

Intensification de la conductivité thermique pour l'optimisation du stockage par chaleur latente.

Nicolas Calvet^{1*}, Régis Olivès¹, Jean-Pierre Bédécarrats², Xavier Py¹, Jean-Pierre Dumas², Frédéric Jay³.

¹PROMES, PROcesses Materials and Solar Energy Laboratory, UPR CNRS 8521, Université de Perpignan UPVD, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan Cedex, France.

²LaTEP, Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés, Avenue de l'université, BP 1155, 64013 Pau Cedex, France.

³CRISTOPIA Energy Systems, 78 Chemin du Moulin de la Clue, 06140 Vence, France.

* (auteur correspondant : nicolas.calvet@univ-perp.fr)

Résumé – Il a déjà été montré que le stockage thermique par chaleur latente est pénalisé par les phénomènes de surfusion [1] et par la faible conductivité des matériaux. Au cours de nos travaux sur l'intensification de la conductivité thermique des matériaux à changement de phase (MCP) par ajout de particules de graphite, nous avons aussi observé leur influence sur la surfusion. Le graphite réduit la surfusion et agit comme un agent nucléant. Des expériences thermiques et statistiques sur des MCP encapsulés dans des nodules sont présentées.

Nomenclature

MCP	matériaux à changements de phases	T_C	température de cristallisation, °C
λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$	T_F	température de fusion, °C
ΔT	degrés de surfusion, °C		

1. Introduction

Une technologie de stockage de froid par chaleur latente [2] pour la climatisation tertiaire et la réfrigération industrielle est basée sur la macro-encapsulation de matériaux à changements de phases (MCP solide-liquide) dans des capsules sphériques en polyoléfine. Les MCP utilisés présentent de nombreux avantages pour le stockage d'énergie thermique tels que la chaleur latente élevée et une température de fusion constante. Mais ils présentent aussi des inconvénients majeurs comme la surfusion (retard à la cristallisation au cours d'un refroidissement) et une faible conductivité thermique ($0,2$ à $1 W.m^{-1}.K^{-1}$). Une solution pour réduire la surfusion, adoptée par CRISTOPIA en collaboration avec le laboratoire LaTEP, est d'ajouter un agent nucléant spécifique [3]. Par ailleurs, pour augmenter la faible conductivité thermique qui engendre des niveaux de puissance de stockage et de déstockage relativement faibles notamment lors de la décharge, le laboratoire PROMES-CNRS propose d'introduire du graphite dans le MCP [4].

L'étude présentée ci-après se situe dans ce contexte et présente l'effet de l'association du graphite avec le MCP encapsulé, tout particulièrement sur l'augmentation de la conductivité thermique à l'intérieur du nodule, ainsi que sur la réduction du degré de surfusion.

2. Intensification de la conductivité thermique du MCP

Les capsules, appelées nodules [Fig. 1], sont des sphères en polyoléfines de 98mm de diamètre contenant un MCP. Les essais sont réalisés en utilisant l'eau comme MCP. La sphère n'est pas complètement remplie pour tenir compte de l'augmentation de volume à l'apparition de la glace.

Le graphite G1 [Fig. 2] est commercialisé sous forme de poudre. La Fig. 3 présente une photographie par microscopie électronique à balayage indiquant l'état de division de ce graphite. Il est directement mélangé avec le MCP [Fig. 4], puis l'ensemble est versé dans un

nodule. Plusieurs de ces nodules ont été fabriqués à différents taux de graphite (0 ; 5 ; 10 et 20% en masse environ), pour tester l'intensification de conductivité thermique du MCP. Ces nodules sont plongés directement dans un bain thermostaté à -10°C .

