

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Faculté du Génie de la Construction
Département de Génie Mécanique

THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat LMD en Génie Mécanique
Option : Mécanique, Structures et Energétique
présentée par
DIHIA DJEFEL

Titre :

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX COMPOSITES
À BASE DE FIBRES D'ORIGINE VÉGÉTALE ET ANIMALE CHARGÉES D'UN
MATÉRIAU À CHANGEMENT DE PHASE

Soutenue : 15-07-2019

Devant le jury :

BOUTOUDJ M ^{ed} Saïd	Professeur	UMMTO	Président
MAKHLOUF Saïd	Professeur	UMMTO	Rapporteur
LEFEBVRE Gilles	Professeur des universités	UPEC France	Co-rapporteur
KESSAL Mohand	Professeur	UMBB	Examineur
BILEK Ali	Professeur	UMMTO	Examineur
NEBBALI Rezki	MCA	UMMTO	Examineur

Remerciement

Je remercie chaleureusement toutes les personnes sans qui ce travail de recherche n'aurait pas eu lieu et notamment mon directeur de thèse Monsieur le professeur Said MAKHLOUF, pour toute son aide, son intérêt et son soutien et ses nombreux conseils au cours de l'élaboration de cette thèse.

Ma reconnaissance et mon profond respect vont également à Monsieur le Professeur Gilles LEFEBVRE, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir accueillie au CERTES au sein de leur équipe durant mon stage d'un mois et une année de bourse de finalisation de thèse.

J'adresse mes remerciements au Professeur A. BOUAZOUNI, directeur de l'école doctorale Mécanique, Structure et Energétique pour nous avoir donné la chance d'accéder à cette formation.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres du jury : Messieurs Med Saïd BOUTOUDJ, Mohand KESSAL, Ali BILEK, Rezki NEBBALI.

Ce travail de recherche est réalisé dans plusieurs Laboratoires de l'université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou et également au Centre d'Etudes et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES) de l'Université Paris-Est Créteil Val de Marne (UPEC) et au Laboratoire Interdisciplinaire des Énergies de Demain (LIED) de l'Université Denis-Diderot (France). J'exprime mes vifs remerciements au personnel de ces laboratoires pour leur collaboration dans la réussite de la partie expérimentale de cette thèse.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la disponibilité et l'accueil chaleureux que m'ont témoignés Mr BOUKHARROUB et BOUDLAL du laboratoire Mécanique des sols-UMMTO, Pr Laurent Royon du Laboratoire Interdisciplinaire des Énergies de Demain (LIED) de l'Université Denis-Diderot (France), Pr Nadhira Laidani de la Fondation Bruno Kessler (FBK), Centre des matériaux et des microsystèmes, Italie. Le personnel du Hall de technologie UMMTO, Pr Kadi Hocine de l'équipe de recherche Valorisation des sous-Produits Oléicoles du Laboratoire LCAGC-UMMTO, Pr Boudjema BEZZAZI à l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés & Environnement FSI-UMBB. J'adresse toute ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail. Merci à Sidi Ali, Kader, Rahim, Samir, Said, Nabila, Chouaib, Fatima et ...

Je remercie toutes les personnes formidables que j'ai rencontrées par le biais du CERTES, Mouhamadou, Maaro, Olfa, Zainabo et Gerard ...

J'adresse un grand merci à tous mes amis, collègues et enseignants du département de Génie Mécanique et du Laboratoire Mécanique, Structures et Energétique (LMSE). Merci à tous les doctorants Bachir, Fatiha, Belkacem, Mustapha, Youcef, Oussama et Amine, vous êtes les prochains.

Je remercie également mes amis d'enfance, d'étude, malgré nos chemins différents.

En fin, je ne peux jamais terminer ces remerciements, sans exprimer mes profonds respects à mes parents, merci bien pour votre soutien et encouragements permanents. Je tiens à remercier toute ma famille : Nadia, Kika et Amar ainsi que mes délicieuse nièces Titis et Anaïs. Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour ma grand-mère.

*Bornons ici cette carrière. Les longs ouvrages me font peur.
Loin d'épuiser une matière. On n'en doit prendre que la fleur.
Il s'en va temps que je reprenne. Un peu de forces et d'haleine,
Pour fournir à d'autres projets*

Jean De La Fontaine

Sommaire

<i>Liste des figures</i>	<i>vi</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>xi</i>
<i>Introduction</i>	<i>0</i>
Chapitre 1 <i>État de l'art sur le stockage d'énergie thermique et les matériaux à changement de phase</i>	1
1.1. Méthodes de stockage d'énergie thermique	3
1.1.1. Stockage thermique par chaleur sensible	3
1.1.2. Stockage thermique par chaleur latente (STCL)	4
1.2. Applications possibles des MCPs	5
1.2.1. Stabilisation de la température	5
1.2.2. Stockage de chaleur à forte densité de stockage	6
1.3. Exigences thermodynamiques, chimiques et économiques des MCPs	7
1.3.1. Propriétés thermiques	7
1.3.2. Propriétés physiques	7
1.3.3. Propriétés cinétiques	7
1.3.4. Propriétés chimiques	7
1.3.5. Propriétés économiques	7
1.4. Types de MCPs	8
1.4.1. Matériaux inorganiques	9
1.4.2. Matériaux organiques	9
1.4.3. Les eutectiques MCPs	10
1.5. Approches pour résoudre les problèmes des MCPs	10
1.5.1. Séparation de phase et surfusion	10
1.5.2. Faible conductivité thermique	10
1.5.3. Encapsulation et forme stabilisée des MCPs	11
1.6. Méthodes de détermination des propriétés thermophysiques des MCPs	12
1.7. Synthèse des travaux sur les échangeurs stockeurs MCPs	12
1.8. Transfert de chaleur dans un MCP	21
1.8.1. Techniques de résolution du problème de MCP	21
1.8.1. Méthode de la capacité thermique apparente	22
1.8.2. Configuration CFD	24
1.8.3. Capacité de stockage dans le système MCP	25
1.8.4. Modèle analytique pour résoudre le problème de Stefan	26
1.8.5. Modèle analytique pour un système de stockage simple	28
Chapitre 2	6
Elaboration des Composites MCPs et Techniques de Caractérisation	6
2.1. Procédures expérimentales	31
2.1.1. Préparation des poudres utilisées	31
2.1.2. Matériaux à changement de phase (MCPs)	36
2.1.3. Additifs	37
2.2. Élaboration des composites MCPs	37

2.2.1.	Préparation des composites MCPs	37
2.2.2.	Compression des plaques composites MCPs	39
2.3.	Techniques de caractérisation expérimentale	41
2.3.1.	Caractérisations physico-chimiques	41
2.3.2.	Caractérisations microstructurales	45
2.3.3.	Caractérisations thermiques	47
2.4.	Résultats de caractérisation des matières premières	55
2.4.1.	Résultats de la caractérisation des différentes poudres	55
2.4.2.	Résultats de la caractérisation pour les MCPs pur	60
2.4.3.	Résultats de l'analyse FT-IR de l'acide stéarique	61
Chapitre 3		77
Résultats de la caractérisation des composites MCPs		77
3.5.	Résultats de la caractérisation des composites MCPs	69
3.5.1.	Analyse structurale des composites MCPs	69
3.5.2.	Analyse physico-chimique des composites MCPs	73
3.5.3.	Analyse thermiques des composites MCPs	76
Chapitre 4		92
Echangeur stockeur MCP		92
4.1.	Echangeur stockeur MCP	92
4.1.1.	Sélection de matériaux à changement de phase	92
4.1.2.	Propriétés du fluide de transfert de chaleur	92
4.1.3.	Technique d'amélioration du transfert de chaleur	93
4.2.	Prototype expérimental et procédure	93
4.2.1.	Dispositif expérimental	93
4.2.2.	Instrumentation de la section d'essais	95
4.2.3.	Régime d'écoulement du fluide caloporteur	96
4.2.4.	Bilan thermique	97
4.2.5.	Campagne de mesures	97
4.2.6.	Étalonnage des sondes thermocouples	98
4.2.7.	Validation de la répétabilité	99
4.3.	Résultats expérimentaux de l'acide stéarique	99
4.3.1.	Charge thermique de l'acide stéarique	100
4.4.	Résultats expérimentaux du composite AS/PGO/Gr	108
4.4.1.	Répétabilité pour le composite AS/PGO	108
4.4.2.	Charge thermique du composite PGO/AS/Gr	109
4.5.	Comparaison des résultats expérimentaux	111
4.6.	RÉSULTATS NUMÉRIQUES	112
4.6.1.	Modélisation numérique de l'Acide Stéarique seul	113
4.6.2.	Résultats numériques des modèles pour l'acide stéarique	115
4.6.3.	Simulation des composite MCP	120
4.6.4.	Comparaison des données expérimentales et les résultats numériques	122
Conclusion		130
Références bibliographiques		132

Liste des figures

<i>figure 1.1: Méthodes de stockage d'énergie thermique [1].</i>	3
<i>figure 1.2 : Stockage par chaleur sensible.</i>	4
<i>figure 1.3 : Processus de stockage thermique sous forme de chaleur latente [5].</i>	4
<i>figure 1.4 : Domaines potentiels d'application du MCP: Stabilisation de la température (à gauche) et de stockage de chaleur avec une faible variation de température (à droite) [1].</i>	6
<i>figure 1.5 : Critères de sélection des MCPs [10].</i>	8
<i>figure 1.6 : Classes de matériaux qui peuvent être utilisés comme MCP à l'égard de leur plage de température de fusion et d'enthalpie de fusion [12].</i>	8
<i>figure 1.7 : Classification des MCPs [11].</i>	9
<i>figure 1.8 : Schéma et photo du montage expérimental [53].</i>	13
<i>figure 1.9 : Emplacement des thermocouples dans le système de stockage [53]</i>	13
<i>figure 1.10 : Vue picturale du dispositif expérimental (b) Vue radiale des positions de mesure [58].</i>	14
<i>figure 1.11 : Vue schématique du circuit de configuration expérimentale et sa photographie [59].</i>	15
<i>figure 1.12 : Diagramme schématique de l'appareil expérimental [60].</i>	16
<i>figure 1.13 : Configuration du modèle physique [62].</i>	17
<i>figure 1.14 : Photos des échangeurs de chaleur testés par Kevin Merlin et al (a) échangeur en tube de cuivre. (b) échangeur en tube avec ailettes en aluminium. (c) échangeur en tube avec ailettes en cuivre. (d) échangeur avec poudre de Graphite. (E) échangeur GNE / MCP [63].</i>	17
<i>figure 1.15 : Unité de stockage de chaleur en plaques MCP: représentation schématique (à gauche); et des vues avant et latérales (à droite) [64].</i>	18
<i>figure 1.16 : Configuration physique de la TTHX [65].</i>	18
<i>figure 1.17 : Détails de positions des sondes dans les trois types d'échangeurs de chaleur testés: (a) à double échangeur de chaleur à tubes de cuivre; (b) de l'échangeur de chaleur à plaques, et (c) de l'échangeur de chaleur compact [66].</i>	19
<i>figure 1.18 : Schéma d'un échangeur de chaleur latent [67].</i>	21
<i>figure 1.19 : Fonction lissée utilisée pour évaluer C_p dans la formulation de la capacité thermique apparente</i>	23
<i>figure 1.20 : Solidification d'un MCP pur (T_s: température du MCP à l'état solide, T_F : température fusion, T_l : température du MCP liquide).</i>	26
<i>figure 1.21 : Chauffage d'une couche de MCP semi-infini.; situation initiale à gauche et situation finale à droite [1].</i>	27
<i>figure 1.22 : Echange de chaleur d'un fluide 1 au fluide 2 (noir = basse température) [1].</i>	28
<i>figure 1.23 : Rapprochement d'un stockage de chaleur avec l'indice 2 éliminé (fluide remplacé par le MCP) [1].</i>	29
<i>figure 2.1 : Broyeurs utilisés dans les étapes de broyage des différentes poudres. A gauche) Broyeur SAMPA, à droite) Broyeur RETSCH</i>	32
<i>figure 2.2 : Images à gauche) Grignon d'olive, à droite) Image de grignon au microscope optique.</i>	32
<i>figure 2.3 : Images à gauche) Grignon d'olive traité avec NaOH, à droite) Image de grignon traité à NaOH au microscope optique.</i>	32

<i>figure 2.4 : Images à gauche) Grignon d'olive traité à l'hexane à droite) Image de grignon traité à l'hexane au microscope optique.</i>	33
<i>figure 2.5 : Images récapitulative du traitement de grignon à l'eau oxygénée.</i>	33
<i>figure 2.6 : Schéma des poudres de grignon.</i>	34
<i>figure 2.7 : à gauche) Charbon de grignon, à droite) Poudre de PChG.</i>	35
<i>figure 2.8 : Poudre de MC.</i>	35
<i>figure 2.9 : Poudre de PChMC</i>	35
<i>figure 2.10 : Images de fibres d'origine animale avant et après imprégnation.</i>	36
<i>figure 2.11 : Test de fuite de MCP.</i>	38
<i>figure 2.12 : Bain marie thermostaté utilisé dans la préparation des composites MCPs.</i>	38
<i>figure 2.13 : Moule utilisé pour la réalisation des pastilles</i>	39
<i>figure 2.14 : Presse pour compression des pastilles</i>	40
<i>figure 2.15 : Image d'une série de composites MCPs (PGO/AS et PGO/AS avec différents pourcentage de graphite.</i>	40
<i>figure 2.16 : Schéma de principe d'un granulomètre Laser</i>	42
<i>figure 2.17 : Interface du logiciel de traitement des résultats granulométriques.</i>	43
<i>figure 2.18 : Exemple de courbe obtenue.</i>	43
<i>figure 2.19 : Image des Spectrophotomètres FT-IR.</i>	45
<i>figure 2.20 : Schéma de fonctionnement du MEB [78].</i>	46
<i>figure 2.21 : Microscope électronique à balayage.</i>	46
<i>figure 2.22 : Protocole d'analyse DSC, DSC flux de chaleur et de puissance de compensation [83] [82] [84].</i>	48
<i>figure 2.23 : Creusets en aluminium avec couvercle.</i>	48
<i>figure 2.24 : Balance et presse Mettler Toledo.</i>	49
<i>figure 2.25 : Creusets préparés pour analyse DSC.</i>	49
<i>figure 2.26 : Appareil de l'analyse DSC.</i>	50
<i>figure 2.27 : Courbe TG avec une seule étape.</i>	51
<i>figure 2.28 : Appareils et Schéma de principe de la méthode du hot disc.</i>	52
<i>figure 2.29 : Appareil Hot Disk et porte échantillons.</i>	54
<i>figure 2.30 : Distribution granulométrique des particules des poudres, a) PGO [77], b) poudre de Gr, c) PChG, d) MC, e) ChMC.</i>	56
<i>figure 2.31 : Poudre de grignon d'olive (a. b. c. d) sous différents grossissements (250. 500. 1000).</i>	57
<i>figure 2.32 : Images MEBE de la poudre de graphite (a. b. c. d) sous différents grossissements (250. 500. 1000) [102].</i>	58
<i>figure 2.33 : Photographie MEBE de la poudre du charbon actif commercial (a. b. c. d) sous différents grossissements (250. 500. 1000).</i>	59
<i>figure 2.34 : Photographie MEBE de la poudre du charbon actif de grignon d'olive (a. b. c) sous différents grossissements (250. 500. 1000).</i>	59
<i>figure 2.35 : Spectre FT-IR de la paraffine.</i>	60

<i>figure 2. 36 : Spectre FT-IR de l'acide stéarique.</i>	61
<i>figure 2. 37 : Courbes DSC de a) la paraffine. b) l'acide stéarique et c) l'acide laurique</i>	63
<i>figure 2. 38 : Comparaison des courbes DSC à différentes vitesses de chauffage/refroidissement.</i>	64
<i>figure 2. 39 : Comparaison des courbes DSC de l'AS avec différentes masses à 5°C/min.</i>	66
<i>figure 2. 40 : Courbes Cp de l'AS à différentes vitesses de chauffage.</i>	67
<i>figure 3.1: Micrographes MEBE de la composite PGO/AS avant la compression uniaxiale (a. b) sous différents grossissements (250 et 500).</i>	69
<i>figure 3. 2 : Images MEBE du composite PGO/Pr (a. b. c. d) sous différents grossissements (100, 250, 500 et 1000).</i>	70
<i>figure 3. 3 : Micrographes de MEBE du composite PGO/AS (a. b) sous différents grossissements (250 et 500 [77].</i>	70
<i>figure 3. 4 : Micrographes de MEBE du composite Pr/PChG (a. b. c) sous différents grossissements (100, 250 et 500).</i>	71
<i>figure 3. 5 : Micrographes de MEBE du composite AS/PChG (a. b. c) sous différents grossissements (250, 500 et 1000).</i>	72
<i>figure 3. 6 : Spectres FT-IR : a) PGO ; b) Pr ; c) Composite Pr/PGO.</i>	74
<i>figure 3.7 : Spectres FT-IR : a) Pr ; b) Composite PChG/Pr.</i>	75
<i>figure 0. 8 : Spectres FT-IR de (a) AS. (b) composite AS/PGO et (c) PGO[77].</i>	75
<i>figure 3. 9 : Spectres FT-IR : a) AS ; b) Composite PChG/AS.</i>	76
<i>figure 3. 10 : Courbes DSC des composites Pr/PGO et Pr/PGO/Gr.</i>	77
<i>figure 3. 11 : Courbe DSC de la fusion de l'AS. PGO/AS et PGO/AS/Gr[77].</i>	78
<i>figure 3. 12 : Courbe DSC de la solidification de l'AS. AS/PGO et AS/PGO/Gr [77].</i>	79
<i>figure 3. 13 : Courbes DSC des composites MCPs à forme stable AL-Pgr. AL-Pgr-Grn1 et AL-Pgr-Grn2.</i>	80
<i>figure 3. 14 : Courbes TG et DTG de : a) Pr; b) PGO; c) Pr/PGO/Gr [77].</i>	83
<i>figure 3. 15 : Courbes ATG de l'AS. composite AS/PGO et composites AS/PGO/Gr [77].</i>	84
<i>figure 3. 16 : Courbes DTG de l'AS. composite AS/PGO et composites AS/PGO/Gr [77].</i>	84
<i>figure 3. 17 : Courbes ATG de AL, composite AL/PGO et du composite AL/PGO/Grn.</i>	85
<i>figure 3. 18 : Augmentation moyenne de la température du capteur en fonction du temps pendant une mesure avec disque chaud du composite MCP AS/PGO.</i>	86
<i>figure 3. 19 : T déterminé expérimentalement en fonction de D.</i>	87
<i>figure 3. 20 : Augmentation moyenne de la température du capteur en fonction du temps pendant une mesure avec disque chaud de la poudre PGO.</i>	90
<i>figure 4. 1 : Vue schématique de l'installation expérimentale et sa photographie.</i>	94
<i>figure 4. 2 : à gauche) Image de la section d'essais à droite) Représentation schématique du découpage vertical. Le cylindre grisé représente les tubes en U. La Boite PMMA est représentée en traits continus noirs. Instrumentation : Les points bleus correspondent à des thermocouples Type K.</i>	96
<i>figure 4. 3 : Bain marie Model E136.</i>	98
<i>figure 4.4 : Profils de températures moyennes en fonction du temps lors du processus de chargement pour trois expériences identiques (débit 4.61 l/ min).</i>	99

<i>figure 4. 5 : Température moyenne de l'AS avec une température d'entrée de FC 75 °C et un débit de 1 l/min.</i>	100
<i>figure 4. 6 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 75 °C et débit FC de 1 l/min.</i>	101
<i>figure 0. 7 : Température moyenne de l'AS avec une température d'entrée de FC de 75°C et un débit de 2.26 l/min.</i>	101
<i>figure 4. 8 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 75 °C et un débit de 2.26 l/mn.</i>	102
<i>figure 4. 9 : Température moyenne de l'AS avec une température d'entrée de FC de 75°C et un débit de 4.61 l/mn.</i>	102
<i>figure 4. 10 : Profils de températures de T2 à T6 à une température d'entrée de 75 °C et un débit de 4.61 l/mn.</i>	103
<i>figure 4. 11 : Comparaison des profils de températures moyennes dans le MCP pour différents débits dans le processus de charge de l'AS pur.</i>	103
<i>figure 4. 12 : Comparaison de profils de températures du MCP1 au MCP6 pour différents débits dans le processus de charge pour l'AS pur.</i>	104
<i>figure 4. 13 : Comparaison de temps de fusion à différents débits FC pour l'AS pur.</i>	105
<i>figure 4. 14 : Effet de la température d'entrée de FTC sur les températures moyenne de l'AS avec un débit 4.61 l/min</i>	106
<i>figure 4. 15 : Effet de la température d'entrée de FC sur les températures allant de T1 à T6 de l'AS avec un débit 4.61 l/min.</i>	106
<i>figure 4. 16 : Effet de la température d'entrée de FC sur le temps de fusion de l'AS avec un débit de 4.61 l/min.</i>	107
<i>figure 4. 17 : Répétabilité pour les résultats du composite AS/PGO/Gr.</i>	108
<i>figure 4. 18 : Comparaison des profils de températures à différentes températures d'entrée du FC.</i>	109
<i>figure 0. 19 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 75 °C.</i>	110
<i>figure 4. 20 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 77 °C.</i>	110
<i>figure 4. 21 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 80 °C.</i>	111
<i>figure 4. 22 : Comparaison du temps de fusion dans le cas de la charge thermique entre l'AS et le composite AS/PGO/Gr.</i>	112
<i>figure 4. 23 : Géométrie du modèle numérique dans le cas de l'acide stéarique seul.</i>	113
<i>figure 4. 24 : Chaleur spécifique modifiée.</i>	114
<i>figure 4.25 : Viscosité dynamique modifiée.</i>	115
<i>figure 4. 26 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T2 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).</i>	116
<i>figure 4. 27 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T3 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).</i>	117
<i>figure 4.28 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T4 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).</i>	117
<i>figure 4.29 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T5 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).</i>	117

