

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université M'Hamed BOUGARA, Boumerdes**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

**Ecole Doctorale en Energétique et Développement Durable**



## **MÉMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

Option Systèmes Energétiques Avancés

### **Etude du stockage et déstockage d'énergie dans un matériau à changement de phase**

Présenté par : **Amina Akrouche**

Soutenu le: **29 Octobre 2011**

Examineurs :

|                              |                                |                         |                             |
|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| <b>Jacques COMITI</b>        | <b>Professeur</b>              | <b>Univ-Nantes</b>      | <b>Président</b>            |
| <b>Mohand TAZEROUT</b>       | <b>Professeur</b>              | <b>EMNantes/ France</b> | <b>Examineur</b>            |
| <b>Khaled LOUBAR</b>         | <b>Maître de Conférences</b>   | <b>EMNantes</b>         | <b>Examineur</b>            |
| <b>Jean-Félix DURASTANTI</b> | <b>Professeur</b>              | <b>Univ-Paris XII</b>   | <b>Directeur de mémoire</b> |
| <b>Mourad BALISTROU</b>      | <b>Maître de Conférences/A</b> | <b>UMBB/ Boumerdes</b>  | <b>Co- Directeur</b>        |

**Année Universitaire 2010/2011**

# Remerciements

Ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire de recherche de l'université M'Hamed BOUGARA/Boumerdes

Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère gratitude à Mon Directeur de mémoire Monsieur Jean-Félix Durastanti ainsi qu'à mon co-directeur Monsieur Mourad Balistrou pour leurs directives et encouragements précieux, et leur soutien et suivi durant toute cette période de stage.

J'exprime mes sincères remerciements, et ma plus grande gratitude, aux enseignants Algériens et Français de l'*Ecole Doctorale Energétique Et Développement Durable* pour leur disponibilité et leur patience à nous assister sur la voie du savoir et de la recherche durant toute cette formation.

Je tiens à remercier le professeur HANCHI ainsi qu'à toute son équipe Mr Ankri, Mr Beniaich et les autres de l'*école Militaire Polytechnique BORJ EL BAHRI* pour m'avoir accueilli au sein de leur école, pour leur disponibilité, leurs conseils, leur intelligence et leurs observations constructives. Un très grand merci à Mr khimech pour ces interventions, son aide, sa grande sympathie, un grand merci également à Mr Guiatni pour sa disponibilité, pour tout le temps consacré, et sa gentillesse remarquable ainsi que Mr Mahmoud pour son aide et aussi sa disponibilité.

Un grand merci à Monsieur Mustapha Karkri pour ses multiples interventions, ses précieux conseils et ses orientations pour le bon déroulement de cette étude.

Je désire remercier tout particulièrement mon très cher père Akrouche ALI, à qui je dédie ce mémoire. Merci pour sa contribution et sa présence quotidienne, ses conseils, merci d'avoir toujours respecté mes choix, d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir toujours soutenue et aidée durant ces longues années d'études. C'est aussi grâce à lui que j'en suis là aujourd'hui...

Je remercie chaleureusement mon très cher et tendre mari ADRAR Abdellah, pour son dévouement, son aide, ses encouragements, Merci d'avoir cru en moi, merci à mon petit Mohamed pour ses nombreuses bêtises incalculables. C'est aussi grâce à vous que j'en suis là aujourd'hui.

Merci à ma très chère mère pour son aide, ses encouragements, son soutien. Merci pour sa motivation, sa patience, mes frères Amine et Amir pour leur soutien, mes deux belles sœurs Zola et Imane. C'est aussi grâce à vous que j'en suis là aujourd'hui.

Je voudrais exprimer également ma gratitude à ma belle famille, mes beaux parents, mes belles sœurs, Amira, Mounia, Nawel et Zahra, pour leur encouragement et leur soutien.

Plus qu'un mémoire, ce manuscrit représente le point de départ d'une étape de ma vie. Et cette page de remerciements fut certainement la plus difficile à écrire à cause de la peur d'oublier quelqu'un qui aurait par un moyen ou par un autre contribué à cet aboutissement. C'est pourquoi je finirai en remerciant toutes les personnes qui ont eu le bonheur (ou le malheur !) de croiser ma route. Peut-être que sans le savoir, d'un seul regard, d'un seul mot, ils ont changé ma vie, alors, à vous tous, MERCI.

---

# Sommaire

---

## 1ère partie

---

|                                                                                            |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction</b>                                                                        | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre I Etude bibliographique</b>                                                    | <b>4</b>  |
| <b>Chapitre II Théorie générale sur les matériaux à changement de phase</b>                | <b>11</b> |
| <b>2.1 Stockage Thermique Sensible, STS</b>                                                | <b>12</b> |
| <b>2.2 Stockage Thermochimique</b>                                                         | <b>13</b> |
| <b>2.3 Stockage thermique latent (STL)</b>                                                 | <b>13</b> |
| <b>2.4 Propriétés des matériaux à changement de phase</b>                                  | <b>16</b> |
| 2.4.1 Critères thermodynamiques                                                            | 16        |
| 2.4.2 Critères cinétiques                                                                  | 16        |
| 2.4.3 Critères chimiques                                                                   | 16        |
| 2.4.4 Critères économiques                                                                 | 16        |
| <b>2.5 Classification des matériaux à changement de phase(PCM)</b>                         | <b>17</b> |
| 2.5.1 Les composés organiques                                                              | 18        |
| 2.5.2 Les composés organiques non-paraffiniques                                            | 21        |
| 2.5.3 Les sels hydratés                                                                    | 23        |
| 2.5.4 Différents hydrates salins                                                           | 25        |
| 2.5.5 Les eutectiques                                                                      | 26        |
| <b>2.6 Les méthodes de détermination des propriétés thermophysiques des PCM</b>            | <b>27</b> |
| 2.6.1 Thermogravimétrie (TG)                                                               | 27        |
| 2.6.2 Analyse Thermique Différentielle (DTA)                                               | 27        |
| 2.6.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)                                         | 27        |
| 2.6.4 Méthode « T-history »                                                                | 28        |
| <b>2.7 Méthodes de conditionnement des MCP dans les applications de stockage thermique</b> | <b>31</b> |
| <b>2.8 Les applications des MCP pour le stockage thermique dans le domaine du bâtiment</b> | <b>32</b> |
| 2.8.1 Le choix du type de béton                                                            | 32        |
| 2.8.2 L'incorporation des MCP dans le béton                                                | 33        |
| 2.8.3 La stabilité du MCP dans le béton                                                    | 35        |

---

## Chapitre III : Théorie de la modélisation thermique du stockage et déstockage de chaleur dans les MCP

---

|            |                                                                                                     |           |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.1</b> | <b>Rappel théorique sur le processus de changement de phase</b>                                     | <b>36</b> |
| 3.1.1      | <i>Rappels sur les propriétés thermophysiques</i>                                                   | 36        |
| 3.1.2      | <i>Théorie de la solidification-fusion</i>                                                          | 38        |
| 3.1.3      | <i>Problèmes inverses en transfert de chaleur</i>                                                   | 44        |
| <b>3.2</b> | <b>Modélisation par analogie thermoélectrique du processus de stockage et déstockage de chaleur</b> |           |
| 3.2.1      | <i>Analogie entre les systèmes linéaires</i>                                                        | 46        |

---

## 2ème partie

---

### Chapitre IV: Modèle expérimental

---

|            |                                                                                                          |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.1</b> | <b>Choix du MCP</b>                                                                                      | <b>48</b> |
| 4.1.1      | <i>Calorimétrie différentielle à balayage</i>                                                            | 49        |
| 4.1.2      | <i>Analyse thermogravimétrique</i>                                                                       | 50        |
| 4.1.3      | <i>GC/MS</i>                                                                                             | 51        |
| <b>4.2</b> | <b>Conditionnement du MCP</b>                                                                            | <b>53</b> |
| <b>4.3</b> | <b>Conception du module de stockage thermique</b>                                                        | <b>53</b> |
| <b>4.4</b> | <b>Conception et réalisation d'un échangeur à plaque tubulaire pour le chauffage et refroidissement.</b> |           |
| <b>4.5</b> | <b>Montage expérimental</b>                                                                              | <b>58</b> |
| <b>4.6</b> | <b>Résultats et discussions</b>                                                                          | <b>59</b> |

---

### Chapitre V : Modélisation du stockage et déstockage de chaleur par analogie thermoélectrique

---

|            |                                                                          |           |
|------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.1</b> | <b>Décomposition du modèle physique</b>                                  | <b>62</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Analogie thermoélectrique par circuit de résistances et capacités</b> | <b>63</b> |
| 5.2.1      | <i>Modélisation de la partie en béton</i>                                | 63        |
| 5.2.2      | <i>Modélisation du changement de phase</i>                               | 64        |

|                             |                          |    |
|-----------------------------|--------------------------|----|
| 5.3                         | Modèle R-C sous Simulink | 66 |
| 5.4                         | Résultats et discussions | 70 |
| <hr/>                       |                          |    |
| Conclusion générale         |                          | 80 |
| <hr/>                       |                          |    |
| Références bibliographiques |                          | 82 |
| <hr/>                       |                          |    |

# Nomenclature et abréviations

| Symboles latin                | Signification                                                   | Unité                                           |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| T                             | Température                                                     | K                                               |
| P                             | Pression                                                        | Pa                                              |
| p                             | Vecteur colonne des paramètres                                  |                                                 |
| H                             | Enthalpie                                                       | J                                               |
| h                             | Enthalpie spécifique, coefficient de convection                 | $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1} / W \cdot m^{-2}$ |
| L                             | Chaleur latente de changement de phase                          | $J \cdot K^{-1}$                                |
| m                             | Masse                                                           | kg                                              |
| v                             | Volume                                                          | $m^3$                                           |
| c                             | Chaleur spécifique                                              | $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$                  |
| C                             | Capacité calorifique d'un Corps a l'état                        | $J \cdot K^{-1}$                                |
| X                             | Fraction massique                                               |                                                 |
| u                             | Energie interne du corps par unité de masse                     | $J \cdot kg^{-1}$                               |
| I                             | Intensité du courant                                            | $\Lambda$                                       |
| V                             | potentiel électrique                                            | volt                                            |
| R                             | Resistance                                                      | $\Omega / W^{-1} \cdot K^{-1}$                  |
| S                             | Déplacement du front de fusion/solidification                   | m                                               |
| g                             | Fraction solide, gravité                                        | $m^2 \cdot s^{-1}$                              |
| r                             | Rayon                                                           | m                                               |
| D                             | Diamètre                                                        | m                                               |
| <b>Symboles grecs</b>         |                                                                 |                                                 |
| $\Lambda$                     | Tenseur conductivité thermique                                  | $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$                   |
| $\lambda$                     | Conductivité thermique                                          | $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$                   |
| $\phi$                        | Flux de chaleur, fraction liquide                               | W / sans                                        |
| $\psi$                        | Densité de flux de chaleur                                      | $W \cdot m^{-1}$                                |
| $\Delta$                      | Variation                                                       |                                                 |
| $\sigma$                      | Conductivité électrique                                         | $S \cdot m^{-1}$                                |
| $\rho$                        | Masse volumique                                                 | $kg \cdot m^{-3}$                               |
| $\delta$                      | Constante                                                       |                                                 |
| $\beta$                       | Coefficient de dilatation thermique                             | $K^{-1}$                                        |
| $\gamma$                      | Viscosité cinématique                                           | $m^2 \cdot s^{-1}$                              |
| <b>Nombres adimensionnels</b> |                                                                 |                                                 |
| Nu                            | Nombre De Nusselt                                               |                                                 |
| Pr                            | Nombre De Prandtl                                               |                                                 |
| Ste                           | Nombre De Stephan                                               |                                                 |
| Ra                            | Nombre De Rayleigh                                              |                                                 |
| Gr                            | Nombre De Grashof                                               |                                                 |
| <b>Abréviation</b>            |                                                                 |                                                 |
| MCP                           | Matériaux a changement de phase                                 |                                                 |
| DSC                           | Calorimétrie différentielle a balayage.                         |                                                 |
| ATG                           | Analyse thermogravimétrique                                     |                                                 |
| GC/MS                         | Chromatographie phase gazeuse couplée au spectromètre de masse. |                                                 |
| DTA                           | Analyse thermique différentielle                                |                                                 |
| PICC                          | Problème inverse de la conduction de chaleur                    |                                                 |
| erf                           | Fonction Erreur                                                 |                                                 |
| erfc                          | Fonction erreur complémentaire                                  |                                                 |

| Indice   |                            |
|----------|----------------------------|
| p        | A pression constante       |
| v        | A volume constant          |
| Liq      | Liquide                    |
| Sol      | Solide                     |
| app      | Apparent                   |
| el       | Electrique                 |
| th       | Thermique                  |
| i        | Constituant ,initial       |
| f        | Finale Fusion              |
| $\infty$ | Fluide                     |
| cv       | Convection                 |
| cl       | Conduction dans le liquide |

# *Liste des figures*

| N° de figure | Intitulé                                                                                                              | page |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figure II.1  | Principales techniques de stockage de l'énergie thermique.....                                                        | 11   |
| Figure II.2  | Evolution de la température d'un corps pur homogène avec changement d'état.....                                       | 15   |
| Figure II.3  | Variation de l'enthalpie spécifique en fonction de la température .....<br>(a) pour un corps pur (b) pour un mélange. | 15   |
| Figure II.4  | Classification des PCM.....                                                                                           | 17   |
| Figure II.6  | conditionnement des MCP dans un nodule .....                                                                          | 29   |
| Figure II.7  | nodule cristopia.....                                                                                                 | 29   |
| Figure II.8  | a) Conditionnement en sac plastique,b) conditionnement en brique plastique.....                                       | 29   |
| Figure II.9  | Vue au MEB de microcapsules renfermant des paraffines.....                                                            | 30   |
| Figure III.1 | Solidification d'une substance pure.....                                                                              | 39   |
| Figure III.2 | La solidification d'un produit homogène.....                                                                          | 40   |
| Figures IV-1 | Thermogrammes DSC d'un échantillon de paraffine.....                                                                  | 50.  |
| Figure IV-2  | Montage thermogravimétrique employé.....                                                                              | 51   |
| Figure IV-3  | Thermogrammes présentant la perte de masse de l'échantillon de paraffine.....                                         | 51   |
| Figure IV-4  | Chromatogramme du mélange de paraffine.....                                                                           | 52   |
| Figure IV-5  | Schémas d'une balle en celluloid.....                                                                                 | 54   |
| Figure IV-6  | vues en plan du module de stockage thermique.....                                                                     | 55   |
| Figure IV-7  | Vue montrant l'insertion des balles dans le béton.....                                                                | 55   |
| Figure IV-8  | Vue latérale du bloc en béton revêtu de son isolation thermique.....                                                  | 56   |
| Figure IV-9  | Vues de l'équipement LAUDA E 200.....                                                                                 | 57   |
| Figure IV-10 | Schémas d'un échangeur a plaque tubulaire.....                                                                        | 57   |
| Figure IV-11 | Vue bloc en béton isolé et échangeur à plaque.....                                                                    | 58   |
| Figure IV-12 | vue du montage expérimental.....                                                                                      | 59   |
| Figure IV-13 | Evolution de la température a la face chauffée.....                                                                   | 59   |
| Figure IV-14 | Evolution de la température au cours du temps a la surface des balles.....                                            | 60   |
| Figure IV-15 | Profil de température sur la face froide.....                                                                         | 61   |
| Figure V-I   | Décomposition du module en éléments de volume isométriques.....                                                       | 62   |
| Figure V-2   | Représentation équivalente d'un élément de volume.....                                                                | 62   |
| Figure V-3   | Représentation 3R-3C en série.....                                                                                    | 66   |
| Figure V-4   | Circuit électrique équivalent.....                                                                                    | 66   |
| Figure V-5   | Circuit d'impédance $Z_R$ , $Z_C$ .....                                                                               | 67   |
| Figure V-6   | Modélisation par fonction de transfert sur Simulink.....                                                              | 68   |
| Figure V-7   | Modélisation du changement de phase.....                                                                              | 68   |
| Figure V-8   | sous-système du modèle une balle dans le béton.....                                                                   | 69   |
| Figure V-9   | Modèle dupliqué pour l'ensemble du module de stockage.....                                                            | 69   |
| Figure V-10  | Evolution de la température imposée.....                                                                              | 70   |
| Figure V.11  | profil de température à la surface de la balle.....                                                                   | 72   |
| Figure V-12  | profil de température dans le MCP.....                                                                                | 72   |
| Figure V-13  | Evolution de la température au cours du temps pour différentes valeurs de $C_p$ .....                                 | 74   |
| Figure V-14  | Agrandissement de la courbe de variation de $C_p$ .....                                                               | 74   |
| Figure V-15  | Evolution de la température au cours du temps pour différentes valeur de $h$ a $C_p$ donné.....                       | 75   |
| Figure V-16  | Agrandissement des courbes montrant l'influence du modèle sur la variation sur $h$ .....                              | 76   |
| Figure IV-17 | profil de température sur la face froide.....                                                                         | 76   |
| Figure IV-18 | Evolution de la température au cours du temps pour différentes valeurs de.....<br>conductivité thermique              | 77   |
| Figure IV-19 | Evolution de la température au cours du temps pour différentes valeurs de.....<br>Pour le béton a la face chauffée    | 77   |



|              |                                                                                       |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Figure IV-20 | Evolution de la température au cours du temps pour différentes valeurs de.....77      |
|              | conductivité thermique du béton                                                       |
| Figure V-21  | Comparaison entre les courbes d'évolution de température à la surface de.....78       |
|              | la balle centre entre le modèle Simulink et l'expérience.                             |
| Figure V-22  | comparaison entre les courbes d'évolution de la température sur la face froide.....78 |
|              | entre le modèle et l'expérience.                                                      |

---

---

## *Liste des tableaux*

---

| N° Tableau    | Intitulé                                                                  | Page |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------|------|
| Tableau II.1  | Propriétés des matériaux de stockage de chaleur sensible à 20 °C.....     | 13   |
| Tableau II.2  | Propriétés thermophysiques des paraffines.....                            | 19   |
| Tableau II.3  | Exemples de propriétés physiques de paraffines.....                       | 21   |
| Tableau II.4  | Propriétés thermophysiques des matières organiques non paraffiniques..... | 22   |
| Tableau II.5  | Propriétés thermophysiques des acides gras.....                           | 23   |
| Tableau II.6  | Différents hydrates salins.....                                           | 25   |
| Tableau II.7  | Liste de quelques Eutectiques.....                                        | 27   |
| Tableau II.8  | Combinaison de béton MCP.....                                             | 35   |
| Tableau III.1 | Analogie thermique électrique.....                                        | 47   |
| Tableau IV-1  | Composition en masse de la paraffine par GC/MS.....                       | 52   |
| Tableau V-1   | Point de fusion et chaleur latente des quelque paraffines.....            | 71   |

---

# Introduction

L'étude des phénomènes de stockage et déstockage de chaleur dans les matériaux à changement de phase solide-liquide a suscité depuis déjà plusieurs décennies et suscite encore de nos jours beaucoup d'intérêt dans divers domaines scientifiques et secteurs technologiques et plus particulièrement dans les applications en rapport avec les systèmes de stockage de chaleur ou de froid développés pour l'agroalimentaire ou pour le chauffage et la climatisation dans le secteur résidentiel ainsi que de dissipation de chaleur par chaleur latente dans les systèmes passifs de refroidissement de composants électroniques.

La récupération de chaleur rejetée par des procédés industriels, le stockage d'énergie solaire durant le jour et le stockage d'énergie électrique pour délester le problème de pointe en utilisant des systèmes de stockage d'énergie par chaleur latente de fusion d'un matériau à changement de phase représentent des moyens efficaces pour économiser de l'énergie.

Plus récemment un intérêt particulier a été porté à l'étude et développement d'accumulateurs d'énergie par chaleur latente en vue de gérer la demande et la consommation d'électricité. En effet l'énergie sous forme thermique se caractérise souvent par son inadéquation entre les besoins et les ressources sur le plan temporel d'une part, en puissance et en température d'autre part.

Le stockage de la chaleur est le moyen le plus évident pour atténuer ces inadéquations, mais son application industrielle nécessite des compromis sur des critères souvent antagonistes tels que:

- la densité énergétique (capacité de stockage par unité de volume ou de masse),
- la puissance thermique instantanée stockée et/ou délivrée,
- la simplicité du procédé,
- l'efficacité énergétique (absence de pertes),...etc.

Les systèmes de stockage présentent beaucoup d'intérêt pour gérer efficacement la source d'énergie primaire (solaire, électrique, ou autre).

Il est bien sûr possible de stocker de l'énergie par la simple augmentation de température d'un matériau. L'énergie est alors accumulée sous forme de chaleur sensible. Toutefois, afin de parvenir à stocker une quantité appréciable d'énergie, cette méthode doit faire intervenir des températures élevées. Ceci provient du fait que les chaleurs spécifiques de la plupart des matériaux sont relativement faibles.

Une autre façon de stocker de l'énergie calorifique consiste à utiliser des matériaux à changement de phase (MCP). L'énergie est alors emmagasinée sous forme de chaleur latente grâce à la fusion de ces matériaux, puis restituée au milieu ambiant grâce à leur solidification. Le choix d'un MCP dont la chaleur latente est élevée et dont la température de changement de phase est proche de la température ambiante permet à la fois de réduire considérablement l'encombrement de l'appareil et les pertes thermiques pendant la période de stockage. Cependant, les systèmes de stockage d'énergie par chaleur latente ne sont pas très répandus car leur conception est freinée par la complexité des phénomènes de transfert thermiques qui se déroulent en leur sein.

Des études théoriques et expérimentales sont actuellement en cours au sein de multiples groupes de recherche afin de mieux comprendre ces phénomènes complexes, et ce dans le but ultime de concevoir un accumulateur de chaleur de ce type qui puisse être utilisé dans le secteur résidentiel.

Plusieurs options d'un tel accumulateur sont en cours d'étude:

- accumulateur de forme parallélépipédique à une ou plusieurs couches de MCP.
- accumulateurs cylindriques (cylindres concentriques ou échangeurs de chaleur à tubes et calandre)

Plusieurs dispositions possibles sont également étudiées: verticale, horizontale, appareils destinés à être placés contre un mur, au plafond, dans le plancher ...

Cette étude s'inscrit dans ce cadre et consiste à apporter une contribution à l'étude des phénomènes qui se déroulent dans le processus de stockage et déstockage de chaleur dans un MCP macro encapsulé immergé dans une matrice en béton.

La matrice en béton dans laquelle sont incorporés les nodules remplis de paraffine est conçue dans la forme d'un bloc parallélépipédique en béton de dimension de (20 x 20 x 10) cm.

La forme et les dimensions choisies rendent possible son application comme un module élémentaire de stockage thermique autant dans le domaine du bâtiment comme élément d'un plancher chauffant, d'un élément d'une dalle ou d'un plafond couplé à un système de climatisation, d'un élément d'une paroi pour l'inertie thermique, que dans le domaine de la récupération de l'énergie résiduelle des installations industrielle, ou encore dans celui qui concerne le stockage de l'énergie solaire.

Il est évident que pour ces différentes applications des adaptations appropriées à chaque cas sont nécessaires entendu que l'objectif de notre travail ne porte que sur l'étude des aspects généraux des phénomènes de stockage et déstockage de chaleur dans un matériau à changement de phase et non sur une application précise qui aurait nécessité une approche différente.

Pour atteindre les objectifs fixés à cette étude, on a subdivisé le travail en cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique des travaux de recherche sur les systèmes de stockage thermique effectués depuis le début des années 80 à ce jour. Pour ce faire une littérature riche portant sur plusieurs références bibliographiques a été consultée et exploitée.

Le second chapitre porte sur l'étude théorique des matériaux à changement de phase basée sur les connaissances les plus récentes.

Le troisième chapitre est consacré à une revue théorique sur l'étude des phénomènes liés au transfert thermique et au processus de stockage et déstockage de chaleur dans les matériaux à changement de phase.

Ces trois premiers chapitres composent la première partie de l'étude qui est consacrée à la synthèse des aspects théoriques sur le stockage de chaleur.

Le quatrième chapitre porte sur la conception d'un modèle expérimental consistant à réaliser un module de stockage en béton instrumenté par sept thermocouples et d'effectuer plusieurs cycles de stockage et déstockage de chaleur et de recueillir les variations de température en fonction du temps pour interpréter les phénomènes qui s'y déroulent.

Enfin, un cinquième chapitre est consacré à l'élaboration d'un modèle analogique thermoélectrique sous Matlab/Simulink simulant le fonctionnement du modèle physique traduit dans la forme équivalente par des résistances et des capacités. Un paragraphe de ce chapitre est consacré à l'interprétation et la comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation.

# **CHAPITRE I**

**Etude**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

Le stockage thermique par changement de phase est une technologie innovante et prometteuse en matière d'économie d'énergie. C'est un domaine de recherche relativement nouveau et qui a débuté avec le Dr. Telkes dans les années 40 (Lane, 1983) [1]. Ses travaux n'ont pas suscité au début beaucoup d'intérêts et ce jusqu'à la crise énergétique de la fin des années 1970 et le début des années 80.

La première application d'un PCM décrite dans la littérature était leur utilisation pour le chauffage et la climatisation dans les bâtiments, par Telkes (1975) [2], et Lane (1983) [1].

Telkes & Al (1978) [3] a émis l'idée d'utiliser des PCM dans des murs, mieux connus sous l'appellation « mur Trombe ».

Bien que la recherche sur le stockage de chaleur latente pour les systèmes de chauffage solaire continue de susciter l'intérêt de beaucoup de chercheurs (Sari et autres 2000) [4], on le considère de plus en plus pour la récupération et le stockage de la chaleur résiduelle des équipements industriels et le lissage de la charge pour la production d'électricité (El Dessouky et autres 1997) [5]. Le principe d'utiliser un accumulateur thermique pour stocker l'énergie latente générée par un procédé n'est pas récent. Son intérêt réside dans l'ajustement des pics de la demande d'énergie. La chaleur ou le froid généré par les équipements est récupéré et stocké dans une batterie thermique et peut par la suite être utilisé lorsque nécessaire, par exemple lors des moments où la demande est à son maximum. La technique permet à la fois de diminuer les appels de puissance et d'améliorer l'efficacité énergétique de l'équipement en le faisant fonctionner à un régime optimal.

L'eau est ainsi le plus connu des accumulateurs thermiques à chaleur latente : on peut par exemple l'utiliser sous forme de glace pour refroidir.

La nouveauté tient aujourd'hui dans l'utilisation de matériaux à changement de phase (MCP) comme batterie de stockage. Confinés dans des réservoirs hermétiquement clos de formes géométriques différentes, ces MCP sont des substances chimiques capables d'absorber ou de libérer de grandes quantités d'énergie thermique pendant un changement de phase, de solide à liquide et vice versa. Des échangeurs de chaleur contenant un fluide caloporteur (solution de glycol ou autre) assurent le transfert de l'énergie. Celui-ci fournit ou puise dans le stock les kWh thermiques en faisant changer l'état du MCP suivant les besoins de charge ou de décharge du système. Selon le point de fusion du MCP, on obtient ainsi du chaud ou du froid. Les principaux avantages de ces nouveaux matériaux sont : une large gamme de températures de fusion qui permet d'adapter la technologie à divers procédés, une excellente conduction et une disponibilité associée à des temps de charge/décharge très performante.

Le stockage d'énergie thermique est généralement fait sous deux formes:

- ❖ stockage par chaleur sensible, où on utilise un matériau ayant une grande capacité thermique, tel que l'eau et autres fluides, les briques de céramique, les pierres et galets, le béton. .... et
- ❖ stockage par chaleur latente de fusion où un matériau à changement de phase (MCP) est utilisé.

Le stockage par chaleur sensible a plus d'avantages économiques que thermiques, telle que la disponibilité des matériaux de stockage avec des prix abordables.



Ils présentent néanmoins des inconvénients majeurs qui sont: il nécessite des systèmes volumineux et une grande marge de température de fonctionnement et par conséquent une bonne isolation thermique (couteuse) est exigée.

Cependant, le stockage par chaleur latente offre plus d'avantages thermiques qu'économiques, tels que l'isothermie ou faible plage de température de fonctionnement, une grande capacité de stockage par unité de masse ou de volume (et par conséquent, moins d'espace occupé) et un meilleur contrôle thermique des systèmes.

Leurs inconvénients sont: les MCP ne sont pas aussi disponibles que ceux du premier type et ils sont plus ou moins chers; ils ont une faible conductivité thermique, notamment les MCP organiques et leur comportement chimique vis-à-vis du contenant n'est pas toujours neutre. Plusieurs matériaux à changement de phase sont employés aux basses températures de 0°C à 120°C.

Plus de détails sur les différents matériaux de changement de phase et leurs caractéristiques sont présentés dans le chapitre II, et l'on peut en outre se référer aux articles et ouvrages par *Abhat (1983) [6]* et *Lane (1986) [7]*.

Dans ce qui suit, on présentera quelques travaux liés aux objectifs de la présente étude, et qui concernent les systèmes de stockage périodique d'énergie thermique et électrique par chaleur latente.

Plusieurs configurations géométriques dans lesquelles les MCP sont contenus dans des enceintes rectangulaires ou dans des tubes annulaires placés horizontalement ou verticalement, utilisées afin d'optimiser les performances des systèmes de stockage d'énergie par chaleur latente sont présentées.

Cependant les systèmes de stockage d'énergie par chaleur latente ne sont pas encore très répandus car leur conception est freinée par la complexité des phénomènes de transfert thermiques qui les caractérise.

Des études théoriques et expérimentales sont actuellement en cours au sein de multiple groupes de recherche afin de mieux comprendre ces phénomènes complexes, et ce dans le but ultime de concevoir un accumulateur de chaleur de ce type qui puisse être utilisé dans le secteur résidentiel.

Plusieurs options d'un tel accumulateur sont en cours d'étude:

- accumulateur de forme parallélépipédique à une ou plusieurs couches de MCP.
- accumulateurs cylindriques (cylindres concentriques ou échangeurs de chaleur à tubes et calandre)

Plusieurs dispositions possibles sont également étudiées: verticale, horizontale, appareils destinés à être placés contre un mur, au plafond, dans le plancher ...

Des études comparatives (performances, compacité. etc. ...) avec d'autres types d'accumulateurs sont aussi abordées.

Les études aussi bien expérimentales que numériques qui ont été réalisées durant les trois dernières décennies ont pris en considération surtout des éléments de stockage cylindriques et

planaires. Dans la configuration cylindrique on trouve principalement les éléments consistant en deux cylindres concentriques contenant séparément le MCP et le fluide caloporteur et les échangeurs de chaleur à tubes et calandre (le fluide caloporteur circulant dans les tubes et le MCP dans la calandre).

La configuration planaire consiste en une ou plusieurs couches de MCP autour desquelles circule en convection libre ou forcée le fluide caloporteur.

*Bransier (1979) [8]* est le premier qui a étudié analytiquement la solidification et la fusion cyclique d'un MCP. Un modèle conductif unidimensionnel est utilisé. Le MCP est mis dans deux configurations, à savoir :

- un élément plan où le fluide caloporteur circule de part et d'autre de ces deux surfaces (courants parallèles), et
- un élément composé de deux cylindres concentriques où le fluide caloporteur circule à l'intérieur du cylindre alors que le MCP se trouve dans l'espace annulaire entre les cylindres, la surface extérieure du cylindre étant isolée.

La température du fluide caloporteur est supposée une fonction sinusoïdale du temps variant autour de la température de fusion. Le coefficient de transfert convectif est supposé constant. Dans sa modélisation il a adopté la méthode de la capacité thermique apparente et un schéma aux différences finies implicite à trois niveaux de temps. Il a rapporté qu'il y a une épaisseur optimale pour l'élément plan pour laquelle l'énergie stockée ou déstockée est maximale. Ainsi, l'élément cylindrique est plus défavorable pour le stockage que l'élément plan. Ses résultats n'ont pas été validés expérimentalement.

*Farid et Husian (1990) [9]* ont étudié expérimentalement et analytiquement un élément planaire qui consiste en plusieurs couches de MCP indépendantes. Le stockage de la chaleur dans le MCP est fait par l'intermédiaire d'éléments électriques chauffants et de l'air circulant entre les couches permet le déstockage. Le transfert de chaleur à travers le MCP est supposé unidimensionnel justifié par le fait que l'épaisseur des couches est très faible devant leur hauteur. La convection naturelle dans la phase liquide a été prise en compte à l'aide d'une conductivité thermique équivalente calculée partir de la conductivité de la phase liquide en utilisant une corrélation où les valeurs de deux constantes sont déterminées par comparaison entre des résultats expérimentaux et des résultats théoriques. Les résultats montrent entre autre que 20 à 50% de la résistance thermique totale se trouve dans l'air de circulation suggérant qu'il faut autant que possible augmenter la turbulence dans l'air servant au stockage afin d'améliorer le transfert de chaleur.

*Laouadi, Lacroix et Galanis [10]* ont développé et utilisé un modèle basé sur la conduction unidimensionnelle pour étudier les performances d'un accumulateur de chaleur plan qui consiste en une couche de MCP de deux centimètres d'épaisseur isolée thermiquement d'un côté. Le stockage de chaleur s'effectue grâce à des résistances électriques chauffantes placées dans le MCP juste au dessous de l'isolant. Le déstockage vers l'environnement se fait par radiation et/ou par convection. Cette étude a montré que cette unité peut être chargée et déchargée deux fois par jours et pourrait donc servir pour déplacer les pics dus aux appels de puissance en période de pointe vers les heures creuses de la journée.

Autres résultats de cette étude:

- lorsque la puissance électrique de chauffage augmente la température de l'élément augmente tandis que le temps de stockage diminue et que le temps de déstockage augmente.
- Les pertes de chaleur augmentent aussi avec la puissance de chauffage et atteignent une valeur maximale à la fin de la période de stockage.
- La performance de l'unité dépend fortement de la puissance électrique de chauffage et du coefficient de transfert de chaleur vers l'environnement.

Ce modèle numérique pour la prédiction du comportement thermique d'une unité multicouche de stockage d'énergie par chaleur latente a été développé par *Brousseau et Lacroix [11]*. Des sources de chaleur électriques sont distribuées uniformément dans les couches de MCP de cette unité et fournissent la puissance nécessaire pour le stockage de chaleur. Le déstockage est effectué par une circulation d'air autour des éléments de MCP.

Cette étude a mis en évidence que le phénomène de stockage comporte trois étapes:

- stockage par chaleur sensible dans le MCP solide.
- stockage par chaleur latente au début de la fusion.
- stockage simultané par chaleur sensible et par chaleur latente dans le MCP liquide.