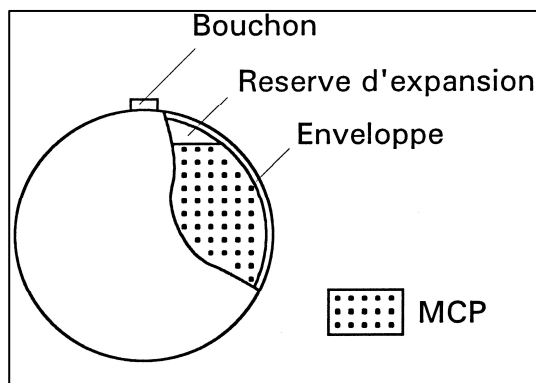


Figure 1 : nodule CRISTOPIA

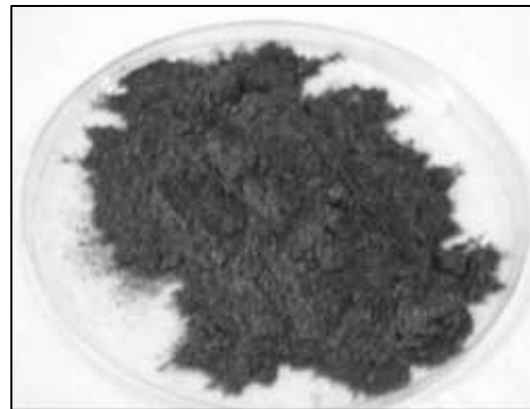


Figure 2 : graphite pulvérulent G1

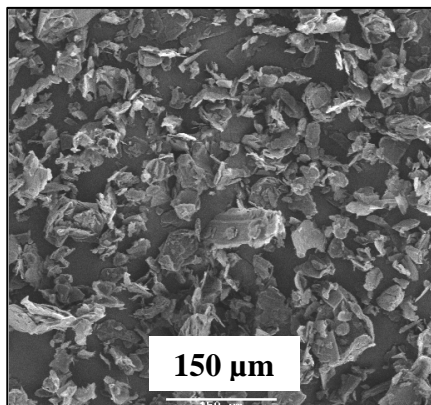


Figure 3 : photo MEB du graphite G1

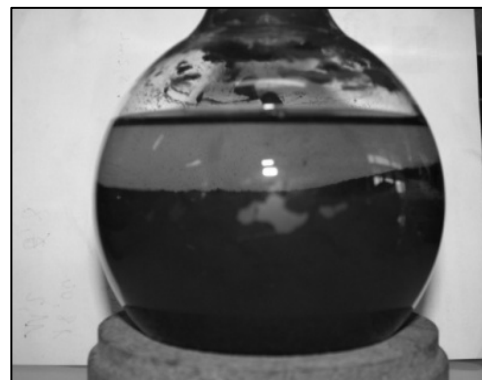


Figure 4 : mélange eau + graphite G1

Une canne thermocouple [Fig. 5] a été mise au point pour mesurer les températures radialement à l'intérieur de la sphère. Dans cet article, nous reportons seulement la température centrale de quatre nodules contenant différentes quantités de graphite mais exactement la même quantité de MCP. Afin de comparer l'évolution de la température centrale des différents nodules, nous avons choisi d'adimensionner le temps. Pour cela, ce dernier est rapporté à la durée du plateau de changement d'état de l'eau pure qui sert alors de temps de référence. La Fig. 5 indique ces variations de température en fonction du temps adimensionné: après le refroidissement du début, il est observé un palier de température traduisant la cristallisation de la glace. La surfusion n'est pas visible car le refroidissement étant très rapide, de forts gradients de température existent dans le nodule. Si l'eau est surfondue sur la périphérie, elle ne l'est pas encore au centre. Au moment de la cristallisation de la périphérie surfondue, le centre le plus chaud se stabilise alors à 0°C la température d'équilibre solide-liquide. La durée du palier est alors fonction de la quantité de MCP et de la conductivité du milieu. A la fin du palier, tout le MCP est cristallisé et la température peut diminuer jusqu'à -10°C . La quantité de MCP étant identique dans chaque nodule (375mL), les durées des paliers dépendent alors des conditions de transferts thermiques dans le nodule et donc essentiellement de la conductivité thermique.

Ainsi, l'expérience montre bien que plus on augmente la quantité de graphite, et donc la conductivité thermique, plus la durée du plateau de changement d'état diminue. L'adjonction de graphite contribue à réduire la durée des stockage et déstockage et ainsi à augmenter leur puissance. Une autre méthode, utilisant un graphite G2 différent de G1, est en cours d'étude et semble encore plus efficace en terme d'intensification de conductivité thermique.