<i>figure 4.30 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T5 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).</i>	118
<i>figure 4.31 : Les diagrammes de températures obtenus numériquement lors de la simulation de la charge dans le cas de la convection (température d'entrée FC de 64 °C. débit FC de 4.26 l/min).</i>	119
<i>figure 4.32 : Les diagrammes de température numérique lors de la charge pour la configuration de l'ailette droite pour la convection (température d'entrée FC de 75 °C, débit FC de 4.26 l/min).</i>	120
<i>figure 4.33 : Comparaison du temps de fusion dans le cas de la charge thermique entre l'AS et le Géométrie du modèle numérique</i>	120
<i>figure 4.34 : Maillage finale des modèles numériques composé de 7920 éléments.</i>	121
<i>figure 4.35 : Evolution de la phase MCP durant la fusion avec une température d'entrée FC de 75 °C et un débit de 4.26 l/min.</i>	122
<i>figure 4.36 : Profils de températures durant la fusion avec une température d'entrée de FC de 75 °C et un débit de 4.26.</i>	123
<i>figure 4.37 : Evolution de la phase MCP durant la solidification avec une température d'entrée FC de 75 °C et un débit de 4.26 l/min.</i>	123
<i>figure 4.38 : Profils de températures durant la fusion avec une température d'entrée de FC de 75 °C et un débit de 4.26 l/min.</i>	124
<i>figure 4.39 : Les diagrammes de température numérique durant la fusion avec une température d'entrée FC de 77 °C/min.</i>	125
<i>figure 4.40 : Profils de températures durant la fusion avec une température d'entrée de FC de 77 °C.</i>	125
<i>figure 4.41 : Les diagrammes de température numérique durant la solidification avec une température d'entrée FC de 77 °C/min.</i>	126
<i>figure 4.42 : Profils de températures durant la solidification avec une température d'entrée de FC de 77 °C et un débit de 4.26 l/min.</i>	126
<i>figure 4.43 : Les diagrammes de température numérique durant la fusion avec une température d'entrée FC de 80 °C et un débit de 4.26 l/min.</i>	127
<i>figure 4.44 : Profils de températures durant la fusion avec une température d'entrée de FC de 80 °C et un débit de 4.26 l/min.</i>	127
<i>figure 4.45 : Les diagrammes de température numérique durant la solidification avec une température d'entrée FC de 80 °C et un débit de 4.26 l/min.</i>	128
<i>figure 4.46 : Profils de températures durant la solidification avec une température d'entrée de FC de 80 °C et un débit de 4.26 l/min.</i>	128

Liste des tableaux

<i>tableau 1.1 : Comparaison des densités de stockage typiques de différentes méthodes (énergie stockée = 10^6 kJ = 300 kWh; $\Delta T = 15$ K) [6].</i>	6
<i>tableau 1.2 : Principales caractéristiques des systèmes de stockage de chaleur latente sélectionnés [66].</i>	20
<i>tableau 1.3 : Formulations mathématiques utilisées pour les problèmes de changement de phase [76].</i>	24
<i>tableau 2. 1 : Caractéristiques thermophysiques de l'Acide Stéarique (AS)[77].</i>	37
<i>tableau 2.2 : Caractéristiques thermophysiques de l'Acide Laurique (AL).</i>	37
<i>tableau 2.3 : Compositions des différents composites MCP pour l'exemple de la poudre de grignon comme matrice et la paraffine comme MCP.</i>	39
<i>tableau 2. 4 : Composite MCPs Poudre de grignon d'olive/Paraffine/Graphite.</i>	41
<i>tableau 2. 5 : Composite MCPs Poudre de grignon d'olive/Acide Stéarique/Graphite</i>	41
<i>tableau 2.6 : Sels utilisés pour la préparation des films FT-IR</i>	44
<i>tableau 2.7 : Spécifications et plage d'applicabilité de l'instrument TPS 500.</i>	53
<i>tableau 2. 8 : Paramètres de taille des particules des différentes poudres.</i>	56
<i>tableau 2. 9 : Bandes d'absorption de la paraffine.</i>	60
<i>tableau 2. 10 : Bandes d'absorption de l'AS.</i>	61
<i>tableau 2. 11 : Résultats DSC de la paraffine pendant le cycle de fusion.</i>	64
<i>tableau 2. 12 : Résultats DSC de la paraffine pendant le cycle de solidification.</i>	65
<i>tableau 2. 13 : Comparaison des résultats de l'analyse DSC pour l'Acide Stéarique (AS) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe</i>	65
<i>tableau 2. 14 : Comparaison des résultats de l'analyse DSC pour l'Acide Laurique (AL) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe</i>	65
<i>tableau 2. 15 : Températures de changement de phase des MCPs purs.</i>	67
<i>tableau 2. 16 : Enthalpies de changement de phase des MCPs purs.</i>	68
<i>tableau 3. 1: Densités des composites MCPs</i>	73
<i>tableau 3. 2 : Résultats DSC de la paraffine, composite Pr/PGO et composite : Pr/PGO/Gr pendant le cycle de fusion.</i>	77
<i>tableau 3. 3 : Résultats DSC de la paraffine, composite Pr/PGO et composite : Pr/PGO/Gr pendant le cycle de solidification.</i>	78
<i>tableau 3. 4 : Résultats de l'analyse DSC pour le composite MCP Acide Stéarique/Poudre de grignon d'olive (AS/Pgr) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe.</i>	79
<i>tableau 3. 5 : Résultats de l'analyse DSC pour le composite MCP Acide Laurique/Poudre de grignon d'olive (AL/PGO) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe.</i>	81
<i>tableau 3. 6 : Résultats de l'analyse DSC pour le composite MCP Acide Laurique/Poudre de grignon d'olive/Graphene1 (AL/PGO/Grn1) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe.</i>	81
<i>tableau 3. 7 : Résultats de l'analyse DSC pour le composite MCP Acide Laurique/Poudre de grignon d'olive/Graphene1 (AL/PGO/Grn2) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe.</i>	81

<i>tableau 3. 8 : Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique des plaques composites MCPs par la méthode Hot Disk.</i>	87
<i>tableau 3. 9 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température ambiante (~ 23 °C) des composite MCP avec AS 0.3763 W/(m.K) 0.2357 mm²/s.</i>	88
<i>tableau 3. 10 : Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique des plaques composites MCPs par la méthode Hot Disk Composite Pr/PGO.</i>	88
<i>tableau 3. 11 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température ambiante (~ 23 °C) des composite MCP avec Pr.</i>	88
<i>tableau 3. 12 : Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique des plaques composites MCPs par la méthode Hot Disk AL/PGO.</i>	88
<i>tableau 3. 13 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température ambiante (~ 23 °C) des composite MCP avec AL.</i>	89
<i>tableau 3. 14 : Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique de PGO par la méthode Hot Disk.</i>	89
<i>tableau 3. 15 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température ambiante (~ 23 °C) de la poudre de PGO.</i>	89
<i>tableau 3. 16 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température de fusion de l'acide laurique.</i>	90
<i>Tableau 4. 1 : Propriétés thermophysiques de l'acide stéarique $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ et du composite AS/PGO/Gr.</i>	92
<i>tableau 4. 2 : Propriétés de l'eau [122].</i>	93
<i>tableau 4. 3 : Coefficient de transfert de chaleur de l'eau.</i>	97
<i>tableau 4. 4 : Capacité theorique de stockage d'énergie.</i>	97

Nomenclature

Symboles latins :

a	m^2/s	Diffusivité thermique
A	m^2	Surface
C	J/kg	Capacité calorifique
Cp	J/kg.K	Capacité thermique spécifique (solide, liquide)
D	m	Diamètre
f _L	-	Fraction liquide du MCP
F	-	Facteur de frottement
F	$kg/(m^2.s^2)$	Terme source de Force
g	m/s^2	Constante de la pesanteur (Terre)
h	J/m ³ ou J/kg	Enthalpie volumique ou massique (fusion, solidification)
h	W/(m ² .K)	Coefficient d'échange convectif (local, global ou ambiant)
I ₀	Cd	Lumière incédente
I	Cd	Lumière transmise
H	m	Hauteur
K	W/(m.K)	Conductivité thermique (solide, liquide)
K	W/m ² K	Coefficient global de transfert de chaleur
L	J/kg	Chaleur latente (fusion, solidification)
m	kg	Masse (MCP, liquide)
m	-	Nombre de spirales
ṁ	kg/s	Débit massique
M	g/mol	Masse molaire
Nu	-	Nombre de Nusselt
Pr	-	Nombre de Prandtl
p	Pa	Pression
P	W	Puissance (électrique ou thermique)
q _v	m ³ /s	Débit volumique
Q	J	Quantité de chaleur
r	m	Rayon
R	Ohm	Résistance électrique
Re	-	Nombre de Reynolds
S	J	Energie
S	M	Epaisseur, distance
T	s	Temps
T	K ou °C	Température (fusion, max, min, initiale, etc...)
u	m/s	Vitesse
V	m ³	Volume

Symboles grecs :

α	$m^2.K/W$	Coefficient de résistivité
β	°C ⁻¹	Expansion volumique
Θ	S	Temps caractéristique
η	-	Efficacité énergétique du TES (charge ou décharge)
η	%	Taux d'imprégnation
λ	Cm ⁻¹	Longueur d'onde
ρ	kg/m ³	Masse volumique
φ	-	Variable
τ	-	Temps sans dimension
μ	Pa.s	Viscosité dynamique
Γ _φ	m^2/s	Coefficient de diffusion

Introduction

Les émissions de gaz à effet de serre ainsi que la montée des prix du carburant, sans cesse en augmentation, comme conséquence de la consommation accrue des énergies fossiles sont les principales forces motrices derrière les efforts visant à utiliser plus efficacement les diverses sources d'énergie renouvelables [1]. La réduction de la consommation d'énergie ou la consommation rationnelle de l'énergie qui passe par l'efficacité énergétique des équipements reste le moyen le plus efficace, non seulement pour économiser l'énergie mais également pour réduire la pollution atmosphérique. Cependant, les sociétés contemporaines exigent un niveau de confort et d'hygiène qui nécessite une consommation et une production d'énergie importantes. L'une des voies qui est de nos jours explorée consiste à rechercher et à utiliser de nouvelles technologies sobres et propres, comme les énergies renouvelables, qui ne conduisent ni à l'épuisement des ressources énergétiques, ni à la modification de l'environnement tout en permettant un développement durable [2].

Le rayonnement solaire en tant que source d'énergie thermique reste l'une des alternatives puissantes aux énergies renouvelables, étant donné que le rayonnement solaire est librement et abondamment disponible dans de nombreuses parties du monde. En raison de la nature intermittente de cette énergie (absence durant la nuit et disponibilité limitée en hiver/saison des pluies), l'une des options consiste à développer des dispositifs de stockage d'énergie thermique qui sont tout aussi importants que le développement de nouvelles sources d'énergie. La devise reste de consommer mieux et stocker plus. Le stockage de l'énergie dans les formes appropriées, qui peuvent classiquement être converties en forme requise, est aujourd'hui un défi majeur pour les scientifiques. Le stockage de l'énergie réduit non seulement le déséquilibre entre l'offre et la demande, mais améliore également les performances et la fiabilité des systèmes énergétiques et joue un rôle important dans la conservation de l'énergie.

Parmi les différentes formes de stockage d'énergie (chimique, nucléaire, mécanique, thermique... etc), un intérêt particulier est suscité par les systèmes de stockage d'énergie thermique. Bien que l'énergie thermique puisse être stockée sous différentes formes (chaleur sensible associée à la température d'un matériau, énergie thermo-chimique, chaleur latente...etc), cette étude se limite au stockage thermique par chaleur latente en utilisant des matériaux à changement de phase (MCPs) appropriés à l'application visée. Malheureusement, avant l'application pratique à grande échelle de ces MCPs, il est nécessaire de résoudre de nombreux problèmes au stade de la recherche et de développement liés à l'applicabilité de ces derniers dans le secteur de l'habitat et de l'industrie comme dans le cas des Systèmes de Stockage Thermique par Chaleur Latente (SSTCL) des matériaux à changement de phase.

Notre travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation thermo-physiques de nouveaux matériaux composites à changement de phase par la méthode d'imprégnation directe suivie d'une compression uniaxiale à froid. Pour piéger le MCP en fusion, des matrices sont choisies parmi des matériaux en abondance dans la nature en prenant soin de les présenter sous forme de poudre ou de farine, l'objectif est de déterminer un composite MCP à forme stabilisée incorporant des matériaux légers disponibles dans la nature (grignon d'olive, marc de café ainsi que leurs dérivés). La première étape de ce travail a porté sur la préparation des matrices d'origine végétale (lavage, rinçage et broyage en poudre fine) et l'élaboration des composites MCPs ainsi que la présentation sous forme de pastilles par compression à froid pour la caractérisation thermique (conductivité, enthalpie et point de fusion). Par ailleurs, l'ajout du graphite en faible pourcentage a permis une amélioration sensible de la conductivité thermique des composites MCPs, utile pour la cinétique de charge et de décharge thermique. La deuxième étape de ce travail qui constitue le cœur de la thèse est consacrée à la caractérisation physico-chimique et thermique des composites élaborés (Granulométrie Laser, Masse volumique, FT-IR, MEB, DSC, ATG et conductivité thermique). Sur la base des propriétés intéressantes obtenues, le composite MCP Poudre de Grignon d'Olive/Acide Stéarique/Graphite (PGO/AS/Gr) est sélectionné pour une application dans un système de stockage thermique par chaleur latente (SSTCL).

Un prototype d'échangeur stockeur est mis au point, pour être testé en conditions réelles afin d'évaluer les performances de stockage par chaleur latente de ce système. En complément de cette étude expérimentale, une simulation par le code de calcul COMSOL Multiphysics est réalisée pour mettre en évidence la propagation du front de fusion à partir de la source chaude ainsi que les profils de températures dans le composite MCP. Les résultats obtenus sont confrontés avec ceux des essais expérimentaux de l'échangeur stockeur.

Pour atteindre les objectifs fixés à cette étude, le travail est réparti en quatre chapitres :

Le premier chapitre de cette thèse présente tout d'abord l'état de l'art relatif au stockage d'énergie thermique. L'utilisation des matériaux à changement de phase (MCPs) dans le stockage latent est exposée, de même que les exigences qui doivent être remplies par les MCPs. Les types de MCPs sont ensuite abordés, ces matériaux ne répondant habituellement pas à toutes les exigences. Par conséquent, les stratégies de solution et les moyens d'améliorer certaines propriétés des matériaux ont été développées. Enfin, les méthodes de détermination des propriétés thermophysiques et thermique des MCPs sont discutées. Dans la deuxième partie de ce chapitre, des travaux sur les échangeurs stockeurs MCPs sont passés en revue. Les modèles numériques pour MCPs sont traités.

2. Le deuxième chapitre expose les techniques d'élaboration et de caractérisation des nouveaux matériaux composites MCPs. Les matières premières utilisées pour l'élaboration des composites MCPs, à savoir les poudres d'origine végétale et les MCPs sont traités. Différents nouveaux composites MCPs sont obtenus par imprégnation comme méthode d'élaboration. Les méthodes de caractérisation sont développées pour déterminer les propriétés physicochimiques, structurales et thermiques des composites MCPs. Le chapitre se termine par la présentation des résultats de l'étude préliminaire sur les matières premières utilisées dans le travail de cette thèse.

Le troisième chapitre présente les résultats de caractérisation des nouveaux composites MCPs élaborés. Il s'agit de la caractérisation structurale, suivi de la caractérisation physicochimique et qui se termine par la caractérisation thermique (DSC, ATG et Hot disq). La connaissance de ces propriétés nous permet de développer alors des applications appropriées.

Le quatrième chapitre, commence par le choix de matériaux de stockage et présentation de leurs propriétés. Par la suite, la conception de dispositif expérimental (échangeur stockeur MCP) est détaillée. L'instrumentation de l'échangeur stockeur pour l'enregistrement de profils de températures des MCPs retenus est également présentée. Une étude expérimentale pour comprendre le comportement de MCP dans le prototype échangeur stockeur est menée. Enfin les résultats des tests de simulation sur l'échangeur stockeur sont confrontés à ceux obtenus expérimentalement.

La thèse se termine par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus au cours de ce travail, ainsi que des perspectives relatives à la poursuite de cette étude.

Chapitre 1

État de l'art sur le stockage d'énergie thermique et les matériaux à changement de phase

Ce chapitre est une introduction aux matériaux à changement de phase (MCPs) utilisés dans le domaine du stockage thermique par chaleur latente, dont le but principal est de comprendre leurs propriétés de base. Dans une première partie, les méthodes de stockage d'énergie thermique, les applications principales des MCPs et les critères auxquels les MCPs doivent répondre sont présentés. Par la suite, les types les plus importants de matériaux à changement de phase qui ont été étudiés sont discutés. Ces matériaux ne remplissent pas généralement tous les critères. Par conséquent, les stratégies de solutions et les moyens d'améliorer certaines propriétés de ces matériaux sont développées, notamment l'amélioration de la conductivité thermique et les méthodes d'encapsulation. Les méthodes de détermination des propriétés thermophysiques des MCPs sont établies. Dans la deuxième partie de ce chapitre, une synthèse bibliographique sur les échangeurs stockeurs à MCPs est présentée. Ce chapitre se termine par le mécanisme de transfert de chaleur dans le MCP en présentant un modèle analytique pour simple transfert dans un milieu semi-infini et un autre modèle pour un simple échangeur stockeur.

1.1. Méthodes de stockage d'énergie thermique

La chaleur peut être stockée en utilisant différents processus physiques et chimiques. Ces processus ont des avantages et des inconvénients distincts. Les différentes méthodes de stockage de l'énergie thermique sont décrites par rapport aux caractéristiques de base des matériaux puis comparées les unes aux autres.

Une vue d'ensemble des méthodes majeures de stockage d'énergie thermique est représentée par la figure 1.1.

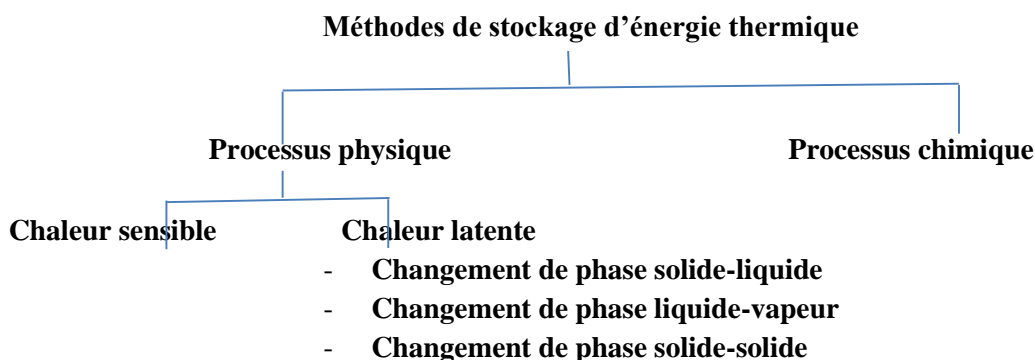


figure 1.1: Méthodes de stockage d'énergie thermique [1].

1.1.1. Stockage thermique par chaleur sensible

Dans un système de stockage thermique par chaleur sensible (SSTCS), la température du matériau de stockage augmente lorsque de l'énergie lui est apportée. L'énergie stockée est sous forme d'énergie interne du matériau de stockage qui augmente avec la température du matériau.

Dans un SSTCS, l'énergie thermique emmagasinée dans le matériau est directement proportionnelle à la masse (m), à la chaleur spécifique (C_p) et à l'élévation de température (ΔT) du matériau [2]. Cette dépendance physique peut être exprimée sous forme d'équation donnée par [3]:

$$Q_{sensible} = C \Delta T \quad (1.1)$$

Où C : Capacité calorifique qui s'exprime par :

$$C = m \cdot c_p$$

L'équation (1.1) peut être exprimée sous une autre forme :

$$Q_{sensible} = mC_p(T_f - T_i) \quad (1.2)$$

Le SSTCS utilise dans la plupart des cas des matériaux de stockage solides (pierre, brique, le fer, le sol, le béton, etc) ou des matériaux de stockage liquides (eau, huiles) [4]. Les gaz ont une capacité thermique très faible et ne sont généralement pas utilisés pour le stockage de chaleur sensible. La figure 1.2 représente le stockage d'énergie par chaleur sensible.

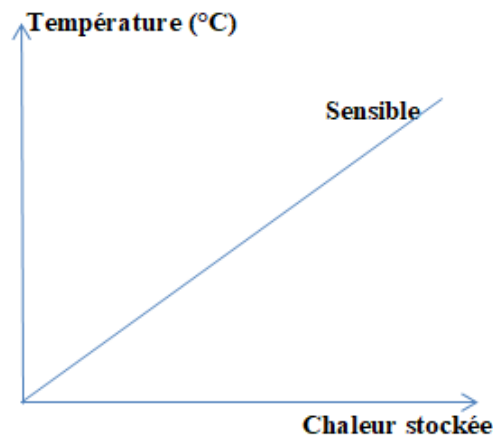


figure 1. 2 : Stockage par chaleur sensible.

1.1.2. Stockage thermique par chaleur latente (STCL)

Le matériau de STCL subit un processus de changement de phase pour stocker ou évacuer de l'énergie thermique.

Le processus de changement de phase, solide à liquide dans notre cas ou vice versa, se produit normalement à température constante. L'énergie thermique est emmagasinée dans un matériau lorsque celui-ci passe de l'état solide à l'état liquide en absorbant l'énergie thermique qui lui est fournie. De même, l'énergie est évacuée du matériau lorsqu'il se solidifie. Les matériaux avec cette propriété sont appelés matériaux à changement de phase (MCP) ou en anglais *phase change materials* (PCMs). Les MCPs ont la capacité de stocker de l'énergie sous forme chaleur latente à une température constante durant le changement de phase et sous forme de chaleur sensible avec un changement de température (comme tous les matériaux) d'une température inférieure ou supérieure à la température de changement de phase.

La figure 1.3 présente le processus de stockage et de déstockage du STES.

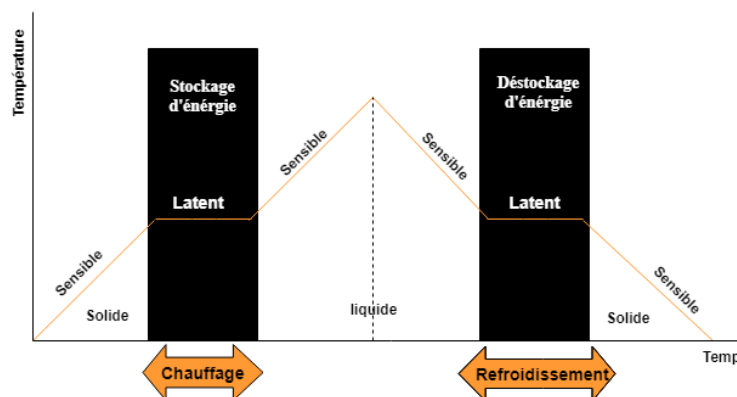


figure 1.3 : Processus de stockage thermique sous forme de chaleur latente [5].

Pendant la fusion, tandis que la chaleur est transférée au matériau de stockage, le matériau maintient sa température constante à la température de fusion, également appelée température de changement de phase.