Quant au déstockage il comporte quatre étapes:

- déstockage par chaleur sensible dans le MCP liquide.
- déstockage par chaleur sensible au début de la re-solidification du MCP.
- extraction de la chaleur du MCP par refroidissement de celui-ci et de la phase solide,
- déstockage par chaleur sensible de la phase liquide.

Comparés aux systèmes de stockage d'énergie par chaleur sensible, pour une même quantité d'énergie stockée, les accumulateurs d'énergie par chaleur latente sont plus compacts (moins encombrants).

Cependant un inconvénient majeur des MCP est leur faible conductivité thermique qui empêche un transfert de chaleur suffisant lors du déstockage (à cause de la couche de solide qui se forme tout de suite après le début de la période de déstockage et qui impose la conduction comme mode d'échange de chaleur avec l'environnement).

Cet inconvénient peut être en partie diminué par l'utilisation d'ailettes implantées dans le MCP pour améliorer l'échange de chaleur sur la surface d'échange entre le MCP et l'environnement.

Dans d'autres articles, *Farid et Kanzawa (1989)[12]* et *Farid et coll. (1990)[13]* ont étudié expérimentalement et analytiquement un élément de stockage d'énergie par chaleur latente constitué de plusieurs capsules cylindriques montées verticalement et fixées dans un tube isolé. Les capsules sont disposées en trois groupes contenant trois différents MCP.

Pendant la charge, de l'air chaud passe à travers les capsules de façon à ce que les températures de fusion des trois MCP décroissent dans la direction de l'écoulement.

Cependant, pendant la décharge, la direction de l'écoulement d'air est inversée. Les auteurs rapportent que le taux de transfert de chaleur est amélioré pendant la charge et la décharge, et leur modèle numérique est en accord raisonnable avec l'expérience.

*Zhang et Bejan (1989)* [14] ont étudié expérimentalement la fusion d'un MCP dans une longue enceinte verticale de 74 cm de hauteur et de 14.6 cm d'épaisseur. L'enceinte est chauffée uniformément par des éléments électriques attachés sur un côté, et elle est refroidie par un courant d'alcool sur le côté opposé. Les auteurs rapportent que la fusion du MCP se fait principalement par convection naturelle faiblement turbulente. Ils ont aussi proposé une corrélation du nombre de Nusselt à la paroi chauffée.

*Hirata et Nishida (1989)* [15] ont considéré la fusion dans un échangeur de chaleur à coquille. Le MCP est contenu à l'intérieur du tube alors que l'espace annulaire entre les deux tubes est divisé en trois compartiments où le fluide caloporteur circule pour assurer une température uniforme sur la surface de contact. Ils ont analysé la fusion du MCP par un modèle analytique basé sur la conductivité thermique équivalente. Ainsi, ils ont discuté et proposé une corrélation de la conductivité thermique équivalente.

*Fath (1991)* [16] a examiné les performances d'un échangeur de chaleur à coquille horizontal dans lequel le MCP se trouve du côté coquille et le fluide caloporteur circule à l'intérieur du tube. Il a utilisé un MCP dont la température de fusion est de 50°C. Un modèle analytique basé sur l'approximation quasi stationnaire est développé pour prédire les performances du système.

L'auteur rapporte que l'augmentation du débit massique, la température initiale du fluide et la longueur de l'échangeur augmentent le transfert de chaleur et l'énergie accumulée dans le MCP. Ainsi, un seul échangeur est thermiquement plus efficace que deux échangeurs parallèles ayant chacun la moitié de longueur et la même capacité thermique.

Le même type d'échangeur est examiné par *Lacroix (1993)* [17]. Cependant, Lacroix a utilisé un MCP dont la température de fusion est plus basse (28°C. n-octadécane). Un modèle analytique est aussi proposé pour faire une étude paramétrique et prédire les performances du système. L'auteur rapporte que le rayon du tube, le débit massique et la température initiale du fluide caloporteur devraient être choisis attentivement pour optimiser les performances du système.

*Comini et Nonino* [18] ont étudié analytiquement et expérimentalement des dalles chauffantes consistant en une couche de béton isolée thermiquement par le bas et dans laquelle sont encastrés des tubes. De l'eau maintenue à une température de 30°C environ circule à l'intérieur de ces tubes et constitue la source de chaleur. Un modèle analytique et un modèle numérique basé sur la méthode aux éléments finis ont été développés. Un "coefficient de convection équivalent" tenant compte du coefficient de convection à la surface de la dalle et de la conductivité thermique du béton a été défini pour la partie supérieure de la dalle, de même que pour la partie inférieure isolant-béton et la partie centrale eau-tube. Les résultats de ces deux modèles ont été trouvés en bonne concordance entre eux et avec les résultats expérimentaux.

D'autre part *Shoenfelder* [19] possède un brevet d'invention d'une dalle chauffante constituée d'une brique creuse en béton spécialement conçue dans laquelle est confinée de la **paraffine**.

L'originalité de cette invention tient surtout à l'introduction de métal sous forme de poudre et de débris dans le béton et sous forme de grille dans la paraffine, ce qui augmente considérablement la conductivité thermique de l'ensemble de la dalle chauffante.

L'intégration de MCP dans l'enveloppe peut également être considérée dans le rôle d'accumulateur thermique et certaines études proposent même une gestion active de cette capacité de stockage.

Une étude plus globale sur l'intégration des MCP dans l'enveloppe est réalisée par Ahmad (2004) [23] durant ses travaux de thèse de doctorat. Des paraffines et eutectiques y sont notamment comparés de façon expérimentale, dans des cellules test de  $1\text{m}^3$ , et numériquement à l'aide d'un modèle 3D implanté dans l'environnement TRNSys. L'effet du stockage par chaleur latente est mis en évidence sur des températures intérieures plus basses de près de  $10^\circ\text{C}$  en été et plus hautes de plus de  $5^\circ\text{C}$  en hiver. Le couplage de MCP avec les systèmes actifs (chauffage, climatisation, ventilation) a pour objectif de diminuer les besoins énergétiques des systèmes sans dégrader leur efficacité.

Laouadi (1999) [24] a étudié l'intégration de MCP pour limiter la demande électrique en heure pleine. En contact avec un dispositif de chauffage, la « recharge » des MCP se fait en heure creuse, la restitution de chaleur limite ensuite les demandes d'énergie en heure pleine.

L'intégration de MCP dans des systèmes de climatisation a également été étudiée en Australie Vakilaltojjar, (2001) [25] ou encore au Japon Yamaha, (1998) [26]. L'idée est toujours de faire passer l'air ambiant dans des échangeurs avec MCP pour le réchauffer ou le refroidir.

Les MCP comme éléments de stockage pour les capteurs solaires thermiques ont également été étudiés par Bansal, (1992) [27]. L'air intérieur circule dans l'élément de stockage pour être réchauffé ou refroidi selon le type de MCP.

Kurklu (2002) [28] a étudié les performances d'un capteur solaire thermique à eau intégrant un MCP pour l'eau chaude sanitaire. Le MCP est utilisé pour stocker les quantités de chaleur en journée, isoler les canalisations du capteur solaire de l'ambiance extérieure (à l'arrière du capteur) et pour limiter les baisses de température en restituant les quantités d'énergie la nuit. Les auteurs présentent des températures d'eau toujours supérieures à  $30^\circ\text{C}$  la nuit (pour des températures d'air extérieur entre 0 et  $10^\circ\text{C}$ ).

Les capteurs ainsi développés sont également annoncés plus légers et moins coûteux que les capteurs traditionnels.

Saman (2005) [29] a étudié l'intégration de MCP comme élément de stockage pour un capteur solaire thermique disposé en toiture. Le dispositif est utilisé pour préchauffer l'air neuf et est couplé à la VMC. L'air, chauffé par le capteur, passe dans un échangeur contenant des MCP et est ensuite injecté dans le bâtiment.

L'intégration de MCP dans le bâtiment permet d'avoir des amortissements ponctuels ou un stockage plus étalé des quantités de chaleur suivant son emplacement.

Kuroki (2002) [30] a comparé numériquement les effets d'une intégration de MCP couplée à la VMC ou passivement dans l'enveloppe. Un couplage avec la VMC permet d'amortir les pics de température en journée. Soumis aux dynamiques des températures extérieures, le matériau stocke des quantités d'énergie durant la journée et les restitue la nuit. L'intégration de MCP découplés de la VMC (intégration passive dans l'enveloppe) a un effet différent. Le changement de phase permet d'emmagasiner progressivement les quantités de chaleur, ayant un effet direct sur l'ambiance intérieure (et sur les besoins en climatisation). Par contre il est nécessaire de sur-ventiler la nuit pour cristalliser le MCP. Une succession de fortes chaleurs, ne permettant pas la cristallisation du matériau, le rendra alors inefficace.

Plusieurs types d'intégration de MCP ont été étudiés en thermique du bâtiment. Deux aspects sont majoritairement traités, amenant des conclusions différentes. L'intégration à l'enveloppe, pour augmenter l'inertie du bâtiment a un effet direct sur l'ambiance intérieure mais nécessite une forte sur-ventilation pour assurer la cristallisation du matériau. Un couplage avec un système actif permet une utilisation plus effective de la chaleur latente. Des rendements plus intéressants sont observés sur les éléments actifs (climatisation ou chauffage).

Pour augmenter les capacités de stockage et permettre une utilisation effective des quantités de chaleur stockées, l'utilisation de matériaux à changement de phase (MCP) se généralise aujourd'hui dans les laboratoires. Déjà présents dans les systèmes frigorifiques et l'électronique (refroidissement de composants), les MCP offrent des caractéristiques thermiques intéressantes pouvant trouver une application dans le bâtiment.

Les MCP couramment utilisés sont des matériaux inorganiques (hydrates salins, sels, ...), organiques (paraffines, polyalcools, ...) et eutectiques d'inorganiques et/ou organiques.

Des états de l'art des MCP et de leurs applications au bâtiment sont aujourd'hui disponibles dans Tyagi (2006) [31] et Principi (2005) [32]. L'intégration de tels matériaux peut se faire dans le mobilier, dans la structure ou dans l'enveloppe. Leur intégration se traduit par des amortissements ponctuels des pics de température ou plus étalés selon l'intégration (dans l'enveloppe et couplé à la ventilation (VMC) ou non).

Des rapports similaires ont également été faits dans le cadre des études de l'agence internationale de l'énergie. Principi (2005), pour l'annexe 44, établit un état de l'art sur l'utilisation des MCP dans le bâtiment.

Le rapport final de l'annexe 17 (**IEA-A17, 2005**) [33] propose également une étude complète sur l'utilisation en général des MCP et sur les applications potentielles dans le bâtiment en particulier.

# **CHAPITRE II**

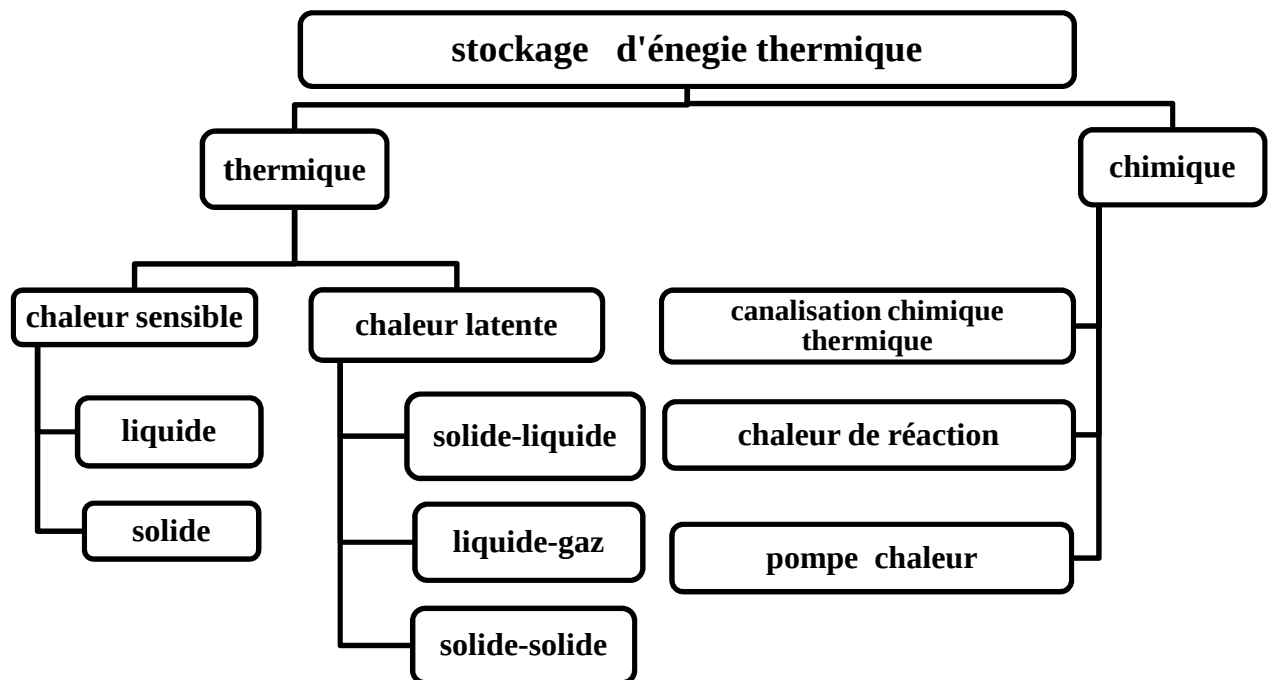
**Théorie**

**générale sur les  
matériaux à  
changement de  
phase**

L'énergie thermique est la somme du potentiel et des énergies cinétiques des atomes et des molécules qui composent la substance. À la suite de vibrations atomiques et moléculaires, l'énergie thermique se produit dans la substance.

Ainsi l'énergie thermique peut être stockée comme un changement de l'énergie interne d'un matériau en tant que chaleur sensible, chaleur latente, et chaleur thermochimique, ou en combinaison de ces derniers.

Un aperçu des principales techniques de stockage de l'énergie thermique est illustré à la Figure II.1.



**Figure II.1: Principales techniques de stockage de l'énergie thermique [3]**

Parmi les applications usuelles du stockage thermique on peut citer Ahmed Maha(2005) [34]:

- la récupération dans les installations industrielles de la chaleur perdue pendant la durée de leur fonctionnement pour l'utiliser ultérieurement pour d'autres besoins.
- Le stockage sous forme thermique du surplus d'énergie électrique produite pendant les heures creuses pour couvrir des besoins qui auraient nécessités le recours à la consommation d'énergie pendant les heures de pointes où les appels en puissance peuvent dépasser les capacités des centrales.
- Le stockage de l'énergie frigorifique en froid industriel et en climatisation quand la capacité libre de production de froid en heures creuses peut être utilisée pour couvrir les besoins lors de pointes de consommation, comme dans le cas de la gestion de l'énergie électrique.
- Le stockage de l'énergie produite dans les systèmes solaires passifs pendant le jour ensoleillé pour l'utiliser pendant la nuit ou dans une autre période.
- le refroidissement des circuits électroniques ou le fonctionnement en transitoire des circuits électroniques nécessite généralement des puissances de refroidissement bien supérieures aux puissances nominales qui conduisent à sur-dimensionner les circuits, leurs alimentations et leur système de refroidissement.



L'utilisation d'un stockage d'énergie associé à ces circuits permet de faire face aux appels transitoires de puissance sans ce surdimensionnement.

- la gestion du confort thermique dans les bâtiments qui dépend non seulement de la température et de l'humidité de l'air ambiant mais encore des températures des parois. C'est une des raisons pour laquelle dans ce cas le stockage par chaleur latente est attractif.

## II.1- Stockage Thermique Sensible, STS

Dans le stockage de chaleur sensible de l'énergie thermique est stockée en élevant la température d'un solide ou d'un liquide ; la température du matériau de stockage varie avec la quantité d'énergie stockée.

Les cycles de stockage et de récupération de la chaleur accumulée, peuvent être répétés plusieurs fois en utilisant le système de stockage de chaleur sensible sans aucun problème. C'est le plus important avantage de cette méthode.

Cependant, l'exigence d'un volume important du support de stockage peut être considéré comme un inconvénient pour ce système (*Lane, 1983 [1] ; Sharma et al, 2009 [35]*). Dans ce système, la quantité de chaleur dépend de la capacité calorifique du support de stockage, du changement de température et de la masse du matériau de stockage. La chaleur sensible peut être stockée à l'aide d'un lit de roches ou galets, dans le sol, la brique, le sable, l'eau, l'huile et l'air (*Dinçer et Rosen, 2002 [36]; Mazman, 2006[37]*).

Ainsi, si à pression constante l'on réchauffe un corps solide ou liquide de masse  $m$  et de capacité thermique massique  $c(T)$  de la température initiale  $T_1$ , à la température finale  $T_2$ , on peut stocker une quantité d'énergie donnée par sa variation d'enthalpie.

Cette quantité de chaleur est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta H = H_{finale} - H_{initiale} = \int_{T_1}^{T_2} m \times c(T) dT \quad (II.1)$$

Si la chaleur spécifique peut être considérée comme constante dans l'intervalle de températures entre  $T_1$  et  $T_2$  ( $c(T) = cte = c$ ) alors :

$$\Delta H = m \times c \times (T_1 - T_2) \quad (II.2)$$

On remarque que la quantité d'énergie stockée est proportionnelle à l'écart de température : ce type de stockage serait donc intéressant uniquement pour des grands écarts de température.

On distingue les deux cas suivants :

- si  $T_2 > T_1$  on parlera de stockage du chaud
- si  $T_2 < T_1$  on parlera de stockage du froid.

Pour le stockage par chaleur sensible on utilise principalement des corps ayant des chaleurs spécifiques importantes comme par exemple des liquides tels que l'eau et des solides tels que des pierres.

On peut classer les supports de stockage de chaleur sensible comme suit :

- les supports de stockage liquide (eau, fluides à base d'huile, sel fondu, etc.)
- les supports de stockage solides (roches, les métaux et autres)

Certaines propriétés des substances utilisées comme matériau de stockage de chaleur sensible sont données dans le tableau 1.

| Matériaux | Densité<br>(Kg/m <sup>3</sup> ) | Chaleur<br>spécifique<br>(J/kg.K) | Capacité<br>thermique<br>Volumétrique<br>(J/m <sup>3</sup> K) |
|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Argile    | 1458                            | 879                               | 1.28                                                          |
| Briques   | 1800                            | 837                               | 1.51                                                          |
| Grès      | 2200                            | 712                               | 1.57                                                          |
| bois      | 700                             | 2390                              | 1.67                                                          |
| Béton     | 2000                            | 880                               | 1.76                                                          |
| Verre     | 2710                            | 837                               | 2.27                                                          |
| Aluminium | 2710                            | 896                               | 2.43                                                          |
| ferre     | 7900                            | 452                               | 3.57                                                          |
| Acier     | 7840                            | 465                               | 3.68                                                          |
| Eau       | 988                             | 4182                              | 4.17                                                          |

**Tableau II.1 : Propriétés des matériaux de stockage de chaleur sensible à 20 °C**  
[36]

## II.2- Stockage Thermochimique

L'énergie thermochimique est la chaleur absorbée ou libérée au cours d'une réaction chimique endothermique ou exothermique. Le stockage d'énergie thermochimique est basé sur l'énergie des liaisons des composés chimiques mise en jeu au cours des réactions chimiques réversibles (Paksoy, 1992 [38] ; Öztürk, 1997 [39] ; Mazman, 2006) [37]. Dans ce système, la capacité de stockage de chaleur est généralement élevée parce qu'une énergie chimique élevée se produit au cours de la rupture et de la recombinaison des liaisons moléculaires dans une réaction chimique réversible (Öztürk, 1997)[39]. Le stockage d'énergie thermochimique peut être effectué à l'aide de caloduc chimique ou d'une pompe à chaleur chimique. Ce système est plus compliqué que le stockage de la chaleur sensible et latente. Pour ce système, la réaction chimique doit être réversible et les composés chimiques utilisés doivent être inoffensifs et non corrosifs (Lane, 1983 [1] ; Öztürk, 1997 [39] ).

## II.3 – stockage thermique latent (STL)

La chaleur latente est l'énergie mise en jeu lors des changements d'état de la matière. Elle intervient aussi dans les changements allotropiques.

La chaleur fournie au repos pendant la fusion se traduit non par un accroissement de la vitesse des molécules, mais par une augmentation de leur énergie potentielle leur permettant de quitter leur position d'équilibre. C'est la raison pour laquelle la température reste constante pendant toute la transformation. Cette température correspondant à la température de la transition de phase.

Dans le cas d'un changement d'état (fusion), la quantité de chaleur mise en jeu s'écrit :

$$Q = m \times (h_f - h_i) = m \times \Delta h_f \quad (J) \quad (\text{II.3})$$

Où  $\Delta h_f$  est l'enthalpie spécifique de fusion.

Généralement, il faut porter le matériau de sa température initiale  $T_i$  à sa température de fusion  $T_f$  et l'on écrit :

$$Q = m \times (h_f - h_i) = m \times c_p \times (T_f - T_i) + m \times \Delta h_f \quad (J) \quad (\text{II.4})$$

Dans le cas d'un corps pur on trouve une courbe de variation des températures analogue à celle présentée figure 1.1. Pendant le chauffage du matériau avant sa température de fusion, on observe une variation linéaire de la température en fonction du temps tandis que pendant le changement d'état la température reste constante.

Si  $T_f$  est la température de changement de phase d'un corps pur qui passe de la température  $T_1$  à la température  $T_2$ , avec  $T_1 \leq T_f \leq T_2$  alors l'énergie stockée lors de cette transformation est :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} m \times c_s(T) dT + m \times L + \int_{T_f}^{T_2} m \times c_L(T) dT \quad (\text{II.5})$$

$c_s(T)$  : chaleur spécifique du corps à l'état solide

$c_L(T)$  : chaleur spécifique du corps à l'état liquide

$L$  : chaleur latente de changement de phase

On retrouve dans l'équation (II.5) deux termes de chaleur sensible en plus du terme  $mL$  représentant la chaleur latente due à la masse  $m$ .

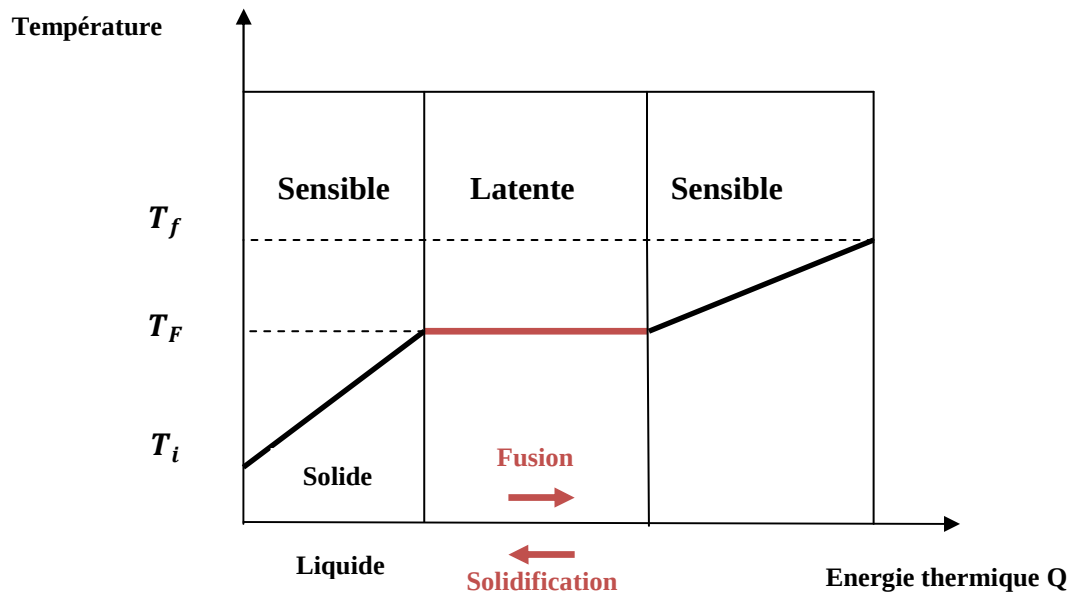


Figure II.2: Evolution de la température d'un corps pur homogène avec changement d'état.

Si l'on représente l'enthalpie spécifique en fonction de la température, on obtient donc la courbe (a) de la figure (II.3). On remarque la discontinuité due au changement d'état (pas de variation de température).

Dans le cas d'un mélange (alliage,...), la variation d'enthalpie ne présente plus de discontinuité (courbe (b) figure II.3) sauf dans le cas où l'on a formation d'un composé défini avec fusion (ou solidification) congruente.

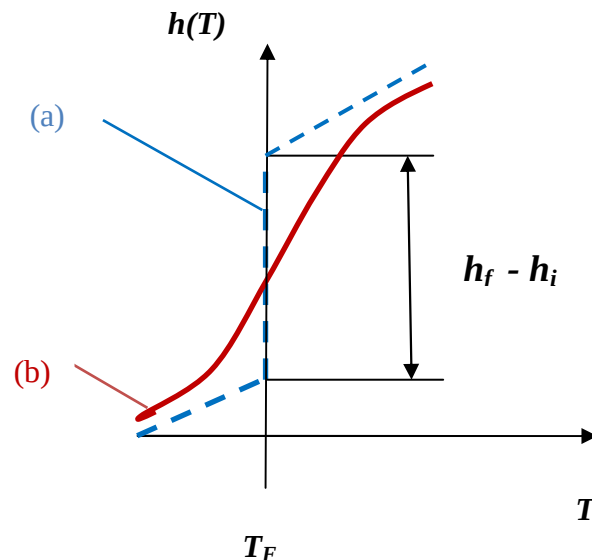


Figure II.3: Variation de l'enthalpie spécifique en fonction de la température : (a) pour un corps pur (b) pour un mélange. (Ahmed .M 2004) [23]

En résumé, les avantages de la chaleur latente sont donc:

- des densités importantes de stockage,
- une température de changement de phase (cristallisation et fusion) quasiment constante pour les corps purs ou les composés définis.

## II.4- Propriétés des matériaux à changement de phase

Un grand nombre de matériaux à changement de phase possède une température de fusion dans la gamme de température (0-120°C). Cependant ils ne peuvent être utilisés comme matériaux de stockage que lorsqu'ils possèdent certaines propriétés thermodynamiques, cinétiques et chimiques qui sont définies à partir d'un certain nombre de critères.

### II.4.1- critères thermodynamiques

Le matériau à changement de phase doit avoir :

- Une température de fusion dans la gamme de température souhaitée ;
- Une chaleur latente par unité de masse élevée (une petite quantité du matériau doit pouvoir emmagasiner une grande quantité de chaleur) ;
- Une chaleur spécifique élevée de sorte que le matériau puisse disposer d'une chaleur sensible significative ;
- Une fusion congruente ;
- Une petite augmentation de volume pendant la phase de transition.
- 

### II.4.2- critères cinétiques

Le matériau à changement de phase ne doit montrer ou presque pas de **phénomène de surfusion**.

Le matériau fondu doit se cristalliser à la température de solidification indiquée par les tables thermodynamiques.

### II.4.3 - critères chimiques

Le matériau à changement de phase doit montrer:

- Une stabilité chimique ;
- Aucune décomposition chimique de sorte qu'un système de stockage par chaleur latente soit viable ;
- Aucune action corrosive sur les matériaux de constructions ou sur leur contenant ;

Aussi le matériau ne doit pas être nocif; il doit être non inflammable et non explosif.

### II.4.4- critères économiques

Le matériau à changement de phase doit être:

- Disponible en grande quantité
- A bon marché

A priori aucun matériau à changement de phase ne peut satisfaire tous ces critères. Beaucoup de matériaux ont été étudiés comme de potentiels matériaux à changement de phase, mais peu d'entre eux sont commercialisés. Les matériaux à changement de phase se classent en trois grandes familles: les composés minéraux et les composés organiques et les mélanges de ces composés.

## II.5 Classification des matériaux à changement de phase(PCM)

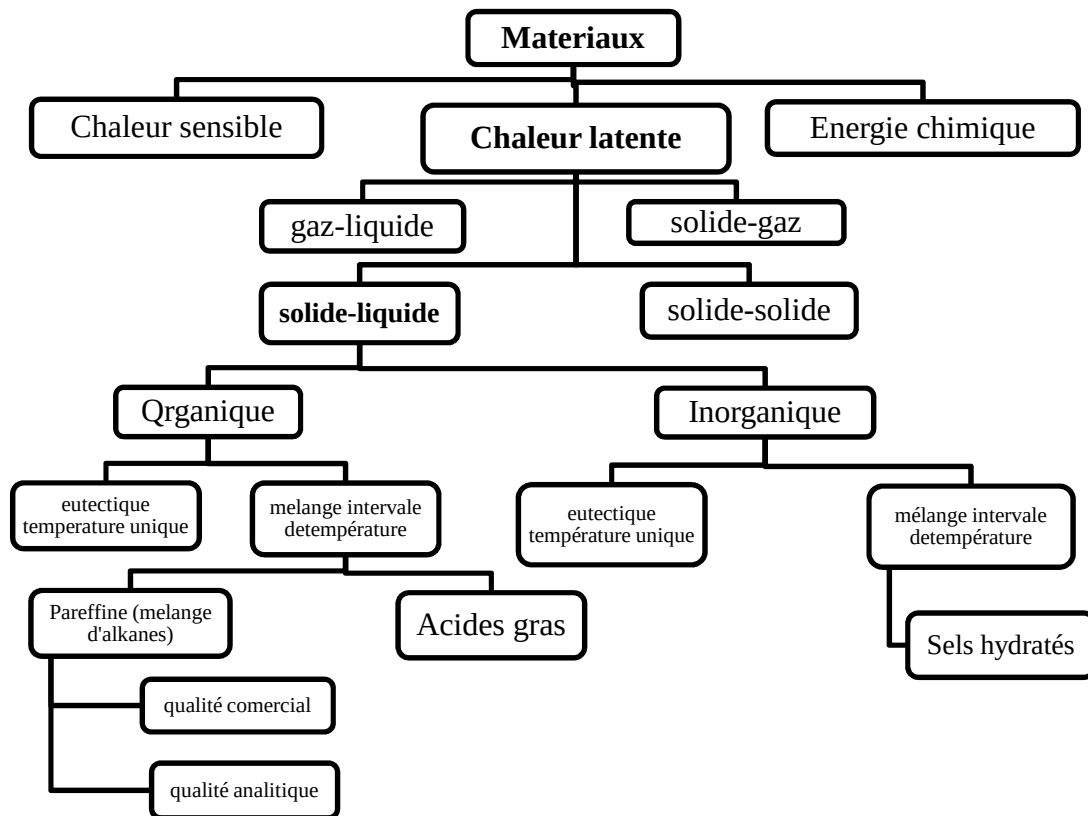


Figure II.4 classification des PCM (Abhat 1983)[6]

Il y a un grand nombre de substances chimiques qui peuvent être identifiés comme PCM du point de vue de leur température de fusion et de leur chaleur latente de fusion.

Cependant, excepté le point de fusion se situant dans la plage de température de fonctionnement souhaitée, une majorité de ces substances ne répondent pas aux autres critères exigés pour servir de supports appropriés à un stockage de chaleur

En effet, aucun matériau ne peut avoir intrinsèquement toutes les propriétés requises pour un support de stockage thermiques idéal. Aussi ces matériaux sont employés tout en recherchant les voies et moyens qui permettent d'éviter ou de compenser les inconvénients qu'ils présentent par des techniques appropriées adaptées à chaque application. Par exemple, des ailettes métalliques ont été employées pour augmenter la conductivité thermique des PCM, la surfusion peut être évitée par addition d'un agent de nucléation dans le matériel de stockage, et la fusion non congruente est empêchée en ajoutant dans le PCM un agent épaississant ou un gélifiant approprié.

On peut classer les MCP couramment utilisés selon trois catégories :

1. Les composés organiques: paraffines, corps non-paraffiniques, polyalcools.
2. Les composés inorganiques: hydrates salins, sels, métaux, alliages.
3. Les eutectiques de corps inorganiques et/ou organiques.

Les composés organiques et les composés inorganiques présentant des propriétés thermiques et chimiques très différentes qui affectent significativement la conception d'un système de stockage thermique pour une application donnée sont détaillés dans ce qui suit.

### II.5.1 – les composés organiques

Les PCM organiques sont des matériaux organiques, constitués par des mélanges d'hydrocarbures saturés de la famille des alcanes de formule générale  $C_nH_{2n+2}$ .

Ils sont soit extraits à partir du pétrole brut, soit synthétisés par un procédé chimique où intervient la catalyse du monoxyde de carbone et d'hydrogène en vue de les convertir en hydrocarbure (Procédé Fischer-Tropsch).

Les paraffines sont essentiellement constituées d'hydrocarbures saturés à chaîne linéaire ou parfois ramifiée avec un groupement méthyle substitué en bout de chaîne. Les paraffines pures uniquement constituées d'alcane peuvent être caractérisés par leur point de fusion.

Cependant les paraffines existent généralement sous forme de mélange, si bien qu'il n'est pas possible de parler de point de fusion mais plutôt d'une zone de fusion.

Pour des applications de stockage thermique les n-paraffines sont les plus utilisées à cause de leur capacité de stockage plus importante.

Les paraffines intéressantes pour le stockage thermique sont celles qui sont sous forme solide aux températures usuelles et elles sont qualifiées de « *cires paraffiniques* ».

Le point de fusion des alcanes augmente avec le nombre croissant d'atomes de carbone.

Mises à part certaines caractéristiques favorables des paraffines, telles que la fusion congruente et de bonnes propriétés de nucléation elles montrent cependant certaines propriétés indésirables tels que :

- faible conductivité thermique,
- sont incompatibles avec les récipients en plastique et
- sont modérément inflammables.

Tous ces effets indésirables peuvent être éliminés en partie en modifiant légèrement la cire et l'unité de stockage.

Il existe quelques méthodes développées pour augmenter la conductivité thermique. Une de ces méthodes est l'utilisation de graphite expansé (Sari, 2004 [40] ; Marin et al. 2005 [41] ; Zhang et Fang, 2006) [42].

MEHLING et coll. (2000) [43] ont signalé que le matériau composite PCM-graphite a une conductivité thermique 100 fois plus élevée que la paraffine pure.

