés électro-solaires concentrés

PCM	T_f °C	ρ Kg.m ⁻³	λ W.m ⁻¹ .K ⁻¹	c_p J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	L J.g ⁻¹	Stabilité T= T_f+50
NaNO ₃	307	1900	1,35	1,822	173	Oui
KNO ₃	330	1865	1,03	1,223	116	Oui
KOH	360	2044	*0,5	1,48	149	Oui
ZnCl ₂	280	2907	*0,5	0,74	75	Oui
ZnCl ₂ +KCl E	235	2480	0,8		198	Oui
KCl	778	1504		0,90	358	Non
NaCl	800	2160	5		486	Non
Na ₂ SO ₄	884	2680		0,254	162	Oui
K ₂ SO ₄	1069	2660		0,245	211	Non

Tableau 4 : Propriétés des PCM présélectionnés, [11,12], (* : Mesures expérimentales)

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 qui regroupe des PCM présélectionnés car compatibles avec le graphite (des tests ayant été réalisés) et possédant des propriétés de stockage intéressantes [3,12]. Il apparaît que la plupart des PCM testés ayant des températures de fusion élevées sont instables, par contre l'association de ces mêmes PCM en système binaire à la composition eutectique apparaît beaucoup plus stable thermiquement. En

effet la température de fusion est plus basse dans ce cas. Parmi les PCM testés seul Na_2SO_4 reste un candidat potentiel pour de futures applications à forte concentration.

Conclusion

Les simulations réalisées sur le logiciel Comsol FEMLAB permettent de décrire rapidement et simplement les performances d'un stockage mettant en oeuvre un composite conducteur. Cependant, ces résultats ne tiennent actuellement pas compte de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température. De nouveaux modèles descriptifs de la conductivité thermique doivent donc être mis en place afin de permettre la détermination précise de cette valeur et de la quantité de graphite. Il apparaît aussi que l'utilisation de sels inorganiques pour un système de stockage par chaleur latente est très prometteuse dans le domaine des hautes températures. Une présélection de PCM a été réalisée, mais les tests de stabilité montrent que pour le moment seul Na_2SO_4 est susceptible de convenir.

Références

- [1] FARID M, A review on phase change energy storage : materials and applications, *Energy Conversion and Management*, 45-9 pp 1597-1615, 2004.
- [2] <http://www.psa.es>
- [3] ZALBA B., MARIN J.M., CABEZA L.F et MEHLING H, Review on thermal energy storage with phase change : materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, Issue 3, pp 251-283, 2003.
- [4] DUMAS J-P, Stockage du froid par chaleur latente, *Techniques de l'ingénieur Traité de Génie énergétique*, BE 9 775, 2002.
- [5] TAYEB A, Use of some industrial wastes as energy storage media, *Energy Conversion and Management*, Vol. 37, n°2, pp 127-133, 1996.
- [6] FUKAI J, KANOU M., KODAMA Y. et MIYATAKE O., Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers, *Energy Conversion and Management*, Vol. 41, pp 1543-1556, 2000.
- [7] PY X., OLIVES R., MAURAN S., Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Issue 44, pp 2737-3737, 2001.
- [8] MESALHY O., LAFDI K. et ELGAFY A., Carbon foam matrices saturated with PCM for thermal protection purposes, *Carbon*, Vol. 44, pp 2080-2088, 2006.
- [9] PINCEMIN S, OLIVES R., PY X., Elaboration et caractérisation de matériaux de stockage thermique à forte puissance, *Proceeding SFT Ile de Ré*, 2006.
- [10] LAMBERG P., LEHTINIEMI R. et HENELL A.M., Numerical and experimental investigation of melting and freezing processes in phase change material storage, *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 43, pp277-287, 2004.
- [11] BALE C.W et PELTON A.D., Coupled phase diagram and thermodynamic analysis of 18 binary systems formed among LiCO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , LiOH , KOH , NaOH , Li_2SO_4 , K_2SO_4 and Na_2SO_4 , *CALPHAD*, Vol. 6, n°4, pp255-278, 1982.
- [12] JANZ G.J, *Molten salt handbook*, Academic press, 1967.

Remerciements

Cette étude a bénéficié du soutien financier de la communauté Européenne (6^e PCRD) dans le cadre du programme européen DISTOR.