Si la fusion est terminée, un transfert de chaleur supplémentaire entraîne à nouveau un stockage par chaleur sensible. Le stockage de la chaleur latente ne peut pas être détecté à partir de la température car la fusion se déroule à une température constante. La chaleur fournie lors de la fusion est appelée chaleur latente. En raison du faible changement de volume, la chaleur stockée est égale à la différence d'enthalpie.

La chaleur totale stockée est représenté dans l'équation 1.3 :

$$Q_{MCP} = m_{MCP} \{ C_{ps} (T_F - T_i) + \Delta h_F + C_{pl} (T_f - T_F) \} \quad (1.3)$$

Où C_{ps} est la chaleur spécifique du MCP solide, T_F est la température de fusion du MCP, T_i est la température initiale du MCP, C_{pl} est la chaleur spécifique du MCP liquide, T_f est la température final du MCP Δh_F est l'enthalpie de fusion .

Le stockage thermique par chaleur latente peut être effectué de différentes manières qui sont :

1. Vaporisation du matériau de stockage (cas d'un milieu liquide) : vaporisation est un changement de phase avec généralement une enthalpie de changement de phase élevée.

Cependant, le procédé de vaporisation dépend fortement des conditions aux limites :

- A volume constant : la vaporisation conduit à une augmentation de température et une forte variation de pression à l'intérieur de ce volume et n'est donc techniquement pas appliquée.
- A pression constante : ce qui conduit à une grande variation de volume, qui n'est donc aussi techniquement pas applicable dans une enceinte fermée de volume constant.
- A pression constante dans les systèmes ouverts : lors de stockage de la chaleur, le matériau de stockage est vaporisé et perdu dans l'environnement (système ouvert). Pour restituer la chaleur stockée, le matériau de stockage doit être récupéré à partir de l'environnement. Techniquement, le matériau qui peut être utilisé est l'eau.

2. Changement de phase solide-liquide (fusion) : la fusion est un changement de phase à grande enthalpie si le matériau approprié est sélectionné. La fusion est caractérisée par une faible variation de volume, généralement inférieure à 10%. Si un conteneur peut s'adapter à la phase liquide avec un plus grand volume, la pression n'est pas modifiée de manière significative. La fusion et la solidification des matériaux de stockage se font ensuite à une température constante. Des changements de phase solide-liquide sont par conséquent appropriés pour de nombreuses applications pratiques.

3. Changement de phase solide-solide : les changements de phase solide-solide ont les mêmes caractéristiques que les changements de phase solide-liquide, mais ne possèdent généralement pas une grande enthalpie de changement de phase.

1.2. Applications possibles des MCPs

Les champs d'application potentiels pour les MCPs peuvent être trouvés directement à partir de la différence fondamentale entre le stockage thermique par chaleur sensible et par chaleur latente.

1.2.1. Stabilisation de la température

La chaleur peut être fournie ou extraite à partir d'un matériau à changement de phase sans changement significatif de température. Le MCP peut donc être appliqué pour stabiliser la température dans une application pratique, par exemple la stabilisation de la température intérieure dans un bâtiment ou la stabilisation de la température intérieure dans les boîtes de transport.

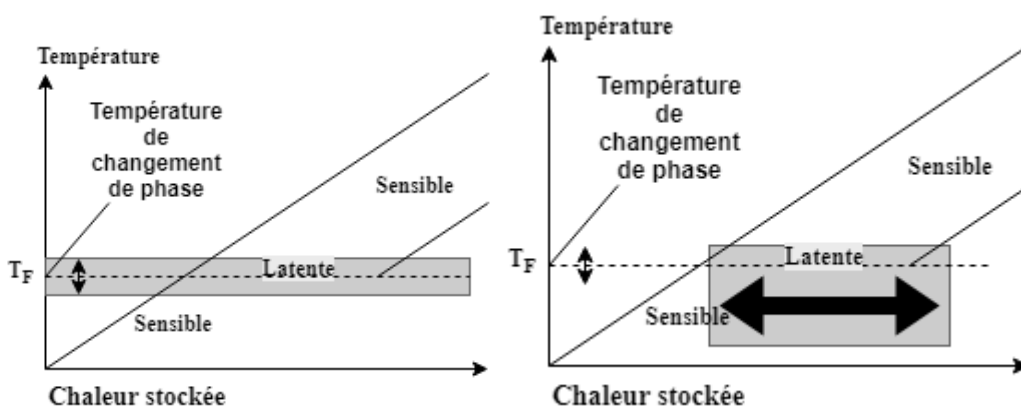


figure 1.4 : Domaines potentiels d'application du MCP: Stabilisation de la température (à gauche) et de stockage de chaleur avec une faible variation de température (à droite) [1].

Le tableau 1.1 représente une comparaison des densités de stockage utilisées par les méthodes de stockage d'énergie thermique.

tableau 1.1 : Comparaison des densités de stockage typiques de différentes méthodes (énergie stockée = 10^6 kJ = 300 kWh; $\Delta T = 15$ K) [6].

Propriété	Matériau de stockage thermique			
	Stockage par chaleur sensible		Stockage par chaleur latente	
	Roche	Eau	Organique	Inorganique
Chaleur latente de fusion (kJ/kg)	(a)	(a)	190	230
Chaleur spécifique (kJ/kg.K)	1.0	4.2	2.0	2.0
Densité (kg/m ³)	2240	1000	800	1600
Masse pour le stockage de 10^6 kJ (kg)	67 000	16 000	5 300	4 350
Masse relative (b)	15	4	1.25	1.0
Volume pour le stockage de 10^6 kJ (m ³)	30	16	6.6	2.7
Volume relatif (b)	11	6	2.5	1.0

(a) La chaleur latente de fusion n'intervient pas dans le stockage par chaleur sensible.

(b) La masse et le volume relatif sont basés sur le stockage de chaleur latente dans les matériaux à changement de phase inorganiques.

1.2.2. Stockage de chaleur à forte densité de stockage

Comme le montre la figure 1.4, les MCPs sont également capables de stocker de grandes quantités de chaleur ou de froid induisant de faibles variations de température. Le MCP peut donc être appliqué à la conception de stockage de chaleur à forte densité de stockage, par exemple dans le chauffage domestique. Une comparaison des densités de stockage d'énergie obtenue par différentes méthodes est présentée dans le tableau 1.1. Le MCP peut stocker environ 3 à 4 fois plus d'énergie par unité de volume que le stockage par chaleur sensible dans les solides ou les liquides dans un intervalle de 15 °C. Cela peut être un avantage important dans de nombreuses applications. Le stockage chimique de l'énergie a cependant une capacité de stockage d'environ 100 fois plus grande que celle des MCPs.

1.3. Exigences thermodynamiques, chimiques et économiques des MCPs

Une température de changement de phase appropriée et une variation d'enthalpie de fusion élevée sont les exigences qui doivent toujours être remplies par un MCP. Cependant, il y a plusieurs exigences qui doivent être remplies pour la plupart des MCPs, mais pas pour toutes les applications. Ces exigences sont résumées dans la figure.1.5 [7-10].

1.3.1. Propriétés thermiques

En sélectionnant un MCP pour une application particulière donnée, la température de fonctionnement de chauffage ou de refroidissement doit correspondre aux températures de changement de phase du MCP. La chaleur latente doit être aussi élevée que possible, en particulier sur une base volumétrique, afin de minimiser la taille physique du réservoir de chaleur. Une conductivité thermique élevée aiderait à charger et à décharger l'énergie thermique avec une plus grande célérité.

1.3.2. Propriétés physiques

La stabilité de phase pendant la fusion et la solidification peut aider à régler le stockage de chaleur et une densité élevée est souhaitable pour permettre une taille plus petite du récipient de stockage. De petits changements de volume sur le changement de phase et une petite pression de vapeur aux températures de fonctionnement sont souhaités pour réduire le problème de confinement.

1.3.3. Propriétés cinétiques

La surfusion, correspond à l'état liquide d'un corps tandis que sa température est inférieure à la température de cristallisation, est un aspect gênant dans le développement des MCPs, en particulier pour les hydrates de sel. Une surfusion de quelques degrés interfère avec l'extraction de la chaleur appropriée au stockage, et une surfusion de 5-10 °C peut l'empêcher complètement.

1.3.4. Propriétés chimiques

Le MCP peut souffrir de la dégradation par la perte d'eau d'hydratation, la décomposition chimique ou l'incompatibilité avec les matériaux de construction. Les MCPs doivent être non toxiques, ininflammables et non explosifs pour des raisons de sécurité.

1.3.5. Propriétés économiques

La disponibilité à faible coût et à grande échelle des matériaux à changement de phase est également très importante.

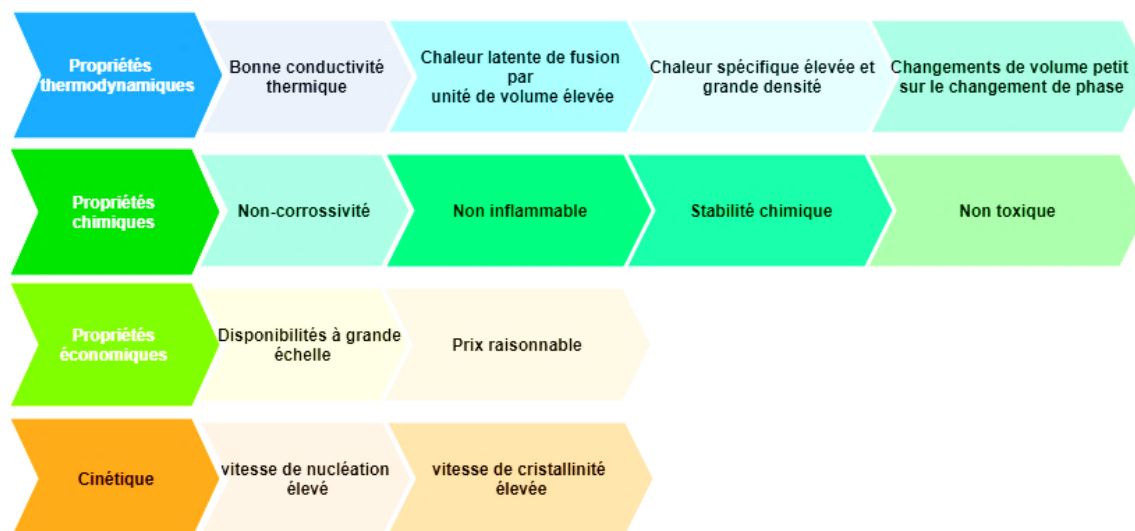


figure 1.5 : Critères de sélection des MCPs [10].

Habituellement, un matériau n'est pas en mesure de remplir toutes les conditions mentionnées ci-dessus. Par exemple, la conductivité thermique est généralement faible et une encapsulation est parfois nécessaire. Par conséquent, les stratégies et les approches sont développées pour faire face à ces problèmes. Ces questions sont abordées dans les sections ci-dessous.

1.4. Types de MCPs

Un nombre considérable de MCP est disponible dans toute plage de température souhaitée. Selon leur composition chimique, les MCP peuvent être classés comme des composés organiques, des composés inorganiques et des mélanges eutectiques. Chaque groupe a sa plage de température de fusion et sa plage d'enthalpie de fusion. Les cires de paraffine, les hydrates de sel, les acides gras et les composés eutectiques organiques/inorganiques sont les MCPs les plus utilisés. Différentes classes de matériaux sont citées par Abhat [11]. La figure.1.6 montre l'éventail des enthalpies de fusion en fonction de la température de fusion pour les classes des matériaux les plus prometteurs.

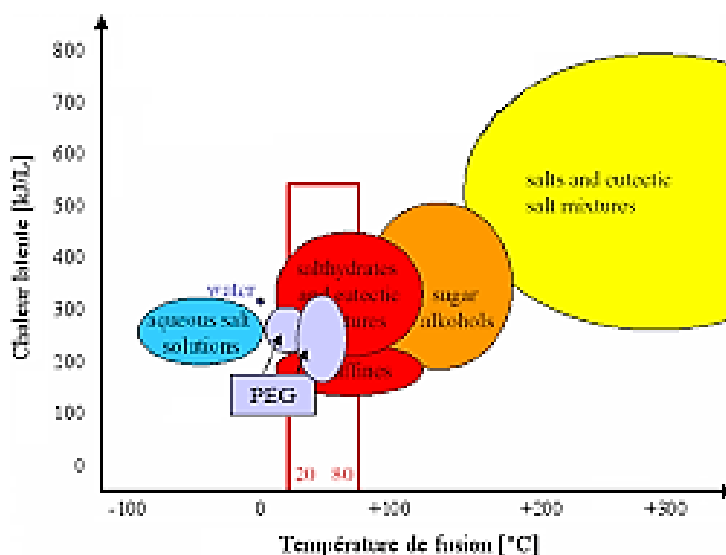


figure 1.6 : Classes de matériaux qui peuvent être utilisés comme MCP à l'égard de leur plage de température de fusion et d'enthalpie de fusion [12].

Un traitement complet de matériaux étudiés comme MCPs est porté dans plusieurs articles apparus depuis quelques décennies jusqu'à aujourd'hui. Une analyse plus détaillée des matériaux étudiés comme MCP peut être trouvée dans les références [4, 13-19]. Quelques exemples importants sont présentés dans ce qui suit. La figure 1.7 donne un schéma des différents MCPs.

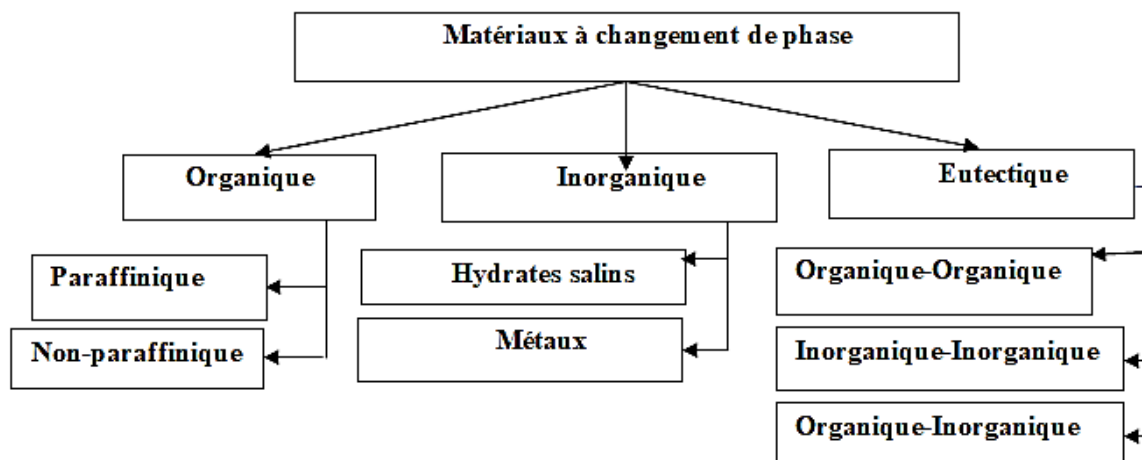


figure 1.7 : Classification des MCPs [11].

1.4.1. Matériaux inorganiques

Les matériaux ou les substances inorganiques ont une température ou une plage de température de fusion comprise entre -100 °C et $+1000\text{ °C}$. Les plus utilisés sont : l'eau (température de fusion 0 °C), les solutions aqueuses de sel (température de fusion inférieure à 0 °C), des sels hydratés (température de fusion comprise entre 5 °C et 130 °C), des mélanges de sels, des mélanges de métaux (température de fusion supérieure à 150 °C). Les inorganiques ont plusieurs avantages : ils ont une chaleur latente et une conductivité thermique élevées. Ils ont une fusion nette (c'est-à-dire une plage de fusion étroite). Ils sont non-inflammables et ils ont un coût d'investissement abordable. Ils sont en général facilement disponibles. Les problèmes majeurs rencontrés lors de leur utilisation sont en rapport avec la ségrégation, la corrosion et la surfusion nécessitant ainsi l'utilisation d'agents de nucléation afin d'être plus fiables [20-21].

1.4.2. Matériaux organiques

Les matériaux à changement de phase organique sont divisés en paraffines et non-paraffines. D'une manière générale, les MCPs organiques sont considérés comme prometteurs pour le stockage par chaleur latente en raison de leurs propriétés thermiques appropriées : pas de séparation de phase (aussi appelée fusion congruente), peu ou pas de surfusion (également appelée auto-nucléation) [22].

Les non-paraffines utilisées comme MCP comprennent les acides gras et leurs esters d'acides gras et les alcools, les glycols, ...etc. Les acides gras ont reçu plus d'attention pour être utilisés comme MCPs dans les bâtiments. Un examen approfondi des acides gras utilisés comme MCP est décrit dans [23] [24]. Dans ces articles, les acides gras et leurs esters et alcools sont examinés pour leur potentiel en tant que MCPs. Leurs propriétés thermophysiques sont présentées. Les acides gras les plus intéressants comme MCPs comprennent l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique et l'acide stéarique. Comme dans le cas des paraffines, ces acides gras souffrent également d'une faible conductivité thermique, allant de 0.15 à 0.17 W/(m.K) .

Dans l'ensemble, les MCPs organiques ont de nombreuses qualités qui les rendent adaptés pour différentes applications. Cependant, de nombreux MCPs organiques sont considérés comme

inflammables. Ceci reste un inconvénient crucial et affecte considérablement l'aspect de la sécurité des MCPs organiques lorsque des applications précises sont visées.

1.4.3. Les eutectiques MCPs

Les MCPs eutectiques sont des substances composées de plusieurs MCPs purs. En général, ce sont des mélanges de MCP organiques et inorganiques (organique-organique, organique-inorganique, inorganique-inorganique). Ils ont deux principaux avantages : ils ont un point de fusion net similaire à une substance pure et leurs chaleurs latentes volumétriques sont légèrement supérieures à celles des composés organiques purs. Leurs deux principaux inconvénients sont : peu de données disponibles sur les propriétés thermiques de ces matériaux et ils sont peu utilisés au niveau des systèmes industriels [21].

1.5. Approches pour résoudre les problèmes des MCPs

Habituellement, un matériau sélectionné pour être utilisé en tant que MCP ne satisfait pas à tous les critères. Par conséquent, différentes stratégies sont développées pour résoudre ou éviter les problèmes potentiels. Certaines de ces stratégies sont discutées ci-dessous.

1.5.1. Séparation de phase et surfusion

La densité de stockage élevée des MCPs inorganiques (hydrate de sel) est difficile à maintenir et diminue généralement avec le cycle thermique, parce que la plupart des sels hydratés fondent de manière congruente avec la formation du sel, ce qui rend le processus irréversible et entraîne une baisse continue de leur efficacité de stockage. La surfusion est un autre problème associé à tous les sels hydratés. Dans un effort de surmonter ces problèmes, un certain nombre d'articles [25-29] ont décrit l'utilisation des sels hydratés dans l'échangeur de chaleur à contact direct entre un fluide caloporteur non miscible et une solution de sel hydratée. L'agitation causée par le fluide caloporteur a minimisé la surfusion et la ségrégation de phase peut être prévenue. Lors du processus de décharge thermique en utilisant ces sels, une diminution continue de la température de solidification se produit en raison de la dilution de la phase liquide. Ceci n'est pas souhaitable dans la plupart des applications avec les difficultés associées au fonctionnement de ces systèmes de stockage.

D'autres solutions sont apportées en développant des agents de nucléation et des stabilisants pour certains sels hydratés. Cela conduit à améliorer la stabilité du produit mais entraîne une diminution de chaleur latente par rapport au produit pur en raison de l'eau supplémentaire et des agents de nucléation et d'épaississement utilisés.

1.5.2. Faible conductivité thermique

L'inconvénient majeur, dans le développement de systèmes de stockage d'énergie thermique par chaleur latente, est la faible conductivité thermique de la plupart des matériaux à changement de phase [30]. En raison de leurs faibles conductivités thermiques, la plupart des matériaux à changement de phase nécessitent l'utilisation de techniques de transfert de chaleur qui peuvent améliorer les taux de charge et de décharge thermique. Certaines techniques couramment employées comprennent des tubes à ailettes [31-37], des anneaux et des bulles d'agitation [37], l'insertion d'une matrice métallique dans le MCP [38-39], l'utilisation des matériaux avec des conductivités thermiques élevées dispersés dans le MCP [40], la micro-encapsulation de MCP [41-42] et les multitubes [43-44]. Un système de stockage par chaleur latente qui promet une haute densité d'énergie et une charge efficace pour un volume

minimum est l'échangeur de chaleur tubulaire, avec un MCP du côté enveloppe et le fluide caloporteur s'écoulant à travers le tube (s) pour stocker/déstocker l'énergie vers et depuis l'unité de stockage.

1.5.3. Encapsulation et forme stabilisée des MCPs

Les trois méthodes les plus prometteuses pour l'incorporation des MCP dans les matériaux de construction conventionnels sont l'incorporation directe, l'immersion et l'encapsulation. Récemment une nouvelle méthode, qui est la méthode de la forme stabilisée du MCP est développée. Les températures de fusion et de solidification des MCPs varient légèrement lorsqu'ils sont incorporés dans des matériaux de support.

Incorporation directe : Il s'agit de la méthode la plus simple dans laquelle le MCP liquide ou en poudre est ajouté directement aux matériaux de support tels que le gypse, le béton ou le plâtre pendant l'élaboration. Aucun équipement supplémentaire n'est nécessaire dans cette méthode, mais les fuites et l'incompatibilité avec les matériaux de support peuvent causer de plus gros problèmes.

Immersion : Il s'agit d'une technologie dans laquelle les composants de la structure à réaliser, tels que le gypse, la brique ou le béton, sont plongés dans le MCP fondu, et le MCP est absorbé dans les pores internes à l'aide de la succion capillaire. Certains chercheurs soulignent que cette méthode peut avoir un problème de fuite qui n'est pas bon pour une utilisation à long terme. L'incorporation directe et l'immersion sont des processus de fonctionnement différents, mais ils intègrent tous deux les MCPs directement dans les matériaux de construction conventionnels.

Macro-encapsulation : La technologie avec MCPs encapsulés dans un récipient, par exemple, des tubes [45], des sphères ou des panneaux, est appelée macro-encapsulation. Avec les MCP macro-encapsulés, le problème de fuite peut être évité et la fonction de la structure de support peut être moins affectée. Cependant, il présente les inconvénients de faible conductivité thermique, la tendance de solidification sur les bords et l'intégration complexe à d'autres matériaux.

Micro-encapsulation : Aujourd'hui, les MCPs micro-encapsulés sont utilisés dans le stockage d'énergie thermique dans les bâtiments. La micro-encapsulation est une technologie dans laquelle des particules de MCP sont enfermées dans un film mince étanche de poids moléculaire élevé pour maintenir la forme polymérique et empêcher les fuites de MCP au cours du processus de changement de phase [46-50]. Il est beaucoup plus facile et plus économique d'intégrer les MCPs micro-encapsulés dans les matériaux de construction.