Certaines paraffines sélectionnées sont indiquées dans le tableau II.2 avec leur point de fusion et leur chaleur latente de fusion.

| Nombre d'Atomes de Carbone | Point de fusion (°C) | Chaleur latente de fusion (kJ/kg) |
|----------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 14                         | 5.5                  | 228                               |
| 15                         | 10                   | 205                               |
| 16                         | 16.7                 | 237.1                             |
| 17                         | 21.7                 | 213                               |
| 18                         | 28                   | 244                               |
| 19                         | 32                   | 222                               |
| 20                         | 36.7                 | 246                               |
| 21                         | 40.2                 | 200                               |
| 22                         | 44                   | 249                               |
| 23                         | 47.5                 | 232                               |
| 24                         | 50.6                 | 255                               |
| 25                         | 49.4                 | 238                               |
| 26                         | 56.3                 | 256                               |
| 27                         | 58.8                 | 236                               |
| 28                         | 61.6                 | 253                               |
| 29                         | 63.4                 | 240                               |
| 30                         | 65.4                 | 251                               |
| 31                         | 68                   | 242                               |
| 32                         | 69.5                 | 170                               |
| 33                         | 73.9                 | 168                               |
| 34                         | 75.9                 | 169                               |

**Tableau II.2 propriétés thermophysiques des paraffines , (Sharma et al. 2009 ) [35]**

#### *II.5.1.1 – avantages et inconvénients des paraffines [34]*

- L'enthalpie de fusion varie entre 180 et 230 kJ/kg. Cette valeur est grande par rapport à celle des autres matériaux organiques dont la capacité thermique massique est de 2,1 kJ/kg.K. En tenant compte des deux valeurs (chaleur sensible et chaleur latente), on obtient une densité importante d'énergie de stockage. La capacité volumique de stockage de chaleur est 4-5 fois supérieure à celle de l'eau.
- La surfusion est négligeable. La pression de vapeur de fusion est faible même à des températures relativement hautes.
- Elles sont stables chimiquement mais il faut les protéger de l'air pour éviter l'oxydation. En particulier quand elles sont chaudes leur dégradation est similaire à celle des acides organiques.
- Il n'y a pas de ségrégation de phase.
- Les cires paraffiniques sont inertes chimiquement (d'où le nom paraffine) avec presque tous les matériaux (sauf certains plastiques ou le cuivre). Il y a donc peu de problèmes de corrosion avec les paraffines et leur conteneur. En effet, les cires paraffiniques sont utilisées pour protéger les matériaux de la corrosion (vernis de protection dans l'industrie automobile).
- Les cires paraffiniques ne présentent aucun danger écologique. Elles n'ont pas d'effets négatifs sur les plantes, les animaux, l'eau ou les micro-organismes. Elles sont non – toxiques et 100% recyclables.
- Quelques paraffines commerciales sont adaptées aux applications de l'énergie solaire. Pour les applications dans les bâtiments, une paroi contenant 3 cm d'épaisseur de paraffine est l'équivalent thermique d'une paroi en béton de 40 cm.
- La masse volumique de la phase liquide des paraffines varie de 750 à 850 kg/m<sup>3</sup>, et celle de la phase solide est de 800 à 900 kg/m<sup>3</sup>. La dilatation volumique est donc environ 15 % pendant le processus de changement de phase. On peut éviter ou au moins réduire ce problème par un conditionnement adapté.



- Les paraffines ordinaires sont souvent des mélanges d'hydrocarbures et ont un prix raisonnables. En fonction de leur composition, elles présentent des points de fusion variés. Par contre les cires paraffiniques pures sont très coûteuses.

Les deux principaux inconvénients sont les suivants:

- Les cires paraffiniques présentent une très faible conductivité thermique (0,18 – 0,25 W/m K), la moitié de celle des hydrates salins. Cette propriété diminue le taux de stockage /déstockage de la chaleur pendant les cycles fusion/solidification. Cette faible conductivité thermique qui est habituellement un handicap, bien que dans le transport de nourriture elle soit un avantage, peut être compensée par une grande surface d'échange ou par un conditionnement adapté.

Les cires paraffiniques sont facilement inflammables.

#### II.5.1.2 - Différentes cires paraffiniques (C.K. Jotshi, et al 1992) [44]

Dans ce paragraphe sont donnés quelques exemples de cires paraffiniques soit pures soit en mélange.

- ❖ **n-octadecane (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>)**: cette cire fond à  $T=28^{\circ}\text{C}$  et a une chaleur de fusion de 244 kJ/kg.
- ❖ **n-eicosane (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>)** : sa fusion est congruente à  $T=36,7^{\circ}\text{C}$ , la chaleur de fusion est de 247 kJ/kg.

Le n-eicosane et le n-octadecane sont très inflammables quand ils sont exposés à une flamme. Ils s'oxydent fortement. Ils ne sont ni toxiques, ni corrosifs. Ils ont relativement une bonne conductivité thermique. Pours, ces composés sont très chers.

- ❖ **112/118 white scale cires**: ces cires paraffiniques sont issues du raffinage du pétrole brut. « Pennsylvania-Grade ». Elles font apparaître deux transitions de phase solides avant leur domaine de fusion (42 – 48°C). Ces cires ont été soumises à un cyclage thermique (jusqu'à 1743 pour un échantillon) sans changement ni de la température de la transition, ni du profil de la transition.
- ❖ **P116** : cette cire a une chaleur latente de 210 kJ/kg et sa solidification se produit à  $T=45 - 48^{\circ}\text{C}$ . En forme de capsules sphériques, elle a subi 2600 cycles thermiques sans se détériorer.

Le tableau II.3 permet d'apprécier les variations des propriétés physiques de quelques paraffines en fonction de leur masse moléculaire.

|                                        | Paraffines           |                |                      |                |
|----------------------------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|
|                                        | Tétradécane          | Héxadécane     | Octadécane           | Eicosane       |
| Formule                                | $C_{14}H_{30}$       | $C_{16}H_{34}$ | $C_{18}H_{38}$       | $C_{20}H_{42}$ |
| Température de fusion [°C]             | 5.5                  | 16.7           | 28                   | 36.7           |
| Enthalpie de fusion [kJ/kg]            | 226                  | 237            | 244                  | 247            |
| Conductivité thermique [W/m.°C]        | 0.15                 | 0.15           | 0.15                 | 0.15           |
| Capacité thermique massique [kJ/kg °C] | 2.07                 | 2.11           | 2.16                 | 2.21           |
| Masse volumique solide [Kg/m³]         | 825                  | 835            | 814                  | 856            |
| Masse volumique liquide [Kg/m³]        | 771                  | 776            | 774                  | 778            |
| Retard à la solidification [°C]        | aucun                | Négligeable    | Négligeable          | aucun          |
| Pression de vapeur [Pa]                | 133 à 75°C           | 133 à 105°C    | 133 à 75°C           | 133 à 100°C    |
| Tension superficielle [N/m]            | $27.4 \cdot 10^{-3}$ | 3.4            | $27.4 \cdot 10^{-3}$ | -              |
| Viscosité [Cp]                         | 2.1                  | -              | 3.4                  | -              |

Tableau II.3 Exemples de propriétés physiques de paraffines

### II.5.1.3 - Conditionnement des paraffines

Bien que les paraffines aient les propriétés requises d'un MCP leur faible conductivité pénalise la cinétique de charge/ décharge de l'énergie thermique.

Pour résoudre ce problème plusieurs types de conditionnement ont été proposés :

- ❖ Les nodules,
- ❖ Les cylindres avec ailettes ou non
- ❖ La micro-encapsulation.

Une autre méthode consiste à augmenter la conductivité apparente en incorporant une matrice métallique ou des fibres de carbone (X. Py, R. Olives, S. Maurin ,2001) [45].

### II.5.2-Les composés organiques non-paraffiniques

Il s'agit de la plus importante catégorie de matériaux aptes pour le stockage de la chaleur latente. Lane (1983[1], 1989 [7]), Abhat (1983)[6] et Buddhi et coll. (1994) [46] ont mené une recherche approfondie sur les matières organiques et ont identifié un certain nombre d'esters, d'acides gras, d'alcools et de glycols convenables pour le stockage de l'énergie.

Les composés organiques non-paraffiniques sont les MCP les plus nombreux, avec des propriétés très variées. Chacun de ces matériaux possède ses propres propriétés, contrairement aux paraffines, qui ont des propriétés très similaires. Ces matériaux sont inflammables et ne devraient donc pas être exposés aux trop hautes températures, aux flammes ou aux agents oxydants.

Dans le tableau II.4 des composés organiques non-paraffiniques sont donnés à titre d'exemple avec des propriétés thermophysiques (Sharma et al, 2009)[35].

| Matériaux                | Point de fusion (°C) | Chaleur latente de fusion (kJ/kg) |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Acide formique           | 7.8                  | 247                               |
| Acide caprylique         | 16.3                 | 149                               |
| glycérine                | 17.9                 | 198.7                             |
| Acide D-lactic           | 26                   | 184                               |
| Méthyle palmitate        | 29                   | 205                               |
| Camphenilone             | 39                   | 205                               |
| Docasyl bromide          | 40                   | 201                               |
| Caprylone                | 40                   | 259                               |
| Phénol                   | 41                   | 120                               |
| Heptadécane              | 41                   | 201                               |
| 1-Cyclohexylo octadécane | 41                   | 218                               |
| 4-Heptadécane            | 41                   | 197                               |

**Tableau II.4 Propriétés thermophysiques des matières organiques non paraffiniques(Sharma et al. 2009) [35]**

Les matières organiques non-paraffiniques sont divisées en deux groupes : les acides gras et les autres matières organiques (Öztürk, 1997) [39].

La formule chimique générale des acides gras est  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$  et ils ont relativement une haute enthalpie de changement de phase. Les acides gras ont une haute stabilité thermique et ne subissent pas le phénomène de sous-refroidissement. Cependant, selon (Abhat, 1983)[6], ils sont plus chers que les paraffines et sont corrosifs.

Certaines des caractéristiques de ces matériaux organiques sont les suivantes :

- forte chaleur de fusion,
- inflammabilité,
- faible conductivité thermique
- faible point d'éclair,
- niveau variable de toxicité
- instabilité à haute température.

Certains acides gras jugés d'intérêt pour les applications de stockage d'énergie thermique à basse température sont représentés avec leurs propriétés thermophysiques dans le tableau II.5. (Sharma et al., 2009).

Les acides gras ont de fortes chaleurs de fusion comparables à celles des paraffines. Les acides gras montrent également un processus de fusion/cristallisation réversible avec aucune surfusion (I.O. Salyer et al, 1990 [47]).

| Matériaux               | Formule                                                            | Point DE FUSION (°C) | Chaleur latente (kJ/kg) |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Acide Acétique          | CH <sub>3</sub> COOH                                               | 16.7                 | 184                     |
| Polyéthylène glycol 600 | H(OC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -OH                | 20-25                | 146                     |
| Acide caprique          | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH              | 36                   | 152                     |
| Acide elaidique         | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> -COOH | 47                   | 218                     |
| Acide laurique          | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH             | 49                   | 178                     |
| Acide pentadécanoïque   | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> -COOH             | 52.5                 | 178                     |
| Tristéarine             | (C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO)C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> | 56                   | 191                     |
| Acide myristique        | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -COOH             | 58                   | 199                     |
| Acide palmitique        | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH             | 55                   | 163                     |
| Acide stéarique         | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH             | 69.4                 | 199                     |
| Acétamide               | CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>                                  | 8.1                  | 241                     |
| Fumarate de méthyle     | (CH CO <sub>2</sub> CNH <sub>3</sub> )                             | 102                  | 242                     |

**Tableau II.5 : Propriétés thermophysiques des acides gras (Sharma et al. 2009) [35]**

### II.5.3 – les sels hydratés

Les hydrates de sels peuvent être considérés comme des alliages de sels minéraux et d'eau formant un solide cristallin typique de formule générale AB<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O.

Les plus importantes propriétés des hydrates de sels sont les suivantes :

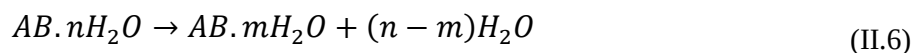
- La température de fusion élevée
- une haute enthalpie de fusion
- Une conductivité thermique élevée

En dépit de ces propriétés les hydrates de sels ont certains inconvénients importants tels que la fusion accompagnée de la séparation de phase, du sous-refroidissement et d'être corrosifs (Abhat, 1983[6] ; Sharma et al. 2009[35]).

Les méthodes élaborées pour empêcher la séparation de phase pour l'utilisation des hydrates de sels comme PCM sont l'addition d'un épaississant ou d'un agent de gélification de l'hydrate salin. Dans la première méthode, l'agent épaississant est ajouté pour augmenter la viscosité de l'hydrate de sel et dans le second, l'hydrate de sel est stabilisé dans les pores d'un polymère gel.

En outre, un agent de nucléation est ajouté pour éviter les phénomènes de surfusion (Lane, 1983)[1]

La transformation solide – liquide des hydrates de sels est en réalité une déshydratation du sel, bien que ce processus ressemble thermodynamiquement à la fusion/cristallisation. Un sel hydraté se transforme habituellement soit en un hydrate de sel appauvri de quelques moles d'eau, soit au même sel dans sa forme anhydre selon les équations chimiques suivantes :



Au point de fusion les cristaux d'hydrates se transforment en un sel anhydre ou en un sel faiblement hydraté et de l'eau. Un problème avec la plupart des sels hydratés est celle de la fusion incongruente causé par le fait que l'eau libérée ne suffit pas à dissoudre toute la phase solide présente. En raison de la différence de densité, le sel anhydre se dépose au fond du récipient donnant lieu à une séparation des phases.

Les méthodes élaborées pour empêcher la séparation de phase dans l'utilisation des hydrates de sels comme PCM sont l'épaississement et la gélification. Dans la première méthode, un agent épaississant est ajouté pour augmenter la viscosité de l'hydrate de sel et dans le second, l'hydrate de sel est stabilisé dans les pores d'un gel polymère. (Lane, 1983)[1].

La plupart des sels hydratés ont aussi de pauvres propriétés de nucléation, impliquant la surfusion de la phase liquide avant la cristallisation. Une solution à ce problème consiste à ajouter un agent de nucléation, qui fournit le nucléon (germe) qui permet d'amorcer la cristallisation. Une autre possibilité consiste à conserver certains cristaux, dans une zone froide du milieu, pour servir de noyaux pour l'amorçage de la cristallisation.

Les problèmes principaux concernant la plupart des hydrates salins sont selon **Jotshi et al.** [44]:

- **La surfusion** (ou sous –refroidissement) :  
On traite ce problème en ajoutant un agent de nucléation.
- **La ségrégation de phase** :  
Lorsque la fusion n'est pas congruente, on observe une ségrégation de phase. Pour prévenir ce problème plusieurs techniques ont été testées comme l'utilisation d'agents épaississants.  
Comme agents épaississants on utilise de la cellulose, de la fécule, de la sciure, du gel de silice, de la silice, etc. Ces types d'agents épaississants fonctionnent bien, mais ils sont finalement soit hydratés par le sel ou décomposés par les bactéries, et ils deviennent inefficaces [7].
- **La perte d'eau d'hydratation** en répétant le cycle thermique. Ce problème peut être évité en rajoutant une quantité d'eau supplémentaire dans l'hydrate et/ou en utilisant un stockage parfaitement étanche.
- **Leur caractère corrosif**, ce qui les rend incompatibles avec de nombreux matériaux de construction utilisés dans les bâtiments.

Ce dernier problème a reçu un début de solution en encapsulant les MCP dans des capsules métalliques ou de matière plastique. On distingue la macro-encapsulation et la microencapsulation.

Les macrocapsules de MCP:

- évitent une séparation de phase trop importante,
- améliorent le transfert de la chaleur,
- fournissent une structure autoporteuse pour les MCP.

Pour le stockage de l'énergie les systèmes les moins coûteux sont les bouteilles plastiques ou les boîtes en fer blanc. Cependant la corrosion peut avoir des conséquences fâcheuses sur les boîtes en fer blanc si leur enduit n'est pas correctement appliqué.

Néanmoins l'utilisation de macro-capsules pour le stockage d'énergie dans les bâtiments ne semble pas satisfaisante. (S.M. Hasnain 1997) [48]

### II.5.3.1- Différents hydrates salins

Les quelques exemples d'hydrates salins donnés dans ce paragraphe sont pour la plupart tirés de l'article de (Jotshi *et al* 1992). [44].

#### a- Sulfate de sodium déca hydrate (sel de Glauber $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

Cet hydrate n'est pas cher et facile à obtenir. La fusion de la phase solide stable est non congruente à  $T = 32,4^\circ\text{C}$ . Ce point de fusion permet de l'utiliser dans de nombreuses applications. Il possède une grande chaleur de fusion  $\Delta h = 252 \text{ kJ/kg}$ . Par comparaison, pour une même quantité d'énergie stockée, il nécessite un volume égal à 1/3 de celui de la pierre et 2/5 de celui de l'eau.

Parmi ses inconvénients, on peut citer son caractère très corrosif vis à vis de nombreux matériaux de structure et sa faible conductivité thermique qui posent le problème du conditionnement. D'autre part, il subit un sous-refroidissement d'environ  $15 - 30^\circ\text{C}$  en dessous de sa température théorique de changement d'état. Pour y remédier, on rajoute du tétra borate de sodium déca hydrate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) pour provoquer le changement de phase à sa température théorique.

A la température de fusion du sel de Glauber, 15% du sulfate de sodium reste sous une forme de sel anhydre insoluble. Etant deux fois plus dense que la solution saturée la partie anhydre décante et ne participera pas à la recristallisation sous forme de composé défini lorsque la chaleur sera retirée.

Pour prévenir cet effet, un agent d'épaississement est utilisé pour garder l'hydrate en suspension jusqu'à ce qu'il puisse se reformer avec sa structure cristalline de composé défini quand la chaleur est enlevée.

#### b- Chlorure de calcium hexahydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )

Le chlorure de calcium hexa hydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) a souvent été considéré pour le chauffage solaire passif. Son point de fusion est de l'ordre de  $27 - 29,7^\circ\text{C}$  et sa chaleur de fusion est  $170 \text{ kJ/kg}$ . Son principal inconvénient est la formation de chlorure de calcium tétra hydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). L'hexa hydrate a une fusion non – congruente que l'on peut rendre congruente en ajoutant du  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### c- Acétate de sodium tri hydrate ( $\text{Na CH}_3 \text{COO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ )

La fusion de cet hydrate est à  $T=58^\circ\text{C}$  et la chaleur de fusion est  $170$  à  $264 \text{ kJ/kg}$ . Il est adapté au chauffage des locaux et à la production d'eau chaude.

#### d- Hydroxyde de Baryum octahydrate ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ )

Il a une fusion congruente à  $T = 78^\circ\text{C}$  avec une grande chaleur de fusion de  $301 \text{ kJ/kg}$ , mais il est fortement alcalin et toxique. Il absorbe le  $\text{CO}_2$  de l'air et devient donc insoluble dans l'eau.

Il réagit fortement avec l'aluminium.

En laboratoire, la cristallisation se produit en blocs compacts mais quand on ajoute de l'eau supplémentaire (plus 6 % en poids) la cristallisation se produit en petits cristaux.

***e- Chlorure de Magnésium hexahydrate (MgCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O) et Nitrate de Magnésium hexahydrate (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O)***

Ces deux sels, avec additifs pour éviter la surfusion ont été testés après encapsulation. Les tests ont montré que ces capsules étaient détruites après quelques centaines de cycles thermiques. Des boîtes en acier doux avec un enduit sont recommandées pour leur conditionnement. Leur utilisation est adaptée au côté chaud d'un système de climatisation à absorption de vapeur.

Sur le tableau suivant [Tableau II.6] on donne un récapitulatif des principaux hydrates salins avec leurs caractéristiques.

| Hydrates Salins                                                                           | Température de fusion [°C] | Chaleur latente de fusion [KJ/kg] |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Sel de Glauber (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O)                      | 32.4                       | 252                               |
| Chlorure de calcium,hexa hydrate<br>CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O                  | 27-30                      | 190                               |
| Acétate de sodium tri hydrate<br>Na CH <sub>3</sub> COOH.3H <sub>2</sub> O                | 58                         | 170 à 264                         |
| Hydroxyde de Barium octahydrate<br>Ba (OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O                | 78                         | 301                               |
| NH <sub>4</sub> .Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O                    | 95                         | 238.5                             |
| Phosphate de sodium dodécahydrate<br>Na <sub>3</sub> .PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O | 77                         | 213                               |
| Pyrophosphate de sodium déca hydrate sous forme de capsules<br>(Calotherm 70)             | 70                         | 184                               |
| Carbonate de sodium déca hydrate<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O   | 32-35                      | 247                               |
| Nitrate de calcium tétra hydrate<br>Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O  | 40-43                      | 140                               |

**Tableau II.6 : Différents hydrates salins. Jotshi et al. [44]**

#### ***II.5.4 - les eutectiques***

Les eutectiques sont des mélanges de deux ou plusieurs corps qui, par définition, ont des températures de fusion précises. Ils ont un comportement similaire au comportement des hydrates salins à fusion congruente.

Les eutectiques ont un potentiel important pour les applications de stockage thermique de l'énergie. Quelques eutectiques sont utilisés pour le refroidissement et dans les systèmes passifs de stockage de l'énergie solaire.

Les eutectiques sont classés en eutectiques inorganiques, eutectiques organiques et eutectiques organiques –inorganiques.

Sur le tableau II.7, on donne quelques eutectiques déjà utilisés pour les applications de stockage thermique.

| Eutectiques Inorganiques                                                               | Point de fusion [°C] | Chaleur latente de fusion [kJ/kg] |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 49.3% MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O+50.7%Mg(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O | 58                   | 132.3                             |
| 61.5%Mg(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O+38.5%NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>       | 51                   | 131.1                             |
| 58.3%Mg(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O+41.7%MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O  | 58                   | 106                               |
| CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O+CaBr <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O               | 14                   | 140                               |
| <b>Eutectique Organique</b>                                                            |                      |                                   |
| Acides Caprique-Laurique                                                               | 18                   | 120                               |
| Acides Palmitique-Laurique                                                             | 33                   | 145                               |
| Acides Stéarique Laurique                                                              | 34                   | 150                               |

Tableau II.7 : Liste de quelques Eutectiques (S.M. Hasnain 1997) [48]

## II.6 - les méthodes de détermination des propriétés thermophysiques des PCM

La stabilité thermique et les propriétés thermophysiques des PCM doivent être déterminées par des méthodes d'analyse thermique. Parmi les méthodes conventionnelles on trouve la thermogravimétrie (TG), l'analyse thermique différentielle (DTA) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui sont utilisées pour mesurer les propriétés thermophysiques des PCM. Une nouvelle méthode appelée « méthode T – history » est développée par Yinping et al. (1999)[49].

### II.6.1-Thermogravimétrie (TG)

Thermogravimétrie (TG) est la méthode qui mesure les changements de masse de la matière en fonction de la température en vertu d'un programme de température contrôlée. Le dispositif expérimental de thermogravimétrie se compose d'une balance de précision, un four et un système d'enregistrement de la masse et de la température.

### II.6.2 – Analyse Thermique Différentielle (DTA)

Analyse thermique différentielle (DTA) est le dispositif le plus utilisée pour mesurer les températures de fusion et d'ébullition des matériaux organiques et inorganiques. Cette méthode est basée sur la mesure de la différence de température entre l'échantillon et la référence.

C'est une technique dans laquelle la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée.

### II.6.3 – Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La Calorimétrie différentielle (DSC) mesure la différence de vitesse de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence sous le même programme de température.

Il existe deux types de DSC:

- DSC à flux de chaleur
- DSC à compensation de puissance.



Dans la DSC à flux thermique l'échantillon et la référence sont soumis à la même source de chaleur. On détermine la différence dans le flux de chaleur entre l'ambient et l'échantillon et entre l'ambient et la référence.

En compensation de puissance les températures de l'échantillon et de la référence sont indépendamment contrôlées par des sources chaleur identiques et distinctes; MEHLING et Cabeza, 2008)[20].

Les changements de température (en DTA) ou de flux de chaleur (en DSC) sont la conséquence de transitions ou de réactions endothermique ( $\Delta Q < 0$ ) ou exothermique ( $\Delta Q > 0$ ) comme celles déterminées par les changements de phases, la fusion, la cristallisation, les transitions vitreuses, les dissociations, les oxydations, la polymérisation, etc. Ces changements sont détectés par une méthode différentielle.

Les courbes **DTA** ou **DSC** en fonction de la température de chauffage contiennent des séries de pics orientés négativement (vers le bas) ou positivement (vers le haut) de l'axe de flux de chaleur. Les positions des pics sur l'axe de température et leur nombre permettent l'identification qualitative du matériau analysé. Quant aux aires des pics, elles permettent les calculs des chaleurs de réaction, de transition, de fusion, ou cristallisation. Parfois, des informations sur les cinétiques de réactions peuvent être obtenues à partir des courbes DTA/DSC.

#### II.6.4 – Méthode « *T-history* »

En 1999, Yinping et Yi [49] ont proposé une nouvelle technique expérimentale, appelée la méthode *T-history*, destinée à la détermination simultanée des propriétés thermophysiques de produits soumis au changement de phase (solidification et/ou fusion). Elle a reçu ce nom car elle est basée sur l'analyse de la courbe transitoire de la température d'un produit lors de son changement de phase. Le dispositif expérimental est composé de deux tubes de mêmes dimensions en verre, un contenant l'échantillon et l'autre rempli d'eau, qui sont initialement mis dans un premier bain d'eau (bain-1) à température homogène  $T_{-eau1}$  et supérieure à la température de changement de phase  $T_f$  du produit en étude,  $T_{-eau1} > T_f$ .

Les deux tubes sont laissés dans ce bain jusqu'à ce que la température d'échantillon et celle de l'eau deviennent égale à  $T_0$  ( $T_0 = T_{-eau1} > T_f$ ). A l'instant  $t = 0$ , les deux tubes sont retirés du premier bain et mis dans un deuxième bain d'eau (bain-2) à température  $T_{-eau2}$  légèrement inférieure à la température de changement de phase du produit ( $T_{-eau2} < T_f$ ). Un thermocouple placé dans chaque tube mesure l'évolution temporelle de la température du produit et de l'eau.

### II.7- Méthodes de conditionnement des MCP dans les applications de stockage thermique

Le conditionnement des MCP pour leur application dans les dispositifs et systèmes de stockage thermique doit obéir à certaines exigences :

- ❖ Le matériau du conteneur de conditionnement doit être compatible avec le MCP et ne doit subir ni oxydation, ni ramollissement ou toutes autres dégradations.
- ❖ le conteneur de conditionnement doit assurer une parfaite étanchéité quand le MCP change de l'état solide à l'état liquide, le liquide ayant une faible viscosité le taux de fuite se trouvant fortement augmenté.

- ❖ Le conteneur doit pouvoir résister à la dilation et au changement de volume du MCP en phase liquide ; ce changement peut casser le conteneur si celui-ci ne peut pas absorber le changement de volume.

Il existe deux techniques pour conditionner les MCP (I.O. Salyer, A. K. Sircar), 1990[47], et 1993 [50]:

#### a. *La macro-encapsulation*. [50]

Les conteneurs peuvent être constitués de sacs, bouteilles de plastique, de capsules de différentes formes géométriques et dimensions etc.

Il existe des procédés industriels qui utilisent le conditionnement dans des sphères de matière plastique ou nodules [21] (figure II.7). Ces nodules sont manufacturés dans trois diamètres (77-78 et 98 mm) pour des usages respectivement aux faibles températures de changement d'état (-3 à -15 °C), aux températures intermédiaires (-3 à 15 °C) et à la température de stockage de la glace (0 °C). Certains nodules spéciaux ont des températures de changement d'état de 27 °C et plus.

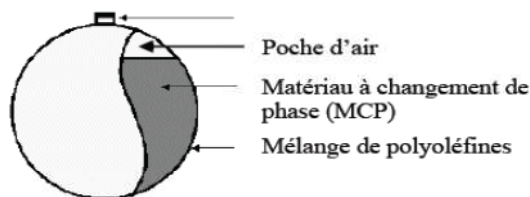


Figure II.6 : conditionnement des MCP dans un nodule cristopia

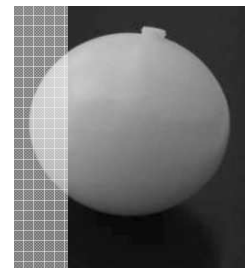


Figure II.7 : nodule



Figure II.8 : a) Conditionnement en sac plastique b) conditionnement en briquette plastique

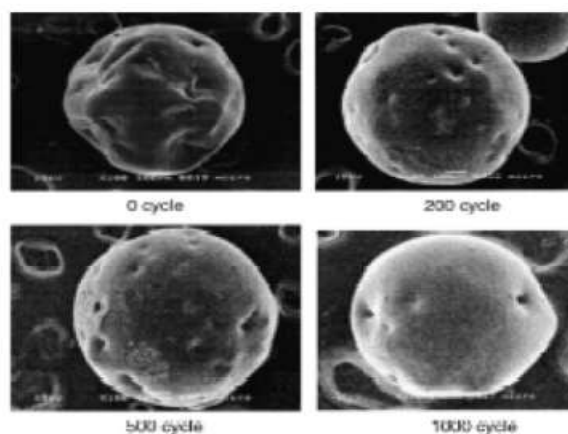


#### La micro-encapsulation

La micro encapsulation est un procédé physique ou chimique qui permet d'emprisonner de petites gouttes solides ou liquides dans une coquille solide de 1 à 1000  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Les procédés physiques sont le séchage de sprays, la centrifugation ou l'utilisation de lits fluidisés ou des procédés de revêtement divers. Les procédés chimiques consistent en des encapsulations in-situ comme les polycondensations interfaciales qui conduisent à des polyamides ou des polyuréthanes comme coquilles, des précipitations dues à la polycondensation de résines aminées etc....

*Hawlder et al.* [51] ont développé des expériences et des simulations pour évaluer les caractéristiques et les performances de paraffines encapsulées dans un agent liant (HCHO) en termes de ratio d'encapsulation (rapport cœur sur revêtement) et de capacité de stockage énergétique. Ils ont également effectué des tests de cyclage thermique et ont montré que les capsules gardaient leur profil géométrique et leur capacité de stockage après 1000 cycles



**Figure II.9: Vue au MEB de microcapsules renfermant des paraffines [51].**

Il existe encore d'autres modes de conditionnement des MCP qui peuvent être associés à la macro encapsulation il s'agit de :

- *Des briquettes de polyéthylène à haute densité (PEHD).*  
Le polyéthylène à haute densité est un hydrocarbure alkyle de haut poids moléculaire avec une température de fusion et de solidification de 125 à 130°C. Ce dernier correspond à un stockage thermique latent de 190 à 210 kJ/kg. Le PEHD est alors irradié pour éviter l'écoulement lorsqu'il est sous forme liquide. Ces briquettes peuvent supporter au moins 1000 cycles thermiques sans changement des caractéristiques de stockage thermique. Des plaques, des barres, des tubes et d'autres formes géométriques du polyéthylène peuvent être obtenues suivant leur usage.
- *Des briquettes de polyéthylène de haute densité réticulé* peuvent être imprégnées avec un  
MCP de température de fusion plus faible. La température de fusion et le stockage thermique ne varient pas après répétition de nombreux cycles thermiques. Ces briquettes imprégnées peuvent être incorporées dans les matériaux de construction (plâtre et béton) en les ajoutant au mélange humide du processus.
- *Un Substrat poreux*, comme le plâtre, le béton et la mousse, absorbant un MCP liquide hydrocarbure alkyl. Le processus d'absorption peut être effectué en 10 minutes, la durée d'absorption contrôlant la quantité de MCP absorbée.

Les hydrocarbures alkyl d'une chaîne de carbone plus ou moins longue peuvent être absorbés par le plâtre et le béton.

D'autres MCP comme les acides gras et les esters peuvent aussi être absorbés par les matériaux poreux.

- *Le stockage de MCP par absorption ou adsorption dans des poudres sèches de silice.* C'est la méthode la plus récente et la plus universelle pour conditionner les MCP. La silice peut mécaniquement se mélanger avec les MCP. Les hydrocarbures, l'eau et les autres MCP peuvent être absorbés et adsorbés dans de la silice finement divisée.

## II.8 – les applications des MCP pour le stockage thermique dans le domaine du bâtiment.

L'utilisation de chaleur latente comme élément de stockage en thermique du bâtiment se généralise aujourd'hui dans les laboratoires. En effet, un moyen de limiter les besoins énergétiques est de stocker d'importantes quantités d'énergie dans l'enveloppe.

De nombreuses études sont présentées dans la littérature concernant l'intégration de MCP dans l'architecture solaire et/ou dans des applications en solaire thermique.

Les différents MCP et les propriétés associées à leurs applications spécifiques ont été répertoriés dans de nombreuses publications. On pourra donc consulter utilement les articles de revue de Hasnain S.M. [48], Zalba et al. [52] ainsi que celui de Khudhair A.M. et Farid M.M. [53] ainsi que la thèse de AHMAD.M [23].

**Tyagi (2006)[31]** présente un état de l'art de l'utilisation des MCP dans le bâtiment. Outre les caractéristiques thermiques, cinétiques et chimiques nécessaires à l'intégration des MCP dans le bâtiment, une classification des applications est proposée. L'intégration de MCP dans des configurations type mur Trombe, en paroi, couplée à un système de chauffage et climatisation au sol ou en toiture est abordée aux travers d'une bibliographie.

Il y est notamment reporté les avantages de l'intégration des MCP : taux de chaleur par unité de volume beaucoup plus importante, ainsi que le fort potentiel d'intégration de ces matériaux. L'objectif étant double : augmenter le confort thermique intérieur (en limitant les dynamiques de température ambiante) et diminuer les consommations énergétiques des bâtiments (amortissement des pics de température et donc des besoins en puissance nominale des éléments actifs).

Des rapports similaires ont également été faits dans le cadre des études de l'agence internationale de l'énergie. **Principi (2005)[32]**, pour l'annexe 44, établit un état de l'art sur l'utilisation des MCP dans le bâtiment. Le rapport final de l'annexe 17 **[IEA-A17, 2005][33]**, propose également une étude complète sur l'utilisation en général des MCP et sur les applications potentielles dans le bâtiment en particulier.

Une étude plus globale sur l'intégration des MCP dans l'enveloppe est réalisée par **Ahmad (2005)[34]** durant ses travaux de thèse de doctorat. Des paraffines et eutectiques y sont notamment comparés de façon expérimentale, dans des cellules test de 1m<sup>3</sup>, et numériquement à l'aide d'un modèle 3D implanté dans l'environnement TRANSYS.