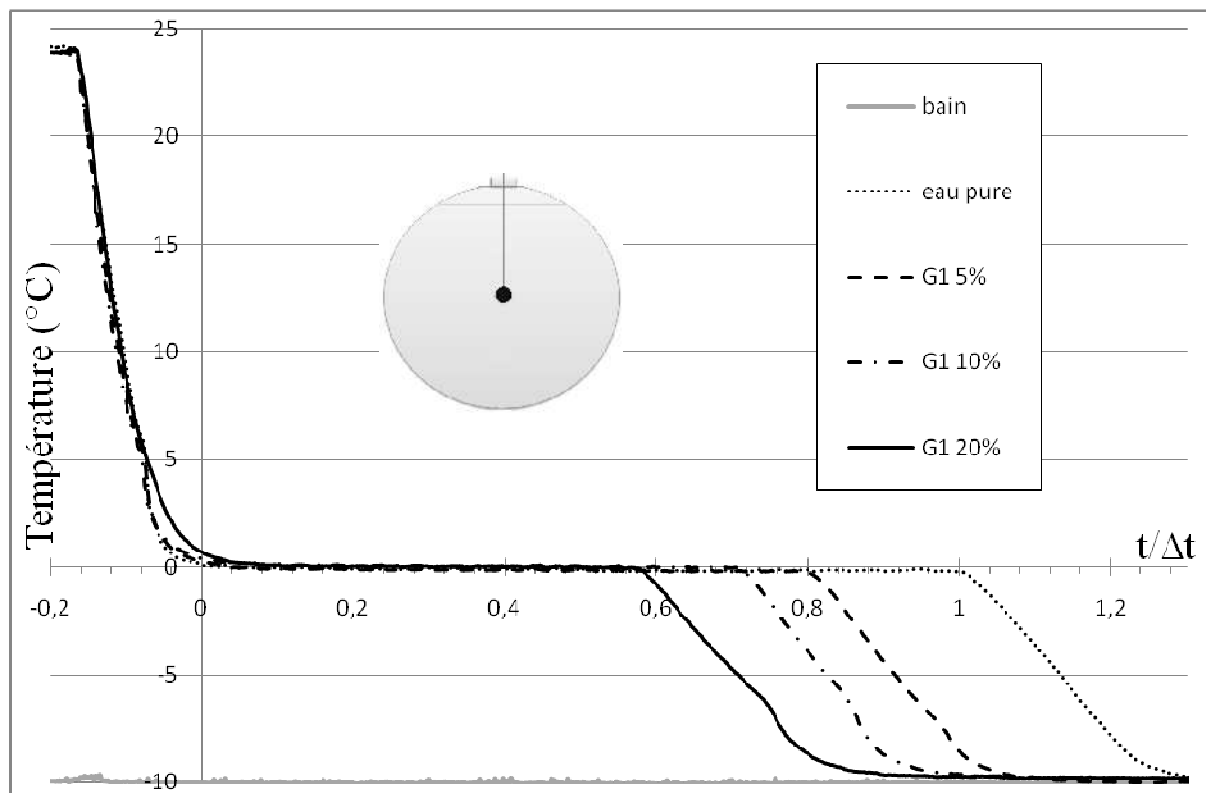


Figure 5 : Variations de la température centrale de nodules à différents taux de graphite, au cours d'une trempe, en fonction du temps adimensionné.

3. Etude statistique du degré de surfusion

3.1 Montage expérimental

Le schéma général du montage est représenté sur la Fig. 6, il comporte essentiellement trois parties : le bac principal où sont disposés les nodules, le système de régulation de température et l'ensemble d'acquisition et de traitement des données.