Forme-stabilisée des MCPs : Dans le MCP à forme stabilisée, le MCP (comme la paraffine) est dispersé dans une autre phase de matériau de support (comme les poudres poreuses) pour former un matériau composite stable. Ils ont attiré l'attention des chercheurs, en raison de leur grande chaleur spécifique apparente, de leur conductivité thermique appropriée, de leur capacité à maintenir la forme stable de MCP au cours de changement de phase, ainsi que les multiples cycles thermiques sur une longue période. Les chercheurs ont constaté que ce genre de composites à forme stabilisée peut rendre le système de stockage thermique plus simple car il n'a pas besoin des conteneurs pour encapsuler le MCP. Ils ont également proposé son application potentielle dans les bâtiments comme doublures, paroi intérieure, plafond et plancher.

1.6. Méthodes de détermination des propriétés thermophysiques des MCPs

Le paramètre le plus important des propriétés physiques est la capacité de stocker de la chaleur dans une petite plage de température. Les propriétés physiques et thermiques sont la base pour le développement et la conception d'un produit. Par conséquent, leur détermination correcte et la connaissance de leur précision est essentielle. La détermination des propriétés physicochimiques et thermiques des MCPs et des composites MCP peut être réalisée par de nombreuses techniques de caractérisation comme indiqué ci-dessous.

La vérification des fuites de MCP durant le processus de fusion qui suit l'étape de préparation des composites MCPs est décrite comme suit : placer les composites MCP avec différents taux d'imprégnation en MCP sur du papier filtre puis les mettre dans une étuve réglée à une température supérieure à la température de fusion du MCP pendant environ 30 minutes. Observer s'il y a une trace de la tache d'huile ou non (MCP liquide) et confirmer ainsi le taux d'imprégnation qui donne le composite MCP stable et sans fuite [51-52]. La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour observer la morphologie de l'échantillon ainsi que la distribution granulométrique du matériau [53-59] tandis que la microscopie électronique à transmission (MET) peut montrer la structure détaillée à l'intérieur de l'échantillon [60-63]. L'analyse thermogravimétrique (TG ou TGA) [63-64] est une technique qui mesure la relation entre la masse et la température de l'échantillon à tester à une température programmée pour étudier la composition du matériau ainsi que sa stabilité thermique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) [65-69] mesure la compatibilité chimique du composite MCP en faisant passer le rayonnement infrarouge à travers le matériau et la diffraction des rayons X (DRX) [57, 63, 70] est utilisée pour caractériser la structure cristalline de l'échantillon. En ce qui concerne la surface spécifique, le volume des pores et la taille des pores de l'échantillon, l'expérience d'adsorption et de désorption peut être utilisée [71-73]. En outre, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [53, 68, 74] et l'analyse thermique différentielle (ATD) [75] sont utilisées pour tester les propriétés thermiques des MCPs purs et des composites MCP. Ce qui permet d'obtenir la chaleur latente de fusion et de solidification, la chaleur spécifique et la température de fusion du matériau. Les méthodes de mesure de la conductivité thermique des MCP composites incluent la méthode stationnaire [76-77] (Plaque chaude gardée, CTmètre...) et les méthodes transitoires [52, 60, 66, 78-81] (Hot Disk, fil chaud...).

1.7. Synthèse des travaux sur les échangeurs stockeurs MCPs

Le développement de systèmes de stockage thermique avec matériaux à changement de phase a suscité une grande attention chez communauté scientifiques. La propriété qui attire l'attention des chercheurs est la capacité de stockage élevée de matériaux à changement de phase pour les applications à basse température. Différentes stratégies peuvent être intégrées afin d'augmenter la performance de ces unités de stockage de chaleur, y compris la manipulation de la configuration et l'emploi des ailettes ou de composites MCPs renforcés par des poudres conductrices (graphite, ...). Par conséquent, les configurations d'échangeur de chaleur de systèmes de stockage thermique latent sont étudiées numériquement et expérimentalement par de nombreux auteurs.

Hosseini et al. [52] ont étudié expérimentalement et numériquement les conséquences de la convection naturelle, durant la fusion de la cire de paraffine dans un échangeur de chaleur à faisceau tubulaire. Ils ont conclu que, près du tube du fluide caloporteur (FC), le front de fusion apparaît à des moments différents et avance à des vitesses différentes vers l'extérieur (vers la coque) en fonction de la

température d'entrée du FC. Ils ont conclu que l'augmentation de la température d'entrée d'eau à 80 °C diminue le temps de fusion totale de 37 %.

Dans une autre étude Hossieni et al [53] ont mené une étude expérimentale et numérique sur le même système de stockage (paraffine dans un échangeur à tubes) pour étudier les caractéristiques de comportement et de transfert de chaleur thermique dans la paraffine RT50. Une série d'expériences sont menées pour étudier les effets de l'augmentation de la température d'entrée du fluide caloporteur sur les processus de charge et de décharge thermique du MCP. Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant la température d'entrée de FC de $T = 70$ à 75 °C et 80 °C, l'efficacité du processus de charge et de décharge passe, respectivement, de 81.1 % à 88.4 % et de 79.7 % à 81.4 %.

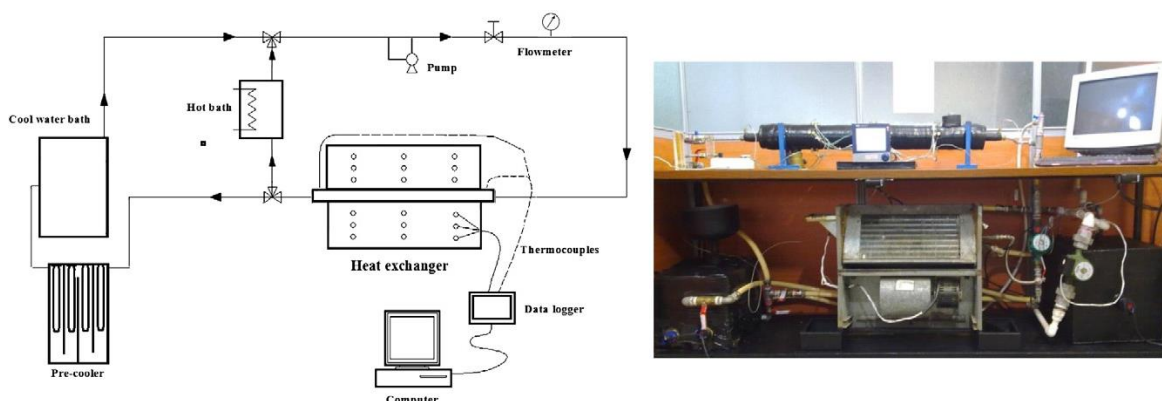


figure 1.8 : Schéma et photo du montage expérimental [53].

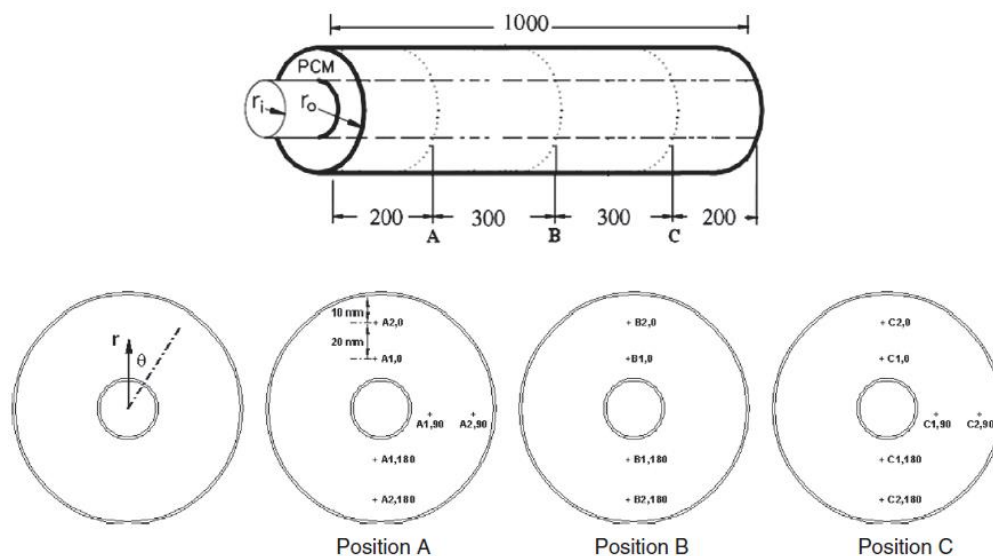


figure 1.9 : Emplacement des thermocouples dans le système de stockage [53]

Adine et Qarnia [54] ont réalisé une étude numérique d'une unité de stockage d'énergie thermique par chaleur latente (SETCL) en appliquant deux MCPs insérés dans une enveloppe à tube, dans lequel le FC est de l'eau. De nombreuses investigations numériques sont réalisées afin d'étudier l'influence des différents paramètres : la température d'entrée du FC (varie de 50 °C à 60 °C), le débit massique du FC et la masse du MCP, sur la performance thermique de SETCL pendant le processus de charge.

Agyenim et al. [45], [55], [56] et [57] a enquêté sur la fusion et la solidification d'une paraffine dans un échangeur de chaleur à tube avec le FC circulant à l'intérieur du tube et le MCP assure le remplissage du conteneur, pour diverses conditions de fonctionnement et pour différents paramètres géométriques.

Omojaro et Breitkopf [58] ont étudié les performances simultanées de la décharge et de la charge d'un échangeur de chaleur à calandre horizontale remplie de MCP. Le champ de température est obtenu et des valeurs de l'interface solide-liquide sont calculées. Une modélisation par différences finies est développée pour valider le résultat obtenu. Les effets simultanés de la durée de fonctionnement et de profils de température montrent plus d'avantages pour la performance de l'échangeur de chaleur.

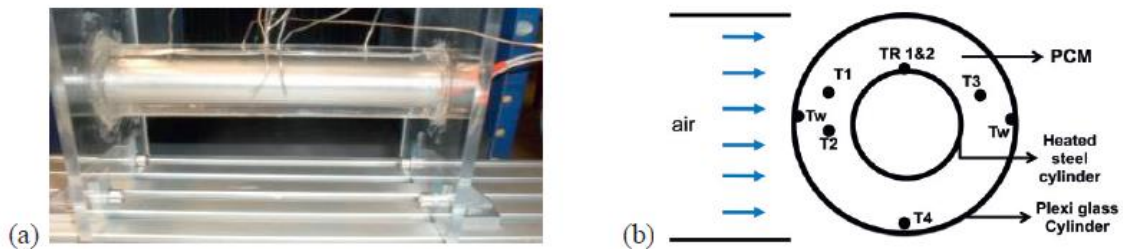


figure 1.10 : Vue picturale du dispositif expérimental (b) Vue radiale des positions de mesure [58].

M. Rahimi et al [59] ont étudié le procédé de solidification et de fusion d'un matériau à changement de phase dans un échangeur de chaleur à ailettes et tubes. Du côté de la coque, autour des tubes et des espaces entre les ailettes est rempli avec le matériau RT35 utilisé pour stocker l'énergie de l'eau qui circule à l'intérieur des tubes. Ce dispositif expérimental est utilisé pour étudier l'effet de débit, de la température d'entrée et du paramètre géométrique (sans ailettes) sur la durée des processus de charge et de décharge du matériau à changement de phase. Les résultats indiquent que l'utilisation d'ailettes augmente la température moyenne du MCP quelque soit le régime d'écoulement. Bien que la réduction de la hauteur de l'ailette ne modifie que sensiblement la température du MCP pour les deux régimes laminaire et transitoire. L'augmentation de la température d'entrée du fluide caloporteur $T_h = 50\text{ °C}$, $T_h = 60\text{ °C}$ et $T_h = 70\text{ °C}$ diminue le temps de fusion.

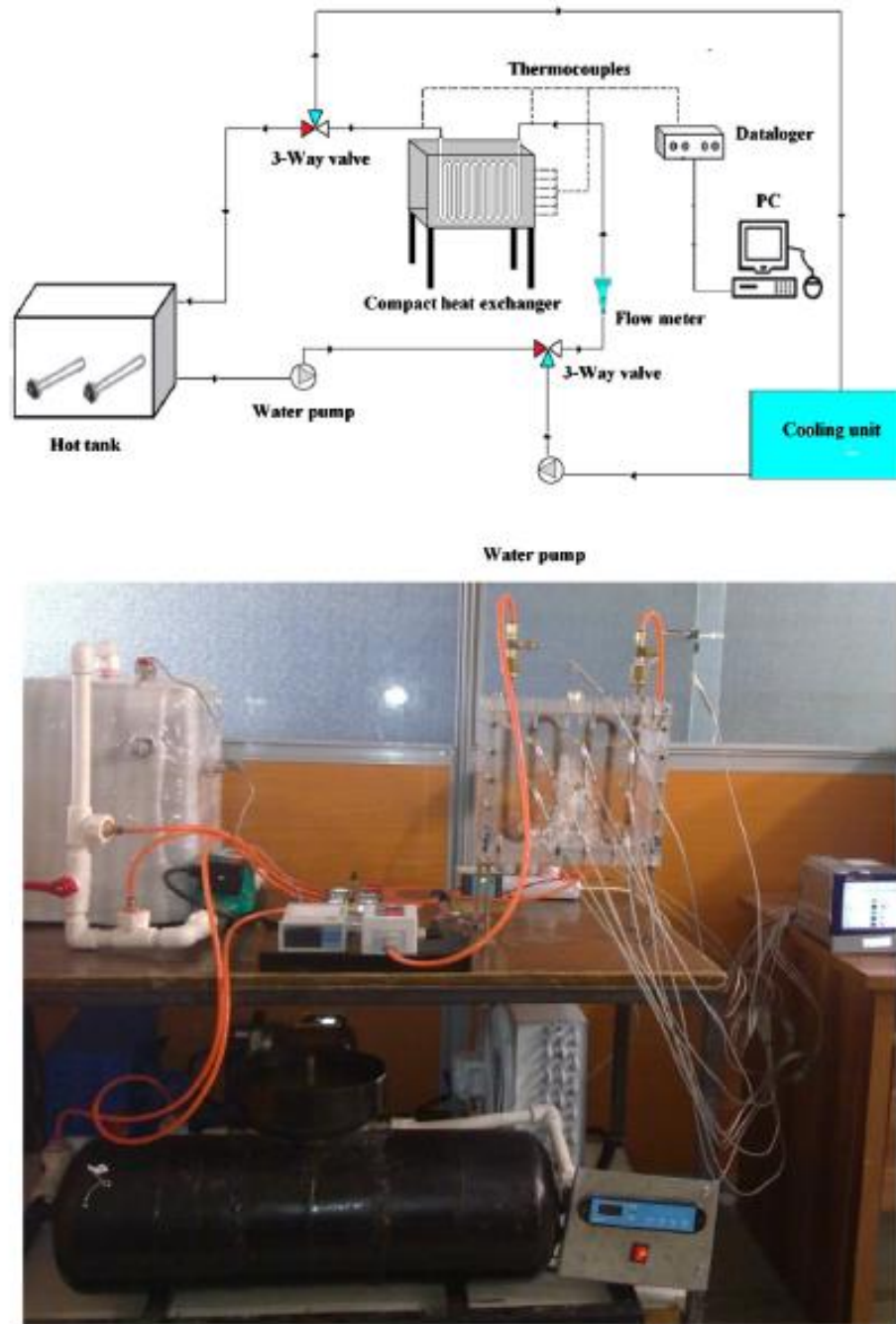


figure 1.11 : Vue schématique du circuit de configuration expérimentale et sa photographie [59].

Al-Abidi et al [60] ont étudié expérimentalement le stockage d'énergie thermique en utilisant un échangeur de chaleur à tubes avec des ailettes internes-externes. Ils ont étudié le processus de charge de MCP en fonction du régime stationnaire et non-stationnaire, de la température d'entrée et de l'influence des débits massiques sur la fusion de MCP. Le procédé de solidification de MCP sous différents débits massiques est également étudié et les profils de températures MCP dans les directions radiales et angulaires sont analysés.

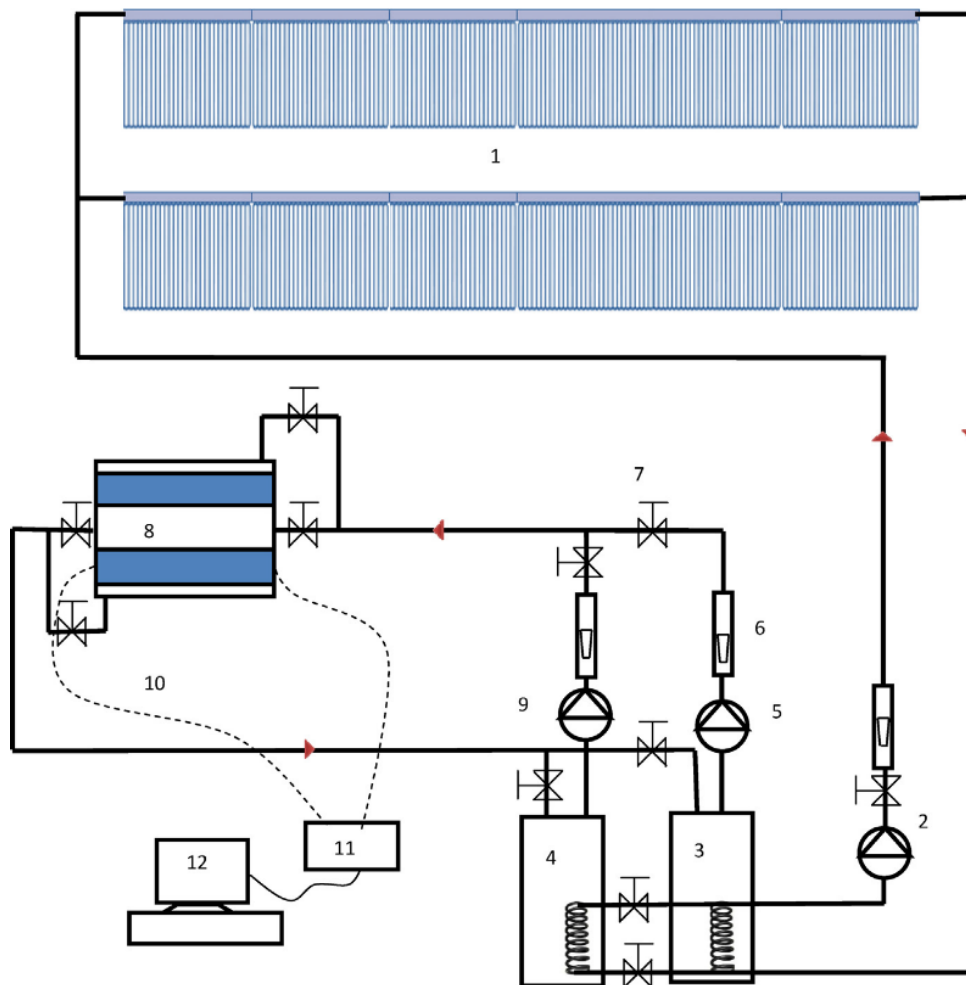


figure 1.12 : Diagramme schématique de l'appareil expérimental [60].

Gracia et Gabza [61] sont intéressés à l'étude des systèmes de stockage d'énergie thermique par chaleur latente à lit fluidisé. Ils ont mené des mesures pour analyser les performances de ces systèmes. Cependant, ils ont remarqué que la nature transitoire complexe du système de stockage latent rend nécessaire l'utilisation de modèles numériques pour une étude détaillée et l'évaluation des paramètres de conception clés qui conduisent à de nombreuses contributions scientifiques dans le domaine. Leur document fournit une vaste et complète révision des différents modèles numériques, mettant en évidence les principaux aspects de chaque modèle, ainsi que les principaux résultats dans ce domaine. En outre, la performance des différentes méthodes sont discutées et comparées.

Pahamli et al [62] ont considéré dans leur étude, le comportement de fusion de RT50 comme un matériau à changement de phase dans un échangeur de chaleur à enveloppe et tubes. Par conséquent, ils ont étudié les effets de certains paramètres, y compris la forme géométrique et les spécifications d'écoulement (débit massique et la température d'entrée du fluide de transfert de chaleur) sur différents paramètres décisifs du MCP. Les paramètres sélectionnés qui sont critiques pour tous les systèmes de stockage sont la fraction liquide, le temps de fusion et la performance de stockage thermique.

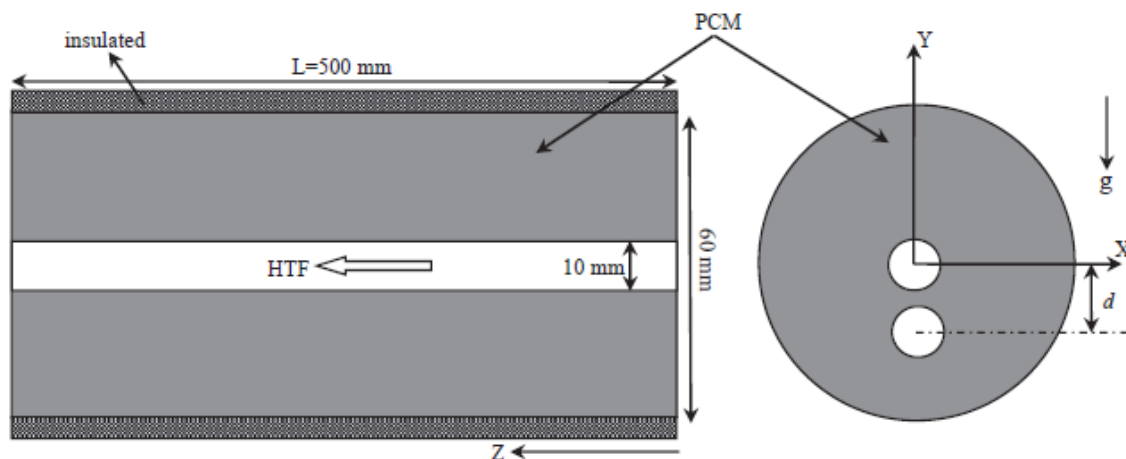


figure 1.13 : Configuration du modèle physique [62].

Merlin et al [63] ont présenté un dispositif expérimental de stockage d'énergie thermique utilisant un MCP associé à différentes configurations de structures conductrices : échangeurs à ailettes, poudre de graphite et matrice de graphite naturel expansé (GNE), dans le but d'améliorer la conductivité thermique du matériau à changement de phase pour des applications industrielles qui demandent une grande densité de puissance. La configuration expérimentale est constituée d'un tube d'échangeur de chaleur. La partie extérieure de l'échangeur est remplie avec le MCP. Le coefficient de transfert thermique global entre le fluide et le MCP est mesuré pour chaque configuration. Le MCP imprégné dans une matrice GNE semble être la meilleure configuration et confirme l'intérêt d'un tel dispositif de stockage pour les procédés industriels.