L'effet du stockage par chaleur latente est mis en évidence sur des températures intérieures plus basses de près de 10°C en été et plus hautes de plus de 5°C en hiver (il faut noter que les cellules sont fermées et de faible volume, les températures ambiantes dans les cellules atteignent les 60°C en été).

Dans ce qui suit nous allons nous limiter à l'exposé de l'incorporation des MCP dans le béton.

Les MCP utilisés pour être incorporés au béton sont essentiellement des MCP organiques, paraffiniques ou non. Cependant, lorsque la valeur du PH est supérieure à 8.5 les produits alcalins peuvent réagir avec les acides gras et les esters d'acides gras.

Le béton étant très alcalin, de nombreuses expériences ont été conduites pour réduire l'alcalinité et ainsi d'accroître le nombre de MCP compatibles avec le béton. Ceci peut être effectué de façon économique en utilisant différents types de pouzzolanes qui transforment l'hydroxyde de calcium en silicate de calcium hydraté sans altérer de façon notable la qualité du béton [54][55].

Une autre méthode consiste à effectuer un conditionnement préalable du MCP (billettes, capsules,...) qui permet de s'affranchir de ce problème de compatibilité.

Si on compare les blocs de béton avec MCP avec les blocs de bétons sans MCP, on trouve que [56]:

- La conductivité thermique varie de +/- 20%, sa valeur dépend de la combinaison des matériaux utilisés.
- La capacité de stockage de l'énergie est d'environ 200 à 300% supérieure à celle des blocs sans MCP.
- L'incorporation améliore la durabilité du cycle thermique et réduit l'absorption de l'humidité.
- L'inflammabilité est faible et la stabilité correcte.

La durée de la charge et de la décharge thermique pour les blocs avec MCP est deux fois plus longue que les blocs normaux. Ceci peut être un problème. En effet, la faible valeur du coefficient de transfert thermique peut demander la présence d'une ventilation durant la nuit. Cette ventilation réduit la température à l'intérieur plus que la présence des MCP [57]. Mais elle améliore le transfert de la chaleur entre les MCP et l'air, ce qui améliore l'efficacité du MCP.

### II.8.1 - Le choix du type de béton

La forte alcalinité de la plupart des bétons les rend incompatibles avec de nombreux MCP en particulier les acides gras. Il faut donc soit choisir un MCP convenable et/ou trouver le bon type de béton. Il existe de nombreux types de béton qui peuvent être soumis aux deux techniques de traitement thermique les plus courantes : l'étuvage et l'autoclavage [58].

Les essais de compatibilité effectués par Hawes *et al.* [59] concernent les bétons suivants :

- ❖ Le béton ordinaire avec des granulats calcaires étuvé à pression atmosphérique (Regular, REG, dans la notation américaine).
- ❖ Le béton léger utilisant des granulats de laitier expansés avec des fines, autoclavé à haute pression.

- ❖ Le béton léger utilisant des granulats d'ardoise expansés avec des fines, étuvés à pression atmosphérique (EXS).
- ❖ Le béton léger utilisant des granulats de pierre ponce, étuvé à pression atmosphérique (PUM).

**Hawes et al** [54][55] ont étudié le comportement du béton autoclavé mais compte tenu de leur grande utilisation dans le bâtiment, ils ont également étudié le comportement de différents bétons étuvés ou non.

Il faut remarquer que les traitements à haute pression de vapeur donnent un béton dur stable dans lequel les produits d'hydratation sont de grandes dimensions et ont un faible retrait.

Des recherches sont en cours afin de trouver des moyens pratiques pour diminuer l'alcalinité des bétons étuvés. Par exemple, pour réduire les coûts il est d'usage d'ajouter des pouzzolanes. Certains types de pouzzolanes peuvent réagir avec l'hydroxyde de sodium et ainsi réduire l'alcalinité du béton améliorant aussi sa compatibilité avec de nombreux MCP.

### *II.8.2 - L'incorporation des MCP dans le béton*

Parmi les procédés déjà cités, trois ont été principalement étudiés :

- L'incorporation directe.
- L'immersion (ou imprégnation).
- L'insertion de capsules.

#### **a- L'incorporation directe**

On incorpore directement le MCP au mélange lors de la fabrication du béton. C'est le procédé le plus pratique et le moins cher. Le succès de ce procédé dépend de deux conditions essentielles [55].

L'introduction du MCP dans le mélange ne doit pas interférer avec le processus d'hydratation ni affecter la résistance du liant dans le béton ni provoquer de réaction entre les composants du mélange et/ou avec le MCP.

Pour ne pas interférer avec le processus d'hydratation les MCP peuvent être introduits sous forme solide, soit en poudre soit en granulés, en prenant garde que leur température ne dépasse pas la température de fusion lors du mélange. Il faut également prévoir que la cure du béton n'élimine pas le MCP déjà introduit.

#### **b- Immersion**

Le procédé consiste à plonger les blocs de béton dans le MCP liquide. C'est un procédé flexible qui permet une production en série et qui permet d'utiliser des blocs usuels.

Néanmoins cette technique est plus onéreuse que l'incorporation directe [60]. Dans ce procédé, les échantillons de béton et de MCP ont été portés à 80°C avant immersion pendant 12 minutes.

Les échantillons ont ensuite été immergés à différents intervalles de temps (1, 8, 30 et 60 minutes) après la coulée.

Les paramètres qui affectent l'absorption et la rétention des MCP ont été identifiés [60] :

- ❖ La structure du béton (porosité, etc...),
- ❖ La température du matériau et son effet sur la capillarité.
- ❖ La viscosité du MCP.
- ❖ La durée de l'immersion dans le MCP liquide.

- ❖ La surface à travers laquelle se produit l'absorption.
- ❖ La pression du liquide.
- ❖ L'effet de la déshumidification.
- ❖ La polarité de la molécule du MCP.
- ❖ L'âge du béton.

Il est intéressant de rappeler l'influence de la structure du béton et de la température. La structure agit essentiellement par l'intermédiaire des pores présents dans le béton. La température agit sur le diamètre des pores et les propriétés physiques du MCP (tension superficielle, viscosité). Ainsi une augmentation de température augmentera le diamètre des pores et diminuera la tension superficielle, la viscosité et la masse volumique du MCP favorisant sa migration dans le réseau capillaire constitué par les pores.

Dans leur étude, **Hawes et al.** ont modélisé l'absorption et tirent les conclusions suivantes [60] :

- ❖ la modélisation effectuée permet de déterminer la quantité de MCP absorbée (donc la capacité de stockage par chaleur latente) du produit.
- ❖ Les effets de la température ont été modélisés et vérifiés. De plus, il a été établi que les liaisons hydrogène étaient également dépendantes de la polarité du MCP et de la quantité de  $\text{Ca(OH)}_2$  disponible.
- ❖ Le taux de vide a un effet important et il est plus grand pour le béton autoclavé.

D'autre part, la quantité de MCP absorbée par le béton dépend du type de bloc utilisé. Par exemple, un panneau préparé à l'aide d'un mélange de gypse, ciment, sciure et sable avec de l'eau, une fois séché et imprégné avec un MCP, a montré que ce mélange peut absorber 30% de son poids en eau. Un tel panneau peut être utilisé aussi bien en plancher ou en plafond que pour des murs.

Enfin, la température d'immersion optimale dépend du couple béton-MCP et ne doit pas être trop importante (de l'ordre de 80°C), les bétons imprégnés absorbant moins l'humidité que les non-imprégnés.

### c- L'encapsulation

Cette méthode est une variante du procédé d'incorporation directe. Les capsules doivent posséder de bonnes propriétés de transfert de chaleur, doivent résister au procédé de fabrication, au transport, à la construction et à l'utilisation.

On distingue la macro encapsulation et la micro encapsulation.

La micro encapsulation est le procédé physique ou chimique pour obtenir des petites particules liquides ou solides de diamètre de l'ordre de 1 à 1000  $\mu\text{m}$  avec une enveloppe solide.

**E.Jahns [61]** a montré que les hydrocarbures paraffiniques peuvent être micro encapsulés avec succès. Ces MCP micro encapsulés sont bien adaptés à l'utilisation dans les vêtements alors que leur utilisation dans les bâtiments est encore du domaine de la recherche.



### II.8.3 - La stabilité du MCP dans le béton

On a vu qu'un des problèmes posés par l'incorporation des MCP dans le béton est la compatibilité du MCP avec le béton. Ce problème est dû en grande partie au caractère alcalin du béton confronté à l'acidité de certains MCP. Les paraffines, par exemple, ne sont pas concernées par ce problème car elles sont non réactives et stables et ne nécessitent pas de modification du béton.

La stabilité du couple MCP – béton dépend donc du traitement préventif effectué pour diminuer cette alcalinité.

Les moyens utilisés sont :

- ❖ Les traitements thermiques (autoclavage par exemple).
- ❖ L'ajout de matériaux qui diminuent l'alcalinité.

Parmi les matériaux additionnels utilisés, on a cité les pouzzolanes ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{F}_2\text{O}_3$  en suspension). Plusieurs combinaisons de béton et de MCP organiques sont données dans le tableau II.10.

| Type de Béton | Nature MCP | Point de fusion | Point de solidification | Chaleur latente moyenne du béton imprégné (Kj/kg) | Age (jours) |
|---------------|------------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------------------|-------------|
| ABL           | BS         | 15.2            | 19.3                    | 5.7                                               | 692         |
| REG           | BS         | 15.9            | 20.4                    | 5.5                                               | 391         |
| PUM           | BS         | 15.9            | 22.2                    | 6.0                                               | 423         |
| EXS           | BS         | 14.9            | 18.3                    | 5.5                                               | 475         |
| ABL           | DD         | 10.8            | 16.5                    | 3.1                                               | 653         |
| REG           | DD         | 5.0             | 9.6                     | 4.7                                               | 432         |
| PUM           | DD         | 14.9            | 12.0                    | 12.7                                              | 377         |
| REG           | TD         | 26.2            | 32                      | 5.7                                               | 406         |
| PUM           | TD         | 32.2            | 35.7                    | 12.5                                              | 404         |
| REG           | PAR        | 52.4            | 60.2                    | 11.9                                              | 428         |
| ABL           | PAR        | 53.2            | 60.6                    | 18.9                                              | 421         |
| PUM           | PAR        | 52.9            | 60.8                    | 29.7                                              | 407         |
| OPC           | PAR        | 51.7            | 60.4                    | 7.6                                               | 407         |

**Tableau II.8 : Combinaison de béton MCP**

Age\* âge de l'échantillon après imprégnation avec les MCP

ABL Autoclave block; REG: Regular concrete Block; PUM: Pumice concrete block;

EXS Expanded shale (aggregate) block; OPC: Ordinary Portland cement concrete

BS Butyl Stéarate; DD: Dodécanol; TD: Tétradécanol; PAR: PARAFFIN

On remarque la grande variété de température de fusion qu'il est possible d'atteindre. On remarque également que les plus grandes chaleurs latentes moyennes sont obtenues avec les bétons chargés avec de la pierre ponce « très poreuse » (PUM) pour une température de fusion donnée. Cela est dû à la plus forte imprégnation de ces matériaux.

On peut donc conclure que l'addition de ces matériaux améliore la stabilité et augmente également la possibilité de stockage.

On peut également signaler par ailleurs que le béton chargé en pierre ponce peut être associé avec un MCP ordinairement fortement réactif (le stéarate de butyle, BS).



# **CHAPITRE III**

**Théorie de la  
modélisation  
thermique du  
stockage et  
déstockage  
de chaleur  
dans les MCP**

## III.1- rappel théorique sur le processus de changement de phase

### III.1.1. Rappels sur les propriétés thermophysiques

Dans cette partie les définitions usuelles de la conductivité thermique, de la masse volumique, de la chaleur massique, de la chaleur latente de changement de phase, de la température de changement de phase et de l'enthalpie sont rappelées.

#### III.1.1.1. La conductivité thermique

Le transfert d'énergie par conduction se produit dès qu'il y a un gradient de température dans un élément matériel quelconque [62]. Les porteurs élémentaires (photons, électrons, ions et phonons) sont responsables de ce phénomène de transport.

La loi fondamentale qui décrit le processus de conduction de chaleur est basée sur des observations expérimentales et a été proposée par Joseph Fourier en 1807.

Dans le cas d'un milieu homogène et isotrope la loi de Fourier définit la densité de flux de chaleur  $\varphi$  comme étant proportionnelle au gradient de température local  $\nabla T$ , soit :

$$\varphi = -\lambda(T) \times \nabla T \quad (III.1)$$

Où  $-\lambda(T)$  est la conductivité thermique en fonction de la température  $T$  qui s'exprime en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . C'est une propriété intrinsèque des matériaux qui caractérise la conduction de la chaleur dans un milieu fluide au repos ou solide.

Dans le cas d'un milieu homogène et anisotrope le vecteur densité de flux n'est plus colinéaire au gradient de température [63]. Dans ce cas la loi de Fourier s'écrit :

$$\varphi = -\Lambda \times \nabla \quad (III.2)$$

Où la conductivité thermique est un tenseur d'ordre trois défini par :

$$\Lambda = \begin{vmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} \end{vmatrix} \quad (III.3)$$

#### III.1.1.2. La masse volumique

La masse volumique  $\rho$  d'un corps pur non poreux (fluide ou solide) est définie par le rapport de sa masse  $m$  au volume  $V$  occupé par ce même corps de sorte que :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (III.4)$$

Dans le cas d'un mélange idéal de corps purs non poreux, si chaque constituant  $i$  présente une masse volumique  $\rho_i$  alors la masse volumique totale du mélange s'écrit :

$$\frac{1}{\rho} = \sum_i \frac{x_i}{\rho_i} \quad (III.5)$$

où  $x_i$  est la fraction massique de chaque constituant du mélange [64]. Pour un constituant  $i$  de masse  $m_i$ , la fraction massique est définie par la relation suivante :

$$x_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \quad (III.6)$$

#### III.1.1.3. La chaleur massique

La chaleur massique est définie par une variable qui quantifie la quantité de chaleur  $q$  nécessaire pour augmenter la température de un degré  $T$  par unité de masse  $m$  d'un corps pur monophasique [65] (liquide, solide ou gaz). D'après l'équation qui définit la première loi de la thermodynamique, si les variations d'énergies cinétique et potentielle sont négligeables, la chaleur massique est donnée par :

$$C_v = \frac{1}{m} \times \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_v = \left( \frac{\delta u}{\delta T} \right)_v \quad (III.7)$$

$$du = C_v \cdot dT + \left[ T \times \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \cdot dv \quad (III.8)$$

$$C_p = \frac{1}{m} \times \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\delta h}{\delta T} \right)_p \quad (III.9)$$

$$dh = C_p \cdot dT + \left[ v - T \times \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \cdot dp \quad (III.10)$$

Où  $C_v$  est la chaleur massique déterminée à volume constant et  $C_p$  est la chaleur massique déterminée à pression  $p$  constante.  $C_v$  et  $C_p$  sont donnés en J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Dans les équations III.8 la variable  $u$  représente l'énergie interne du corps par unité de masse.

La variable  $h$ , dans les équations (III.10), représente l'enthalpie massique du corps.

Pour un mélange de produits purs, si  $x_i$  et  $C_{p_i}$  sont respectivement la fraction massique et la chaleur massique du constituant  $i$ , alors la chaleur massique à pression constante du mélange est exprimée par la relation suivante :

$$C_p = \sum_i C_{p_i} \times x_i \quad (III.11)$$

#### III.1.1.4. La chaleur latente de changement de phase

La chaleur latente de changement de phase  $L$  est la quantité d'énergie nécessaire pour qu'un produit passe d'un niveau initial de symétrie cristalline à un nouveau niveau de symétrie cristalline : ce changement de symétrie est provoqué par le réarrangement des atomes. Selon la classification thermodynamique des transitions de phases [66], toutes les transitions liquide- solide peuvent être considérées comme étant du « premier ordre » car elles sont toutes associées à une discontinuité d'entropie correspondant à une chaleur latente de changement de phase qui est aussi le changement d'enthalpie à la transition.

Obéissant à la relation de Clapeyron, la chaleur latente de fusion  $L_f$  d'un corps pur est exprimé par :

$$L_f = T_f \times \left( \frac{dp}{dT} \right) \times \Delta V \quad (III.12)$$

Où  $T_f$  est la température de fusion,  $\Delta V$  est la variation de volume à la transition et  $p$  la pression.

#### III.1.1.5. La température de changement de phase

Souvent dans la littérature [66, 67] la température de changement de phase est considérée comme étant la température de fusion  $T_f$  (équation III.12). Cette démarche est adoptée dans le but de s'affranchir du problème de la surfusion phénomène lié à la nucléation lors de la solidification [66, 68, 69, 70].

#### III.1.1.6. L'enthalpie

L'enthalpie  $h$  est une propriété thermodynamique extensive [65] définie à partir de l'énergie interne d'un système par la relation :

$$h = u + p \times v \quad (III.13)$$

De l'équation (III.10) en absence de changement de phase, si un produit pur passe de l'état 1 défini à la température  $T_1$  vers un état 2 défini à la température  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ), son enthalpie varie de :

$$\Delta h_1^2 = h_2 - h_1 = \int_1^2 C_p(T).dT \quad (III.14)$$

Lors du changement de phase d'un mélange la variation d'enthalpie est donnée par :

$$\Delta h = \int_1^2 \left( x_{sol} \times C_{p_{sol}}(T) + x_{liq} \times C_{p_{liq}}(T) + L_f \times \frac{dx_{liq}(T)}{dT} \right) dT \quad (III.15)$$

Où l'état 1 correspond à la température de la phase solide et l'état 2 à la température de la phase liquide. Les variables  $x_{sol}$ ,  $x_{liq}$ ,  $C_{p_{sol}}$  et  $C_{p_{liq}}$  sont respectivement la fraction massique du solide, la fraction massique du liquide, la chaleur massique du solide et la chaleur massique du liquide.

#### III.1.2. Théorie de la solidification-fusion

Le changement de phase (solidification-fusion) d'un matériau est un phénomène très courant dans la nature et fait l'objet de nombreuses applications industrielles [67, 69, 71].

Dans cette partie le changement de phase n'est étudié que d'un point de vue exclusivement thermique. Les solutions présentées sont basés uniquement sur l'équation classique du transfert de chaleur par conduction. La solidification sera simplifiée comme étant l'inverse de la fusion. Dans ce cas, les phénomènes plus complexes comme la cinétique de cristallisation (régie par les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline), la surfusion, les réactions chimiques et le transfert de masse ne sont pas considérés.

### III.1.2.1. La solidification-fusion d'un produit pur

La principale caractéristique du changement de phase d'un matériau pur est que le dégagement (ou absorption) de la chaleur latente de transformation se passe à une température bien précise [67]. Stefan [71] a été un des premiers à étudier ce type de problème. En 1831 il a cherché à modéliser la fusion de la calotte glaciaire.

La figure (III.1) schématise la solidification d'une substance pure (ou quasiment pure). Ici, on suppose que le processus de transfert de chaleur est dominé par la conduction seulement, bien que dans certains cas les transferts convectifs et par rayonnement peuvent jouer un rôle important [73, 74]. Dans cet exemple la chaleur est évacuée lentement par la surface d'échange. Sur cette figure  $T_0$  est la température de la surface d'échange ( $T_0 < T_f$ ) et  $T_l$  est la température du fluide loin de l'interface liquide-solide ( $T_f < T_l$ ). On constate que la morphologie de l'interface solide-liquide est plane [70]. Cette interface est le front de solidification. Elle se déplace en fonction du temps  $t$  au fur et à mesure que la phase solide avance et est repérée par l'abscisse  $s$  (t).

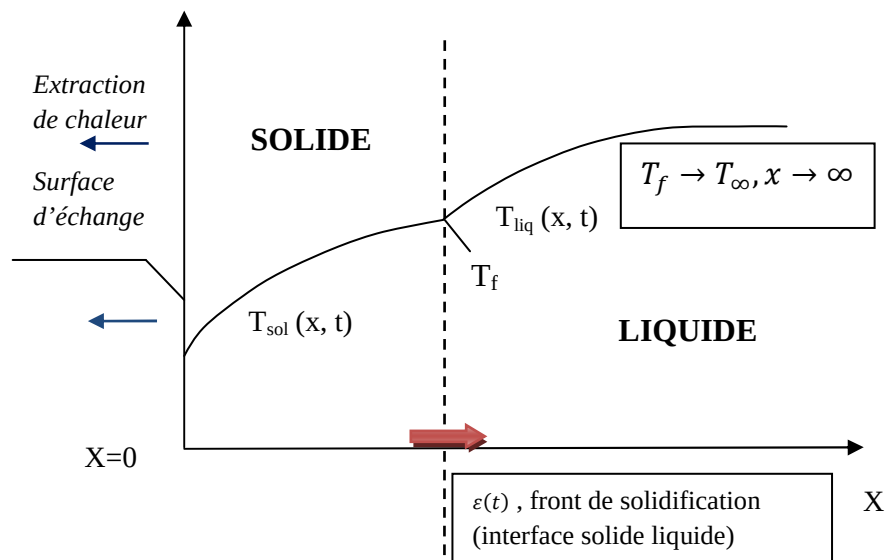


Figure 1 : Solidification d'une substance pure

### III.1.2.2. La solidification-fusion d'un mélange homogène

Dans le cas d'un mélange le changement de phase peut avoir lieu sur un intervalle de température où les phases liquide et solide coexistent. La chaleur latente de changement de phase est dégagée (ou absorbée) sur cette plage de propriétés des constituants du mélange (figure III.2).

La figure(III.2) représente la solidification d'un produit homogène. Le transfert de chaleur par convection et rayonnement est supposé négligeable devant le transfert de chaleur par conduction. Dans cet exemple on constate la présence d'une région de mélange entre les fronts  $s_1(t)$  et  $s_2(t)$  où les phases solide et liquide coexistent.

Les variables  $T_{sol}$  et  $T_{liq}$  sont respectivement la température à l'interface solide/mélange et la température à l'interface liquide/mélange. Entre  $s_1(t)$  et  $s_2(t)$  le transfert de matière peut intervenir dans le processus de solidification par la formation d'une zone d'échange – qui peut assumer une forme cellulaire ou dendritique – adaptée aux besoins de la transformation exigés par le transfert de chaleur [70].

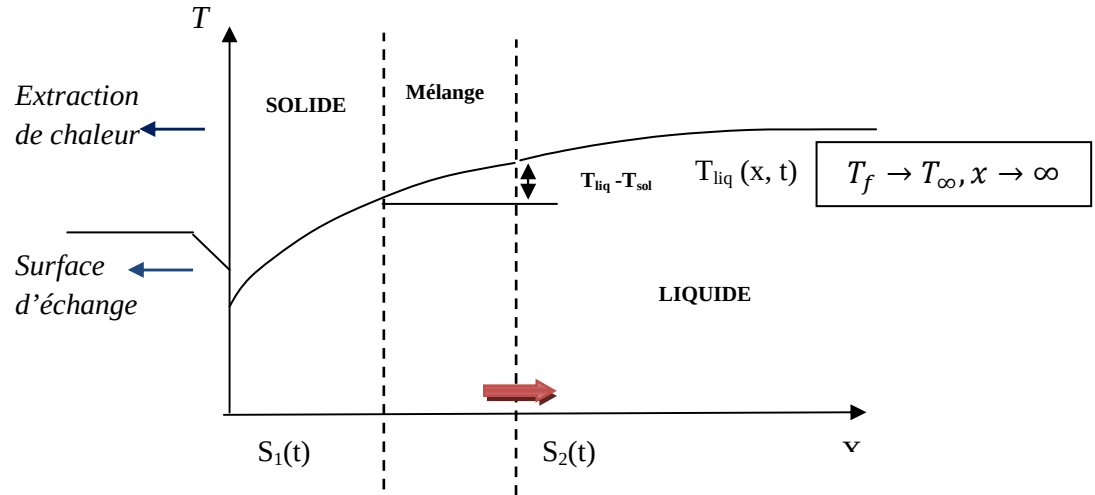


Figure III.2: la solidification d'un produit homogène

### III.1.2.3. Formulation mathématique et solution analytique du transfert de chaleur avec changement de phase : application 1D

Une des formulations plus classiques du processus de changement de phase est celle appliquée à la solution du « problème de Stefan » [67,75, 76, 77]. Il s'agit de la solidification unidimensionnelle d'un produit pur confiné dans un espace semi-infini  $x < 0$ .

La figure III.1 montre bien la géométrie du problème. Pour le temps  $t_0$  le produit est dans la phase liquide et à température constante  $T(x,0) = T_l > T_f$ .

Quand  $t > 0$  la température de la surface  $x = 0$  est instantanément mise à  $T(0,t) = T_0 < T_f$ . Par conséquent, la phase solide ira se développer à partir d'une couche adjacente à la frontière  $x = 0$  et au fur et à mesure que le temps augmente la phase solide avance  $s(t)$  prenant la place du liquide. Dans ce problème les variations de température pour les phases solide et liquide  $T_{sol}(x, t)$  et  $T_{liq}(x, t)$  respectivement, sont gouvernées par l'équation classique de conduction de chaleur donnée par :

$$\frac{\partial T_{sol}(x,t)}{\partial t} = \frac{\lambda_{sol}}{\rho_{sol} \times c_{p_{sol}}} \times \frac{\partial^2 T_{sol}(x,t)}{\partial x^2}, \quad \text{en } 0 \leq x < s(t), \text{ pour } t > 0 \quad (III.16)$$

$$\frac{\partial T_{liq}(x,t)}{\partial t} = \frac{\lambda_{liq}}{\rho_{liq} \times c_{p_{liq}}} \times \frac{\partial^2 T_{liq}(x,t)}{\partial x^2}, \quad \text{en } s(t) \leq x, \text{ pour } t > 0 \quad (III.17)$$

Où  $\lambda_{sol}$  et  $\lambda_{liq}$  sont les conductivités thermiques pour les phases solide et liquide respectivement.

Les variables  $\rho_{sol}$  et  $\rho_{liq}$  sont les masses volumiques pour les phases solide et liquide. A l'interface solide/liquide,  $x = s(t)$ , le bilan d'énergie et la continuité de température sont assurés par les équations suivantes :

$$\lambda_{sol} \frac{\partial T_{sol}}{\partial t} \Big|_{x=s(t)} - \lambda_{liq} \frac{\partial T_{liq}}{\partial t} \Big|_{x=s(t)} = \rho_{sol} \times L_f \times \frac{ds(t)}{dt}, \text{ pour } t > 0 \quad (III.18)$$

En 1860, Neumann [70, 75, 76] a proposé une solution analytique pour décrire la distribution transitoire de température dans un produit pur au cours d'un changement de phase liquide solide dans un système unidirectionnel. La solution analytique du problème décrit par les équations (III.19) à (III.22) est :

$$T_{sol}(x, t) = \frac{T_f - T(0, t)}{\text{erf}(\delta)} \times \text{erf} \left\{ \frac{x}{2 \times \left( \frac{\lambda_{sol}}{\rho_{sol} \times Cp_{sol}} \times t \right)^{\frac{1}{2}}} \right\} + T(0, t). \text{ pour } x < s(t) \quad (III.19)$$

$$T = T_f \text{ pour } x = s(t) \quad (III.20)$$

$$T_{liq}(x, t) = T(x, 0) - \frac{T(x, 0) - T_f}{\text{erfc} \left\{ \delta \left( \frac{\lambda_{sol} \times \rho_{liq} \times Cp_{liq}}{\lambda_{sol} \times \rho_{liq} \times Cp_{liq}} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}} \times \text{erfc} \left\{ \frac{x}{2 \times \left( \frac{\lambda_{liq}}{\rho_{liq} \times Cp_{liq}} \times t \right)^{\frac{1}{2}}} \right\}. \text{ pour } x > s(t) \quad (III.21)$$

Où  $\text{erf}$  et  $\text{erfc}$  sont la fonction erreur et la fonction erreur complémentaire, respectivement, et  $\delta$  est une constante obtenue à partir de la solution de l'équation suivante :

$$\frac{e^{-\delta^2}}{\text{erf}(\delta)} - \frac{\lambda_{liq}}{\lambda_{sol}} \times \frac{\left( \frac{\lambda_{sol}}{\rho_{sol} \times Cp_{sol}} \right)^{\frac{1}{2}} \times [T(x, 0) - T_f] \times e^{-\left( \frac{\lambda_{sol} \times \rho_{liq} \times Cp_{liq}}{\lambda_{sol} \times \rho_{liq} \times Cp_{liq}} \right) \times \delta^2}}{\left( \frac{\lambda_{liq}}{\rho_{liq} \times Cp_{liq}} \right)^{\frac{1}{2}} \times [T_f - T(0, t)] \times \text{erfc} \left\{ \delta \times \left( \frac{\lambda_{sol} \times \rho_{liq} \times Cp_{liq}}{\lambda_{sol} \times \rho_{liq} \times Cp_{liq}} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}} = \frac{\delta \times \pi^{\frac{1}{2}}}{Ste_{sol}} \quad (III.22)$$

Où la variable adimensionnelle  $Ste_{sol}$  est appelée « nombre de Stefan » [70, 75]. Elle est définie par :

$$Ste_{sol} = \frac{Cp_{sol}(T_f - T(0, t))}{L_f} \quad (III.23)$$

Le déplacement transitoire du front de solidification  $s(t)$  est donnée par :

$$S(t) = 2 \times \delta \times \left( \frac{\lambda_{sol}}{\rho_{sol} \times Cp_{sol}} \times t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (III.24)$$

Plusieurs variations de la méthode de Neumann sont trouvées dans l'ouvrage de Carslaw et Jaeger [77], comme par exemple la solution de Neumann avec convection dans la phase liquide. Miyawaki, Abe et Yano [78] et Cho et Sunderland [79] ont proposé des formulations spéciales pour modéliser le processus de solidification de gels alimentaires où le changement de phase se passe sur une plage de température finie et non à température constante.

#### *III.1.2.4. Solutions numériques du transfert de chaleur avec changement de phase : application 1D*

Jusqu'à présent, les solutions analytiques disponibles dans la littérature pour résoudre les problèmes de changement de phase (paragraphe III.1.2.3) ne répondent qu'aux cas les plus simples (géométrie simple, conditions aux limites constantes, propriétés thermiques constantes dans chaque phase, etc). Quand ces solutions deviennent inutilisables, dû à la complexité des problèmes réels, les solutions numériques viennent les remplacer.

Il y a deux grandes catégories de solutions numériques pour résoudre le problème de changement de phase :

- les solutions où la position exacte du front de changement de phase doit être connu à chaque pas de temps et
- les solutions où il n'y a pas besoins de connaître la position exacte du front de transition de phase.

##### ***a-) Les solutions où la position exacte du front de changement de phase doit être connue à chaque pas de temps :***

La méthode du maillage mobile [80] est un exemple de ce type de solution. Dans cette méthode le pas de temps reste fixe et le pas d'espace est recalculé à chaque itération de façon que le front de changement de phase coïncide toujours avec un nœud du maillage. Une autre alternative est la méthode à maillage fixe [75, 81]. Dans cette méthode le pas d'espace reste fixe et le pas de temps est recalculé à chaque itération de façon à ce que le front de transition se déplace de nœud en nœud pour chaque pas de temps recalculé.

L'inconvénient de ces solutions numériques est qu'elles sont lourdes à mettre en œuvre les équations de transfert de chaleur doivent être discrétisées séparément pour chaque phase (équations III.14 et III.15) et liées par la discrétisation de l'équation du bilan d'énergie à l'interface solide-liquide

(Équation III.16). De plus ces types de solutions ne sont applicables qu'aux cas du changement de phase de produits purs.

##### ***b-) Les solutions où il n'y a pas besoins de connaître la position exacte du front de transition de phase***

La méthode du  $C_p$  apparent [82-84], la méthode enthalpique [75, 76, 85- 88], et la méthode de Pham [82] sont quelques-uns des exemples les plus connus pour ces types de solutions. Dans ces méthodes le pas d'espace reste constant au cours du temps et le front de changement de phase peut se déplacer à l'intérieur du maillage.

En certains cas une connaissance approchée du déplacement du front de transition est nécessaire afin de permettre le calcul de corrections sur pas de temps de façon à minimiser les instabilités numériques provoquées par la discontinuité des gradients de température (non-linéarités) dans la région de changement de phase.



L'avantage de ces solutions numériques est qu'elles sont relativement simples à mettre en œuvre : le système décrit par les équations (III.14 à III.17) est réduit à une équation classique du transfert de chaleur. De plus ces solutions peuvent être employées tant pour le cas du changement de phase de produits purs que pour le cas du changement de phase de mélanges. Parmi les solutions citées dans le paragraphe ci-dessus la méthode enthalpique et la méthode du  $C_p$  apparent sont les plus connues. Elles sont décrites dans les deux paragraphes suivants.

#### III.1.2.4.1. La méthode enthalpique

Dans les problèmes à changement de phase, la présence d'une condition limite mobile (front de changement de phase) rend difficile la mise en œuvre d'une solution numérique du système d'équations différentielles partielles de transfert de la chaleur (équations III.14 à III.17). La formulation en variable enthalpique [75] vient surmonter ce problème car l'enthalpie représente l'énergie totale par unité de masse dans tout le domaine étudié.

Ainsi le système représenté par les équations (III.14 à III.17) est réduit à une seule équation du type :

$$\rho(T) \times \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T) \times \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{III.25})$$

Si l'on admet l'existence d'une région de mélange (figure III.2), la fonction qui permettra de passer de la variable de température  $T$  à la variable enthalpie  $h$  sera similaire à celle proposée par CHIU et CALDWELL [89], donnée par :

$$\int dh(T) = \int g(T, w) \times C_{p_{sol}}(T) dT + \int (1 - g(T, w) \times C_{p_{liq}}(T) dT) + (1 - g(T, w)) \times L_f \quad (\text{III.26})$$

où la variable  $g(T, w)$  est la fraction solide. C'est une fonction qui dépend de la température  $T$  et de la composition du produit  $w$ . Selon RAPPAPAZ [90] cette variable peut être définie sur la forme d'une fonction de Scheil :

$$g(T, w) = 1 - \left( \frac{T - T_{sol}}{T_{liq} - T_{sol}} \right)^{\frac{1}{v-1}} \quad (\text{III.27})$$

Où il est supposé qu'il n'y a pas de diffusion de soluté dans la phase solide de la zone de mélange.

La fraction solide (équation III.26) peut varier entre 0 et 1 :

- $g(T, w) = 0$  pour la phase liquide ;
- $g(T, w) = 1$  pour la phase solide ;
- $0 < g(T, w) < 1$  pour la zone de mélange.