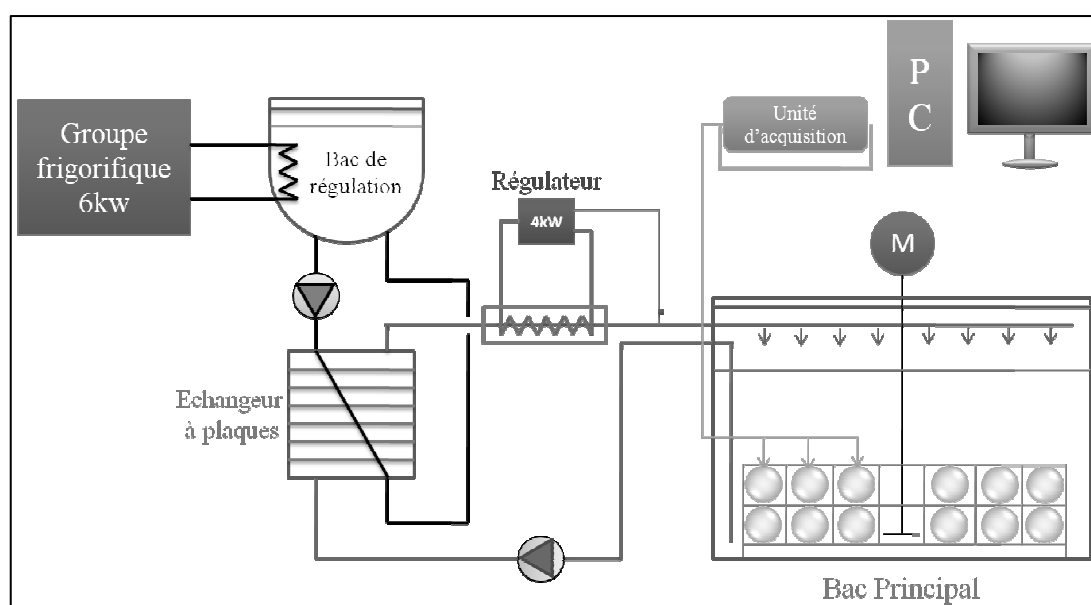


Figure 6 : Schéma général du montage expérimental

Trente deux nodules sont disposés dans un support dans le bac principal composé de deux étages superposés. L'intérêt est de les maintenir immobiles complètement immergés dans l'eau glycolée remplissant le bac (en effet, la bulle d'air présente à l'intérieur du nodule, le fait surnager à la surface du bac) et suffisamment éloignés les uns des autres pour que la cristallisation de l'un n'influence pas la cristallisation des autres.

Chaque nodule est équipé d'un thermocouple de type K fixé sur la paroi à l'aide d'un collier de serrage en plastique. Huit thermocouples sont placés dans le bain pour vérifier l'homogénéité de la température. Ces quarante thermocouples sont reliés à une centrale d'acquisition *AGILENT 34970A*. Les mesures sont effectuées toutes les 30 secondes. Le bain est composé de 60% d'eau et de 40% de monoéthylèneglycol (en volume) afin de ne pas cristalliser sur notre gamme de température [+10 ; -10°C]. Enfin un agitateur placé au centre du bain assure en permanence l'homogénéité du milieu.

La courbe noire sur la Fig. 7 représente l'évolution de la température de la surface d'un nodule en fonction du temps au cours d'un refroidissement contrôlé (courbe grise). A partir du temps t_0 , le MCP à l'intérieur du nodule est en surfusion, puisqu'il reste liquide alors que sa température d'équilibre liquide-solide ($T_F=0^\circ\text{C}$) est dépassée. Nous choisissons donc systématiquement cet instant t_0 comme origine des temps, afin de pouvoir comparer entre elles les durées Δt pendant lesquelles les différents « nodules » sont en surfusion.