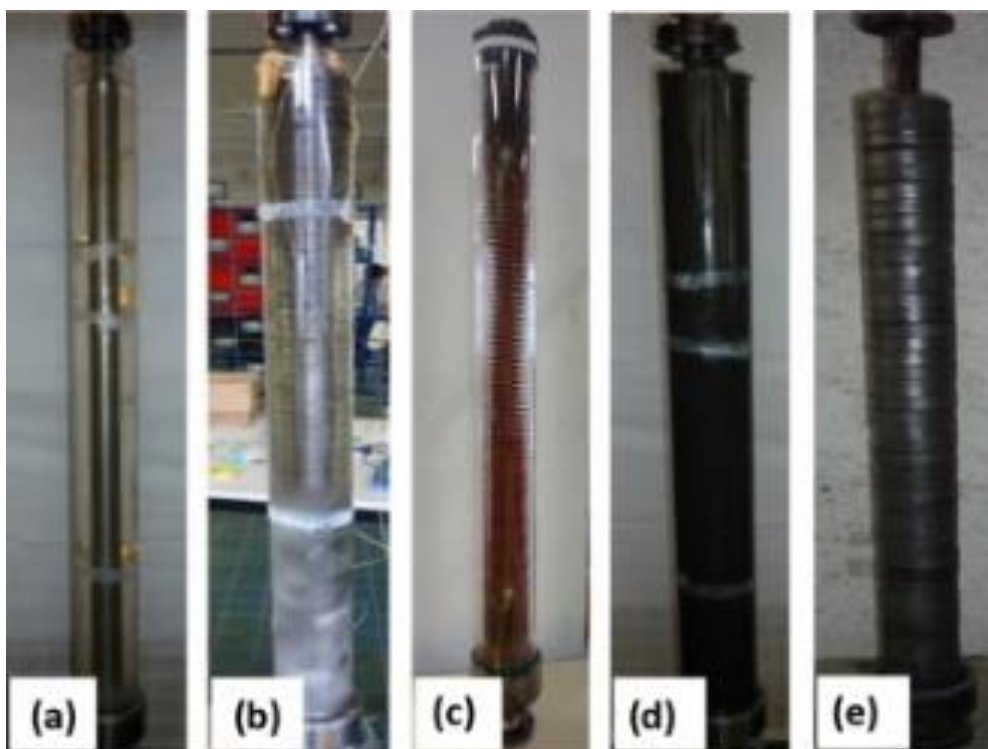


figure 1.14 : Photos des échangeurs de chaleur testés par Kevin Merlin et al (a) échangeur en tube de cuivre. (b) échangeur en tube avec ailettes en aluminium. (c) échangeur en tube avec ailettes en cuivre. (d) échangeur avec poudre de Graphite. (E) échangeur GNE / MCP [63].

Morales et al [64] se sont concentrés sur l'analyse détaillée d'une unité de stockage de chaleur à plaques MCP avec une configuration particulière, qui est la recherche de la zone de contact maximale avec le fluide (eau) et un volume minimum de MCP pour être utilisé dans une application domestique réel. En ce sens, il a réalisé une étude numérique du comportement dynamique de fluide thermique et du flux d'eau et les procédés de fusion-solidification de MCP, ainsi que le comportement thermique des éléments solides de l'unité. D'autre part, ils ont conçu et réalisé un montage expérimental pour valider le modèle numérique et caractériser les performances de l'unité de stockage de chaleur.

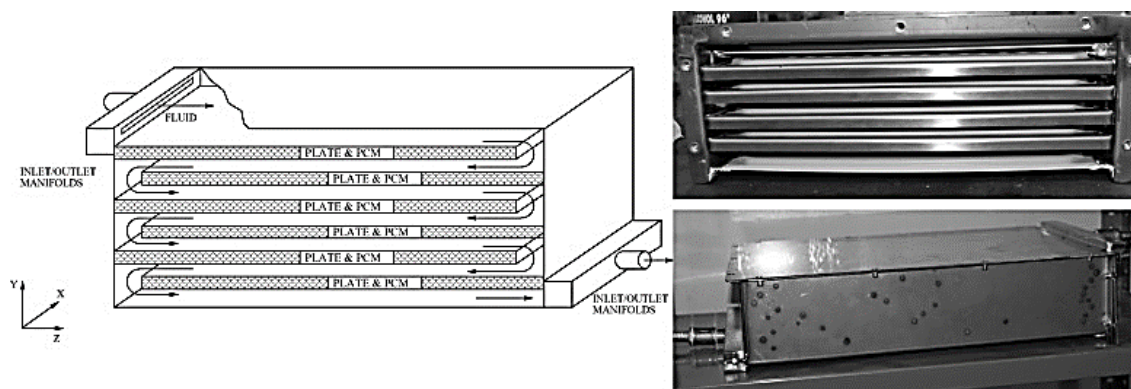


figure 1.15 : Unité de stockage de chaleur en plaques MCP: représentation schématique (à gauche); et des vues avant et latérales (à droite) [64].

Al-Abidi et al [65] ont réalisé une étude numérique de la solidification d'un MCP dans un échangeur de chaleur à tubes avec ou sans ailettes internes et externes pour améliorer le transfert de chaleur pendant la charge et la décharge du MCP. Ils ont étudié les effets de solidification de MCP du tube intérieur, du tube extérieur, et les deux tubes en utilisant un modèle numérique 2D développé avec le logiciel Fluent 6.3.26. Ils ont considéré la conduction pure et la convection naturelle pour la simulation.

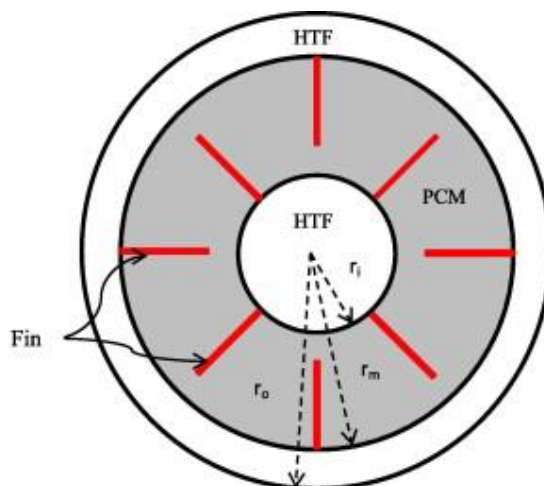


figure 1.16 : Configuration physique de la TTHX [65].

Zhu et al. [68] ont étudié analytiquement et expérimentalement la fusion d'un MCP remplissant l'extérieur d'un tube horizontal. Les matériaux utilisés comme MCP et FC sont, respectivement, de la glace et de l'eau. Les résultats de cette étude, ont montré que le modèle prédit avec précision le taux de fusion solide de MCP.

Un SSCL coquille et tube, en utilisant différents MCPs, est étudié par Fang et Chen [69].

Farid et al. [21] ont également présenté une étude sur l'analyse de MCP, encapsulation hermétique, et une autre application de MCP.

Ezan et al. [70] ont examiné expérimentalement la durée de charge et de décharge de l'eau dans un système d'enveloppe et tube. Ils ont étudié l'effet de la température d'entrée, du débit, de la conductivité thermique du matériau du tube et le diamètre de l'enveloppe sur la capacité de stockage du système. Les résultats ont montré que, pour les deux processus de solidification et de fusion, la convection naturelle domine le mécanisme de transfert de chaleur après une période courte de domination de la conduction pour la période de décharge, la température d'entrée du FC semble plus efficace dans l'énergie rejetée en comparaison avec le débit, pour les paramètres cités.

Medrano et al [66] ont étudié expérimentalement le processus de transfert de chaleur lors de la fusion (charge) et de la solidification (décharge) de cinq petits échangeurs de chaleur travaillant en tant que systèmes de stockage thermique par chaleur latente. La paraffine commerciale RT35 est utilisée en tant que MCP remplissant un côté de l'échangeur de chaleur et l'eau circule dans l'autre côté, en tant que fluide caloporteur. Les valeurs moyennes d'énergie thermique sont évaluées pour différents états de fonctionnement et comparées entre les échangeurs de chaleur étudiés. Lorsque la comparaison est effectuée pour une puissance moyenne par unité de surface et par le gradient de température moyenne, les résultats montrent que l'échangeur de chaleur avec deux tubes et le MCP inclus dans une matrice de graphite présente l'une des valeurs les plus élevées. Les principales caractéristiques de ces systèmes sont résumés dans le tableau 1.2.

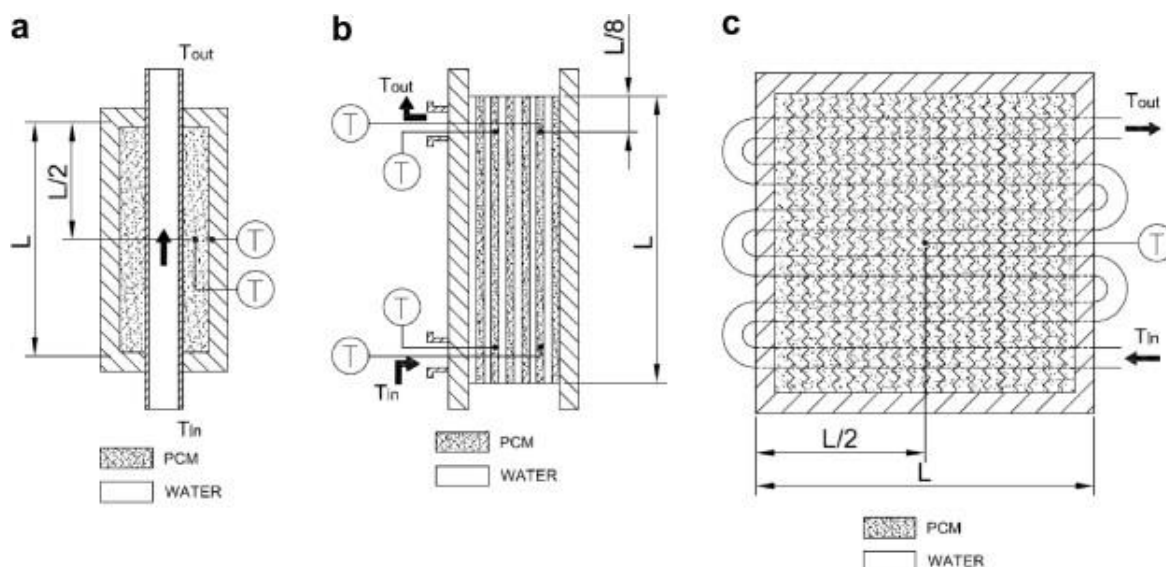



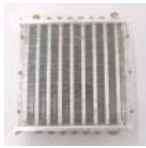



figure 1.17 : Détails de positions des sondes dans les trois types d'échangeurs de chaleur testés: (a) à double échangeur de chaleur à tubes de cuivre; (b) de l'échangeur de chaleur à plaques, et (c) de l'échangeur de chaleur compact [66].

tableau 1.2 : Principales caractéristiques des systèmes de stockage de chaleur latente sélectionnés [66].

Echangeur de chaleur # et le nom	Photo de l'échangeur de chaleur (pas de MCP)	Description échangeur de chaleur	Poids total avec MCP (kg)	Volume externe (l)	Zone de transfert de chaleur (m ²)	Poids MCP (kg)	Capacité calorifique MCP	Capacité calorifique	Intensité de stockage de chaleur (kJ/l)
1.DPHX-MCP		Double HX tuyau avec MCP dans l'espace annulaire	1.5	0.93	0.011	0.55	5.8	1.0	92.9
2.Matrice+DPHX-MCP		Comme 1, mais avec le MCP incorporé dans une matrice de graphite	1.8	0.93	0.011	0.44	4.6	1.1	73.4
3.DPHX ailettes-MCP		Comme 1, mais avec des ailettes externes sur le tube en cuivre	1.8	0.93	0.065	0.50	5.2	1.1	84.4
4.CompHX-MCP		HX Compact. avec MCP entre la bobine et les ailettes	15	4.5	0.400	0.35	3.7	6.9	12.2
5.PlataHX-MCP		Plate et HX. avec MCP dans la moitié des passages	4.3	4.4	0.850	1.10	11.5	2.7	39.2

Teggar et Mezaache [67] ont étudié numériquement un système de stockage latent de froid pour la climatisation dans les systèmes de ventilation. Le système comprend des matériaux à changement de

phase (MCPs) contenus dans des capsules de type plaque. La solidification de ces capsules à l'intérieur MCPs est formulée en utilisant un modèle de conduction. Ce modèle est validé par comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Le modèle est ensuite utilisé pour l'étude numérique sur les bancs de glace du type à plaques parallèles. La température et l'enthalpie, le débit de la chaleur et l'évolution de la fraction de masse solidifiée sont présentés et discutés.

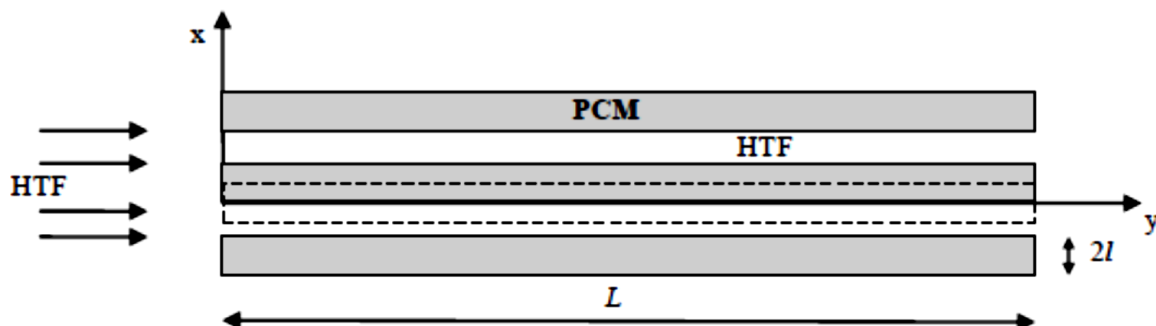


figure 1.18 : Schéma d'un échangeur de chaleur latent [67].

Akgün et al. [71] ont effectué une étude expérimentale pour étudier les processus de fusion et de solidification de la paraffine en tant que MCP dans les tubes d'un échangeur de chaleur à calandre vertical. Leur étude est concentrée sur la possibilité d'augmenter la cinétique de transfert de chaleur dans le récipient où se trouve le MCP. Les résultats ont montré que l'élévation de température d'entrée du FC conduit à une diminution du temps de fusion. Il est également rapporté que pour réduire les consommations d'énergie, une faible vitesse d'écoulement du FC est nécessaire.

1.8. Transfert de chaleur dans un MCP

1.8.1. Techniques de résolution du problème de MCP

Le calcul et la résolution de problèmes de changement de phase à l'aide de méthodes numériques nécessitent une procédure un peu spéciale en raison de la couche limite entre les phases solide et liquide dans le milieu.

Quelques méthodes pour aborder ce problème sont présentées dans diverses études. En 1889, Stefan présenta une solution sur la manière de traiter la limite de changement de phase dans ses travaux sur le comportement thermique d'un sol gelé.

Il a ensuite montré que l'interface solide-liquide est une frontière mobile et il l'a exprimé en utilisant l'équation de l'énergie sur l'interface solide-liquide dans une seule dimension, comme le montre l'équation 1. 4. C'est ce qu'on appelle aujourd'hui la condition limite de Stefan ou la condition limite mobile [7].

$$L \rho \left(\frac{ds(t)}{dt} \right) = k_s \left(\frac{\delta T_s}{\delta t} \right) - k_l \left(\frac{\delta T_l}{\delta t} \right) \quad (1.4)$$

Où L est la chaleur latente de fusion, ρ est la densité, s l'énergie, t le temps, k la conductivité et T la température.

En supposant que le transfert de chaleur soit uniquement dû à la conduction, l'équation de Fourier peut être utilisée pour décrire le problème de Stefan avec deux équations, où l'équation 1.5 représente l'équation de l'état solide et l'équation 1.6 est l'équation du liquide dans un plan à une dimension, où X (t), qui dépend du temps, est l'emplacement de l'interface solide-liquide [102].

$$\frac{d}{dx} \left(k_s \frac{dT_s}{dx} \right) = \rho C_{p,s} \frac{dT_s}{dt}, \quad 0 \leq x \leq X(t) \quad (1.5)$$

$$\frac{d}{dx} \left(k_l \frac{dT_l}{dx} \right) = \rho C_{p,l} \frac{dT_l}{dt}, \quad X(t) \leq x \quad (1.6)$$

Où c_p est la chaleur spécifique et $X(t)$ l'emplacement dépendant du temps sur l'axe des x .

Il existe à la fois des techniques analytiques approximatives et numériques pour résoudre les problèmes de changement de phase avec la condition de Stefan. Les techniques analytiques approximatives ont l'inconvénient d'être très compliquées si elles ne sont pas résolues pour un problème unidimensionnel. Cependant, les techniques numériques, résolues avec des méthodes des éléments finis ou des méthodes de différences finies, ont une gamme d'applications plus large et sont donc utilisées pour résoudre des problèmes pratiques [7].

Les techniques numériques peuvent généralement être divisées en deux groupes : maillage mobile et maillage fixe. Si les problèmes sont résolus à l'aide d'un maillage dépendant du temps qui change avec la limite mobile, le problème peut être résolu avec une grande précision, mais il se limite également à des géométries et des problèmes plus simples. Un autre inconvénient de cette méthode est qu'elle ne fonctionne pas pour les problèmes avec interface solide-liquide, qui se produisent lors de l'utilisation d'un matériau de stockage tel que la paraffine.

L'autre technique est la méthode de la grille fixe. Cette méthode peut être appliquée à des problèmes et à des géométries plus complexes et est généralement plus facile à mettre en œuvre de manière pratique [7].

1.8.1. Méthode de la capacité thermique apparente

La formulation de la capacité thermique apparente suppose que la chaleur latente est évaluée en augmentant la capacité thermique du matériau dans une plage de température de transition. Par exemple, dans une transition solide-liquide, si la chaleur latente est libérée de manière uniforme dans la plage de température de changement de phase, la capacité thermique apparente est donnée par :

$$C_{p,app} = \begin{cases} C_{ps}; & T < T_s \quad \text{phase solide} \\ \frac{[\int_{T_s}^{T_l} C_p(T) dT + L_F]}{\Delta T}; & T_s < T < T_l \quad \text{phase solide - liquide} \\ C_{pl}; & T < T_l \quad \text{phase liquide} \end{cases} \quad (1.7)$$

Où C_{ps} et C_{pl} sont respectivement la chaleur spécifique des phases solide et liquide, T_s et T_l sont respectivement la température des phases solide et liquide, $C_p(T)$ est la chaleur spécifique pendant la transition en fonction de la température, tandis que L_F est la chaleur latente de fusion. La figure 1.19 indique la capacité thermique apparente en fonction de la température.

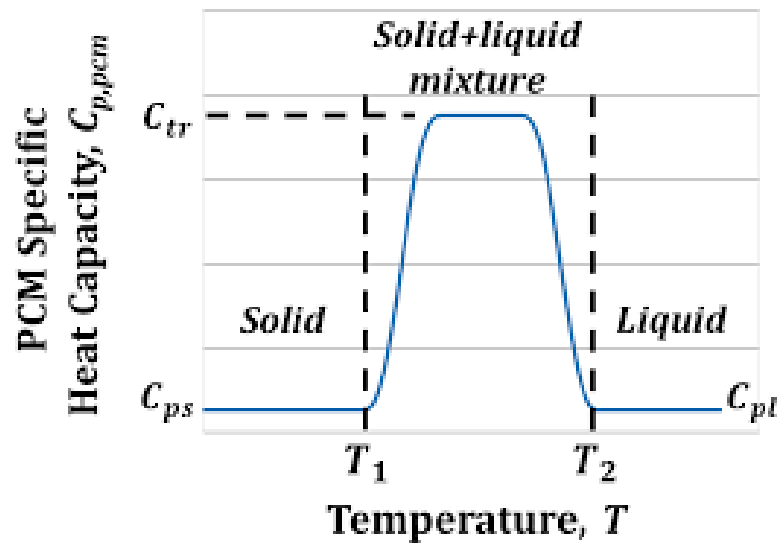


figure 1.19 : Fonction lissée utilisée pour évaluer C_p dans la formulation de la capacité thermique apparente

En utilisant ces définitions, l'équation d'énergie est définie comme suit :

$$\rho C_{p,app} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_{p,app} u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (1.8)$$

Où :

- ρ est la densité [kg/m^3]
- u est la vitesse du fluide (MCP en phase liquide) [m/s]
- $C_{p,app}$ est la chaleur spécifique évaluée avec l'équation (1.7) [$\text{J/kg}\cdot\text{K}$]
- k est la conductivité thermique [$\text{W/m}\cdot\text{K}$]
- T est la température [K]
- t est le temps [s]

Le premier terme représente le taux de variation de la température en fonction du temps, le deuxième et troisième terme représentent le transfert de chaleur par convection et par conduction, respectivement.

L'équation 1.8 peut facilement être discrétisée et résolue numériquement. La formulation de la capacité thermique apparente a d'abord été appliquée à l'aide d'une méthode de différences finies basée sur le schéma de Crank – Nicolson pour des problèmes unidimensionnels dans lesquels le changement de phase se produit dans un intervalle de température fini. Elle a ensuite été appliquée à l'aide de la méthode des éléments finis dans une approche généralement applicable à des problèmes unidimensionnels et bidimensionnels associés à des propriétés physiques dépendantes de la limite mobile et de la température [103].

La formulation de la capacité thermique apparente est conceptuellement simple et l'un de ces avantages est que la température est la principale variable dépendante qui dérive directement de la solution. Cependant, il est bien connu que cette formulation présente un inconvénient important par rapport aux autres méthodes [104] lorsque la transition de changement de phase a lieu à une température fixe. Au cours du processus de fusion, si la température d'un volume de contrôle passe au-dessous du solidus au-dessus de la température du liquidus en une étape, l'absorption de la chaleur latente pour ce volume de contrôle n'est pas prise en compte. La même difficulté se produit également pendant le processus de solidification. Ce problème peut être résolu en supposant que le changement de phase se

produit sur une petite plage de température et que de très faibles intervalles de temps doivent être utilisés pendant la transition.