#### III.1.2.4.2. La méthode du $C_p$ apparent

Ainsi comme dans le cas de la méthode enthalpique, la méthode du  $C_p$  apparent [83] réduit le système d'équations qui définit le processus de changement de phase en une seule équation du type :

$$\rho(T) \times C_{app}(T) \times \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{III.28})$$

Où  $C_{app}$  est la chaleur massique apparente. Au moment du changement de phase, le dégagement (ou l'absorption) de la chaleur latente  $L_f$  est prise en compte par l'augmentation du  $C_{app}$ . Les équations dans chaque zone sont définies par :

$$C_{p_{app}} = C_{p_{sol}}(T) \text{ Dand la zone solide} \quad (III.29)$$

$$C_{app} = \frac{1}{2} \times (\overline{C_{p_{sol}}} + \overline{C_{p_{liq}}}) + \frac{dL_f}{dT} \text{ Dans la région du mélange} \quad (III.30)$$

$$C_{p_{app}} = C_{p_{liq}}(T) \text{ Dand la zone liquide} \quad (III.31)$$

Où  $\overline{C_{p_{liq}}}$  et  $\overline{C_{p_{sol}}}$  sont les capacités thermiques massiques moyennes de la phase liquide et de la phase solide respectivement.

### III.1.3. Problèmes inverses en transfert de chaleur

Le problème classique de transfert de chaleur (appelé problème direct) consiste à déterminer le champ temporel de température et de densité de flux au sein d'un système dont les conditions aux limites (températures, flux,...), les conditions initiales et les propriétés qui interviennent dans ce système (les propriétés thermophysiques par exemple) sont bien connues. Néanmoins, dans beaucoup d'applications pratiques, la détermination de conditions aux limites ou de propriétés thermophysiques est indispensable, et les seules grandeurs auxquelles l'expérimentateur a accès sont des mesures de températures au cours du temps. Ce problème est qualifié de problème inverse puisqu'il consiste à rechercher la cause d'un phénomène à partir de l'observation des conséquences de celui.

Mathématiquement les problèmes inverses en transfert de chaleur appartiennent à une classe de problèmes qualifiés de mal posés [94, 96, 79] (possibilité de plusieurs solutions, nombre de données expérimentales insuffisantes pour réaliser l'inversion, insensibilité des paramètres à estimer par rapport aux mesures et instabilité du problème inverse dû aux bruits et/ou erreurs des mesures), tandis que les problèmes classiques de transfert de chaleur sont considérés dans la plus part des cas comme étant bien posés (présence d'une solution unique et stable). Pour qu'un problème de transfert de chaleur soit considéré comme étant bien posé il doit satisfaire les conditions suivantes :

Le problème doit présenter une solution unique, et cette solution devra être stable par rapport à quelques petites perturbations sur ses conditions d'entrée (critère de la condition de stabilité). Comme solution alternative à cette difficulté, un problème inverse peut être reformulé de manière à s'approcher d'un problème bien posé.

Globalement, les problèmes inverses en transfert de chaleur peuvent être classifiés selon la nature de la grandeur à estimer [94] : estimation de conditions aux limites (problème inverse de conduction de la chaleur, PICC), estimation de propriétés thermophysiques, estimation de conditions initiales, estimation de source de chaleur et estimation des caractéristiques géométriques.

Le principe du problème inverse de conduction de la chaleur (PICC) consiste à déterminer les conditions aux limites sur la surface d'un système lorsque la mesure directe de ces conditions est impossible (soit la surface en question est physiquement inaccessible, ce qui empêche son instrumentation).

Soit l'environnement chimique, thermique ou mécanique est trop contraignant et risque d'endommager le capteur ou simplement le phénomène étudié est très sensible à la présence d'un capteur). Cela n'étant possible qu'à partir de mesures de températures transitoires effectuées préalablement en des points spécifiques dans le système.

Au long des années plusieurs techniques ont été développées afin de résoudre les problèmes inverses de conduction de la chaleur [94, 109-113].

Chantrenne et Raynaud [112] rassemblent ces techniques en trois groupes :

- ❖ les méthodes d'intégration spatiales et temporelles, applicables aux problèmes monodimensionnels en régime transitoire ;
- ❖ les méthodes de minimisation d'une fonctionnelle basée sur l'écart quadratique entre les températures calculées (fourni par le modèle direct) et les températures mesurées, applicable aux problèmes multidimensionnels en régime transitoire et
- ❖ les méthodes de l'algorithme adjoint utilisables dans le cas de problèmes multidimensionnels en régime permanent.

Conformément au classement cité ci-dessus, la méthode de Raynaud et Bransier [109, 110] et la méthode de Beck [111] font partie des techniques représentatives des méthodes d'intégration spatiales et temporelles et de minimisation de fonctionnelle respectivement.

Les problèmes inverses basés sur la minimisation d'une fonctionnelle sont utilisés d'une part pour déterminer des conditions aux limites, comme cité précédemment, mais aussi des propriétés thermophysiques, des termes sources et/ou des dimensions de systèmes. On parle alors plus généralement de méthodes d'estimations, dont la méthode de Beck est un cas particulier. Ces méthodes, présentées dans le paragraphe 1.3.2., nécessitent des mesures expérimentales  $Y(t)$  et des valeurs calculées correspondantes  $R(t)$  obtenu par un modèle direct qui doit être développé. La formulation de ce type de problème est celle d'un problème d'optimisation qui consiste à définir et minimiser un critère d'écart entre les valeurs mesurées  $Y(t)$  et les valeurs calculées  $R(t)$  [94, 95].

Généralement, les mesures expérimentales  $Y(t)$  diffèrent des valeurs calculées par le modèle direct  $R(t)$ . Si le modèle direct représente fidèlement le système physique, alors on peut définir l'expression suivante :

$$Y(t) = R(t, P) + \varepsilon(t) \quad (III. 32)$$

Où  $P = [P_1, P_2, \dots, P_N]$  est le vecteur colonne des paramètres (propriétés, variables d'une fonction, etc.) qui intervient dans le modèle direct et  $N$  est leur nombre. La variable  $(t)$  est le vecteur des erreurs. Ces erreurs sont supposées additives suivant une distribution du type Gaussienne [94, 95].

De plus, il est supposé qu'il n'y a aucune corrélation entre les valeurs de ces erreurs entre deux instants différents. La mesure du temps  $t$  est, quant à elle, supposée n'être entachée d'aucune erreur.

## III.2 – Modélisation par analogie thermoélectrique du processus de stockage et déstockage de chaleur

Pour suivre l'évolution de la température et celle de l'apport d'énergie dans un système de stockage d'énergie par modélisation thermoélectrique il est nécessaire de transformer au préalable le système thermique en son équivalent électrique.

Nous allons dans un premier temps décrire le principe de l'analogie thermique-électrique avant de passer à la modélisation électrique du système.

Les systèmes électriques et thermiques présentent beaucoup de similitudes. Ainsi on peut passer d'un système à l'autre en respectant les équivalences qui existent entre les composants. Cependant il faut noter que compte tenu de la linéarité du système on note des équivalences différentes.

### III-2-1 Analogie entre les systèmes linéaires

Si nous considérons le flux thermique par conduction à travers un mur soumis à un écart de température donné  $\Delta T$  nous avons :

$$\varphi = \frac{\lambda \cdot S \cdot \Delta T}{e} \quad (III.33)$$

Pour un élément de même géométrie soumis à une différence de potentiel  $\Delta v$  on a la loi d'ohm qui donne :

$$I = \frac{S \cdot \sigma \cdot \Delta T}{e} \quad (III.34)$$

D'autre part on a :

$$I = \frac{\Delta V}{R_{el}} \quad (III.35)$$

$$R_{el} = \frac{e}{\sigma \cdot S} \quad (V/A) \quad (III.36)$$

Par analogie on a alors :

$$R_{el} = \frac{e}{\sigma \cdot S}$$

$$R_{ther} = \frac{e}{\lambda \cdot S} \quad (III.37)$$

I(A) analogue à  $\varphi(w)$  , L'énergie dépensée en joule est:

$$U = \int \varphi dt \quad (III.38)$$

Cette énergie est considérée comme stockée par une masse  $m$  , de chaleur massique  $c$ , à la température  $T(k)$

$$U = m \cdot c \cdot \Delta T = \int \varphi dt \quad (III.39)$$

$$\varphi = m \cdot c \cdot \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (III.40)$$

Analogiquement par intégration de l'intensité  $I$  on a la charge stockée dans un condensateur de capacité  $C$  qui est :

$$Q = \int I dt = CV \quad (III.41)$$

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (III.42)$$

Ainsi  $C$  est analogue à  $m \cdot c$

En résumé on a :

- une température imposée est identique à un générateur de tension,
- un flux thermique imposé est identique à un générateur de courant électrique,
- un corps de masse  $m$  et capacité calorifique  $c$  porté à la température  $T$  est identique à un condensateur de capacité  $m \cdot c$  lié à la masse et à la source de tension imposant  $T$ .

| Paramètre thermique                                | Paramètres électrique                       |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Température $T(K)$                                 | Potentiel électrique $U(V)$                 |
| Conductivité thermique $\lambda (w.m^{-1}.K^{-1})$ | Conductivité électrique $\sigma (S.m^{-1})$ |
| Résistivité thermique $\rho (K.m.w^{-1})$          | Résistivité électrique $\rho (\Omega.m)$    |
| Flux thermique $\phi (w)$                          | Intensité du courant $I (A)$                |
| Quantité de chaleur $Q (J)$                        | Quantité de charge $Q (C)$                  |

**Tableau III.1 : Analogie thermique électrique**

# CHAPITRE IV

## Modèle expérimental

Pour étudier expérimentalement le stockage et déstockage de chaleur dans un matériau à changement de phase incorporé dans une matrice en béton et comparer les résultats avec ceux obtenus par simulation par analogie thermoélectrique, nous avons adopté la démarche suivante :

- ❖ choisir un MCP pour un stockage thermique latent à basse température (inférieure à 70°C),
- ❖ choisir un conditionnement pour le MCP pour être incorporé dans une matrice en béton,
- ❖ définir les dimensions appropriées au module en béton de stockage thermique qui permettent de l'associer à un matériau de construction (bloc de béton) pouvant à titre d'exemple constituer un élément d'un plancher, d'une dalle de couverture d'une paroi d'un bâtiment ou de tout autre système sans viser une application précise.
- ❖ Choisir une configuration appropriée d'un échangeur de chaleur pour le stockage de chaleur et pour le déstockage
- ❖ Instrumenter l'élément de stockage du nombre adéquat de thermocouples afin de permettre une étude partielle des phénomènes de transfert thermiques et d'évaluation des quantités de chaleur stockée et libérée.
- ❖ Une Isolation thermique efficace du système de sorte que les pertes bien qu'elles existent puissent être considérées comme négligeables.

## IV.1 – Choix du MCP

Le choix du MCP pour le stockage de chaleur à basse température dépend en premier lieu de l'application à laquelle est destiné le système de stockage et essentiellement de sa température de fonctionnement et de la stabilité du MCP au cycle de stockage et déstockage.

Pour notre étude il est prévu initialement de recourir au choix de la paraffine n-octadécane dont l'utilisation dans de multiples travaux de recherche et de thèses de doctorat concernant des systèmes de stockage similaires, aurait servi de bases de comparaison avec nos résultats.

La température de changement de phase de la paraffine n-octadécane étant de 28 °C convient effectivement à son application dans les accumulateurs de chaleur étudiés en thermique des bâtiments et notamment pour les planchers chauffant.

Cependant, pour la réalisation de la partie expérimentale de notre étude il ne nous a pas été possible de se procurer cette paraffine étant indisponible sur le marché national.

Seules deux types de cires de paraffines sont disponibles l'une destinée à la fabrication de bougies, comportant des additifs chimiques inconvenables (présence entre autres de +20% de stéarine) et ayant un point de fusion de 64-68 °C, et l'autre utilisée dans la fabrication d'émulsions explosives spécifiée comme un mélange de paraffine présentant un intervalle de fusion de 44 à 54°C.

Se référant à des publications référencées aux chapitres I et II, la deuxième paraffine que l'on peut apparenter à la paraffine P-116 a été étudiée dans le stockage thermique.

Aussi nous avons opéré une série d'analyses thermiques en vue de la caractérisation de cette paraffine dont on ignore la composition et les propriétés thermo physiques ; la seule indication que nous avons, était que cette paraffine est un mélange qui est complètement liquide à  $T=54^{\circ}\text{C}$

Le terme général d'analyse thermique désigne un ensemble de techniques, qui permettent la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon. Ces techniques présentent souvent un caractère dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon, généralement placé dans une enceinte dont le programme de température est contrôlé.

Les différentes analyses thermiques suivantes ont été effectuées au laboratoire de matières organiques de l'Ecole Militaire Polytechnique (Bordj el Bahri – Alger) :

- ❖ DSC calorimétrie différentielle a balayage.
- ❖ IR spectrométrie infrarouge.
- ❖ ATG analyse thermogravimétrique.
- ❖ GC/MS chromatographie phase gazeuse couplée au spectromètre de masse.

#### IV.1.1 - Calorimétrie différentielle à balayage

Le type de DSC utilisée ici est à compensation de puissance. L'appareil est constitué de deux fours dans la même enceinte calorifique, Dans le premier récipient on met une quantité de masse  $m$  de notre échantillon « mélange de paraffines », tandis que le récipient de référence reste vide. Ces deux récipient sont soumis aux mêmes conditions ou environnement thermique, le four chauffe les deux récipients a une vitesse de chauffe de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ) jusqu'à  $70^{\circ}\text{C}$  . On enchaîne par un refroidissement avec la même vitesse de chauffe jusqu'à  $-30^{\circ}\text{C}$  afin de blayer les fractions de paraffine qui sont en dessous de la température ambiante, et enfin un second chauffage jusqu'à  $70^{\circ}\text{C}$

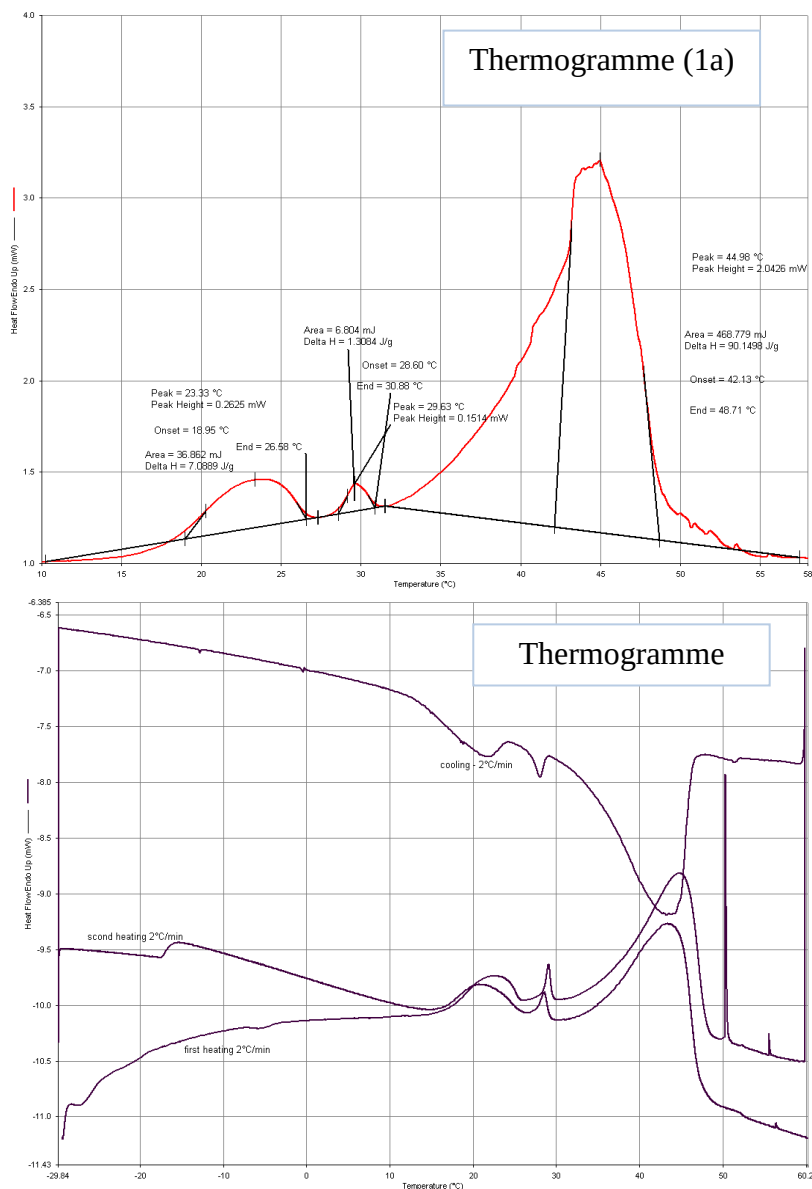
Le principe de l'analyse, la technique d'échantillonnage et les conditions opératoires sont détaillés dans le document en annexe N

##### Interprétation des résultats de la DSC :

La figure IV-1b montre le thermogramme du premier chauffage de la DSC après traitement. on constate l'existence de trois pics exothermiques, leurs  $\Delta H_{fusion}$  et  $T_{fusion}$  correspondent respectivement à trois alcanes linéaire ; exadecane ,octadecane et la eicosane ,que nous avons réussi a identifier a l'aide des abaques ,on retrouve ces transitions au cours du second chauffage et sont parfaitement réversibles au refroidissement avec un léger décalage de  $2^{\circ}\text{C}$  en température .



C'est-à-dire que ces composés ne cristallisent pas exactement à leur température de fusion et qu'il reste à l'état liquide alors que la température est en dessous de la température de changement de phase, ce phénomène est appelé « la surfusion ». Un quatrième pic aigu a été enregistré uniquement lors du premier chauffage autour de 50°C mais que l'on ne retrouve pas au second chauffage ; ceci s'explique par la présence d'impuretés volatiles vu son absence au second chauffage.



Figures IV-1a et 1b: Thermogrammes DSC d'un échantillon de paraffine

#### IV.1.2 – Analyse thermogravimétrique

La technique expérimentale utilisée au cours de cette étude est l'analyse thermogravimétrique (A.T.G), celle-ci permet le suivi in situ de toute variation de masse en fonction du temps et/ou de la température.

L'échantillon d'une masse d'environ 3 mg est calciné à 500°C sous air puis activé à 420°C sous vide dynamique de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa pendant quatre heures. La montée en température est fixée à 5°C/min. L'échantillon a amorcé une décomposition à 170°C. Avant cette température qui se situe bien au delà du domaine de notre étude, on ne constate aucune variation de masse.

Le schéma de principe du montage thermogravimétrique est donné sur la figure suivante

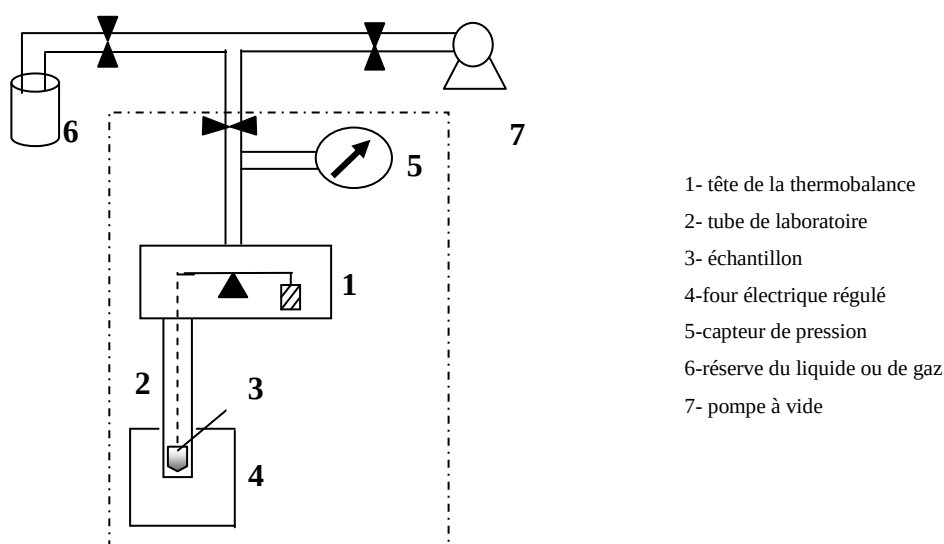


Figure IV-2: Montage thermogravimétrique employé

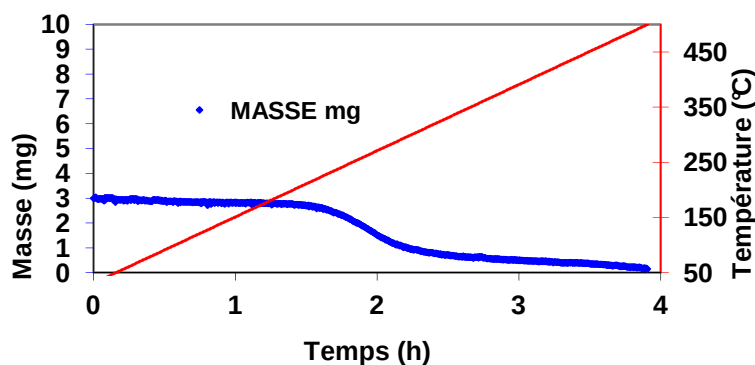


Figure IV-3: Thermogramme présentant la perte de masse de l'échantillon de paraffine

#### IV.1.3 – GC/MS

En Chromatographie Gazeuse l'identification est basée seulement sur le temps de rétention mais beaucoup de composés peuvent posséder le même temps rétention, qui va générer un doute au sujet de la nature et de la pureté du composé (ou composés) séparer.

Le spectromètre de masse ionise le composé injecté dans un vide poussé, en suite il propulse et focalise ces ions et leurs produits de fragmentation à travers un analyseur de masse magnétique, et il collecte et mesure les quantités de chacun ion sélectionné dans un détecteur. Un spectromètre de masse est un excellent outil pour l'identification de la structure d'un composé simple, mais est moins utile quand il s'agit d'un mélange [3].

L'analyse qualitative par GC/MS a révélé la présence de 16 composés soit 16 pics ont été détectés par chromatogramme. (Voir chromatogramme représenté sur la figure IV-4). Néanmoins l'analyse quantitative nous renseigne qu'il y a 9 composés dont les fractions massiques varient entre 2 et 12%, les autres constituants étant à l'échelle de trace (inférieur à 1%) sont par conséquent négligés.

Le tableau IV-1 suivant représente les fractions massiques des composés majoritaires mis en évidence.

| composé        | nom         | % en masse |
|----------------|-------------|------------|
| $C_{19}H_{40}$ | Nonadécane  | 2%         |
| $C_{20}H_{42}$ | Eicosane    | 3%         |
| $C_{21}H_{44}$ | Heneicosane | 9%         |
| $C_{22}H_{46}$ | Docosane    | 12%        |
| $C_{23}H_{48}$ | Tricosane   | 10%        |
| $C_{24}H_{50}$ | Tetracosane | 8%         |
| $C_{25}H_{52}$ | Pentacosane | 7%         |
| $C_{26}H_{54}$ | Hexacosane  | 3%         |

Tableau IV-1: composition en masse de la paraffine par GC/MS

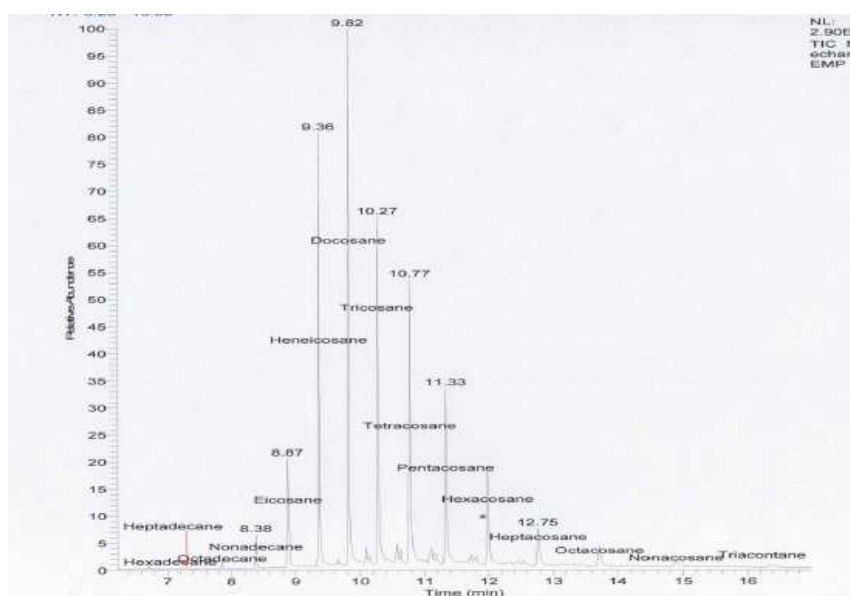


Figure IV-4 : Chromatogramme du mélange de paraffine

Les spectres de masse de quelques composés sont présentés en **Annexe 3**

#### IV.1.3.1- Préparation de l'échantillon pour analyse

50 mg de l'échantillon sont solubilisés dans 50 mL d'un mélange méthanol/chloroforme (8/2; v/v). La solution est ensuite agitée continuellement pendant 2H. La solution est centrifugée pendant 1min, le surnageant est ainsi filtré à travers un filtre de 0,45  $\mu$ , puis passé aux ultrasons pendant 15min.

#### IV.1.3.2- Conditions opératoires

L'analyse qualitative est réalisée avec un chromatographe TRACE GC ULTRA THERMO, équipé d'une colonne 5MS (longueur 30m, diamètre intérieur 0,25 mm et épaisseur du film 0,25  $\mu$ m), couplé à un spectromètre de masse D.S.QII THERMO. Durant l'analyse, la température est maintenue à 50°C pendant une minute, programmée ensuite à 300°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min.

Puis maintenue pendant 11 min. Les températures de l'injecteur et de la ligne de transfert sont respectivement de 250°C et 315°C.

L'injection est effectuée en mode splitless et le volume d'injection est fixé à 1 $\mu$ L. L'hélium qui est de pureté N60, est utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 1mL/min. Le spectromètre de masse opère en mode impacte électronique (EI), dont la température de la source est fixée à 230°C. Les spectres de masse sont enregistrés au standard de 70eV dans la gamme de m/z 50-650 et ceci en mode Full Scan.

L'analyse quantitative est réalisée selon les mêmes conditions opératoires avec l'utilisation d'un étalon externe C10.

### IV.2 – Conditionnement du MCP

Pour le conditionnement du MCP en vue de son incorporation dans une matrice en béton nous avons fait le choix d'utiliser des balles de tennis de table fabriquées d'un celluloïd composé à base de nitrocellulose et de gomme arabique.

La balle a les caractéristiques suivantes :

- ❖ Diamètre : 4 cm
- ❖ Volume : 33.51 cm<sup>3</sup>
- ❖ Volume occupé par la paraffine : 30 cm<sup>3</sup>
- ❖ Réserve d'expansion de la paraffine : 3.51 cm<sup>3</sup> soit :  $\approx 10\%$
- ❖ La température de ramollissement du celluloïd (avec perte de résistance) est de 80°C

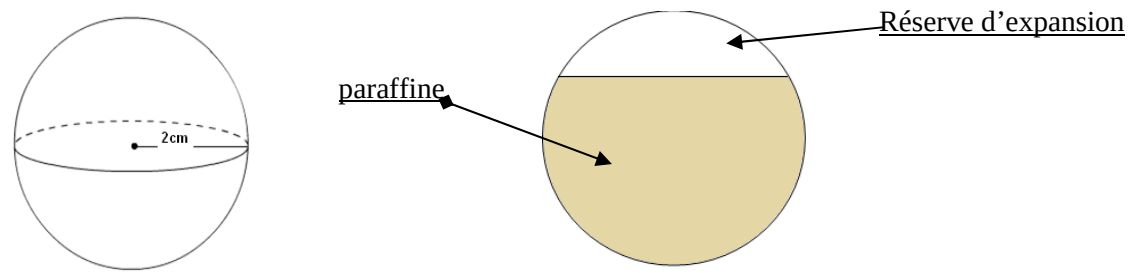


Figure IV-5 : schémas d'une balle en celluloïd

Le remplissage des balles est opéré à l'aide d'une seringue avec un MCP à l'état fondu ; l'orifice est, après refroidissement et solidification du MCP, obturé par un opercule découpé dans le même matériau que la balle et collé avec une fine couche de colle forte thermorésistante.

### IV.3 – Conception du module de stockage thermique

La matrice en béton dans laquelle sont incorporés les nodules remplis de paraffine est conçue dans la forme d'un bloc parallélépipédique en béton de dimension de (20 x 20 x 10) cm.

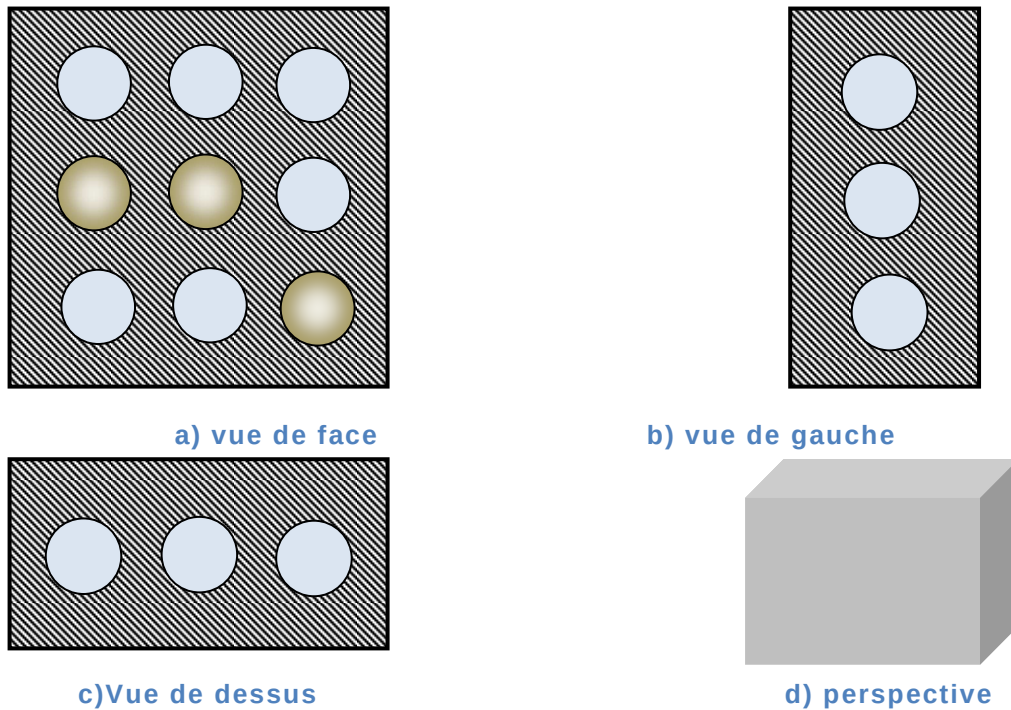
La forme et les dimensions choisies rendent possible son application comme un module élémentaire de stockage thermique autant dans le domaine du bâtiment comme élément d'un plancher chauffant, d'un élément d'une dalle ou d'un plafond couplé à un système de climatisation, d'un élément d'une paroi pour l'inertie thermique, que dans le domaine de la récupération de l'énergie résiduelle des installations industrielle, ou encore dans celui qui concerne le stockage de l'énergie solaire.

Il est évident que pour ces différentes applications des adaptations appropriées à chaque cas sont nécessaires entendu que l'objectif de notre travail ne porte que sur l'étude des aspects généraux des phénomènes de stockage et déstockage de chaleur dans un matériau à changement de phase et non sur une application précise qui aurait nécessité une approche différente. Le module en béton est réalisé en utilisant des matériaux sélectionnés, propres et conformes de point vue de leur nature et granulométrie à la norme NF EN 206 -1. Ce béton est formulé comme suit :

- ❖ Deux volumes de gravier moyen
- ❖ Un volume de gravier fin
- ❖ Un volume de sable alluvionnaire
- ❖ Un volume de ciment type portland 325
- ❖ 1/2 volume de sable siliceux fin
- ❖ 1/2 volume d'eau

Le béton préparé, après un gâchage minutieux, est coulé dans un moule en bois conçu pour assurer au bloc les dimensions voulues.

L'immersion des balles dans les positions assurant une symétrie de l'ensemble comme montré dans la figure ci-après a été réalisée à l'aide d'un guide de position conçu en carton renforcé.



**Figure IV-6 : vues en plan du module de stockage thermique**

Les trois balles montrées sur la figure ci-dessus dans une couleur distincte ont été dotées chacune d'un thermocouple collé sur la surface extérieur à l'aide d'un ruban adhésif en aluminium. Deux autres thermocouples ont été immergés à 5 mm de profondeur sur les deux faces du module et sont considérés comme implantés en surface.



**Figure IV-7 : Vue montrant l'insertion des balles dans le béton**

Le module en béton après immersion des balles et des thermocouples a été laissé au repos pendant 24 heures puis démoulé. Le bloc de béton démoulé est laissé dans un endroit aéré et à l'abri du rayonnement solaire pendant six jours.

La température de l'air ambiant durant cette période de séchage a oscillé entre 27 et 35 °C le jour et entre 23 et 28°C la nuit. A l'issue de cette période le bloc de béton a perdu une partie importante de son humidité et a pris l'apparence d'un matériau ferme et sec. En préparation pour la réalisation du montage expérimentale nous avons procédé à l'isolation thermique sur les 5 faces et laissé nue la face d'échange thermique.

L'isolation a été réalisée en utilisant des plaques de polystyrène expansé de 2.4 cm d'épaisseur découpées aux dimensions permettant de réaliser une enceinte aux mesures exactes du bloc de béton. Cette enceinte en polystyrène couvrant les 5 faces du bloc en béton, montée en utilisant une colle forte thermorésistante, est ensuite recouverte d'une couche de laine de verre de 4cm d'épaisseur et l'ensemble enveloppé par des feuilles de papier aluminium maintenue par un ruban adhésif en aluminium.



**Figure IV-8 : Vue latérale du bloc en béton revêtu de son isolation thermique**

#### **IV.4 – conception et réalisation d'un échangeur à plaque tubulaire pour le chauffage et refroidissement.**

Compte tenu que le processus de stockage et déstockage de chaleur dans un matériau à changement de phase se déroule généralement dans une période de temps pouvant atteindre 12 à 14 heures et même plus si le déstockage est réalisé en convection naturelle vers l'air ambiant (sans refroidissement), nous avons fait le choix de raccourcir ce délai à un maximum de 10 heures en procédant à des cycles de chauffage et de refroidissement comme suit :

Le chauffage et le refroidissement sera opéré en utilisant un équipement de laboratoire doté d'un bain thermostaté contenant 15 litres d'eau distillée ou de glycol dilué, conçu pour alimenter tout type d'échangeur pour le chauffage et le refroidissement. L'équipement de marque LAUDA E-200 fonctionne dans un intervalle de température allant de -10°C à 80 °C et peut être calibré en chauffage pour des températures allant jusqu'à 200°C en utilisant le fluide approprié.