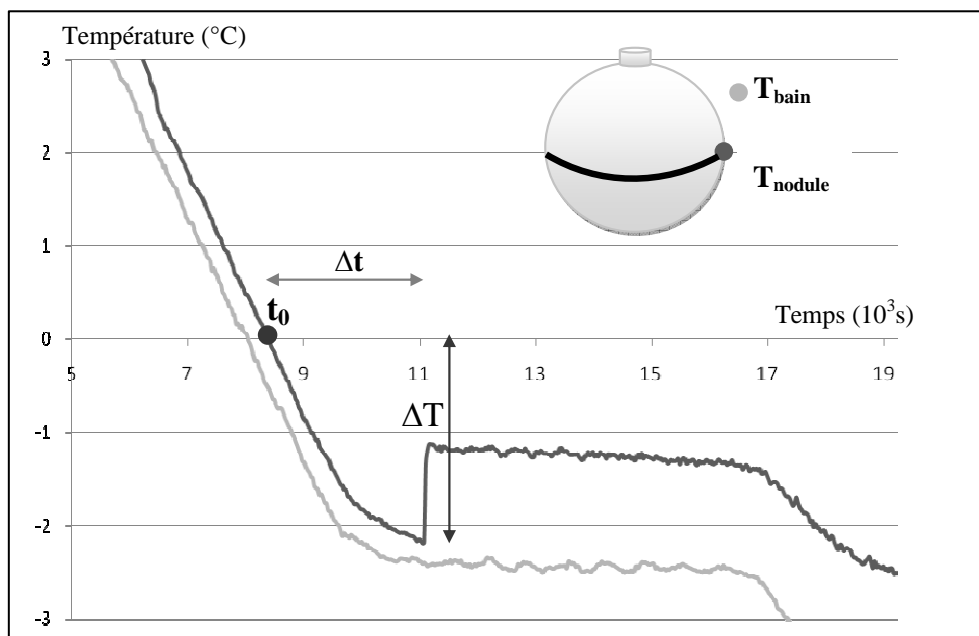


Figure 7: Grandeurs mesurées pour étudier la surfusion

La remontée brutale de température qui suit correspond à la rupture de surfusion. A cet instant, donc au bout de Δt , le MCP dans le nodule commence sa cristallisation. Elle est suivie du palier de changement d'état. Bien que la température au centre du nodule soit 0°C , la température mesurée reste inférieure à 0°C à cause de la résistance thermique de l'enveloppe du nodule qui a une conductivité thermique faible ($\lambda_{\text{polyoléfine}} = 0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et de la résistance de la glace qui se développe à partir de la paroi. On définit le degré de surfusion $\Delta T = T_F - T_C$ avec T_F la température de fusion et T_C la température de cristallisation. Trois types de nodules ont été testés : des nodules commerciaux CRISTOPIA contenant un agent nucléant spécifique, des nodules contenant 0,1% en masse de graphite G1 et enfin des nodules contenant 0,1% en masse de graphite G2.