Le tableau 1.3 résume brièvement les caractéristiques et coefficients mathématiques utilisés pour générer les trois formes mathématiques pour la modélisation des matériaux à changement de phase. Il s'agit de la méthode enthalpique, la méthode de capacité calorifique et la méthode de source de chaleur. Pour les problèmes de transfert de chaleur dominés par la conduction, l'équation de changement de phase peut être écrite sous une forme générale comme suit :

$$C \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + S \quad (1.9)$$

tableau 1.3 : Formulations mathématiques utilisées pour les problèmes de changement de phase [76].

Méthodes mathématiques pour la modélisation MCPs	Coefficients				Caractéristique principale
	C	Φ	Γ_{ϕ}	S	
Méthode enthalpique	ρ	h	k/C_p	0	Le terme enthalpie prend en compte la chaleur sensible et latente
Méthode de capacité thermique	$\rho * C^A(T)$	T	K	0	Le terme de capacité de chaleur prend en compte les chaleurs sensible et latente
Méthode de la source de chaleur	$\rho * C_{moy}$	T	K	$-\rho * L * (\partial f_1 / \partial t)$	La chaleur latente est traitée comme un terme source

1.8.2. Configuration CFD

De nombreux éléments doivent être pris en compte lors de la simulation d'un processus de changement de phase dans un MCP passant de solide au liquide ou inversement dans un environnement CFD tel que Comsol Multiphysics.

Deux phénomènes majeurs qui se produisent dans la transition de changement de phase et qui doivent être résolus dans un environnement CFD sont le taux de transfert de chaleur apparemment réduit, causé par l'absorption ou la libération d'énergie par les matériaux, et la condition de vitesse nulle pour l'état solide.

Pour simuler le changement de transfert de chaleur dans la transition de changement de phase, la chaleur spécifique du matériau peut être réglée pour augmenter rapidement sur cette plage de température, de sorte que le processus de changement de phase dure plus longtemps.

Il existe plusieurs méthodes pour simuler le changement de conditions de mouvement dans un processus de changement de phase. Un maillage mobile est une possibilité. Mais pour un maillage fixe, la condition de vitesse nulle dans la phase solide doit être modélisée d'une autre manière. Soit une cellule de calcul peut être mise en place, indiquant qu'il y a une vitesse nulle en dessous d'une certaine température. Une autre méthode consiste à définir une fonction qui augmente la viscosité au-dessous

d'un certain point de solidification, ce qui entraîne également une condition de vitesse principalement nulle [106].

1.8.3. Capacité de stockage dans le système MCP

La charge et la décharge thermique du MCP sont importantes pour l'optimisation du conteneur de stockage. Les capacités de stockage et de libération de chaleur du système peuvent être calculées en utilisant les équations ci-dessous [109] :

$$Q_{\text{fluide,ent}} = Q_{\text{fluide,sort}} + Q_{\text{stockée}} + Q_{\text{perdue}} \quad (1.10)$$

$$Q_{\text{stockée}} = Q_{\text{fluide,ent}} - Q_{\text{fluide,sort}} - Q_{\text{perdue}} \quad (1.11)$$

$$Q_{\text{stockée}} = \int_0^t \{q_{v,\text{fluide}} \rho_{\text{fluide}} C_{p,\text{fluide}} (T_{\text{fluide,ent}} - T_{\text{fluide,sort}} - Ah_0(T_a - T_0))\} dt \quad (1.12)$$

On a alors :

$$Q_{\text{libérée}} = Q_{\text{fluide,sort}} - Q_{\text{fluide,ent}} - Q_{\text{perdue}} \quad (1.13)$$

$$Q_{\text{libérée}} = \int_0^t \{q_{v,\text{fluide}} \rho_{\text{fluide}} C_{p,\text{fluide}} (T_{\text{fluide,sort}} - T_{\text{fluide,ent}} - Ah_0(T_a - T_0))\} dt \quad (1.14)$$

Les efficacités de stockage et de déstockage peuvent être calculées comme suit :

$$\eta_{\text{stockée}} = \frac{Q_{\text{stockée}}}{q} \quad (1.15)$$

$$\eta_{\text{libérée}} = \frac{Q_{\text{libérée}}}{q} \quad (1.16)$$

$Q_{\text{stockée}}$ est la chaleur stockée pendant le chargement de MCP, $Q_{\text{libérée}}$ est la chaleur libérée lors de la décharge $q_{v,de}$ est le débit de fluide caloporteur, A est la surface de stockage du réservoir, h_0 coefficient de transfert de chaleur, T_a est la température extérieure de la surface du conteneur, T_0 est la température ambiante, $\eta_{\text{stockée}}$ est l'efficacité de stockage et $\eta_{\text{libérée}}$ est l'efficacité de déstockage de chaleur.

La capacité maximale de stockage du récipient de stockage de chaleur est calculée par :

$$q_{\text{max}} = \int_{T_0}^{T_F} m_{MCP} C_{p,MCP,solide} (T_F - T_0) dT + m_{MCP} L + \int_{T_{F,p}}^{T_{\text{max}}} m_{MCP} C_{p,MCP,liquide} (T_{\text{max}} - T_F) dT + \int_{T_0}^{T_{\text{max}}} m_{\text{fluide}} C_{p,\text{fluide}} (T_{\text{max}} - T_0) dT \quad (1.17)$$

Où q_{max} est la capacité maximale, m_{MCP} est la masse de MCP en kg, T_F est la température de fusion de MCP, T_{max} est la température maximale du système et m_{fluide} est la masse du fluide caloporteur.

Comme mentionné précédemment, le critère le plus important dans le choix d'un MCP est la sélection d'une température de changement de phase appropriée. Seule une sélection appropriée assure fusion et solidification complète et répétée. Le lien dans le processus de fusion et de solidification est le flux de chaleur. L'approche habituelle pour atteindre un flux de chaleur satisfaisant est par la conception du système.

Les points à considérer sont :

D'un point de vue thermodynamique, les points à considérer sont les suivants :

- Températures de stockage et de déstockage.
- Puissances de stockage et de déstockage.
- Milieu de transfert de chaleur.
- Densité de stockage (kWh ou kJ par kg ou par m³).

D'un point de vue commercial, les points suivants doivent être considérés :

- Le volume et le poids du stockage.

- La Flexibilité du design.
- Le Coût.

1.8.4. Modèle analytique pour résoudre le problème de Stefan

Le premier et le plus simple exemple à regarder concernant le transfert de chaleur dans un MCP est l'exemple d'une couche semi-infinie unidimensionnelle comme le montre la figure 1.20.

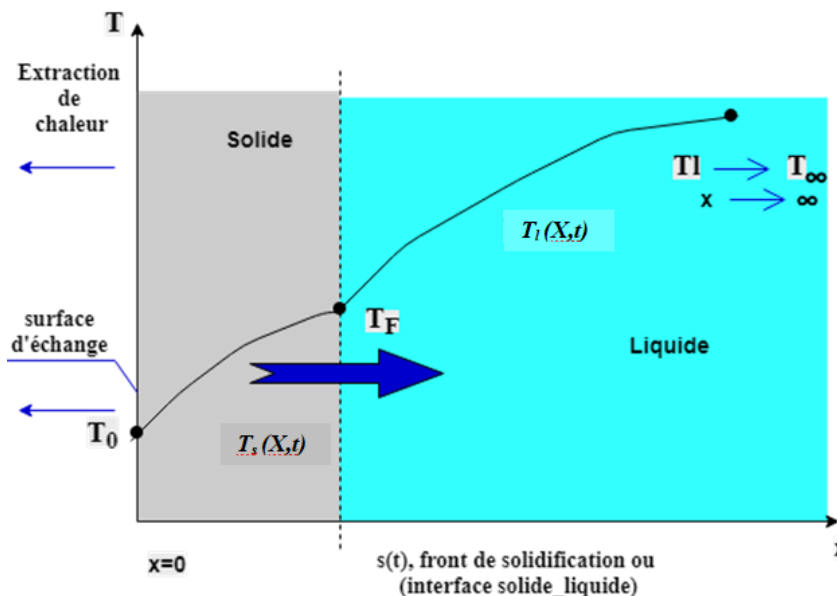


figure 1.20 : Solidification d'un MCP pur (T_s : température du MCP à l'état solide, T_F : température fusion, T_l : température du MCP liquide).

D'importantes restrictions géométriques sont appliquées dans l'exemple ci-dessus, mais pour parvenir à une solution analytique d'importantes hypothèses thermiques doivent être aussi appliquées.

Pour le refroidissement de la couche de MCP semi-infinie, les hypothèses thermiques suivantes sont appliquées :

- La chaleur sensible ($C_p \Delta T$) est négligeable par rapport à l'enthalpie de changement de phase ($C_p \Delta T \ll \Delta h$).
- Il n'y a pas de convection, seule la conduction de la chaleur est considérée.
- A $t = 0$, le MCP est complètement liquide et exactement à la température de changement de phase dans l'ensemble.
- La température à $x = 0$ est alors changée en $T_{\text{déchargement}}$ et maintenue à ce niveau pendant toute la durée de changement de phase.

La figure 1.21 montre le refroidissement de la couche semi-infini de MCP. Parce que la capacité de chaleur C_p est négligeable, la variation de température à partir de l'emplacement de front de fusion à une distance l de la surface est linéaire. Le flux de chaleur à la surface en fonction de l'emplacement du front de fusion est le suivant :

$$q(s) = k \frac{T_F - T_0}{s} \tag{1.18}$$

Pour le chauffage, la situation est inversée (voir figure 1.21).

La dépendance de q de la localisation du front de phase s est utile dans le cas d'une couche MCP d'épaisseur finie. Si la chaleur est extraite ou fournie à partir d'un côté, et si s est égale à l'épaisseur de la couche de MCP, alors $q(s)$ est le flux de chaleur à la fin du changement de phase et par conséquent la

limite inférieure de flux thermique. La limite inférieure peut être utile, mais généralement le flux de chaleur en fonction du temps $q(t)$ est plus utile.

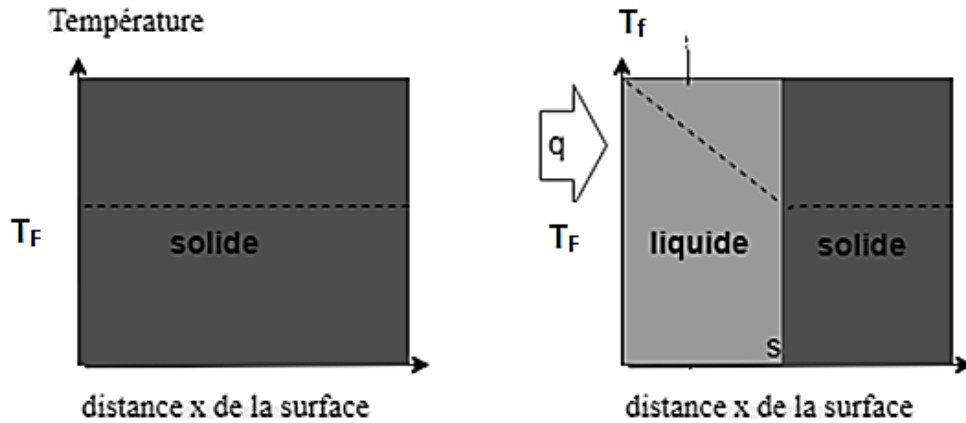


figure 1.21 : Chauffage d'une couche de MCP semi-infini.; situation initiale à gauche et situation finale à droite [1].

En négligeant la chaleur sensible partout on a :

$$C_p (T_F - T_0) \ll \Delta h \quad (1.19)$$

Il s'ensuit que le flux de chaleur à la surface est égal au flux dégagé lorsque le front de fusion est en mouvement, qui est :

$$q(t) = \Delta h \frac{ds}{dt} \quad (1.20)$$

D'autre part, q est également donné par :

$$q(s) = k \frac{T_F - T_0}{s} \quad (1.21)$$

Donc :

$$q(s) = k \frac{T_F - T_0}{s} = \Delta h \frac{ds}{dt} \quad (1.22)$$

Séparant les variables s et t de différents côtés et faisant l'intégration à partir de $t = 0$ à $t = t$

$$\int_{t'=0}^{t'=t} \frac{k(T_F - T_0)}{\Delta h} dt' = \int_{s(t'=0)}^{s(t'=t)} s ds \quad (1.23)$$

Qui donne :

$$\frac{k(T_F - T_0)}{\Delta h} t = \frac{1}{2} (s(t))^2 \quad (1.24)$$

La localisation de la limite de phase en fonction du temps est donc donnée par :

$$s(t) = \sqrt{2 \frac{k(T_F - T_0)}{\Delta h} t} \quad (1.25)$$

En substituant dans l'équation 1.18, le flux de chaleur en fonction du temps, l'équation du flux de chaleur est finalement donnée par :

$$q(t) = \sqrt{\frac{(T_F - T_0) \Delta h k}{2t}} \quad (1.26)$$

1.8.5. Modèle analytique pour un système de stockage simple

La solution pour la couche semi-infinie peut donner un certain aperçu sur le transfert de chaleur dans le MCP. Cependant, il est clair que pour un système de stockage réel, l'approche monodimensionnelle est insuffisante.

Dans un stockage bidimensionnel ou tridimensionnel, il faut tenir compte de l'échange de chaleur du fluide caloporteur (FC) avec le milieu de stockage le long de l'échangeur thermique. Le gradient de température dans l'équation du flux de chaleur change le long de l'échangeur de chaleur. Au lieu d'avoir un problème unidimensionnel (déjà discuté), un problème au moins à deux dimensions aura lieu.

Il peut être surprenant, mais un modèle analytique simple, qui peut être très utile, peut être extrait facilement de la solution de l'échange de chaleur dans un échangeur simple.

Un échangeur simple qui échange la chaleur fournie par le fluide 2 pour chauffer le fluide 1 en passant de la surface de l'échange est présenté sur la figure.1.22. Pour de tels échangeurs de chaleur, il est connu que le flux de chaleur totale du fluide 2 au fluide 1 est donnée par :

$$q = A K \Delta T_{lm} \quad (1.27)$$

où A est la surface d'échange thermique, K est le coefficient global de transfert de chaleur et ΔT_{lm} est la différence de température dite de moyenne logarithmique entre le fluide 1 et le fluide 2 donnée comme suit :

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_{ent} - \Delta T_{sort}}{\ln \frac{\Delta T_{ent}}{\Delta T_{sort}}} \quad (1.28)$$

La chaleur transférée au fluide 1 va élever sa température, et par conséquent :

$$q = A K \frac{\Delta T_{ent} - \Delta T_{sort}}{\ln \frac{\Delta T_{ent}}{\Delta T_{sort}}} = C_p \frac{dV}{dt} (T_{1,sort} - T_{1,ent}) \quad (1.29)$$

Où C_p est la capacité calorifique et dV/dt est le débit volumique du fluide 1.

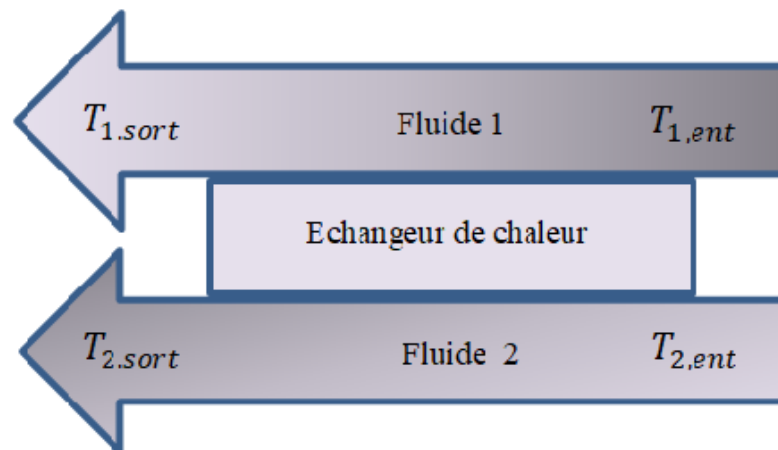


figure 1.22 : Echange de chaleur d'un fluide 1 au fluide 2 (noir = basse température) [1].

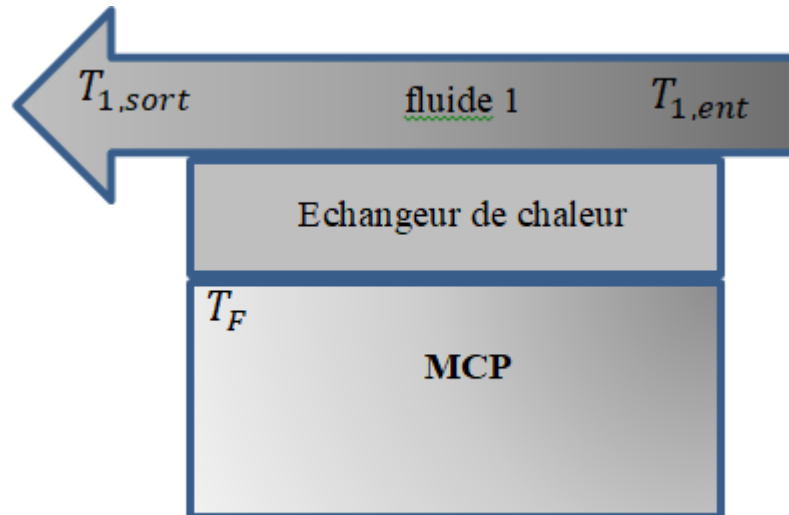


figure 1.23 : Rapprochement d'un stockage de chaleur avec l'indice 2 éliminé (fluide remplacé par le MCP) [1].

Si nous remplaçons maintenant le fluide 2 de la figure 1.22 par un MCP, l'échangeur de chaleur devient un accumulateur de chaleur, comme indiqué sur la figure 1.23. Pour simplifier les calculs, nous supposons tout d'abord que le MCP est partout à la température de changement de phase.

On écrit :

$$C_p \frac{dV}{dt} (T_{sort} - T_{ent}) = AK \frac{(T_F - T_{ent}) - (T_F - T_{sort})}{\ln \frac{T_F - T_{ent}}{T_F - T_{sort}}} \quad (1.30)$$

Nous avons maintenant à résoudre cette équation pour T_{sort} :

$$\ln \frac{T_F - T_{ent}}{T_F - T_{sort}} = \frac{AK}{C_p \frac{dV}{dt}} \quad (1.31)$$

$$T_{sort} - T_{ent} = (T_F - T_{ent}) \left[1 - \exp \left(- \frac{AK}{C_p \frac{dV}{dt}} \right) \right] \quad (1.32)$$

La puissance de chauffage du stockage est donnée par :

$$P = C_p \frac{dV}{dt} (T_F - T_{ent}) \left[1 - \exp \left(- \frac{AK}{C_p \frac{dV}{dt}} \right) \right] \quad (1.33)$$

Une formule pour la température de sortie et une autre pour la puissance de chauffage sont obtenues. La puissance de chauffage est la puissance maximale possible si la totalité de l'élévation de température est atteinte. Elle est multipliée par un facteur intégrant le rapport entre la qualité de l'échangeur thermique et les paramètres du fluide.

Ces formules donnent un aperçu général sur les relations de base entre les différents paramètres et combien ils sont importants pour le résultat final.

Cependant, il existe de fortes limitations à l'égard de :

- La géométrie.
- L'incorporation de chaleur sensible.

Seulement en raison de hypothèses sévères dans ces points, les équations différentielles peuvent être résolues. Pour une analyse détaillée et plus réaliste des problèmes réels, donc une approche différente

doit être utilisée. Des modèles numériques doivent être utilisés, car il suffit de définir les équations sous la forme différentielle et les résoudre.

Chapitre 2

Elaboration des Composites MCPs et Techniques de Caractérisation

Avant d'effectuer toute simulation ou calcul de base d'un système de stockage de chaleur, les propriétés thermophysiques du MCP doivent être déterminées. Ces propriétés sont les paramètres d'entrée les plus importants pour tout modèle analytique ou numérique.

Nous présenterons dans ce chapitre les matières premières utilisées dans l'élaboration des composites MCPs, ainsi que la méthode d'élaboration. Les principales techniques de caractérisation mises en œuvre lors de cette étude sont présentées. Nous verrons les méthodes dédiées aux caractérisations structurales et microstructurales telles que la microscopie électronique à balayage (MEB). Puis, nous nous intéresserons à l'analyse thermique (ATG et ATD) des poudres, aux mesures de densité et aux mesures granulométriques. Les caractérisations optiques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) sont indispensables pour les applications visées. Le chapitre se termine par une discussion sur les résultats de la caractérisation des matériaux de base utilisés pour l'élaboration des composites MCPs, à savoir les poudres et les MCPs purs.

2.1. Procédures expérimentales

Cette première partie présente les matières premières utilisées, l'élaboration des composites MCPs à forme stabilisée ainsi que les techniques de caractérisations physicochimiques et thermiques.

2.1.1. Préparation des poudres utilisées

Dans une démarche de valorisation des déchets issus de l'industrie qui existent en abondance dans la nature comme le grignon d'olive, le marc de café, et les plumes de volailles, sont utilisés dans une étude préliminaire comme supports pour les MCPs.

a) Poudre de Grignon d'Olive (PGO)

La collecte : le grignon, utilisé au cours de ce travail provient d'une huilerie moderne située dans la région de (Tizi-Ouzou, Nord d'Algérie). Cette huilerie fonctionne avec un système à deux phases. Le grignon récupéré renferme la coque du noyau, réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyée de l'olive, une quantité d'eau et encore une certaine quantité d'huile.

Le lavage : le grignon récupéré est préalablement séché pendant 24h à 105 °C. Une grande proportion de la pulpe est ensuite séparée de la coque par le procédé de tamisage. Les morceaux de la coque sont lavés à l'eau chaude jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis un rinçage à l'eau pour éliminer toute trace de poussières ou d'impuretés adhérentes.

Le séchage : les noyaux d'olives sont séchés à l'étuve à 105°C pendant 24h.

Le broyage : le grignon d'olive partiellement dénoyauté a subi un broyage à l'aide d'un moulin à céréales électrique avec meules en pierre de marque 'SAMPA' disponible au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC), Tizi Ouzou. Par la suite, un autre broyeur de marque RETSCH est utilisé. La réduction en poudre de grignon a pour objectif d'augmenter sa surface spécifique ainsi que le taux d'absorption du MCP.



figure 2.1 : Broyeurs utilisés dans les étapes de broyage des différentes poudres. A gauche) Broyeur SAMPA, à droite) Broyeur RETSCH

Le traitement du grignon : dans le but de bien nettoyer le grignon de toute huile résiduelle, un traitement à l'hexane et à l'eau oxygénée est appliqué au grignon d'olive déjà lavé.

La figure 2.2 représente les images du grignon d'olive avant le broyage et l'image au microscope optique du grignon.

- Grignon brut : désigne le grignon lavé à l'eau.