Photo (a)

photo (b)

Figure IV-9 : Vues de l'équipement LAUDA E 200

#### Vue d'ensemble de l'équipement ; (b) vue du bloc de thermorégulation

A défaut d'un échangeur à plaque de dimension requise pour assurer un bon transfert de l'énergie sur toute la surface d'échange du bloc en béton on a conçu et réalisé de façon artisanale un échangeur à plaque doté d'une tubulure en cuivre encastré entre deux plaques métalliques en alliage d'aluminium /zinc découpées dans la forme et les dimensions assurant le meilleur contact possible avec toute la surface d'échange. Le faisceau de tubulures en cuivre et les plaques en Al/Zn ont été assemblés par soudure à l'argent.

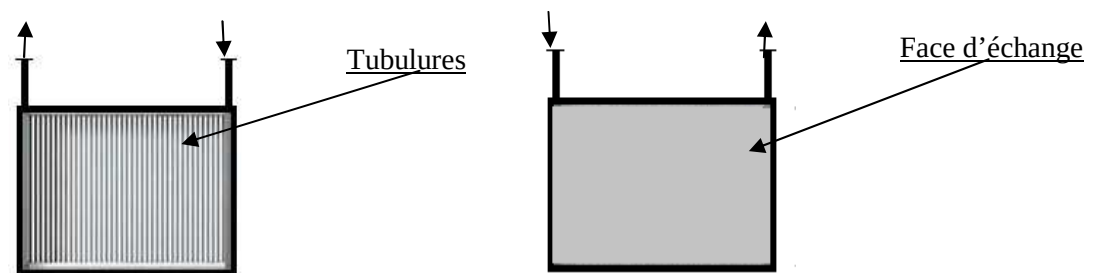
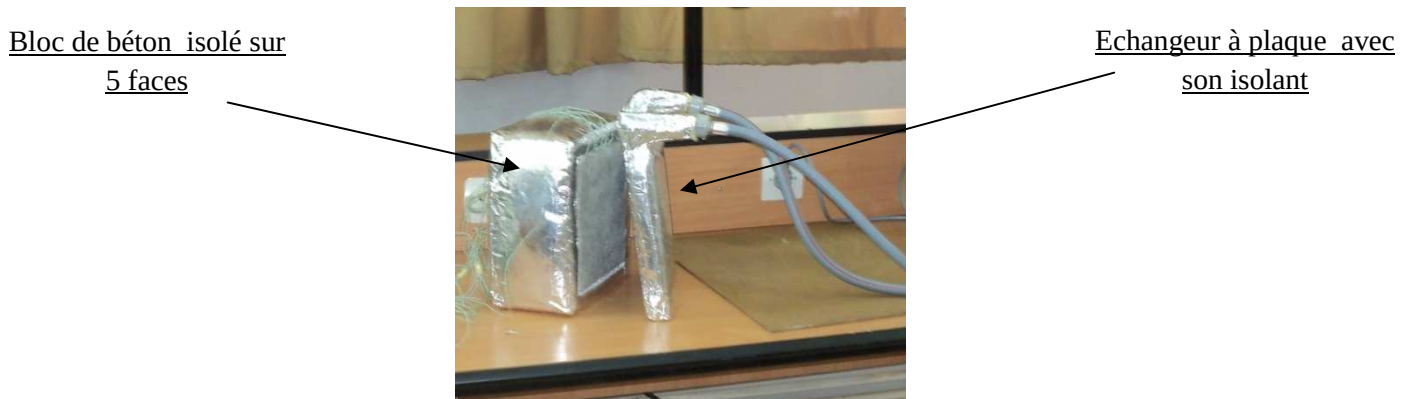


Figure IV-10: schémas d'un échangeur à plaque tubulaire





**Figure IV-11 : Vue du bloc en béton isolé et échangeur à plaque**

Comme montré sur la vue ci-dessus le dos et les parois de l'échangeur à plaque tubulaire ont été isolés ; l'isolation est réalisée à l'aide d'une plaque de polystyrène expansé de 2,4 cm d'épaisseur collée par une colle spéciale thermorésistante, surmontée d'une couche de laine de verre de 4 cm et le tout recouvert d'une feuille de papier d'aluminium et assemblé par un ruban adhésif en aluminium.

#### **IV.5 – Montage expérimental**

Le montage expérimental réalisé comporte les éléments suivants :

- ❖ le bloc de béton thermiquement isolé
- ❖ l'échangeur à plaque relié au bain thermostaté
- ❖ la table d'acquisition de données de type « Hilton data log »
- ❖ un ordinateur dans lequel est installé le logiciel de traitement des données

La première étape a consisté à plaquer la face d'échange du bloc de béton sur celle de l'échangeur à plaque et leur maintien par une sangle et enfin à isoler thermiquement par une bande de laine de verre le pourtour de la jonction des deux éléments le tout assemblé par une bande ruban adhésif en aluminium. L'échangeur à plaque est relié au bain thermostaté à l'aide deux tuyaux en plastique double épaisseur comportant une couche isolante.

La deuxième étape a consisté à relier à la table d'acquisition les cinq (05) thermocouples implantés dans le bloc de béton et deux autres collés l'un au centre de la plaque chauffante et l'autre sur son bord. La table d'acquisition est ensuite reliée à l'ordinateur.

La figure ci dessous montre le montage réalisé :



Figure IV-12 : vue du montage expérimental

#### IV.6- Résultats et interprétation

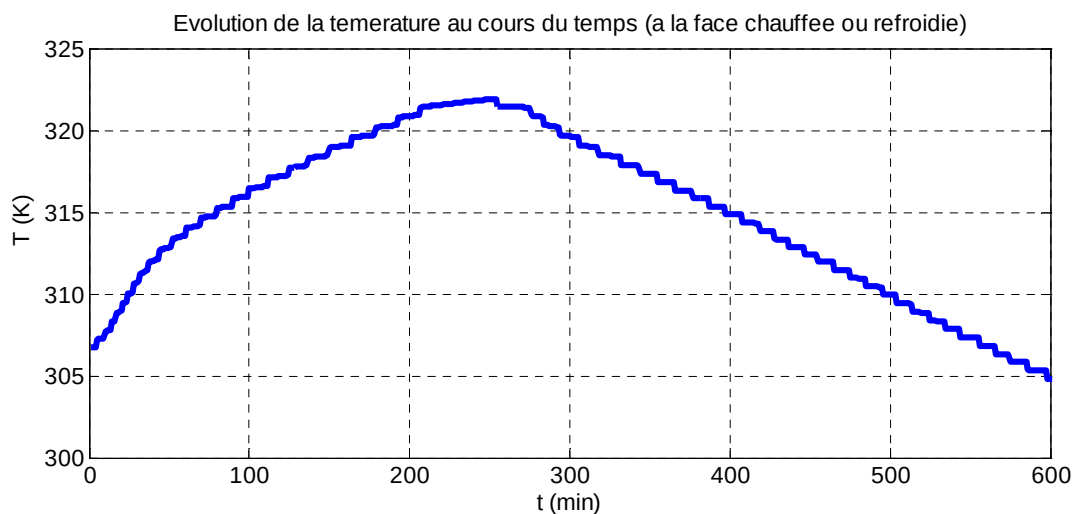


Figure IV-13 : Evolution de la température a la face chauffée

- Cette courbe montre une montée en température de 306.74 jusqu'à  $T=321.91(K)$ , donc un  $\Delta T=15.17(K)$  qui correspond à 4h et 13mn de temps de stockage (253 minutes) ;
- En réalité le chauffage est arrêté après un temps  $t=215min$ , ce temps correspondant au moment où la température à la surface des trois balles est supérieure ou égale à  $T=318(K)$  soit  $45^{\circ}C$  supposée comme limite supérieure de l'intervalle de fusion de la paraffine;
- Cependant même après l'arrêt du chauffage et l'inversion en mode refroidissement, la température de la face chauffée continue de grimper jusqu'à  $t=253min$  pour atteindre un maximum de  $321,91(K)$  soit  $48,91^{\circ}C$ , ensuite sa variation devient presque constante jusqu'à  $t=273min$  ou elle devient égale a la température de la plaque chauffante durant 3 minutes, puis ensuite s'amorce une descente jusqu'à  $T=304.81 K$  après un temps  $t=5h$  et  $47 min$  , ce qui fait au total une durée de stockage et déstockage de 10h .
- Sur le tracé de la figure V.13 ci-dessus, quatre (4) valeurs ont été éliminées du tableau des données car elles correspondent à des valeurs erronées induites par une chute de tension sur le réseau électrique alimentant le laboratoire.

D'une façon générale l'allure de la courbe traduit bien les phénomènes de transfert thermique dans un bloc en béton et que l'échangeur à plaque a fonctionné correctement sans induire des pertes de chaleur significatives.

La courbe ci-dessous représente l'évolution de la température dans trois balles du module expérimentale dotées de thermocouples (une balle coin, une balle latérale centre et la balle centrale).

Nous avons argumenté le choix des balles pour lesquelles nous avons placé un thermocouple en surface par leur positionnement dans le module. On distingue trois comportements différents selon leurs positions dans le module. Plus explicitement, dans notre module qui contient 9 balles nous avons 4 balles latérales centre, 4 autres dans les coins et une balle centrale :

- Les balles latérales centre échangent de la chaleur avec le milieu extérieur (épaisseur du béton), avec les deux balles coins, et avec la balle centrale. Ce comportement est identique pour les 4 balles latérales centre.
- Les 4 balles du coin échangent de la chaleur avec le milieu extérieur (épaisseur de béton), les balles latérales centre, et avec la balle centrale ;
- et enfin la balle centrale quant à elle, échange de la chaleur avec les 8 autres balles du module.

Nous avons adopté cette démarche afin de pouvoir confirmer l'hypothèse du transfert de chaleur monodimensionnel, car dans le cas du transfert monodimensionnel, on considère qu'il n'y a pas de perte de chaleur vers le milieu extérieur, et donc par conséquent les balles auront des comportements identiques c'est à dire qu'elles échangent un flux égal et de sens opposé qui s'annule.

Les courbes de température des trois balles montrées sur la Figure IV.14 ont un comportement identique avec un léger décalage effectivement vérifiant ainsi l'hypothèse d'un transfert monodimensionnel.

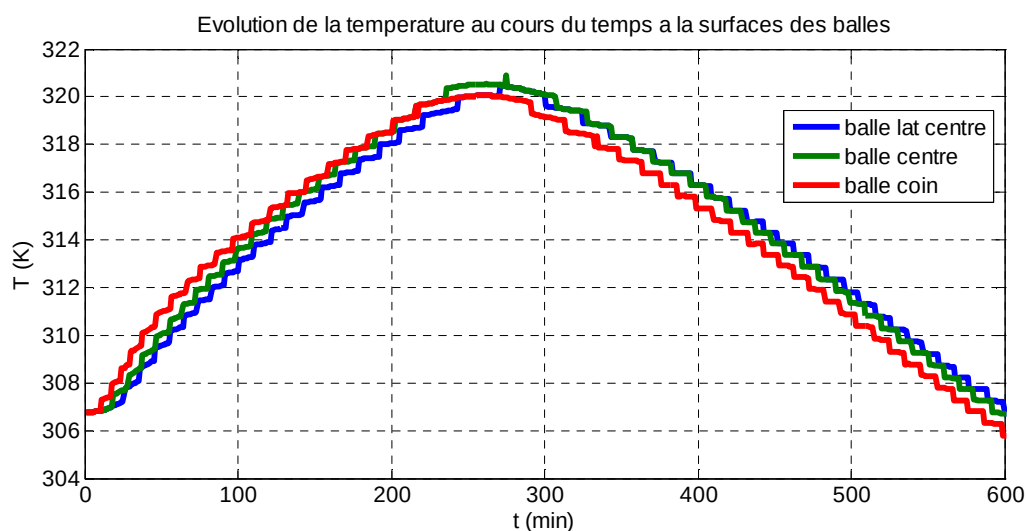
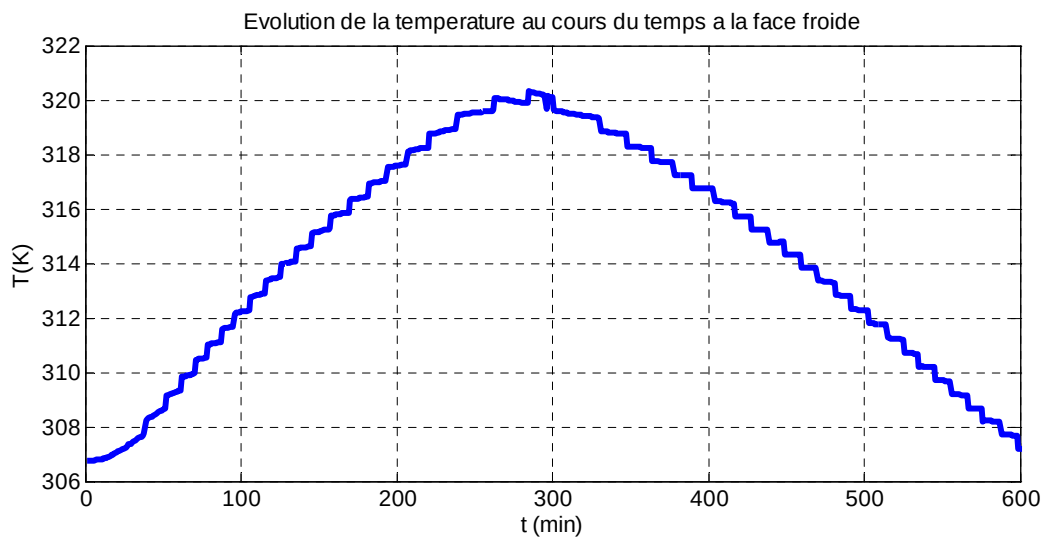


Figure IV.14 Evolution de la température au cours du temps a la surface des balles

On remarque pour la balle centre une augmentation linéaire de la température de  $T=306.74(K)$  jusqu'à  $T=318.55$  avec une variation de  $11.81(K)$  en 261 minutes donc un temps de stockage de 4heures 21min. Ensuite elle diminue jusqu'à sa température initiale en 335mn d'où un temps de déstockage de 5heures et 35 minutes, donc un cycle complet de stockage déstockage de 9h et 56 minutes, puis diminue encore jusqu'à une température plus basse de  $T=304.81(K)$  après un cycle total de 10heures.

Sur la figure IV-14, la courbe en couleur rouge qui est celle de la balle coin est légèrement décalée ; ceci est expliqué par le fait que lors de la confection du module en béton nous avons observé cette même balle se décaler vers le haut de sa position du fait de la différence de densité entre le béton et les balles. Nous avons remédié à cela en reposant le module sur l'autre face pour repositionner la balle par le même effet de gravité avant la solidification de la masse.



**Figure IV-.15-évolution de la température au cours du temps sur la face froide**

La courbe ci-dessus représente l'évolution de la température au cours du temps à la face froide ; cette courbe nous montre une montée linéaire en température de  $T=306.74K$  jusqu'à  $T=320.04 K$  avec un  $\Delta T=13.3^{\circ}C$  pendant 266 minutes soit 4h et 26minutes de charge suivie d'une descente jusqu'à  $307.18K$  après 5 heures et 24 minutes de décharge pour un  $\Delta T_{\text{décharge}}$  de  $12,86^{\circ}C$ . Soit un cycle total de 10h.

L'on remarque également que la température de cette face a continué à grimper après l'interruption du chauffage opéré à 215 mn temps auquel la température affichée était de  $318,23K$  cumulant ainsi une variation de température de  $1,81^{\circ}C$  après 51mn pour atteindre sa température maximale de  $320,04K$ .

Cela étant, l'allure générale de la courbe traduit fidèlement les phénomènes de transfert thermique dans une matrice en béton et montre que l'évolution de la température à cette face suit exactement l'évolution de la température à la face chauffée sans perte notable de chaleur.

# **CHAPITRE V**

**Modélisation du  
stockage et  
déstockage de  
chaleur par  
analogie  
thermoélectrique**

## V.1 - décomposition du modèle physique

Avant de procéder à l'analogie thermoélectrique on a convenu d'adopter la démarche suivante :

- ❖ décomposer tout le volume du module de stockage en 9 éléments de volume isotrope et de même masse comportant chacun un nodule chargé de paraffine comme représenté sur la figure I ci-dessous,
- ❖ Considérer l'hypothèse que le transfert thermique dans le module est monodimensionnel,
- ❖ prendre en condition initiale les valeurs des paramètres considérées dans le modèle expérimental,
- ❖ simuler sur un élément de volume (un nodule) puis dupliquer sur l'ensemble du module ; cet élément de volume est à son tour décomposé en trois parties : deux masses équivalentes de béton et le nodule pris isolément comme représenté sur la figure V-2.
- ❖ comparer les résultats avec ceux du modèle expérimental.

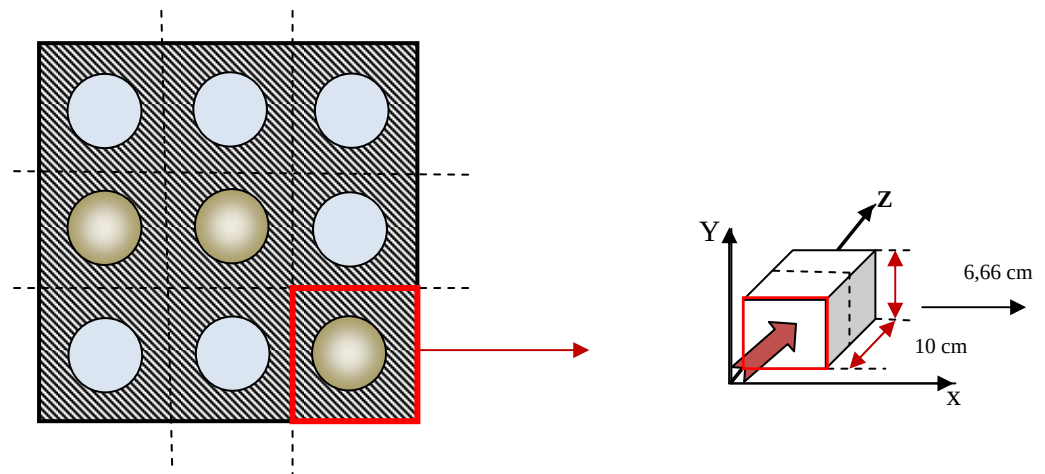


Figure V-1 : décomposition du module en éléments de volume

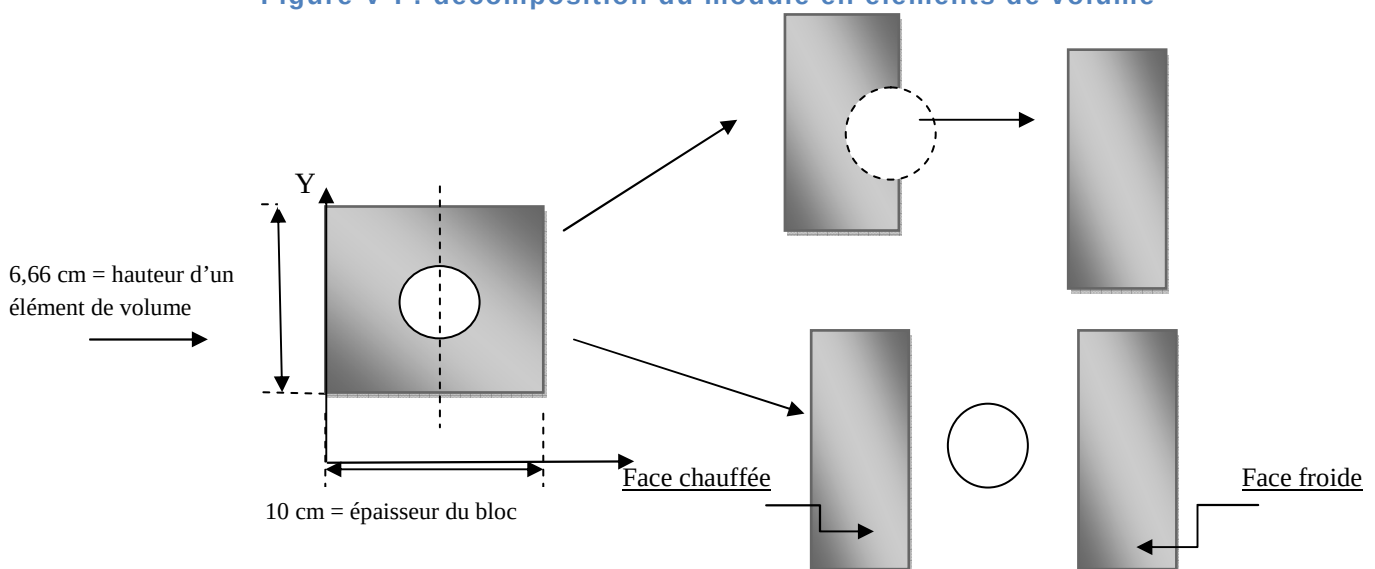


Figure V-2 : représentation équivalente d'un élément de volume

La partie en gris représente le béton, et le cercle en blanc la balle (nodule chargé de paraffine). Ainsi l'élément de volume décomposé en trois parties dans le sens de l'épaisseur du bloc peut être interprété pour une représentation équivalente en analogie thermoélectrique.

## V.2- Analogie thermoélectrique par circuit de résistances et capacités

Après décomposition du modèle en 9 éléments de volume de béton autour d'une balle, on passe à l'analogie thermoélectrique ; comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédant l'analogie thermoélectrique se base sur la compréhension du phénomène physique qui est par la suite traduit en un phénomène électrique autrement dit : La méthode des analogies électriques a pour fondement la ressemblance entre cette relation régissant les transferts de chaleur entre deux éléments et la loi d'Ohm qui régit les transferts de charges électriques entre deux points d'un circuit électrique.

Nous allons procéder tout d'abord par schématiser le phénomène par un circuit fait de résistances et de capacités en essayant d'intégrer le plus de physique possible, on obtiendra ainsi un circuit RC qui se rapprochera le plus possible de la réalité.

### V.2.1- modélisation de la partie en béton

Si l'on considère en premier lieu la première partie du bloc en béton ; la densité de chaleur traversant le bloc s'en déduit par la relation :

$$\phi = \frac{\lambda_{\text{béton}} \times (T_1 - T_2)}{e} \quad (\text{V.1})$$

La relation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\phi = \frac{(T_1 - T_2)}{\frac{e}{\lambda_{\text{béton}} \times s}} \quad (\text{V.2})$$

Cette relation est analogue à la loi d'ohm en électricité qui définit l'intensité du courant comme étant la différence de potentielle électrique sur la résistance électrique, la température apparaît ainsi comme un potentiel thermique, et le terme  $\frac{e}{\lambda_{\text{béton}} \times s}$  apparaît comme la résistance thermique du mur d'épaisseur  $e$ , de conductivité thermique  $\lambda_{\text{béton}}$ , de surface latérale  $s$ ,

$$R_{c \text{ béton}} = \frac{e}{\lambda_{\text{béton}} \times s} \quad (\text{V.3})$$

D'autre part il y a aussi la notion de capacité thermique qui traduit la capacité du matériau à stocker de la chaleur, elle est analogue en électricité à un condensateur.

Donc en conclusion un bloc d'épaisseur  $e$ , de surface latérale  $s$ , et de capacité thermique  $C_p$  se schématise par un circuit  $R - C$  ;

Le raisonnement est identique pour l'autre moitié de béton, qui sera lui aussi schématisé par un circuit  $R - C$

### V.2.2 - modélisation du changement de phase

Dans cette partie nous allons poser l'hypothèse que la résistance de l'enveloppe de la balle est considérée comme négligeable.

La balle est une sphère de rayon  $r$ , remplie de paraffine, la paraffine étant un matériau qui accumule de la chaleur sensible comme le béton, mais aussi sous forme latente, plus explicitement, la paraffine se trouve initialement à l'état solide, lorsque le chauffage est entamé, elle commence à stocker la chaleur sous forme sensible c'est la conduction dans le solide qui est prédominante, mais dès que le processus de fusion est amorcé une nouvelle forme de stockage de chaleur prend place, appelée chaleur latente de fusion ou de changement de phase, un mouvement du liquide autour du solide se crée, c'est le début de la convection. Après un temps  $t$  la convection est dominante et la conduction devient alors négligeable. Lorsque toute la paraffine se trouve à l'état liquide, nous sommes en présence de deux phénomènes qui ne sont autres que la convection et la conduction dans le liquide.

La paraffine, ou plus exactement l'ensemble balle + paraffine, est donc un système qui stocke de la chaleur sous forme sensible et latente, qui se traduit par une capacité de stockage, et une résistance thermique solide et liquide c'est pourquoi pour englober tout le phénomène de changement de phase on introduit la notion de résistance globale qui est une résistance variable en fonction de la fraction liquide qui est fonction de la température; cette résistance est de la forme suivante :

$$R_G = (R_L \times \varphi_L) + (R_S \times (1 - \varphi_L)) \quad (V.4)$$

$R_G$ : Résistance thermique globale

#### a - Calcul de la résistance liquide

$$R_L = R_{Cl} + R_{CV} \quad (V.5)$$

$R_L$ : Résistance thermique liquide

$R_{Cl}$ : Résistance thermique par conduction dans le liquide

$R_{CV}$ : Résistance thermique par convection

$$R_{Cl} = \frac{1}{4 \times \pi \times r \times \lambda_l} \quad (V.6)$$

$r$ : Rayon de la sphere

$R_{Cl}$ : Résistance thermique par convection

$\lambda_l$ : conductivité thermique liquide de la paraffine

$$R_{CV} = \frac{1}{4 \times \pi \times r^2 \times h} \quad (V.7)$$

$h$ : coefficient de transfert par convection

#### b - Calcul du coefficient d'échange thermique par convection à l'intérieur de la sphère

Coefficient  $h$  de transfert par convection naturelle à l'intérieur de la sphère est donné par la relation (V.8) en fonction du nombre adimensionnel Nusselt.



$$\overline{Nu_D} = \frac{h \times D}{\lambda_L} \quad (V.8)$$

$\overline{Nu_D}$ : nombre de nusselt moyen

$D$ : diametre de la sphere

Le Nu ssel est calculé à partir des corrélations empiriques suivantes données par **F .KREITH**

$$\overline{Nu_D} = 0,59 \times (Gr_D \times Pr)^{\frac{1}{4}} \quad 10^4 < Gr_D \times Pr < 10^9 \quad (V.9)$$

$$\overline{Nu_D} = 0,13 \times (Gr_D \times Pr)^{\frac{1}{3}} \quad 10^9 < Gr_D \times Pr < 10^{12} \quad (V.10)$$

$$Gr_D = \frac{\beta \times g \times (T_S - T_\infty) \times D^3}{\gamma^2}, \quad Pr = \frac{\rho \times C_p}{\lambda_L} \quad (V.11)$$

$Gr_D$ : Nombre de Grashof

$Pr$ : Nombre de prandt

$\beta$ : dilatation thermique

$g$ : gravite

$T_S$ : Température a la paroi de la sphère

$T_\infty$ : Temperature du fluide

$\gamma$ : viscosité cinématique du fluide

Les propriétés physique du fluide sont calcules à la température du film  $T_{film} = \frac{(T_S + T_\infty)}{2}$

#### c- calcul de la résistance solide

$$R_s = \frac{1}{4 \times \pi \times r \times \lambda_s} \quad (V.12)$$

$R_s$ : Resistance thermique solide

$\lambda_s$ : conductivite thermique solide

#### d -Expression de la fraction liquide

$$\varphi_L = \begin{cases} 0 & T_S = T_f - \varepsilon \\ \frac{(T - T_S)}{(T_L - T_S)} & T_S < T < T_L \\ 1 & T_L = T_f + \varepsilon \end{cases} \quad (V.13)$$

$\varphi_L$ : Evolution de la fraction liquide en fonction de la temperature

$T_S$ : Temperature solidus

$T_L$ : Température liquidus

Cette petite étude thermique, nous a permis d'aboutir à un circuit RC-RC-RC en séries

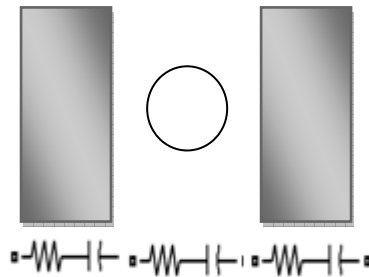


Figure V-3 : représentation 3R-3C en série

### V.3 - Modèle R-C sous Simulink

Après avoir bien cerné le phénomène thermique, nous passons maintenant à la seconde étape : la modélisation sous Simulink.

La figure ci-dessus représente le circuit électrique équivalent à une balle noyée dans le béton. Ce circuit est composé de trois circuits RC en séries.

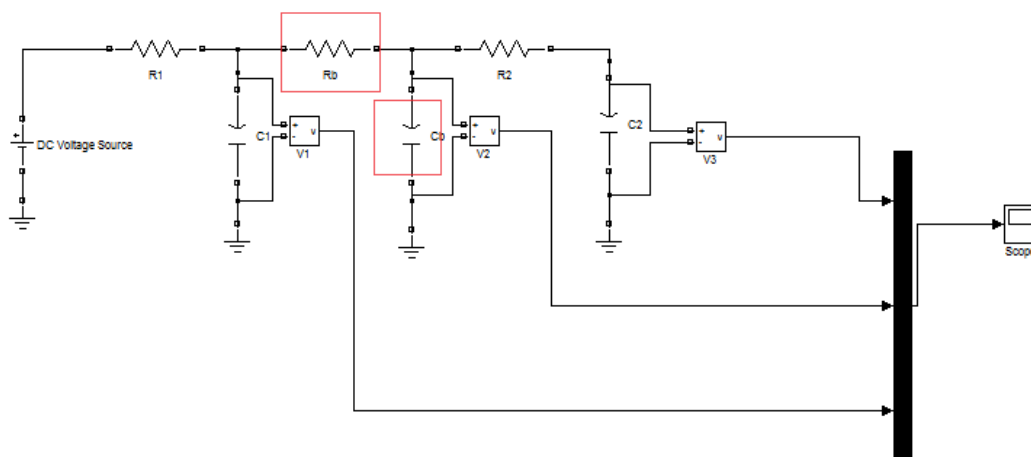


Figure V-4 : circuit électrique équivalent

Maintenant nous allons appliquer la méthode du pont diviseur de tension sur ce circuit pour aboutir au modèle finale, qui sera présenté sous forme de fonction transfert au lieu d'un circuit électrique.

#### V-3-1 méthode du diviseur de tension

Soit le circuit suivant constitué d'une source de tension réelle indépendante  $E$ ,  $Z_1$  et d'une résistance  $R$ .

Il s'agit de calculer la tension  $U_A - U_M$  aux bornes de la résistance  $R$  en fonction de  $E$ ,  $R$ .

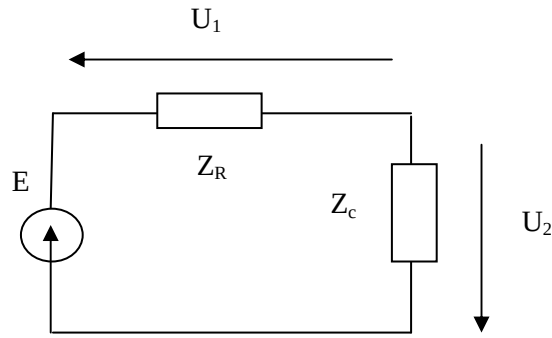


Figure V-5 : circuit d'impédance  $Z_R, Z_C$

En appliquant le diviseur de tension, on trouve que :

$$U_2 = \left( \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2} \right) \times E \quad (V.14)$$

$Z_C, Z_R$ : impedances

$U_2, U_1$ : tension respectivement aux borne des impedance  $Z_C, Z_R$

Si  $Z_C$  l'impedance d'un condansateur et  $Z_R$  l'impedance d'une resistance on trouve :

$$U_2 = \left( \frac{\frac{1}{C_P}}{R + \frac{1}{C_P}} \right) \times E \quad (V.15)$$

$$U_2 = \left( \frac{1}{(R \times C_P) + 1} \right) \times E \quad (V.16)$$

On obtient finalement :

$$H(P) = \frac{U_2}{E} = \left( \frac{1}{(R \times C_P) + 1} \right) \quad (V.17)$$

On peut l'écrire sous la forme suivante :

$$H(S) = \left( \frac{1}{(R \times C_S) + 1} \right) \quad (V.18)$$

En appliquant cette méthode au circuit équivalent on obtient le schéma ci-dessous :

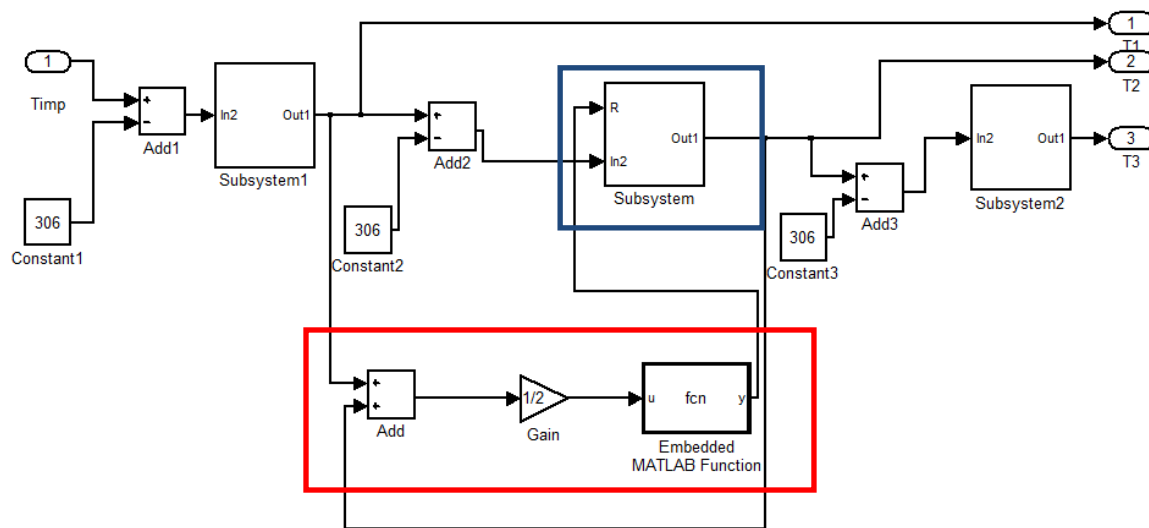


Figure V-6 : Modélisation par fonction de transfert sur Simulink

La partie encadrée en bleu représente la modélisation du changement de phase à l'intérieur de la balle qui a été « compactée » dans un sub-système afin d'éviter un schéma encombré.