3.2 Résultats

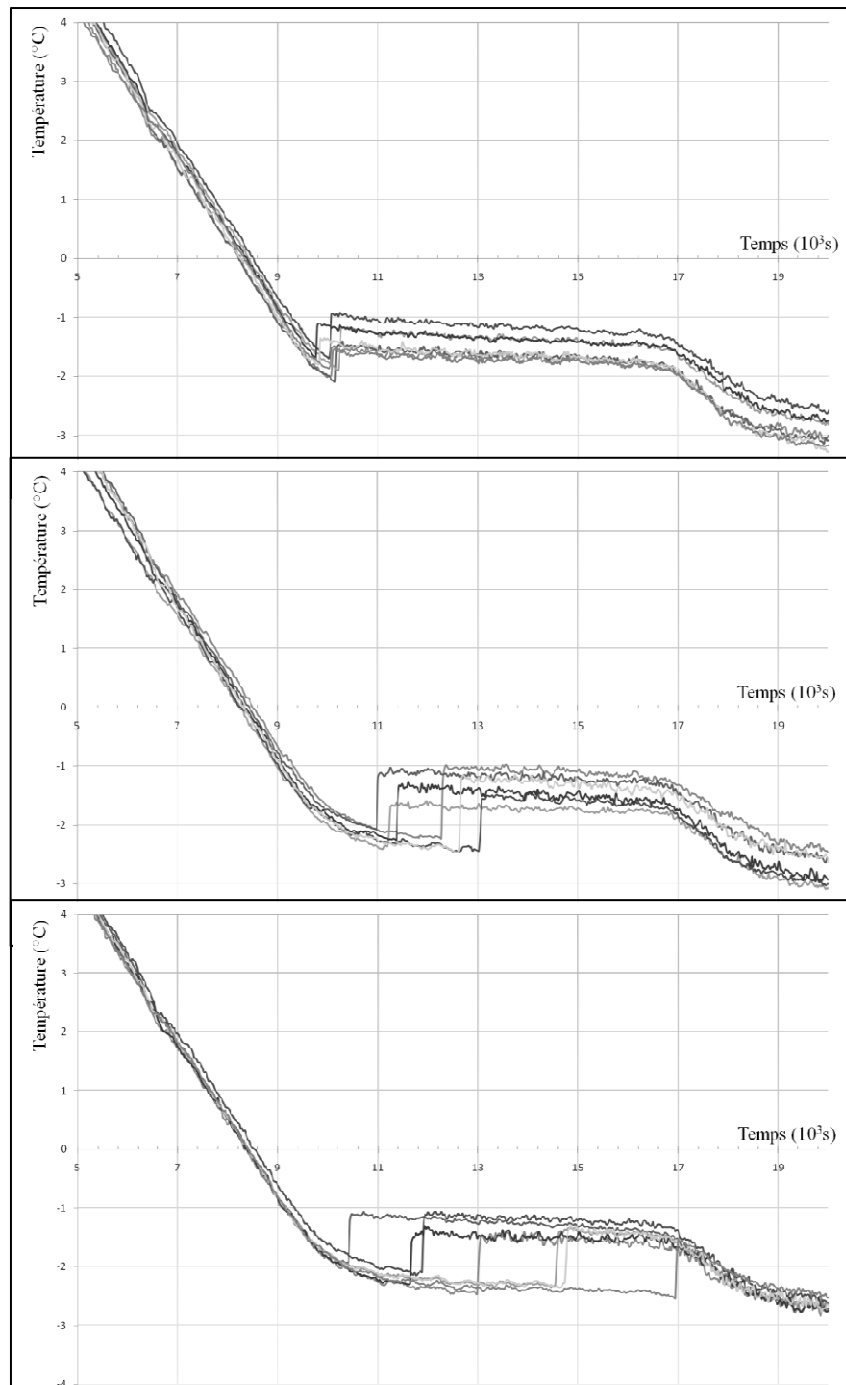


Figure 8 : Températures externes de trois catégories de nodules au cours d'une stabilisation à $-2,5^{\circ}\text{C}$: nodules commerciaux Cristopia (en haut), nodules G1 (au milieu), nodules G2 (en bas).

La Fig. 8 montre les ruptures de surfusion des différents nodules au cours d'une stabilisation à $-2,5^{\circ}\text{C}$. L'efficacité de l'agent nucléant spécifique commercial est confirmée. Le caractère stochastique de la surfusion impose une étude sur un grand nombre de nodules et de cycles. C'est pourquoi nous avons effectué 35 cycles à ce jour et les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Le degré de surfusion de l'eau du robinet a été testé sur 100 cycles et est en moyenne de $4,8^{\circ}\text{C}$. Le graphite, quelle que soit sa forme, a effectivement un effet d'agent nucléant. Le graphite G1 sous forme de poudre est plus efficace que le G2, cependant une légère détérioration de leur efficacité semble apparaître au cours des cycles. Il faut toutefois remarquer que le graphite est moins performant que l'agent nucléant commercial. Des études

industrielles plus poussées seront nécessaires pour déterminer si on peut ou non éviter l'agent nucléant commercial relativement coûteux.

	Nodules commerciaux eau+ agent nucléant	Nodules eau+ graphite G1	Nodules eau+ graphite G2
Temps Δt (s)	1918	6582	8082
Ecart-type sur le temps (s)	203	2374	2286
Degrés de surfusion ΔT (°C)	2.0	2.6	3.0
Ecart-type sur ΔT (°C)	0.15	0.35	0.6

Tableau 1 : Résultats statistiques sur les 35 cycles

4. Conclusion

Dans le cadre d'un programme de recherche sur l'amélioration du stockage du froid par utilisation de matériaux à changement de phases encapsulés, il a été montré que l'ajout d'une quantité relativement faible d'un conducteur thermique, le graphite, diminuait le temps de cristallisation et donc augmentait la puissance de stockage. De plus, la présence de graphite diminue la surfusion sans toutefois qu'il soit aussi performant que l'agent nucléant commercial. En général les bons agents nucléants ont des similitudes de structure cristalline avec la glace. Ce n'est pas le cas du graphite et donc des études complémentaires seront nécessaires pour expliquer son effet sur la diminution de la surfusion.

L'étude en cours prévoit aussi d'analyser le comportement de cuves industrielles de stockage du froid utilisant de tels nodules améliorés.

Références

- [1] J.P Bédécarrats, F. Strub, B. Falcon, J.P Dumas, Phase-change thermal energy storage using spherical capsules : performance of a test plant. Internat. J. Refrig, 1996.
- [2] J.P Dumas, Stockage du froid par chaleur latente. Techniques de l'ingénieur, traité Génie énergétique. BE 9 775.
- [3] J.P Bédécarrats, Etude des transformations des matériaux à changements de phases encapsulés destinés au stockage du froid. Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1993.
- [4] S. Pincemin, R. Olivès, X. Py, M. Christ. Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007.

Remerciements

Ce travail est programmé dans le cadre du Programme de Recherche MINOSTOC du Programme Interdisciplinaire Energie 2 du CNRS impliquant les deux laboratoires et l'entreprise signataires.