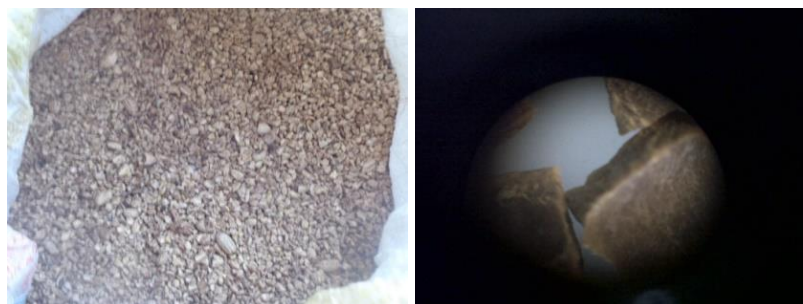


figure 2.2 : Images à gauche) Grignon d'olive, à droite) Image de grignon au microscope optique.

- Grignon traité à NaOH (5%) : après le lavage à l'eau, le grignon a subi un traitement au NaOH avec une concentration de 5% pour éliminer les traces d'huile acide.

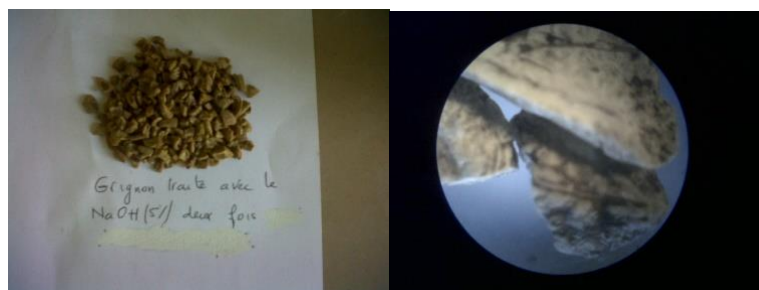


figure 2.3 : Images à gauche) Grignon d'olive traité avec NaOH, à droite) Image de grignon traité à NaOH au microscope optique.

- *Le grignon traité à l'hexane* : une quantité de grignon lavé est placé à immersion dans de l'hexane pendant 24 h dans le but d'éliminer l'huile résiduelle. Après avoir rincé abondamment à l'eau, le grignon traité à l'hexane est introduit dans une étuve à une température de 105 °C pendant 48h.



figure 2.4 : Images à gauche) Grignon d'olive traité à l'hexane à droite) Image de grignon traité à l'hexane au microscope optique.

- *Le grignon traité à l'eau oxygénée (H₂O₂)* : une quantité de grignon est placée dans de l'eau oxygénée (35% de H₂O₂) pendant 30 min, puis lavée à l'eau et séchée dans une étuve à 105 °C pendant 48 h.

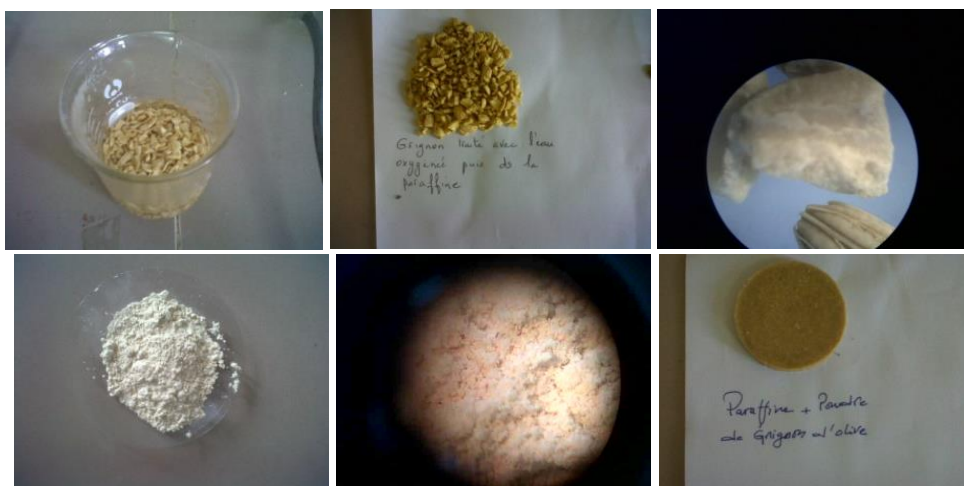


figure 2.5 : Images récapitulative du traitement de grignon à l'eau oxygénée.

La figure ci-dessous schématise les poudres de grignon ainsi que leurs images MEBE correspondantes pour mettre en évidence la microstructure du grignon avant et après traitement.

Image coque de grignon d'olive brut



Image au microscope optique de grignon d'olive brut

Image coque de grignon d'olive traité avec NaOH



Image au microscope optique de grignon d'olive traité avec NaOH

Image coque de grignon d'olive traité avec H₂O₂



Image au microscope optique de grignon d'olive traité avec H₂O₂

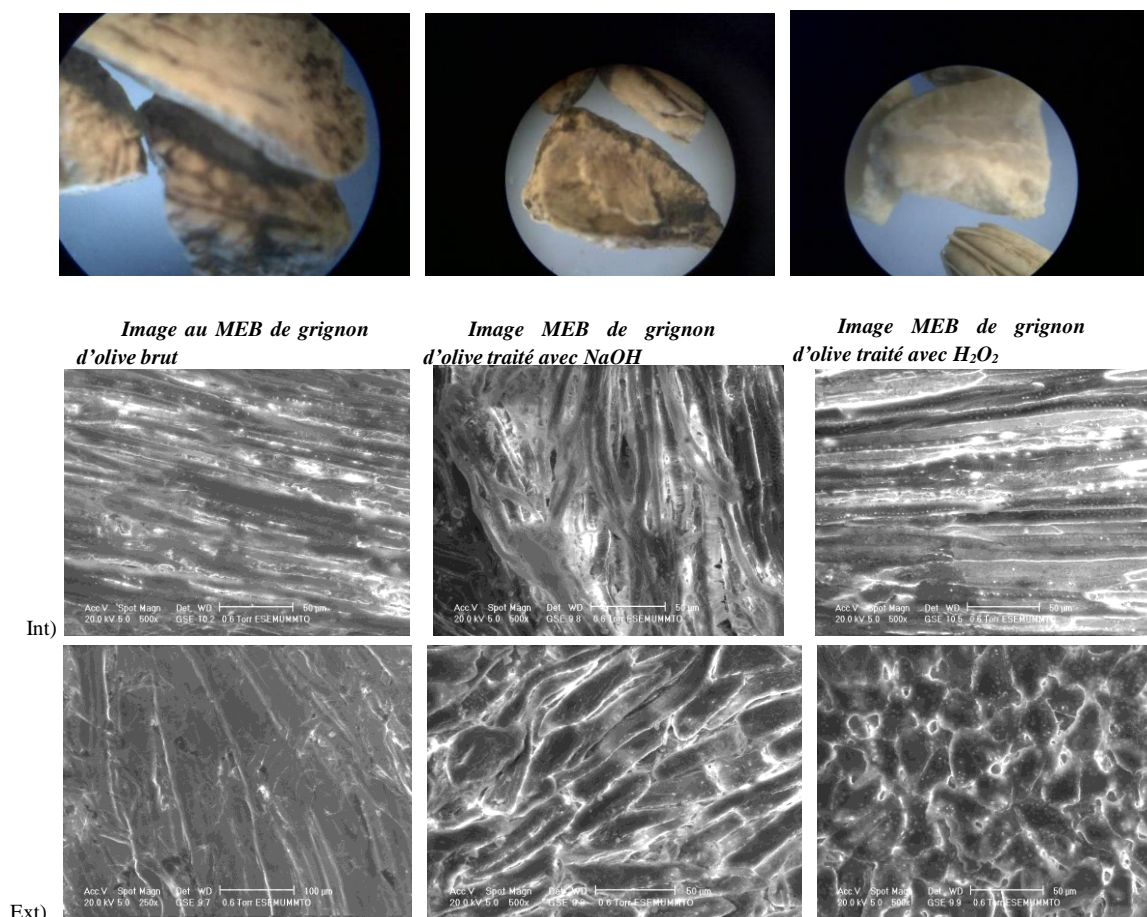


figure 2.6 : Schéma des poudres de grignon.

b) Préparation de la Poudre de Charbon de Grignon (PChG)

La carbonisation : selon les résultats de l'analyse thermogravimétrique, le bilan énergétique est endothermique jusqu'aux environs 450 °C. Au delà, il devient exothermique. Ce qui produit la rupture des liaisons chimiques du charbon.

La carbonisation en présence d'oxygène : les noyaux d'olives sont mis dans des creusets et carbonisés à 400 °C pendant 60 min dans un four à moufle.

La carbonisation en absence d'oxygène (pyrolyse) : pour réaliser les conditions de pyrolyse (décomposition thermique de la matière organique en absence d'oxygène) les noyaux d'olives sont mis dans des creusets fermés par un couvercle dans le four à moufle à 400 °C pendant 60 min. A la sortie du four, le charbon obtenu est mis dans un dessiccateur pendant 30 min.

Le lavage : après refroidissement, le charbon est rincé abondamment à l'eau afin d'éliminer la fraction de cendres (s'il y a formation) puis séché dans une étuve à 105 °C.

Le broyage : le but du broyage est d'optimiser la surface de contact du charbon avec les solutions d'activation (H_3PO_4 et Cl_2Zn). Le charbon utilisé a un diamètre $\leq 0,058$ mm.

L'activation chimique : le charbon est imprégné dans une solution aqueuse d'acide phosphorique (3N) et de chlorure de zinc (2N) avec un rapport massique égal à 2 g d'acide/g de noyaux. La température de la solution est maintenue à environ 110 °C avec un reflet total des vapeurs et cela pendant trois heures.

Le lavage : le solide imprégné est séparé par filtration sous vide (avec une pompe à vide), le charbon actif produit est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer l'excès d'agent activant jusqu'à stabilisation du pH à 7.

Le séchage : le charbon actif obtenu est séché dans une étuve à 105 °C puis conservé dans des boîtes stérilisées.

La figure 2.7 montre l'image du charbon de grignon et de la poudre de charbon de grignon.



figure 2.7 : à gauche) Charbon de grignon, à droite) Poudre de PChG.

c) Poudre de Marc de Café (MC)

Le marc de café est d'abord séché puis lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chaude pour éliminer toute poussière et autres impuretés hydrosolubles. L'échantillon lavé est séché à 50 °C pendant 48 h dans une étuve.



figure 2. 8 : Poudre de MC.

d) Poudre de Charbon de Marc de Café (PChMC)

La PChMC est obtenue avec le même procédé de préparation que le charbon de grignon.



figure 2. 9 : Poudre de PChMC

e) Préparation de la Poudre de Plumes

Les plumes sont lavées au détergent, rincées à l'eau en abondance et séchées à l'air libre. Ensuite, les fibres sont séparées du rachis à l'aide d'une paire de ciseaux. Ensuite ces fibres sont déchiquetées à l'aide d'un moulin à café. Ce procédé traite une quantité de fibres de quelques grammes à l'aide de deux couteaux à lame rotative et produit des fibres de plumes sous forme de farine. Les tests préliminaires d'imprégnation de ces fibres dans les MCPs se sont avérés non concluants à cause des fuites notables du MCP. La préparation du composite MCP fibre/MCP est décrite ci-dessous.

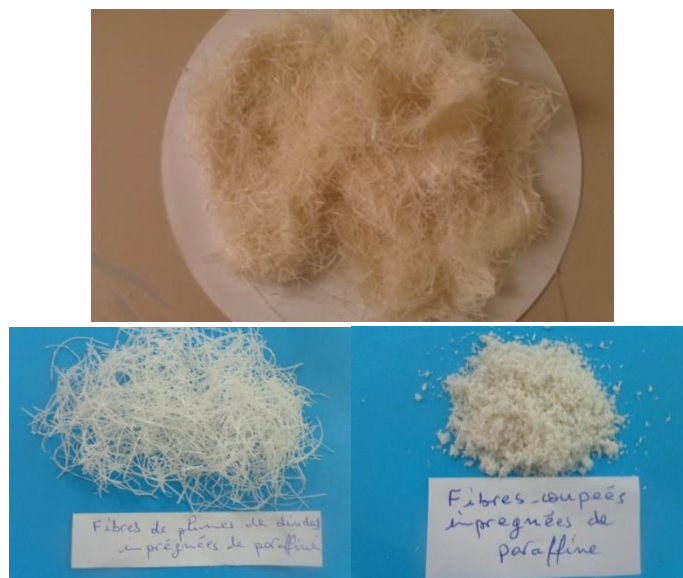


figure 2. 10 : Images de fibres d'origine animale avant et après imprégnation.

2.1.2. Matériaux à changement de phase (MCPs)

Pour l'évaluation du potentiel de MCP pour le stockage de la chaleur dans les systèmes de stockage par chaleur latente, 3 types de MCPs disponibles dans le commerce sont examinés. Ces trois MCPs sont tous des matériaux organiques. Pour l'un d'entre eux, il s'agit de la paraffine (Pr) et les deux autres sont des acides gras, l'acide stéarique (AS) et l'acide laurique (AL). La paraffine se présente sous forme de block solide et les deux acides gras se présentent sous forme de petits granulats dans des boîtes en plastiques de 500 gr.

Le premier produit est utilisé par le Laboratoire de LTPC pour la protection contre l'humidité des carottes dans les essais de l'étude des sols.

Pour les deux autres, il s'agit de deux acides gras (Acide Laurique pur à 99.16 % et Acide stéarique pur à 90%) achetés auprès de Prochima Sigma (Tlemcen, Algérie). Ils ont le pic principal de la température de changement de phase, respectivement, de 52.20 et 42 °C. Les valeurs de capacité de stockage thermique déclarées par le producteur sont 190 et 195 J/g.

Les paramètres de propriétés physiques de AS et de AL sont énumérés dans les tableaux 2.1 et 2.2.

tableau 2. 1 : Caractéristiques thermophysiques de l'Acide Stéarique (AS)[77].

Échantillon	Autre nom	Formule chimique	Point de fusion (°C)	Chaleur latente de fusion (J/g)	Chaleur spécifique C _p (kJ/kg.°C)	
					Solide	Liquide
Acide Octadécanoïque	Acide Stéarique	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	52.20	190	2.58	2.3

tableau 2.2 : Caractéristiques thermophysiques de l'Acide Laurique (AL).

Échantillon	Autre nom	Formule chimique	Point de fusion (°C)	Chaleur latente de fusion (J/g)	Chaleur spécifique C _p (kJ/kg.°C)	
					Solide	Liquide
Acide dodécanoïque	Acide laurique	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	43-45	195	2.01	-

2.1.3. Additifs

Le graphite naturel est un minéral de carbone (C) élémentaire, de structure cristalline hexagonale. Sa couleur varie du noir à gris-noir. C'est un minéral tendre, flexible, il est caractérisé par :

- sa faible densité qui varie de 2.1 à 2.3 ;
- son point de fusion très élevé (3500°C).

Le graphite est une substance inerte qui résiste à l'attaque de la plupart des produits chimiques. C'est un excellent conducteur d'électricité et de chaleur.

Dans ce présent travail, c'est un graphite recyclé qui a été utilisé afin d'améliorer la conductivité thermique des composites MCP. Ce graphite recyclé est issu du graphite synthétique. Il a été récupéré d'une unité d'affutage des outils de forage. Il est de même composition que le graphite naturel et est obtenu par graphitisation (cuisson entre 2600 et 3000°C) d'un mélange de coke de pétrole et de brai (bitume) précuit. Ce traitement permet de resserrer les pores et d'obtenir des grains de graphite dont le diamètre est de l'ordre du micromètre. Il est plus pur (environ 99% de carbone) que le graphite naturel et offre une meilleure conductivité thermique et électrique ainsi qu'une plus grande résistance chimique.

En raison de ses bonnes propriétés physique et chimique tels que la neutralité chimique, la bonne résistance à la chaleur, la bonne conductivité thermique et électrique, le faible coefficient d'expansion thermique, et le faible coefficient d'absorption des rayons X et des électrons, il est utilisé dans de nombreux domaines tels que la fabrication des mines de crayons, réfractaires, creusets et moules, balais de moteurs électriques, garnitures de freins et d'embrayages, joints de pompes, les piles à combustible pour les véhicules.

2.2. Élaboration des composites MCPs

2.2.1. Préparation des composites MCPs

Au cours des dernières années, le développement de méthodes d'encapsulations comme la micro-encapsulation de matériaux à changement de phase (MEMCP) et la forme stabilisée de matériaux à changement (FSMCP) pour surmonter le défaut de fuite des MCPs à l'état liquide est considéré comme solution appropriée. Le MEMCP et FSMCP peuvent garder la forme du MCP même lorsque la température de fusion du MCP est atteinte. Le changement de volume élevé, la surfusion, la technologie de synthèse compliquée et le coût élevé de l'MEMCP sont les principaux facteurs limitant son

application dans le stockage d'énergie thermique par rapport à la FSMCP, bien que le MEMCP puisse encapsuler le MCP et augmenter sa surface de transfert thermique. La FSMCP est synthétisée en absorbant le MCP dans la matrice de support comme les matériaux poreux.

Des séries de composites MCP avec différentes fractions massiques de poudre (20, 30, 35, 40%) sont préparées en utilisant directement le procédé de mélange en fusion, qui a été scellé dans un bêcher et ensuite agité pendant environ 20 min toutes les 2 h afin que les MCPs puissent être absorbés de manière adéquate dans les pores des différentes poudre. Toutes les opérations sont effectuées à des températures supérieures aux températures de fusion des MCPs utilisés (Pr, AS ou AL). Afin de déterminer la capacité maximale d'adsorption du MCP, les différents composites MCP obtenus avec différents rapports en poids MCP/Poudre sont placés sur des feuilles de papier filtre puis introduits dans une étuve réglée à 75 °C (figure 2.11). L'observation de la formation ou non des taches d'huile (MCP liquide) sur les feuilles de papier filtre permet de déterminer le taux maximal de MCP qui assure la forme stabilisée du composite MCP.



figure 2. 11 : Test de fuite de MCP.

Afin d'améliorer les propriétés thermiques et notamment la conductivité thermique du composite préparé, du graphite est ajouté à la composition initiale avec différentes fractions massiques de 5 à 10%.

Le processus de préparation du composite fibre/MCP est réalisé comme suit : le MCP (Paraffine) est fondu à 75 °C, puis versé dans un bêcher auquel les fibres sont ajoutées. Le bêcher est mis sur un agitateur magnétique (équipé d'un système de chauffage) pendant 30 min. Le mélange obtenu a subi une filtration sous vide à fin d'éliminer l'excès de MCP dans le composite fibre/MCP. Le test de fuite, en utilisant le papier filtre, à indiquer des fuites importantes du MCP du composite fibre/MCP. Sur la base de ces observations les fibres d'origine animale sont éliminées dans la suite du travail de thèse.



figure 2. 12 : Bain marie thermostaté utilisé dans la préparation des composites MCPs.

tableau 2.3 : Compositions des différents composites MCP pour l'exemple de la poudre de grignon comme matrice et la paraffine comme MCP.

Numéro de l'échantillon	MCP paraffine (Pa) en %	Matrice PGO en %	Graphite (Gr) en %	Notation
1	80	20	/	80Pa/20PGO
2	70	30	/	70Pa/30PGO
3	60	40	/	60Pa/40PGO
4	50	50	/	50Pa/50PGO
5	43	57	/	43Pa/47PGO
6	43	52	5	43Pa/42PGO/5Gr
7	43	50	7	43Pa/40PGO/7Gr
8	43	47	10	43Pa/37PGO/10Gr
9	43	44	13	43Pa/34PGO/13Gr
10	43	42	15	43Pa/32PGO/15Gr

2.2.2. Compression des plaques composites MCPs

Le mélange obtenu est versé dans un moule en acier pour subir une compression uni-axiale. Le moule utilisé est en acier d'empreinte prismatique de dimension 40x40x50 mm³ à parois parfaitement lisses. Il est muni d'un piston qui sert à comprimer la pâte introduite manuellement dans l'empreinte et obtenir des plaques composite MCP (pastilles).



figure 2.13 : Moule utilisé pour la réalisation des pastilles

Les plaques composites obtenues sont soumises à une compression à froid unidirectionnelle à 120 kN à l'aide d'une machine à compression hydraulique, de type Olhestro, pour minimiser la présence des bulles d'air qui peuvent se former lors de la cristallisation du composite (la pastille), et permettre une meilleure densité du composite pour assurer plus de stockage d'énergie. L'ensemble moule/piston est placé entre les deux plateaux de la machine de compression. Elle permet d'appliquer une force contrôlée lors de la mise en forme. Le démoulage se fait par poussée lente du piston à travers l'une des extrémités

du moule qui s'appuie sur deux autres plaques de longueur plus grande que les dimensions de l'empreinte.



figure 2. 14 : Presse pour compression des pastilles

La figure 2.15 représente une série de plaques composites MCPs à base de poudre de grignon d'olive comme matrice, de paraffine comme MCP et du graphite recyclé comme additif pour l'amélioration de la conductivité thermique du composite.

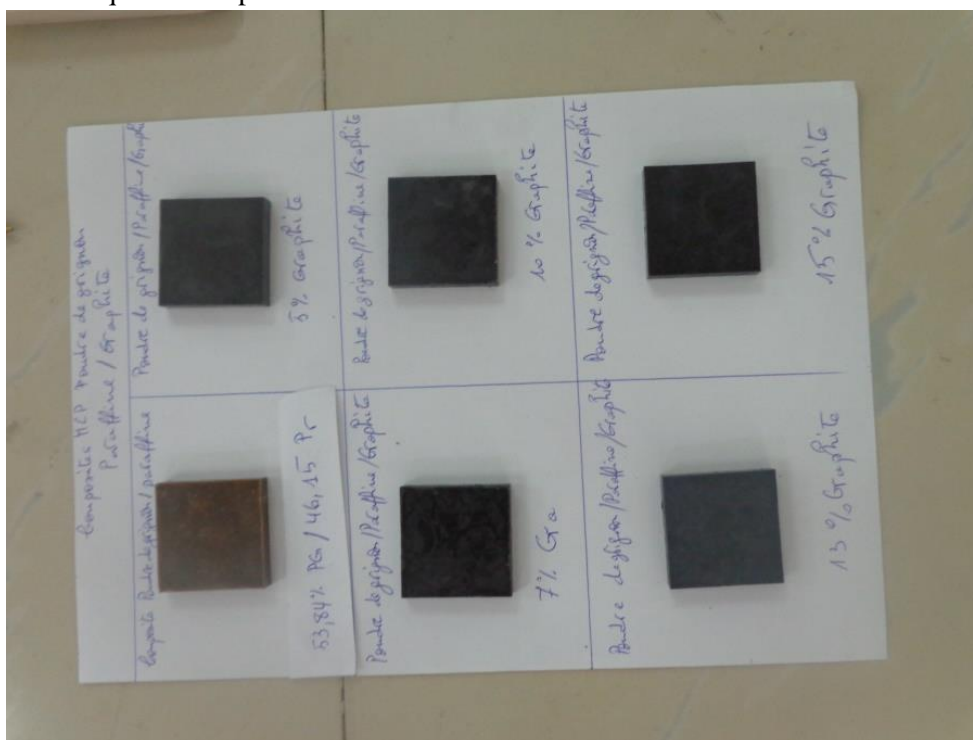


figure 2. 15 : Image d'une série de composites MCPs (PGO/AS et PGO/AS avec différents pourcentage de graphite).