La partie encadrée en rouge est ce qu'on appelle *Embedded Matlab fonction* ; elle représente la résistance variable du changement de phase et est calculée à partir d'un petit programme sous Matlab.

La figure V-7 représente le sous-système encadré en bleu dans la figure V-6, les deux autres sous-systèmes (sub-système1 et subsysteme2) concernent les deux parties de béton.

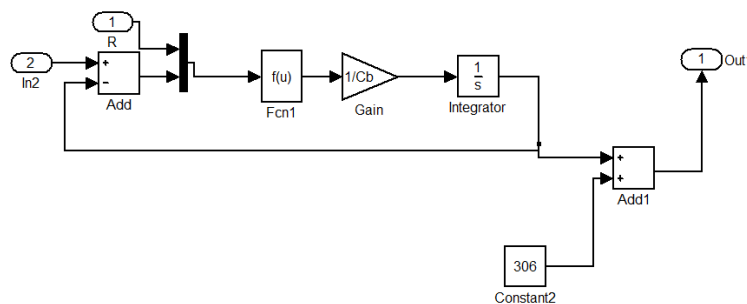


Figure V-7: modélisation du changement de phase

### V.3.2- Duplication du modèle

On passe maintenant à la duplication du modèle afin de représenter le modèle physique qui est constitué de 9 balles noyées dans du béton.

Ce que nous avons fait précédemment est la modélisation d'une balle dans du béton, montrée dans la figure V-6.

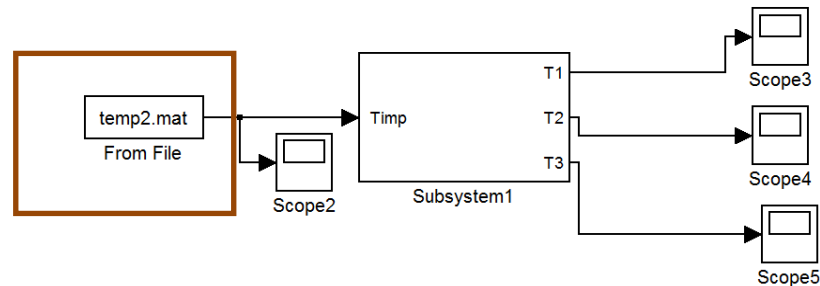


Figure V-8 :sous-système du modèle une balle dans le béton

On réduit ce système à un sous-système comme montré sur la figure V-8, que l'on va par la suite multiplier par 9. On obtiendra ainsi un module composé de 9 balles comme représenté ci-dessous dans la figure V-9.

La partie encadrée dans la figure V-8 ci-dessus représente l'entrée du modèle, C'est-à-dire la température à l'entrée du bloc en béton, le bloc « *from files* » appelle un fichier temp2. Ce fichier contient un petit programme Matlab qui permet de créer le vecteur température en fonction du temps avec un pas de temps de 1min : c'est la température imposée à la face chauffée en fonction du temps, recueillie lors de l'expérimentale.

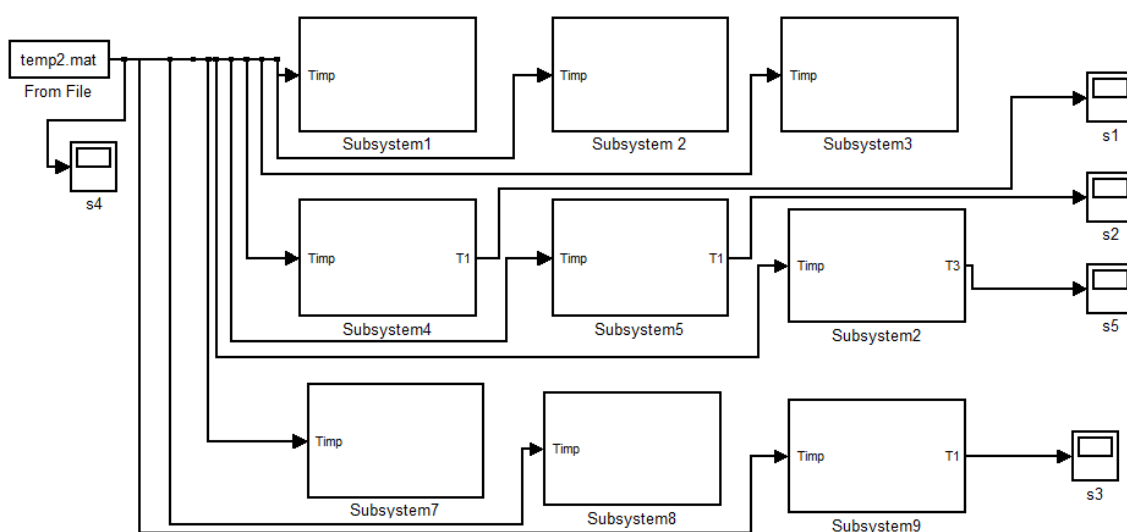


Figure V-9 Modèle dupliqué pour l'ensemble du module de stockage

## V-4 Résultats et discussions

La courbe ci-dessous représente la variation de la température imposée en fonction du temps.

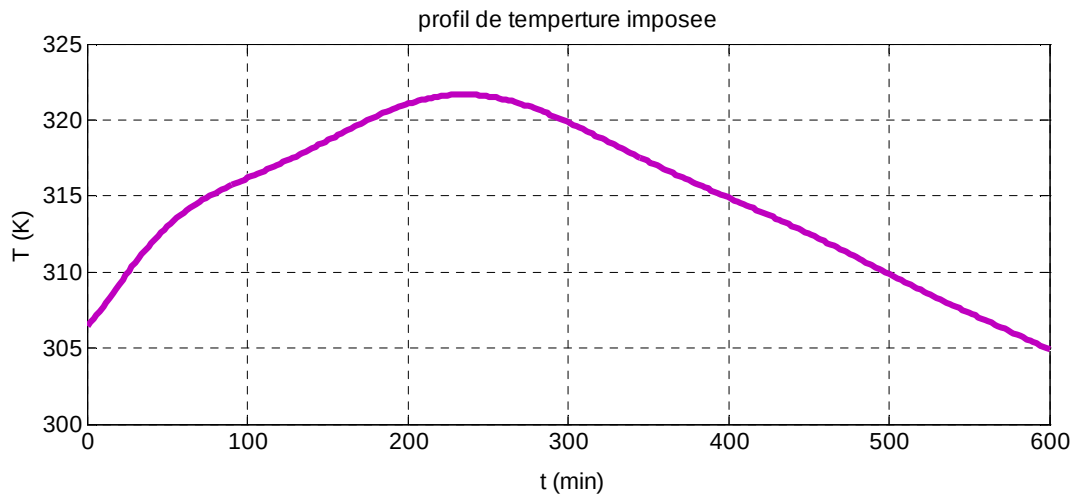


Figure V-10 : Evolution de la température imposée

Cette courbe montre une montée en température jusqu'à  $T=321.91$  (K) en 4h et 13minutes de temps de stockage, afin d'avoir un cycle de stockage et déstockage en une durée maximale de 10h, c'est pourquoi la rupture du chauffage se faisait au moment où la température à la surfaces des trois balles atteint  $T=318$ (K).

Cette température n'a pas été choisie arbitrairement mais en se basant sur les résultats de la DSC, qui nous renseignent sur la présence de trois pic de fusion ; dont le majoritaire a une température de fusion de  $T=317.98$ (K). Ainsi à partir de cette température on peut considérer que la paraffine est entièrement à l'état liquide même si le composant le plus lourd du mélange de paraffine, le  $C_{26}$  hexacosane, fond à  $T_f=329,45$ (K).

Ceci s'explique par le fait qu'un mélange paraffinique se comporte différemment d'un élément pure qui a une température de fusion unique.

Un mélange paraffinique possède soit une température de fusion unique qui est inférieure à la température du composé le plus lourd, ou bien elle est caractérisée par une plage de température de fusion supérieure à la température de fusion de l'élément le moins lourd et inférieure à celle de l'élément le plus lourd.

On peut citer **KSYUKRI HIMRAN et al. 2003** qui rapporte l'exemple de la paraffine P116 qui est un mélange 13 paraffines ( $C_{20}$ - $C_{32}$ ) ayant une plage de fusion de 316-329(K) alors que  $T_{fC_{20}}=309.74$  K et  $T_{fC_{32}}=342.85$ .

Par ailleurs, **M. FATIH DEMIRBAS** a présenté dans une de ces publications intitulé « *Thermal Energy Storage and Phase Change Materials: An Overview* », les points de fusion et les plages de température de fusion pour quelques éléments purs ainsi que pour des mélanges de paraffines.

| Composés                                   | Point de fusion(K) | Chaleur de fusion |
|--------------------------------------------|--------------------|-------------------|
| Paraffine C <sub>14</sub>                  | 277.7              | 165               |
| Paraffine C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub> | 281.2              | 153               |
| Paraffine C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> | 294.2              | 152               |
| Paraffine C <sub>13</sub> -C <sub>24</sub> | 296.2              | 189               |
| Paraffine C <sub>16</sub> -C <sub>28</sub> | 316.2              | 189               |
| Paraffine C <sub>18</sub>                  | 301.2              | 244               |
| Paraffine C <sub>20</sub> -C <sub>33</sub> | 322.2              | 189               |
| Paraffine wax                              | 337.2              | 173.6             |
| Paraffine C <sub>23</sub> -C <sub>50</sub> | 340.4              | 189               |

**Tableau V-1 point de fusion et chaleur latente des quelque paraffines**

Dans cette partie nous allons présenter les courbes extraites des résultats de la simulation et nous allons par la suite les comparer à celles du modèle expérimental.

Avant de présenter les résultats du modèle obtenus sous Simulink nous allons aborder une démarche afin d'expliquer le raisonnement qui a été suivie pour la détermination des entrées du modèle c'est-à-dire les hypothèses, les propriétés thermiques de la paraffine et du béton, ainsi que les conditions initiales.

**a) hypothèses de travail**

- on suppose que la paraffine présente une plage de température de fusion comprise entre  $296.33(K) < T_F < 317.98(K)$  en se référant aux résultats de la DSC, sachant que la paraffine étudiée est la C16- C30 déterminée par GC/MS ; nous allons prendre 3 cas de températures de fusion différentes et nous allons voir son influence sur le système étudié.

- la chaleur massique du mélange de paraffine est calculée suivant l'approche suivante

$$C_{pm} = \sum C_{pi} \times x_i$$

$C_{pm}$  : chaleur spécifique du mélange

$C_{pi}$  : chaleur massique du constituant pur i

- on considère que la paraffine est un mélange allant du  $C_{19}$  à  $C_{26}$ , les autres constituants sont à l'échelle de trace  $< 1\%$ .

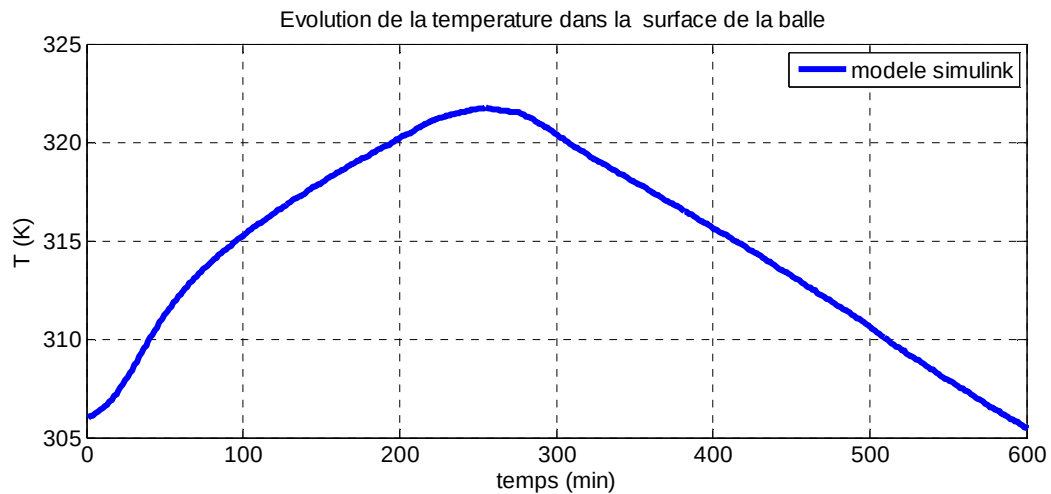


Figure V.11 : profil de température à la surface de la balle

Cette courbe représente l'évolution de la température dans la première partie du béton juste à la surface de la balle. On constate que la température augmente jusqu'à  $T = 321,77\text{K}$  et ceci en 254 minutes donc elle a augmenté de  $15,77\text{(K)}$  en 4 heures et 14 mn de charge alors que nous avons procédé à l'interruption du chauffage après 3h et 35 mn. Ceci s'explique par le fait que la face chauffée, continue à céder sa chaleur vers la balle (première partie du béton), et ceci pendant encore 46 minutes, jusqu'à ce que sa température devienne inférieure à la température à la surface de la balle, et c'est à ce moment précis où le refroidissement commence réellement à l'intérieur du module, puis elle revient à sa température initiale de  $306\text{(K)}$  après 5h et 39 minutes en mode décharge.

Ainsi on a réussi à avoir un cycle complet de stockage et déstockage dans le béton après 600min (10heures).

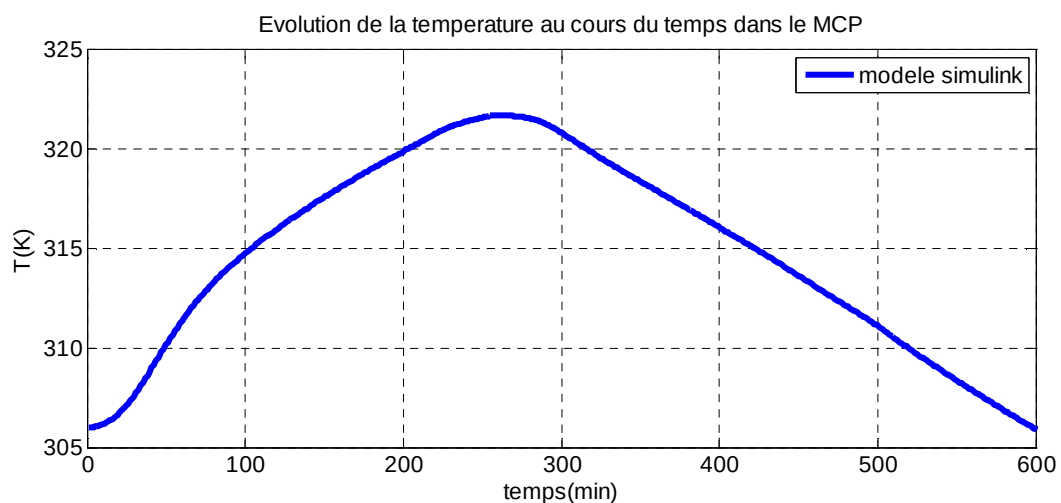


Figure V-12 : profil de température dans le MCP



Cette courbe représente l'évolution de la température à l'intérieur de la balle ; cette courbe montre une montée en température qui correspond au mode *stockage*. La paraffine accumule de la chaleur avec une augmentation en température de 15.68(K) en 259min, soit 4 h et 19 minutes de stockage, alors que, comme expliqué précédemment, on arrête le chauffage après 3h et 35minutes, mais la balle continue à emmagasiner de la chaleur sensible jusqu'à ce que la température à la face de la balle devienne inférieure à celle du MCP, puis la température décroît jusqu'à sa valeur initiale pendant 5h et 41 minutes de déstockage.

Les résultats précédents ont été simulés pour un  $C_p$  donné qui est calculé de la manière suivante :

$$C_{p_m} = \sum C_{p_i} \times x_i$$

Le tableau ANNEXE 1 présente les constituants majoritaires de C<sub>19</sub>-C<sub>26</sub>, leurs compositions, les  $C_p$  des constituants purs, et leur masse molaire. Avec ces données, on fait une estimation de la valeur du  $C_p$  du mélange de paraffine dans les deux phases liquide et solide.

Les valeurs du  $C_p$  solide et  $C_p$  liquide obtenues sont égales respectivement à 1.9263(KJ/kg K) et 2.3646 (KJ/kg K) .

Nous avons adopté la même démarche pour calculer les  $C_p$  solide et liquide de la paraffine **P116** pour laquelle nous connaissions au préalable les valeurs des  $C_p$  et de pouvoir vérifier par la suite la fiabilité de cette approche.

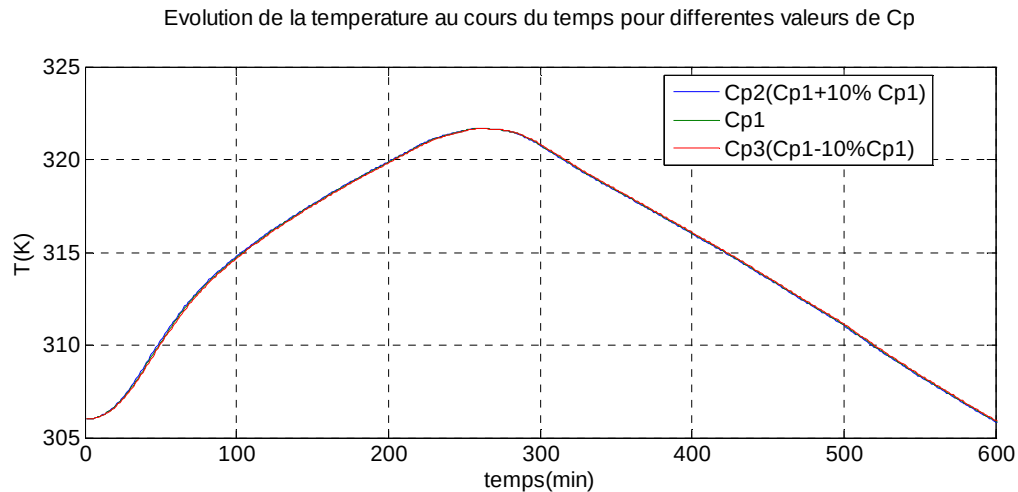
On trouve que la valeur du  $C_p$  liquide calculée est très proche de celle déterminée expérimentalement (Calcul :  $C_p$  liquide (P116)=2.37 (KJ/kg K) ; Expérimentale:  $C_p$  liquide (P116)=2.51 (KJ/kg K).

Par contre pour le  $C_p$  solide on trouve un écart assez important (Calcul :  $C_p$  solide(P116)=1.929(KJ/kg K); Expérimentale:  $C_p$  solide (P116)=2.51 (KJ/kg K).

Cependant une remarque très importante a été faite, car on constate que les valeurs de  $C_p$  solide et liquide calculées de la (P116) et celles de notre paraffine sont presque identiques et ce malgré la différence de leurs composition respectives.

Nous avons utilisés les valeurs calculées des  $C_p$  pour le calcul de la capacité calorifique en multipliant les  $C_p$  par la masse  $m=0.023\text{kg}$ , ensuite nous les avons fait varier de  $\pm 10\%$  afin de voir l'influence sur le modèle.

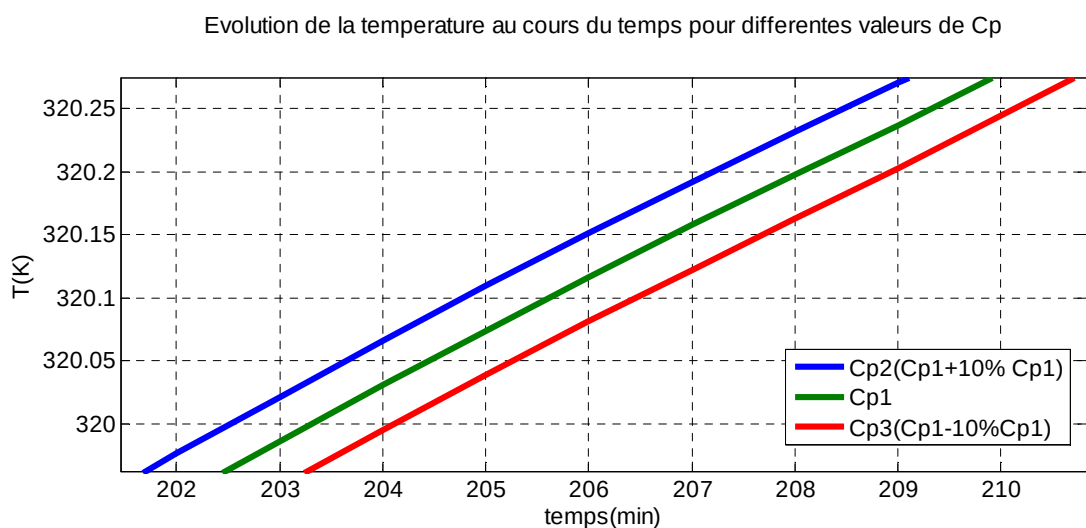
La courbe ci-dessous représente l'évolution de la température à l'intérieur de la balle pour trois valeurs de  $C_p$  différentes, les valeurs des  $C_p$  simulées sont présentées en ANNEXE 1.



**Figure V-13 : Evolution de la température au cours du temps pour différentes valeurs de  $C_p$**

Cette courbe (V-13) montre l'influence de la variation du  $C_p$  de la paraffine sur le modèle. Les trois courbes se superposent parfaitement, on déduit donc qu'une variation de  $C_p$  de  $\pm 10\%$ , n'influe pas sur le modèle.

En réalité on arrive à voir que les courbes ne sont pas superposées parfaitement quand on effectue un agrandissement comme montré dans la figure V.14, mais on peut facilement considérer cette variation négligeable.



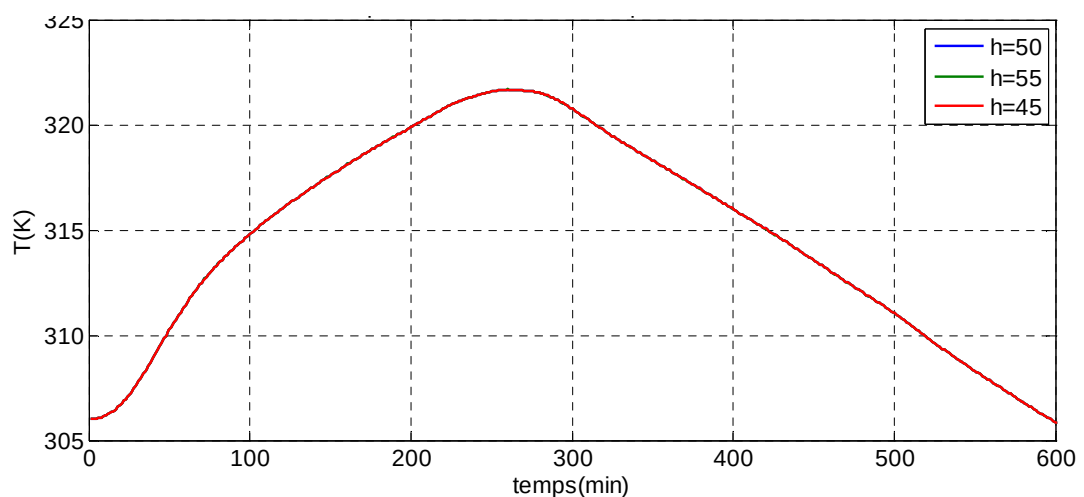
**Figure V-14 : agrandissement de la courbe de variation de  $C_p$**

Les courbes ci-dessous dans la figure V-15 représentent l'évolution de la température au cours du temps pour trois coefficients de transfert convectif différents. Il aurait été préférable de calculer le coefficient  $h$  afin de se rapprocher le plus du modèle réelle mais par manque de données, nous avons décidé d'estimer le coefficient d'échange convectif en partant d'une valeur arbitraire de  $h$  voisine de celle de l'eau  $h=50(\text{W/m}^2 \text{ K})$  et nous avons par la suite fait varier  $h \pm 10\%$ .

En effet, il aurait fallu introduire un thermocouple à l'intérieur d'une balle afin de mesurer le  $\Delta T$  entre la surface de la balle et la paraffine à l'intérieur de la balle, mais suite à une expérience effectuée sur une balle remplie de MCP que l'on a introduit dans un bain chauffé, il nous a été difficile d'assurer une bonne étanchéité de la balle, nous avons constaté des fuites considérables de paraffine.

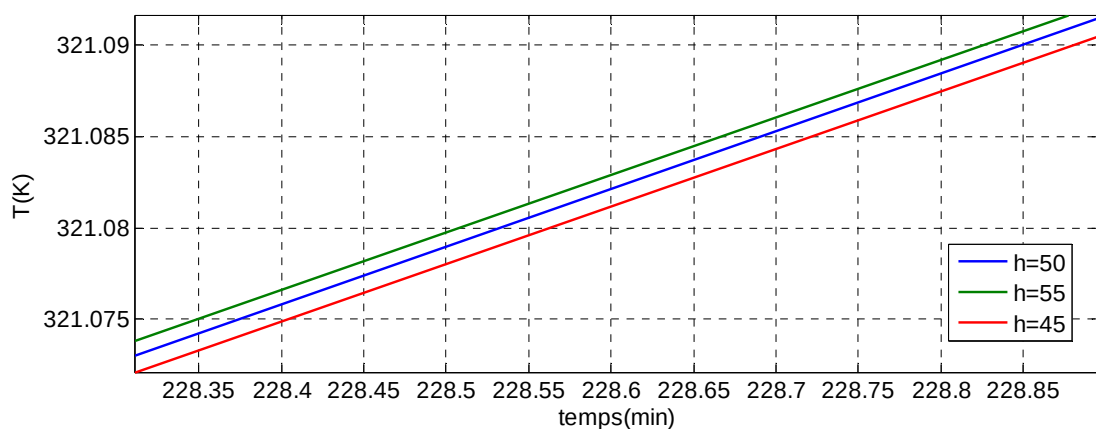
Sur la figure V-15 on constate que les 3 courbes se superposent parfaitement, ceci permet de dire que la variation de  $h$  n'influence pas le modèle. Ceci peut être expliqué par le fait que la convection est négligeable dans notre cas ; effectivement on voit sur les courbes que la Température maximale atteinte dans le MCP n'atteint même pas 322(K) alors que la température de fusion a été fixée à 312(K).

[El Aouadi] [ 114 ] explique dans sa thèse de doctorat que le phénomène de convection n'est significatif que si l'écart entre la température du MCP et sa température de fusion est important, dans le cas contraire, on dira que la convection est négligeable.



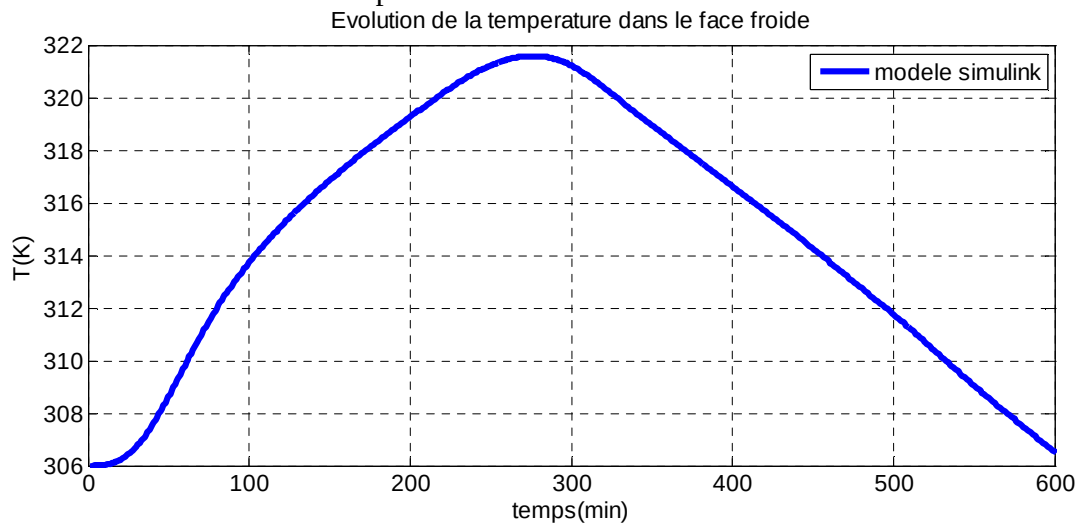
**Figure V-15 : Evolution de la température au cours du temps pour différentes valeur de  $h$  a  $C_p$  donné.**

La figure V-16 représente un agrandissement des courbes de la figure V-15. Elle montre que l'écart entre les courbes est de l'ordre de centièmes.



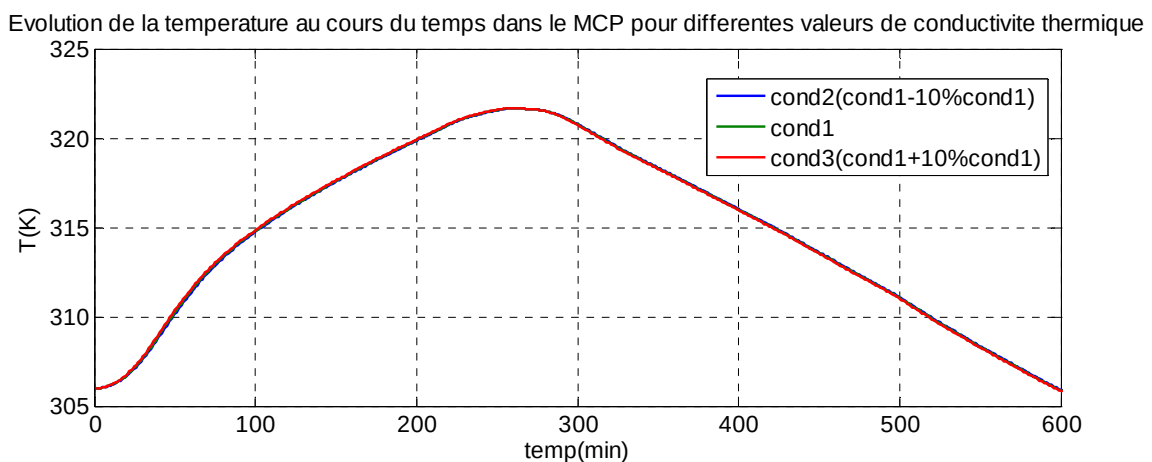
**Figure V-16: Agrandissement des courbes montrant l'influence de la variation de  $h$  sur le modèle.**

La figure ci-dessous représente l'évolution de la température au court du temps sur la face froide c'est-à-dire dans la seconde partie du béton.



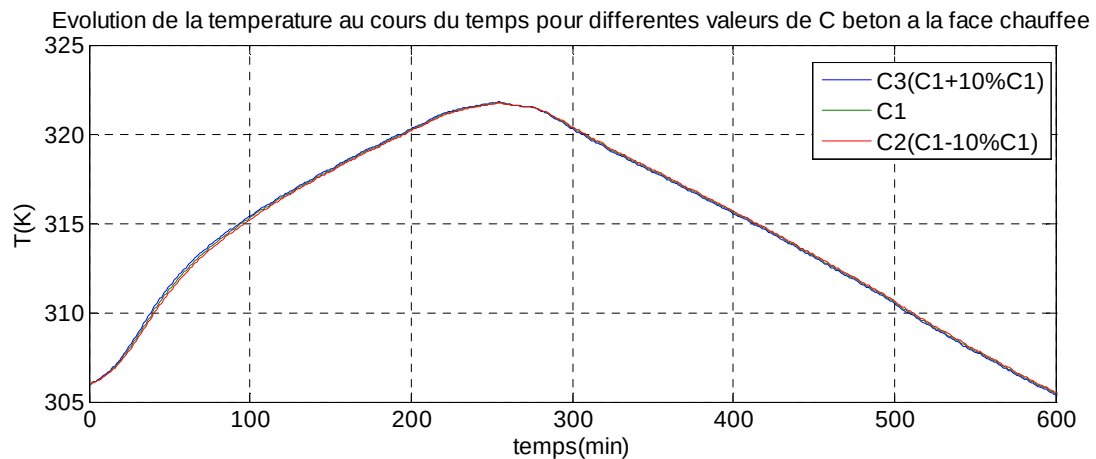
**Figure V-17: profil de température sur la face froide**

Cette courbe montre une montée en température qui correspond au mode *stockage*. Le béton accumule la chaleur sensible et augmente en température jusqu'à 321.57K en 276 minutes (4h et 36 minutes), elle revient à sa température initiale ou presque  $T=306.44\text{K}$  après 326 minutes (5h et 24 minutes)



**Figure V-18 : Evolution de la température pour différentes valeurs de conductivité thermique du MCP**

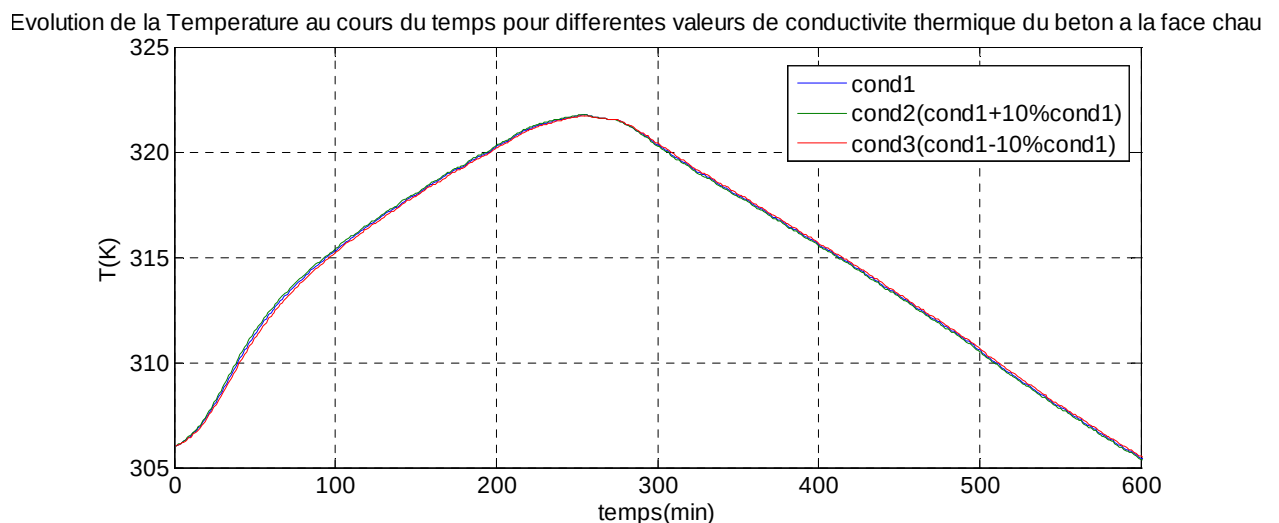
Le figure V.18 montre l'influence de la variation de la conductivité thermique à  $\pm 10\%$  dans le MCP sur le modèle, on constate que les courbes se superposent parfaitement donc cette variation est négligeable voir même pratiquement nulle.



**La figure V-19 l'évolution de la température pour différentes valeur de  $C_p$  pour le béton a la face chauffée**

La figure V-19 représente l'évolution de la température pour différentes valeur de  $C_p$  pour le béton, en effet nous avons fait varier le  $C_p$  de la paraffine à  $\pm 10\%$ , et la nous faisons varier le  $C_p$  du béton également à  $\pm 10\%$ , on remarque clairement que cette variation est négligeable et que les courbes se superposent parfaitement .

La figure ci-dessous (Figure V-20) représente l'influence de la conductivité thermique sur le béton, les trois courbes sont confondues et donc cette variation n'influence guère le modèle.



**Figure V-20 Evolutions de la température pour différentes valeurs de la conductivité thermique du béton**

### Comparaison entre les courbes du modèle l'expérimental et du modèle Simulink :

Les courbes représentées sur la figure V-21 permettent une comparaison entre le profil de la courbe du modèle à la surface de la balle avec celui de l'expérimental ; on constate que ces deux courbes ont une même allure mais avec un décalage de 2°C à  $t=89$  minutes, c'est à ce moment où l'écart est le plus important, et un décalage de 1.13°C à  $t=259$  min. Cet écart est dû au fait que nous n'avons pas pu déterminer les propriétés thermiques du béton mais nous les avons simplement tiré de la littérature, entendu que nous avons utilisé un béton ordinaire de formulation répondant aux normes européennes.

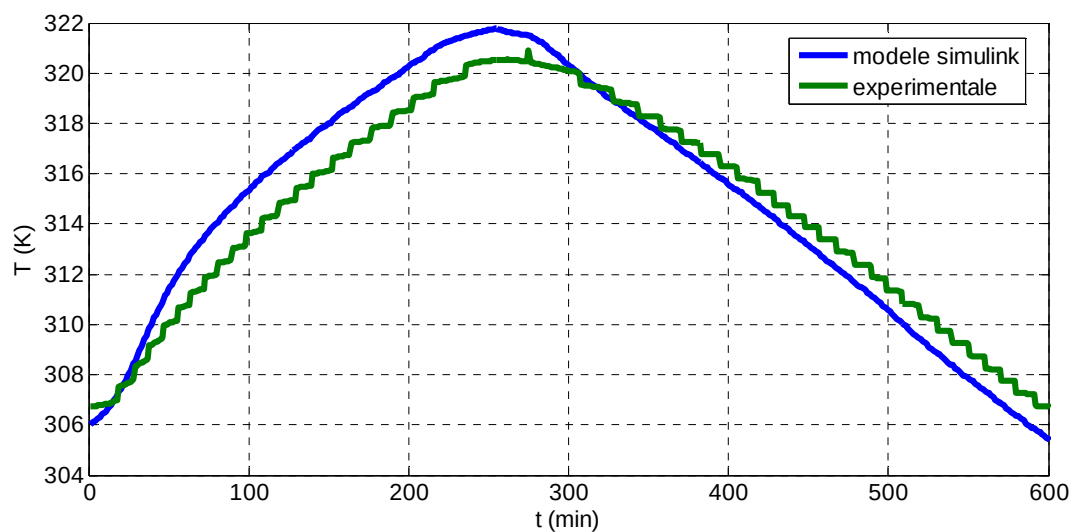


Figure V-21 : comparaison entre la courbe du modèle et celle de l'expérimentale a la surface de la balle

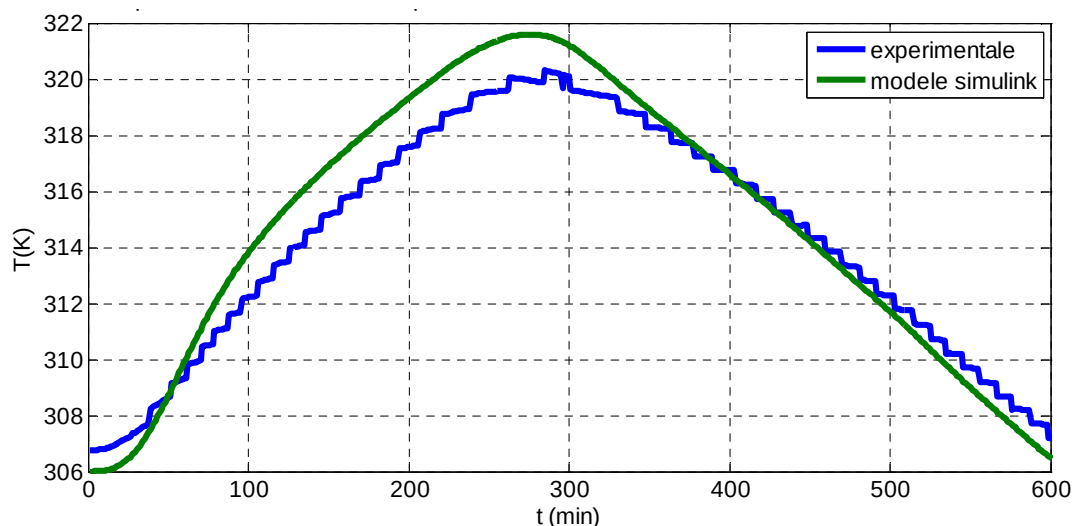


Figure V-22 : comparaison entre la courbe du modèle et celle de l'expérimental a la face froide

On constate sur cette figure que les deux courbes ont une même allure, avec un décalage de  $2^{\circ}\text{C}$  à  $t=169$  minutes ; c'est à ce moment où l'erreur est plus importante. Par ailleurs, un écart de  $1,53^{\circ}\text{C}$  est observé entre les températures maximales atteintes à 274mn et 276mn sur 2 mn

Ces écarts entre l'expérience et le modèle sont dû principalement aux propriétés thermiques du MCP qui n'ont pas été déterminées avec exactitude, ceci entraîne un retard sur le phénomène de stockage dans la balle qui lui-même influence l'évolution de la température à la face froide.

# **CONCLUSION GENERALE**





Le but de ce projet est d'étudier un système de stockage et de déstockage de chaleur latente de fusion dans un matériau à changement de phase.

Le travail entrepris dans cette étude consiste en deux parties essentielles. Une première partie comportant trois chapitres a été consacrée à faire une revue de la littérature sur les travaux antérieurs pour voir les progrès réalisés tant dans les études et la conception des divers systèmes de stockage de chaleur que dans le développement des connaissances en thermique et notamment dans l'analyse des phénomènes de convection et de conduction ainsi que les études en rapport sur les évolutions sur l'utilisation des MCP.

La deuxième partie a été dédiée à l'étude d'un système de stockage cyclique d'énergie thermique par chaleur latente de fusion.

Dans cette étude, en ce qui concerne le stockage et déstockage de chaleur par chaleur latente de fusion, un prototype d'un élément de stockage pouvant servir dans de multiples applications moyennant des adaptations nécessaires à chaque cas, a été conçu, réalisé et instrumenté au laboratoire de thermique de la faculté.

L'élément de stockage dans la forme d'un module parallélépipédique de 20x20x10 cm est constitué de béton ordinaire dans lequel sont immergées des balles en celluloïd chargées d'un composé de paraffine et sont implantés des thermocouples aux positions appropriées.

L'élément de stockage, sur le montage expérimental réalisé en laboratoire, est chargé par l'intermédiaire d'une plaque tubulaire spécialement conçue pour chauffer toute la surface d'échange du module en béton et décharge sa chaleur toujours par conduction à travers cette même plaque alimentée cette fois ci par le même fluide refroidi. Le système fonctionne en charge en partant d'une température du milieu proche de la température ambiante du laboratoire et en décharge de la température maximale atteinte jusqu'à une température voisine de la température de départ.

Ce montage expérimental se limite ainsi à l'analyse des phénomènes de transfert thermique à l'intérieur d'un module de stockage dans un cycle complet de charge et décharge de chaleur sans viser une application précise qui aurait nécessité en plus d'une étude des performances et paramétriques du système, de tenir compte du phénomène d'échange avec le milieu de cette application telle la convection naturelle ou la convection forcée.

L'analyse des données expérimentales a montré que le processus de transfert de chaleur dans le module de stockage se fait principalement par conduction pure.

Il est également vu, que compte tenu de la température de chauffage imposée de 70 °C au fluide caloporteur le cycle complet de stockage et déstockage s'est déroulé sur une durée de 600 minutes.

Compte tenu de la nature et des propriétés de la pellicule en celluloïd de la balle dont la température de transition vitreuse s'amorce vers 80 °C, il ne nous a pas été possible de prendre le risque de chauffer au delà de cette température pour accélérer le stockage et atteindre des températures un peu plus élevées tout en permettant de prolonger la période de déstockage dans les limites d'un cycle complet de 600 minutes.

Afin de vérifier les interprétations faites du fonctionnement du module en charge et décharge on a élaboré un modèle de transfert de chaleur par analogie thermoélectrique.

Après avoir établi un circuit équivalent fait de résistances et de capacités, en appliquant la méthode de diviseur de courant, on est passé à la modélisation par fonction de transfert dans lequel est intégré un programme sous Matlab afin de traduire les phénomènes de conduction ainsi que le changement de phase dans une balle. Ce modèle pour une balle est ensuite dupliqué pour l'ensemble du module de stockage.

Les résultats de cette simulation montrent un fonctionnement similaire à celui révélé par les mesures de la variation de la température dans les essais sur le montage expérimentale, avec un léger décalage que l'on juge raisonnable si l'on tient compte des erreurs dues aux incertitudes dans les mesures des paramètres et au modèle de simulation analogique fonctionnant par approximation.

Les écarts observés s'expliquent aussi par le fait que la modélisation analogique, en ce qui concerne le coefficient de transfert par convection dans la phase liquide du MCP et de ses propriétés thermophysiques telles les capacités thermiques et les conductivités thermiques des états solides et liquides, est basée sur des données dont les valeurs ont été estimées.

Tout travail étant perfectible, on suggère en perspective de la continuation de ce travail de compléter cette étude en :

- ❖ reconsidérant le thème traité sur une application précise d'un système de stockage thermique,
- ❖ d'étudier ce système de stockage thermique en faisant le choix approprié d'un ou plusieurs MCP,
- ❖ d'opter sur une méthode de modélisation plus rigoureuse telle que la méthode nodale,
- ❖ et de compléter ce travail par une étude d'optimisation du système envisagé.

# **REFERENCES**

# **BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Lane, 1983. *Solar Heat Storage: Latent Heat Material, Volume 1: Background and Scientific Principles*. USA: CRC.
- [2] Telkes, M. (1975). Thermal storage for solar heating and cooling. *Proceedings of the workshop on solar energy storage subsystems for the heating and cooling of buildings*. Charlottesville, Virginia, USA.
- [3] Telkes & Al (1978) Telkes, M. (1978). Trombe wall with phase change storage material. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> national passive solar conference*. Philadelphia, PA, USA.
- [4] Sari et autres 2000 Sari, A., Kaygusuz, K. (2000). Energy and exergy calculations of latent heat storage systems. *Energy Sources* 22: 117-126.
- [5] EL Dessouky et autres 1997 El-Dessouky, H., Al-Juwayhel, F. (1997). Effectiveness of a thermal energy storage system using phase change materials. *Energy Conversion and Management* 38: 601–617.
- [6] Abhat (1983) . Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage: Heat Storage Materials. *Solar Energy*, Vol. 30, No. 4, pp. 313-332.
- [7] Lane (1986). Lane, G.A. (1989). Phase Change Thermal Storage Materials. In: *Hand Book of Thermal Design*. In: Guyer, C., ed. McGraw Hill Book Co.
- [8] Bransier (1979) Stockage Périodique par Chaleur Latente, Aspects Fondamentaux Liés à la Cinétique des Transferts, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 22, pp. 875-883.
- [9] Farid, M.M., Husian, R.M. (1990). An electrical storage heater using the phase change method of heat storage. *Energy Conversion and Management* 30(3): 219–230.
- [10] Laouadi. A., Lacroix M., Galanis.. "Thermal performance of a planar latent heat energy storage unit with electric heat sources". *Fundamentals of phase change: conf. organised by ASME* . Chicago. Nov. 13- 18. 1994
- [11] Brousseau. P., Lacroix. M.. "Numerical simulation of a compact multi-layer phase change material energy storage system". *Fundamentals of phase change: Sublimation Solidification* . conf. organised by ASME . Chicago, Nov. 13- 18. 1994.
- [12] Farid M. M., et Kanzawa A. (1989), Thermal Performance of a Heat Storage Module using PCM's with Different Melting Temperatures: Mathematical Modeling, *ASME J. Solar Energy Eng.*, Vol. 111, pp. 152- 157.
- [13] Farid M. M., Kim Y., et Kanzawa A. ( 1990). Thermal Performance of a Heat Storage Module using PCM's with Different Melting Temperatures: Experimental, *ASME J. Solar Energy Eng.*, Vol. 112, pp. 125- 132.
- [14] Zhang Z. et Bejan A. (1989), Melting in an Enclosure Heated at Constant Rate, *Int. J. Heat. Mass Transfer*, Vol. 22, No. 6, pp. 1063- 1076.
- [15] Hirata T. et Nishida K. (1989), An Analysis of Heat Transfer using Equivalent Thermal Conductivity of the Liquid Phase during Melting Inside an Isothermally Heated Horizontal Cylinder, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol 32, No 9, pp. 1663-1670.
- [16] Fath H.E.S. (1991), Heat Exchanger Performance for Latent Heat Thermal Energy Storage System, *Energy Conversion and Management*, Vol. 31, No. 2, pp. 149-155.

- [17] Lacroix M. ( 1993), Numerical Simulation of a Shell-and-Tube Latent Heat Thermal Energy Storage Unit, *Solar Energy*, Vol. 50, No. 4, pp. 357-367.
- [18] Comini. G.. Nonino. C.. "Thermal analysis of floor heating panels". numerical Heat Transfer. Pan A. Vol. 25 .1994. pp 537-3150.
- [19] Schoenfelder. J.L. ."Heat storage system adapted for incongruently melting heat storage materials and congruently melting heat storage materials". United States Patent, 4-24 1.782. 1980.
- [20] Mehling, H. and Cabeza, L.F. 2008. *Heat and Cold Storage with PCM*, Springer Verlag, ISBN-13: 9783540685562, 308 pages
- [23] Ahmad, M., "Nouveaux Composants Actifs pour la Gestion Energetique de L'Enveloppe Legere des Batiments," Ph.D. Thesis, Universite Joseph Fourier, Nov. 2004.
- [24] Laouadi (1999) LAOUADI A. and LACROIX M. Thermal performance of a heat energy storage ventilated panel for electric load management. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42 :175\_286, 1999.
- [25] Vakilaltojjar, 2001] Vakilaltojjar, S. M., and W. Saman. 2001. Analysis and modelling of a phase change storage system for air conditioning applications. *Applied Thermal Engineering (Great Britain)* 21: 249-263.
- [26] [Yamaha, 1998]. Yamaha M., Misaki S. 1998. An evaluation of PCM storage installed in air distribution systems. Second Workshop, IEA Annex 10, 12.-13. November 1998, Sofia,Bulgaria, Stockholm.
- [27] [Bansal, 1992]. Bansal NK, Buddhi D. An analytical study of a latent heat storage system in a cylinder. *Solar Energy* 1992;33(4):235–42.
- [28] Kurklu (2002) A. Kurklu, A., O' Zmerzi, A., Bilgin, S. (2002). Thermal performance of a water-phase change material solar collector. *Renewable Energy* 26: 391–399.
- [29] [Saman, 2005] W.Saman, F.Bruno,E.Halawa, *Thermal performance of PCM thermal storage unit for a roof integrated solar heating system*, *Solar Energy*, 78 (2005), p341-349.
- [30] [Kuroki, 2002] T.Kuroki, M.Higuchi, M.Nakamuri, *Application of phase change material to passive cooling of apartment house*, IEA, ECES IA Annex 17, 3rd workshop, oct.2002, Tokyo, Japan.
- [31] [Tyagi, 2006] Vineet Veer Tyagi and D. Buddhi, *PCM thermal storage in buildings: a state of art*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, in press.
- [32] [Principi, 2005] Paolo Principi, Roberto Fioretti, *PCM (Phase Change Materials) : A state of the art*, IEA – ECBCS – ANNEX 44 November 2005. tel-00217686
- [33] [IEA-A17, 2005] IEA, final report, *Energy Conservation through Energy Storage*, 2005.
- [34] AHMED MAHA (2005) et AL ,Thermal testing and numerical simulation of a prototype cell using light wallboards coupling vacuum isolation panels and phase change material, *Energy and building*, volume 38, issue6

- [35] SHARMA, A., TYAGI, V.V., CHEN, C.R., BUDDHI, D., 2009. Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 318-345.
- [36] DİNÇER, İ., ROSEN,(2002). *Thermal Energy Storage Systems and Applications*, Wiley and Sons Publishing Company, New York, USA.
- [37] MAZMAN, M., 2006. Latent Heat Storage and Applications. PhD Thesis, Ç.Ü. Institute of Natural and Applied Sciences, Adana. (In Turkish) 110
- [38] PAKSOY, H.Ö., 1992. Thermal Analysis of Heat Storage Materials and Integrated Heat Pump and Thermal Energy Storage System. PhD Thesis, Ç.Ü. Institute of Natural and Applied Sciences, Adana. (In English)
- [39] ÖZTÜRK, H.H., 1997. The Research on Storage of Solar Energy in Phase Change Material (PCM) for Greenhouse Heating. PhD Thesis, Ç.Ü. Institute of Natural and Applied Sciences, Adana. (In Turkish)
- [40] Sari, A. (2004). Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid–liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties. *Energy Conversion and Management* 45: 2033-2042.
- [41] MARIN, J.M., ZALBA, B., CABEZA, L.F., MEHLING, H., 2005. Improvement of a Thermal Energy Storage Using Plates with Paraffin-Graphite Composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48: 2561-2570.
- [42]Zhang et fang 2006
- [43] MEHLING, H., HIEBLER, S., ZIEGLER, F., 2000. Latent Heat Storage Using a PCM-Graphite Composite Material. *Proceedings of TERRASTOCK-2000, 8th International Conference on Thermal Energy Storage*, 28th August – 1st September, 2000, Stuttgart, Germany, 1: 375-380.
- [44] C.K. Jotshi, D.Y. Goswami and J.J. Tomlinson, Solar thermal energy storage in phase change materials, in *proc. 1992 ASES Annual Conf*, USA, 1992.
- [45] X. Py, R. Olives, S. Maurin, Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Vol. 44, pp.2727-2737, 2001.
- [46] Buddhi, D., Sawhney, R.L. (1994). *Proceeding of thermal energy storage and energy conversion*. School of energy and environmental studies. Devi Ahilya University. Indore, India. February 24–25.
- [47] I.O. Salyer and A. K. Sircar, Phase change materials for heating and cooling of residential buildings, *Proceedings of the 28th intersociety energy conversion engineering conference*, 12-17 Août 1990, Reno, Nevada.
- [48] S.M. Hasnain, Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: Heat storage materials and techniques, *Energy research*, Vol. 39(11), pp. 1127 – 1138, 1997.
- [49]YINPING Z., YI J. et YI J. A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phasechange materials. *Measurement Science and Technology*, 1999, vol. 10, n° 3, p 201-205.

- [50] I.O. Salyer, A. K. Sircar, Development of phase change technology for heating and cooling of residential buildings and other applications, Proceedings of the 28<sup>th</sup> inter society energy conversion engineering conference, 8-13 Août 1993, Atlanta.
- [51] M.N. Hawlader., M.S. Uddin et H.J. Zhu Microencapsulated phase change materials. In Proceedings of 9th APCChE Congress and CHEMECA 2002, Christchurch, New Zealand, 2002.
- [52] B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza, H. Melhing, Review on thermal energy storage with phase change materials, heat transfer analysis and applications. Applied Thermal Engineering, Vol. 23, pp. 251 – 283, 2003.
- [53] A.M. Khudhair et M.M. Farid, A review on energy conservation in building. Applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, Energy conversion and management, Vol. 45 , pp. 263 – 275, 2004.
- [54] D.W. Hawes, D. Banu and D. Feldman, Latent heat storage in concrete. II, Solar energy materials, Vol. 21, pp. 61 – 80, 1990.
- [55] D.H. Hawes and D. Feldman, Absorption of phase change materials in concrete, Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 27, pp. 91 – 101, 1992.
- [56] D.W. Hawes, D. Banu and D. Feldman, Latent heat storage in building materials, Energy and Buildings, Vol. 20, pp. 77-86, 1993.
- [57] P. Lamberg, J. Jokisalo, K. Sirén, The effects on indoor comfort when using phase change materials with building concrete products, Helsinki University of Technology, Finland (Rapport interne).
- [58] M. Vénuat, Ciments et bétons, PUF, Paris, 1978.
- [59] D.W. Hawes, D. Banu and D. Feldman, The stability of phase change materials in concrete, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol 27, pp. 103-118, 1992.
- [60] Hwes wt al [20] D.W. Hawes, D. Feldman and D. Banu, Energy conservation through latent heat thermal storage in building materials, Proc. 5th Jacques Cartier Conf., Montereal, 1992.
- [61] Jahns, E. (1999). Microencapsulated phase change materials. Proceedings of the 4th IEA ECES IEA Annex 10 Workshop. Benediktbeuern, Germany.
- [62] TAINE J. et PETIT J.-P. Transferts thermiques : introduction aux sciences des transferts. 3<sup>ème</sup> Ed. Paris : Ed. Dunod, 2003. 493 p.
- [63] ADJALI M. H. Etude d'une méthode de détermination de la conductivité thermique de matériaux au cours d'un changement de phase. Thèse Doct. Ing. Lyon : Inst. National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996. 187 p.
- [64] CORNILLON P. Mesure et modélisation des différents types d'eau et des propriétés thermophysiques des gels alimentaires congelés. Thèse Doct. Ing. Lyon : Univ. Claude Bernard – Lyon I, 1993. 223 p.



- [65] WYLEN V., SONNTAG et BORGNAKKE. Fundamentos da Termodinâmica. 5<sup>ème</sup> Ed. Brazil : Edgard Blücher, 1998. 537 p.
- [66] PAPON P., LABLOND J. et MEIJER P. H. E. Physique des Transitions de phases. Paris Dunod, 1999. 390 p.
- [67] CAREY V. P., CHEN J. et LION N. Phase-Change. In : KREITH F. The CRC Handbook of Mechanical Engineering. Boca Raton : CRC Press, 1998, 82-118 p.
- [69] BEDECARRATS J-P., KOUSKSOU T., DUMAS J-P. et al. Effet de la surfusion sur un stockage par chaleur latente. In : International Forum on Renewable Energies, FIER'2002 Proceedings, Tétouan (Maroc), 2002, p 402-407.
- [70] WOINET B. Etude expérimentale et théorique de la cristallisation de l'eau dans les gels alimentaires congelés. Thèse Doct. Ing. Lyon : Univ. Claude Bernard – Lyon I, 1997. 176 p.
- [71] DELAUNAY D. La thermique des matériaux, transferts de chaleur et caractérisation en cours de transformation. Rev. Gén. Therm. 1991, n° 356-357, p. 517-530.
- [73] GIANGI M, STELLA F, et Tomasz A. KOWALEWSKI T. A. Phase change problems with free convection: fixed grid numerical simulation. Comput Visual Sci, 1999, vol. 2, p123–130.
- [74] BRICARD A. et GOBIN D. Transferts de chaleur avec changement d'état solide-liquide. Techniques de l'ingénieur. BE 8 240, 1-14 p.
- [75] OZISIK M. N. Heat conduction. 2<sup>ème</sup> Ed. New York : Wiley-Interscience Publication, 1993. 692p.
- [76] VOLLER V. R. et CROSS M. Accurate solutions of moving boundary problems using the enthalpy method. Int. J. Heat Mass Transfer, 1981, vol. 24, p 545-556.
- [77] CARSLAW H. et JAEGER J. Conduction of Heat in Solids. 2<sup>ème</sup> Ed. Oxford: Clarendon Press, 1959.
- [78] MIYAWAKI O., ABE T. et YANO T. Theoretical model for freezing of food gels with temperature depending fraction of frozen water. Agric. Biol. Chem., 1988, vol. 52, n° 12, p 2995-3000.
- [79] CHO S. H. et SUNDERLAND J. E. Heat conduction problems with melting or freezing. Transactions of the ASME. Series C, Journal of Heat Transfer, 1969, vol.91, n° 3, p 421-426.
- [80] DELAUNAY D. Introduction aux transferts thermiques avec changement de phase. In : Ecole d'Eté du CNRS, Pont à Mousson, Juillet 1990.
- [81] BARDON J. P., BRANIER J. et DELAUNAY D. Etude de la fusion et de la solidification périodique d'un élément de stockage. Rapport final A.T.P, n° 3967. Nantes: Laboratoire de Thermocinétique, 1981.
- [82] COMINI G., GUIDICE S., EWIS R. W. et ZIENKIEWICZ O. C. Finite Element solution of Non-linear Heat Conduction problems with special reference to phase change. Int. J. Num. Meth. Engr., 1974, vol. 8, p 613-624.

- [83] MINWU Y. et ARNON C. An alternative formulation of the apparent heat capacity method for phase-change problems. *Numerical Heat Transfer*, 1993, vol. 24, part B, n° 3, p 279-300.
- [84] GOODRICH L. E. Efficient numerical technique for one-dimensional thermal problems with phase change. *Int. J. Heat Mass Transfert*, 1978, vol. 21, p 615-621.
- [85] DATE A. W. A strong enthalpy formulation for stefan problems. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1991, vol. 34, p 2231-2235.
- [86] DATE A. W. Novel strongly implicit enthalpy formulation for multidimensional stefan problems. *Numerical Heat Transfer*, 1992, vol. 21, part B, p 231-251.
- [87] CALDWELL J. et CHAN C. –C. Numerical solutions of the stefan problem by the enthalpy method and the heat balance integral method. *Numerical Heat Transfert*, 1998, vol. 33, Part B, p 99-117. 217
- [88] SHAMSUNDAR N. et ROOZ E. Numerical Methods for moving boundary problems. In MINKOWYCZ W. J. *Handbook of Numerical Heat Transfer*. New York : Wiley, 1988., p 747- 786.
- [89] CHIU C. K. et CALDWELL J. Application of broyden's method to the enthalpy method for phase change problems. *Numerical Heat Transfer*, 1996, vol. 30, Part A, p 575-587.
- [90] RAPPAZ M., Modelling of Microstruture Formation in solidification Process. *Int. Mat. Rev.*, 1989, vol. 34, p 93-123.
- [91] BELL G. E. Shorter communications on the performance of the enthalpy method. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1982, vol. 25, n° 4, p 587-589.
- [92] COMINI G., NONINO C. et SARO O. Performance of enthalpy-based algorithms for isothermal phase change. *Advanced Computational Methods in Heat Transfer*, 1990, vol. 3, p 3-13.
- [93] LEE S. L. et TZONG R. Y. An enthalpy formulation for phase change problems with a large thermal diffusivity jump across the interface. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1991, vol. 34, n° 6, p 1491-1502.
- [94] OZISIK M. N. et ORLANDE H. R. B. *Inverse Heat Transfer*. New York : Taylor & Francis, 2000. 330 p.
- [95] BECK J. V. et ARNOLD K. J. *Parameter Estimation in Engineering and Science*. New York : John Wiley and Sons Inc., 1977. 502 p.
- [96] JARNY Y. C. et MAILLET D. Les problèmes inverses et la métrologie thermique. *Ecole de printemps GUT – CNRS, groupe METTI*, vol.1, 2005, p 1- 46.
- [97] LIU G. H et HAN X. *Computational Inverse techniques in Nondestructive Evaluation*. New York : CRC Press, 2003. 592 p.
- [98] RAYNAUD M. Conception optimale des expériences. In : *Ecole d'hiver- METTI'99*, 25-30 janvier 1999, Maison du Lot, Odeillo-Font-Romeu, Pyrénées orientales. - Perpignan : Presses universitaires de Perpignan, vol.1, p 125-146.
- [99] PINHEIRO R. P. F., SILVA A. N. et ROBERTY N C. Solução do problema inverso de transferência radiativa com momentos de q-discrepância. In : *Proceedings of the 10th Brazilian*

- Congress of Thermal Sciences and Engineering (ENCIT), CIT04-0604, Rio de Janeiro (Brazil), 2004. (cédérom).
- [100] REMY B. et ANDRE S. Thermal Characterization of Materials by an optical rear-face « Flash » Technique. In : Ecole d'hiver du METTI : Thermal 218 measurements and inverse techniques. Aussois (France), 2005, atelier W3, vol.2, 2005, 27 p.
- [101] ORLANDE H. R. B., DANTAS L. B. et SAKER L. F. Estimation in coupled heat and mass transfer problems. In : Ecole d'hiver du METTI : Thermal measurements and inverse techniques. Aussois (France), 2005, lectures C4B, vol.1, 2005, 36 p.
- [102] SAWAF B., OZISIK M. N. et JARNY Y., An inverse analysis to estimate linearly temperature dependent thermal conductivity components and heat capacity of an orthotropic medium. J. Heat Mass Transfer, vol.38, No 16, 1995, p 3005-3010.
- [103] DANTAS L. B. ORLANDE H. R. B. et COTTA. An inverse problem of parameter estimation for heat and mass transfer in capillary porous media. Int. J. Heat Mass Transfer, 2003, vol.46, p 1587-1598.
- [104] BRASIL W. M., Su J. et FREIREC A. P. S. An inverse problem for the estimation of upstream velocity profiles in an incompressible turbulent boundary layer. Int. J. Heat Mass Transfer, 2004, vol.47, p 1267-1274.
- [106] ORLANDE H. R. B., HAAG A., BARROS F. P. J. et al. Transient heat conduction in a solid cylinder with convective boundary conditions – part I : inverse problem or parameter estimation. In : Proceedings of the 10th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering (ENCIT), CIT04-0571, Rio de Janeiro (Brazil), 2004. (cédérom).
- [107] SILVA R., D.V.F.M, ORLANDE H. R. B. Estimation of thermal properties of ablating materials. In : Inverse Problems in Engineering Mechanics III : International Symposium on Inverse Problems in Engineering Mechanics, Nagano (Japan) 2001. p 49-58.
- [109] RAYNAUD M. et BRANSIER J. A new finite-difference method for the nonlinear inverse heat conduction problem. Numerical Heat Transfer, 1986, vol. 9, n° 1, p 27-42. 219
- [110] RAYNAUD M., Problème inverse de conduction de la chaleur. Techniques de l'Ingénieur. BE 8 265, 1998, 1-17 p.
- [111] BECK J. V., Nonlinear estimation applied to the nonlinear inverse heat conduction problem. Int. J. Heat Mass Transfer, 1970, vol.13, p 703-716.
- [112] KURPISZ K. et NOWAK A. J. Inverse Thermal Problems. Southampton : Computational Mechanics Publications, 1995. 257 p.
- [113] YANG Y. -T., HSU P-T. et CHEN C. -K. A three dimensional inverse heat conduction problem approach for estimating the heat flux and surface temperature of a hollow cylinder. J. Phys. D : Appl. Phys., vol.30, 1997, p 1326-1333.
- [114] Laouadi A. 1996. Transfert de chaleur dans un matériau a changement de phase : application au stockage cyclique d'énergie électrique. Sherbrooke(Québec) .canada.

## Résumé

La présente étude est consacrée à l'analyse de transfert de chaleur dans un système de stockage de chaleur dans un matériau à changement de phase. Ce système peut être utilisé afin d'emmagasiner de la chaleur pour la restituer en vue de son utilisation ultérieure.

Le système étudié ne vise pas une application précise mais se limite à l'analyse des phénomènes de transfert thermique dans un MCP macroencapsulé composé d'un mélange de paraffine immergé dans une matrice en béton.

Un prototype de module de stockage thermique a été conçu, réalisé et instrumenté en laboratoire afin d'étudier son fonctionnement.

Pour étudier les cycles de charge et décharge de chaleur de l'élément, on a conçu et réalisé un échangeur à plaque aux dimensions précises de la face d'échange du module.

Un modèle par analogie thermoélectrique a été développé sur Matlab/Simulink pour étudier le fonctionnement du système et les résultats obtenus ont été confrontés avec ceux des essais effectués en laboratoire.

---

**Mots clés :** stockage thermique, matériaux à changement de phase, analogie thermoélectrique, Matlab/Simulink.

## Abstract

This study is devoted to the analysis of heat transfer in a system of heat storage in phase change material. This system can be used to store heat to restore it for later use.

The system studied is not a specific application but is limited to the analysis of heat transfer phenomena in an PCM macroencapsulated as mixture of paraffin immersed in a concrete matrix.

A prototype thermal storage module was designed, constructed and instrumented in the laboratory to study how it works.

To study the charge and discharge cycles of heat from the element, designed and produced a plate heat exchanger to the precise dimensions of the face sharing of the module.

A model for thermoelectric analogy was developed on Matlab / Simulink to study how the system works and the results were compared with those of laboratory tests.

---

**Word keys:** heat storage, phase change materials, electrical analogie, Matlab/Simulink.

## ملخص

فكرس هذه الدراسة إلى تحليل لنقل الحرارة في نظام لتخزين الحرارة في المواد في مرحلة تغيير. ويمكن استخدام هذا النظام لتخزين MCP النظام ليس لتطبيق محدد ولكنها محدودة لتحليل الظواهر نقل الحرارة في الماكرو التغليف الحرارة لاستعادته لاستخدامها لاحقاً خليط من البارافين منغمسين في مصفوفة ملموس

تم تصميم وحدة نمطية لنموذج التخزين الحراري، والتي شيدت في المختبرات المجهزة لدراسة كيف يعمل. لدراسة الشحن والتفريغ للحرارة من عنصر، صمم وأنتج لوح مبادل حراري للأبعاد الدقيقة لتقاسم مواجهة الوحدة.

---

لتخزين الحرارة، المواد في مرحلة تغيير، الشحن والتفريغ للحرارة، خليط من البارافين