Dans les tableaux 2.4 et 2.5 sont récapitulées les forces appliquées durant la compression uniaxiale jusqu'à limite de compression.

tableau 2. 4 : Composite MCPs Poudre de grignon d'olive/Paraffine/Graphite.

Echantillons	Composition			Epaisseur (mm)	Compression (kN)
	Poudre (g)	Paraffine (g)	Graphite (g)		
Ech 1	10 PGO	9	0	4,7	81
Ech 2	10 PGO	7	1	5,2	104
Ech 3	10 PGO	8	3	5,6	88
Ech 4	10 PGO	11	5	5,4	82
Ech 5	10 PChG	5	-	7.6	90
Ech 6	10 Gr	9	-	6	75
Ech 7	10 MC	7	-	7	88

tableau 2. 5 : Composite MCPs Poudre de grignon d'olive/Acide Stéarique/Graphite

Echantillons	Composition			Epaisseur (mm)	Compression (kN)
	Poudre de Grignon (g)	Acide Stearique (g)	Graphite (g)		
Ech 1	10 PGO	12	0	5	83
Ech 2	10 PGO	13	1	5,4	91
Ech 3	10 PGO	14	3	5,3	90
Ech 4	10 PGO	16	5	6	90
Ech 5	10 PChG	7	-	6.5	110
Ech 6	10 Gr	9	-	4,6	91
Ech 7	10 MC	7	-	7	75

Afin de mieux étudier les propriétés thermophysiques des poudres et des MCPs ainsi que les composites MCPs préparés, plusieurs techniques de caractérisations sont utilisées.

2.3. Techniques de caractérisation expérimentale

Dans cette partie, l'étude de quelques techniques de détermination des propriétés physico-chimiques qui permettent de caractériser les poudres, les MCPs et les composites MCPs sont présentées. Il s'agit de la Granulométrie-Laser, la Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE), la détermination de la masse volumique, l'analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR), et la détermination de la conductivité thermique par Hot Disk.

2.3.1. Caractérisations physico-chimiques

a) Mesure granulométrique

Analyse Granulométrique Laser

La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. Deux modes de dispersion peuvent être utilisés : sèche ou humide

Principe

Théorie de Fraunhofer et Théorie de Mie

Lorsque la dimension de la particule est grande devant la longueur d'onde incidente ou lorsque le matériau est très absorbant, l'effet de bord des particules contribue pour une part prépondérante à l'intensité totale diffusée.

L'interférence provient alors principalement du contour de la particule, c'est-à-dire de la diffraction créée par la courbure de la lumière à l'interface. Dans ce cas, le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la courbe granulométrique est la Théorie de Fraunhofer. Ce modèle présente l'intérêt de s'affranchir totalement des propriétés optiques de l'échantillon et du milieu porteur : il n'est pas nécessaire ici de connaître les indices de réfraction.

En revanche, lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde incidente, la théorie de Fraunhofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion, car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur.

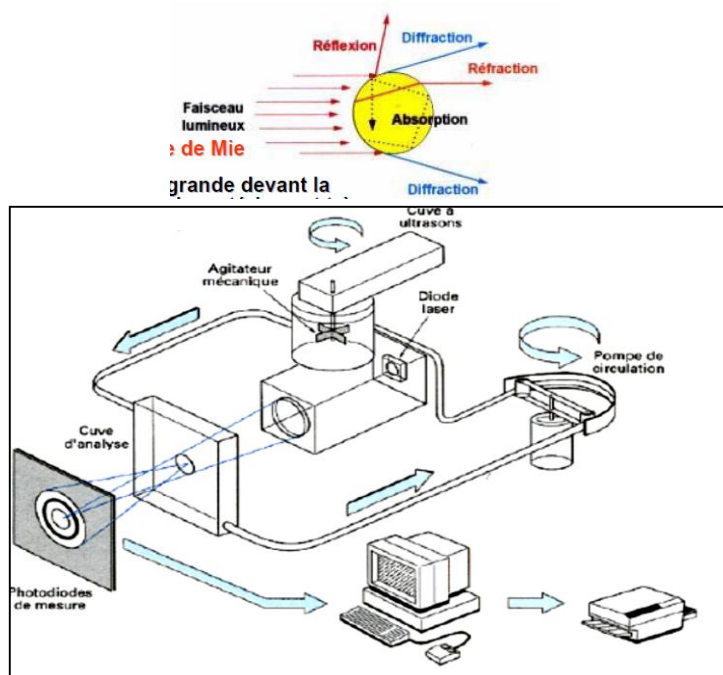


figure 2. 16 : Schéma de principe d'un granulomètre Laser

Un granulomètre laser est typiquement constitué de cinq sous-ensembles :

- un système de dispersion de la poudre
- un système de mise en circulation de la poudre
- un ensemble électronique d'amplification des signaux de mesure
- un banc optique
- un micro-ordinateur

La technique

Préparation et dispersion de l'échantillon

Le produit à étudier, préalablement dispersé dans un milieu liquide (ultrasons) ou mis en suspension dans un courant d'air, circule à travers une cellule de verre à faces parallèles éclairée par un faisceau de lumière laser (633 et 466 nm).

En mode de dispersion liquide, celui-ci porteur de particules doit être transparent à la longueur d'onde utilisée, neutre chimiquement, et d'indice de réfraction différent de celui de la particule. Il peut contenir un dispersant (tensio-actif), mais ne doit pas dissoudre les particules.

Pour les poudres nanométriques, il est nécessaire d'utiliser des ultrasons afin d'éliminer les agglomérats.

La séquence de mesure

Les particules ne sont pas analysées individuellement, mais dans leur ensemble. Il est nécessaire de faire appel à des logiciels de traitement d'images pour convertir le signal en informations granulométriques, distribution en taille et nombre de particules correspondant à chaque taille. La grandeur mesurée est un "diamètre équivalent de diffraction".

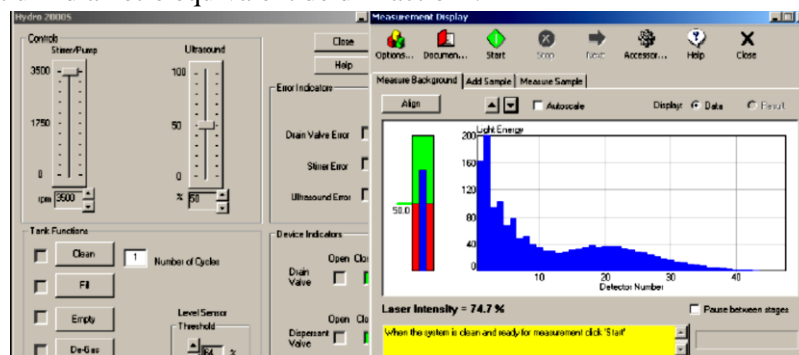


figure 2. 17 : Interface du logiciel de traitement des résultats granulométriques.

Lecture des résultats

Le premier résultat fourni par le granulomètre est la répartition en volume dans la population (échantillon), c'est-à-dire la répartition des sphères équivalentes qui pour le même volume occupé que par l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, donnant à la fois l'histogramme de répartition des classes, et la courbe du cumulé.

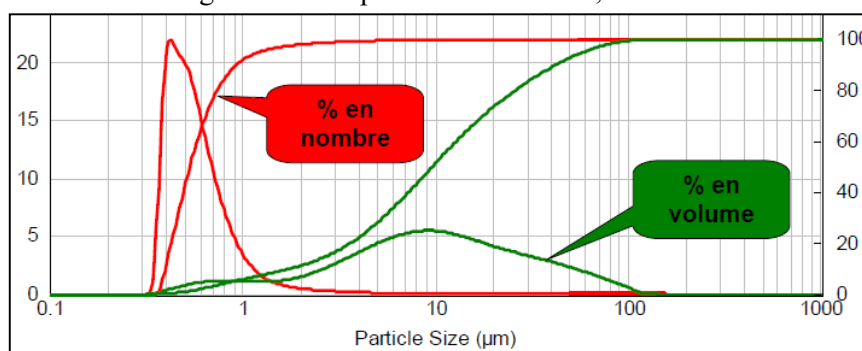


figure 2. 18 : Exemple de courbe obtenue.

Précautions à prendre

Lors de l'utilisation d'un granulomètre laser, il faut toujours garder en mémoire les hypothèses des théories mises en oeuvre, notamment l'hypothèse des particules sphériques. Par ailleurs, de manière à valider les résultats obtenus, il est toujours préférable de les comparer à des observations en microscopie électronique.

Enfin, il faut absolument connaître les propriétés optiques du matériau ainsi que le type de dispersant et le tensio-actif (si nécessaire) pour que l'analyse soit possible.

Les tailles des poudres sont déterminées par Granulométrie Laser de type Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Scirocco 2000 A, Unité de Recherche, Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE), Université M'hammed Bougara Boumerdes (UMBB). La distribution des particules est réalisée par voie sèche.

b) Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu car elle dépend de la masse des atomes et de la force des liaisons.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise est enregistrée. L'énergie du rayonnement IR se retrouve de ce fait diminuée après l'interaction, conduisant ainsi à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence.

Cette absorption n'est pas systématique, elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

• Absorbance :

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. On l'appelle également densité optique ou extinction. Il s'agit d'une grandeur sans unité, elle est donnée par la relation :

$$A_{\lambda} = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

L'absorbance est définie par le rapport entre la lumière incidente I_0 qui traverse le milieu à une longueur d'onde λ , et la lumière transmise I , exprimée en logarithme de base 10.

Appareillage et mesure

Les spectres FT-IR sont enregistrés par un spectromètre FT-IR_8400 du modèle SHIMADZU. La procédure pour obtenir les spectres FT-IR est la suivante : l'échantillon et le bromure de potassium (KBr) (transparent au rayonnement IR, pour éviter une sursaturation du signal) sont séchés dans une étuve pendant 24 h à la température de 105 °C. Ils sont ensuite mélangés dans des rapports de 1/20 et 1/30 (poudre : KBr) dans un environnement à humidité contrôlée. Par la suite, l'échantillon mélangé est pressé sous une masse de 10 tonnes pendant 1 minute à l'aide d'une presse hydraulique manuelle. Finalement, les pastilles obtenues sont placées dans le récipient d'échantillon, et un spectre infrarouge est obtenu en utilisant le logiciel OMNIC. Les paramètres de balayage sont : gamme spectrale de 4000-400 cm^{-1} , 16 balayages et résolution de 4 cm^{-1} . Afin de supprimer les caractéristiques instrumentales du spectre, un spectre de fond est également mesuré. Cette mesure est effectuée en prenant la lecture sans échantillon dans le compartiment d'échantillon.

Autres sels utilisés :

tableau 2.6 : Sels utilisés pour la préparation des films FT-IR

Sel	NaCl	KBr	CsI
Limite de transmission en cm^{-1}	650	400	1 à 50

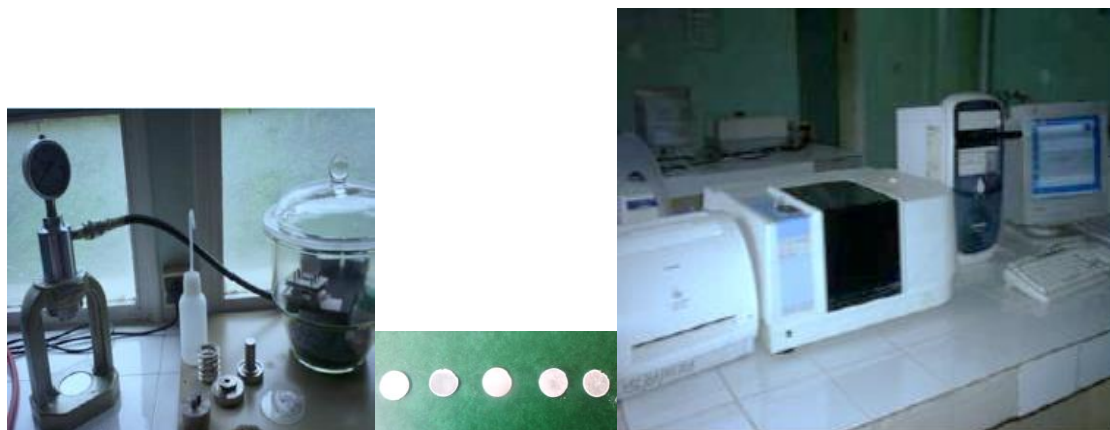


figure 2. 19 : Image des Spectrophotomètres FT-IR.

c) Masse volumique apparente des composites MCPs

La masse volumique des composites MCPs est déterminée par la méthode de pycnomètre et est calculée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_4 + m_2 - m_1 - m_3} * \rho_l \quad (2.2)$$

Avec : m_1 = masse du pycnomètre + bouchon du pycnomètre à vide

m_2 = masse du pycnomètre + bouchon du pycnomètre+ échantillon

m_3 = masse du pycnomètre + bouchon du pycnomètre +eau distillée + échantillon

m_4 = masse du pycnomètre + bouchon du pycnomètre +eau distillée

2.3.2. Caractérisations microstructurales

d) Microscopie Electronique à Balayage

Principe de fonctionnement du MEB : [9]

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui explore la surface de l'échantillon en la balayant point par point et ligne par ligne. Le signal recueilli par le détecteur est transmis à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec le balayage du faisceau incident. L'interaction du faisceau d'électrons avec la matière conduit à l'émission d'électrons de différentes énergies et de rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, rayons X et cathodoluminescence. Avec le MEB classique, équipé des détecteurs adaptés, trois informations distinctes peuvent être exploitées : l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la micro-analyse X. Un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie est couplé au MEB. L'agrandissement du microscope est donné par le rapport (L/l) de la longueur L de la ligne de balayage horizontale de l'écran d'affichage à la longueur l de la ligne correspondante balayée par le faisceau d'électrons primaires sur l'échantillon.

Un microscope électronique à balayage, comme le schématise la figure 2.21, est essentiellement constitué :

- d'un canon à électrons
- d'une colonne maintenue sous vide secondaire
- d'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelées condenseurs
- d'une platine porte-objet, permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions
- de détecteurs, permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon
- d'un système de visualisation des images.

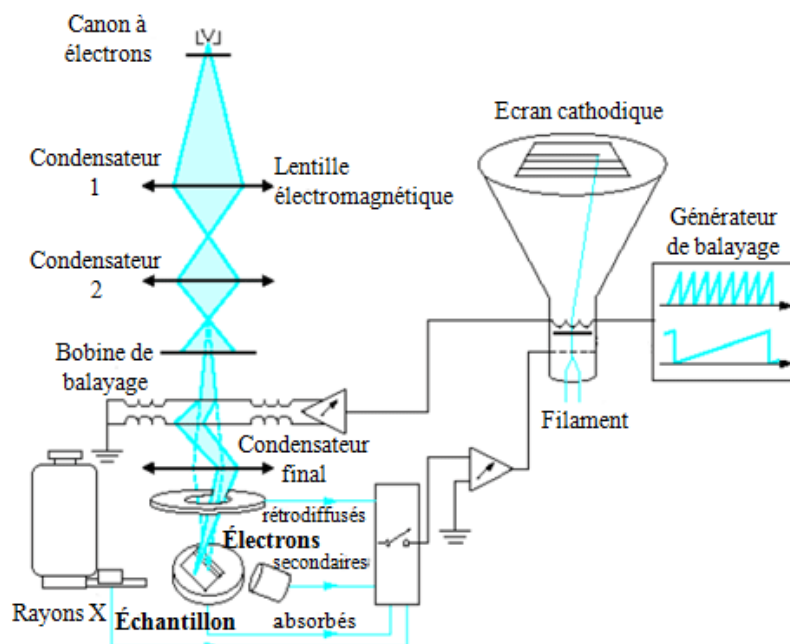


figure 2. 20 : Schéma de fonctionnement du MEB [78].

Le MEB permet d'obtenir des images de surface pratiquement de tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe ($\times 10$) à celle du microscope électronique en transmission (500.000 ou plus). Ces images mettent en valeur en premier le faisceau d'électrons réémis par le relief et la grande profondeur du champ.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 bars, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons qui peuvent supporter le vide sans le polluer.



figure 2. 21 : Microscope électronique à balayage.

Fonctionnement simplifié

L'image est une reconstitution. Une sonde envoie un faisceau d'électrons qui balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone induit par cette sonde pour en former une image cartographique de l'intensité de ce signal. Le MEB est constitué d'une source d'électrons et d'un jeu de lentilles (condenseur) qui focalise sur un diaphragme.

Une deuxième lentille (objectif) refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (< 15 à 200 \AA). Un jeu de bobines de déflection permet de déplacer le faisceau et de balayer ainsi l'échantillon.

L'agrandissement est déterminé par le rapport entre la surface balayée sur l'échantillon (un rectangle de dimension variant entre quelques millimètres et une fraction de micromètre de côté), et la dimension du document final sur l'écran d'observation.

Systèmes de fixation :

Une fois préparé correctement, l'échantillon doit être introduit dans la chambre objet du microscope et fixé sur un support adéquat. La nature du support et la manière à fixer sur ce support dépend à la fois de la nature de l'échantillon et du type d'observation et/ou d'analyse. Dans le cas d'une observation topographique d'un échantillon massif, la méthode la plus courante est de le coller sur un port échantillon à l'aide d'une laque conductrice (laque à l'argent ou le carbone) ou éventuellement d'un ruban adhésif double face.

Durant notre travail, nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) de l'université UMMTO de Tizi Ouzou de type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse EDS.

2.3.3. *Caractérisations thermiques*

Analyse thermique

Le terme Analyse Thermique (AT) est souvent utilisé pour décrire les techniques d'analyse expérimentales qui étudient le comportement d'un échantillon en fonction de la température. Cette définition est trop large pour être d'une utilité pratique. Dans ce travail, AT désigne les techniques d'AT conventionnelles telles que la Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC), l'Analyse Thermogravimétrie (*Thermal Gravimetric Analysis* TGA) et la détermination de la conductivité thermique par la méthode transitoire (Hot Disk).

a) Analyse thermique par DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais : Differential Scanning Calorimetry, DSC) est une technique d'analyse thermique développée par Watson et al. en 1962 [79]. L'appareil DSC mesure directement la capacité de stockage d'énergie pendant la fusion et permet une mesure précise de la capacité thermique [80]. La DSC mesure les températures et la chaleur provenant des changements importants en fonction du temps et de la température dans un environnement contrôlé [81] et [82]. Les mesures fournissent des données qualitatives et quantitatives sur les changements physiques et chimiques qui impliquent des processus endothermiques ou exothermiques [82]. Selon Kuznik et al [83], le nom de la calorimétrie différentielle à balayage est très clair:

Calorimétrie : La mesure de la quantité de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon soumis à un changement de température.

Différentiel : Les mesures ci-dessus sur l'échantillon sont effectuées par rapport à l'échantillon de référence avec des propriétés connues

Balayage : L'excitation thermique avec une rampe de température linéaire

La procédure d'analyse sous forme d'images est représentée sur la figure 2.22.

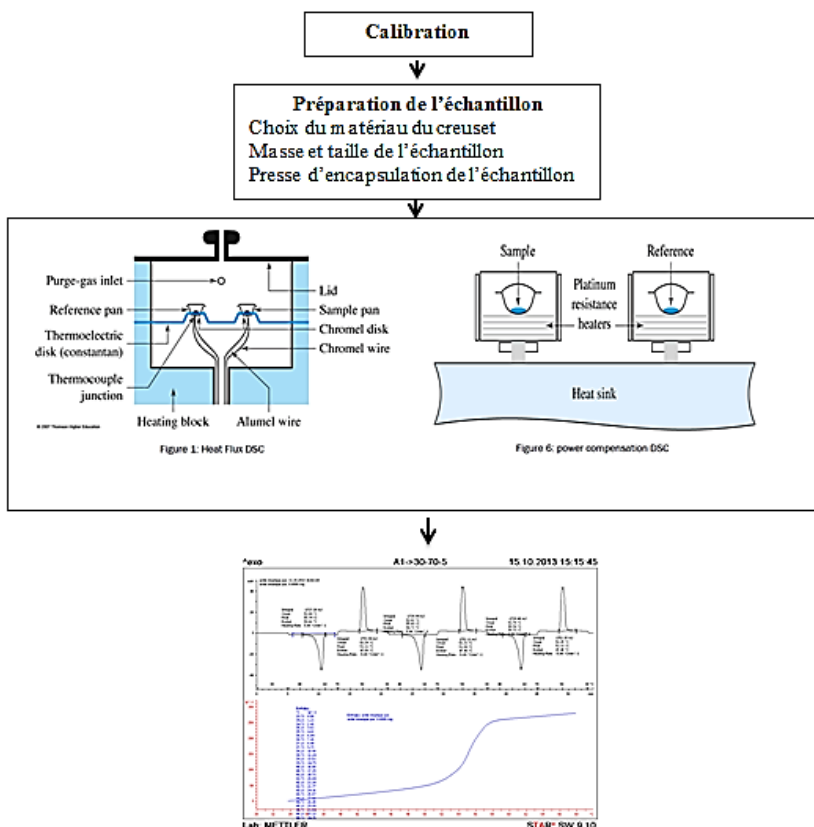


figure 2. 22 : Protocole d'analyse DSC, DSC flux de chaleur et de puissance de compensation [83] [82] [84].

Avant l'utilisation de l'instrument DSC, l'étalonnage de flux de chaleur et de la température doivent être vérifiés afin d'assurer la précision de la DSC et réduire l'incertitude de mesure. L'étalonnage de flux de chaleur (ligne de base) est effectué en chauffant et en refroidissant le creuset de l'échantillon vide dans la plage de température à appliquer dans l'analyse. Ce premier étalonnage permis d'avoir la ligne de base stable ou la détection de tout contaminant ou précipitation résiduelle. Dans un tel cas, le système est purgé avec de l'azote pendant 30 min avant le début de l'analyse, ce qui assure l'élimination de toute l'humidité et de l'oxygène de la chambre DSC. Le débit d'air d'azote peut être réglé et la DSC mis en marche à l'aide de l'interrupteur d'alimentation principal, suivi de la mise en marche de l'unité de refroidissement.

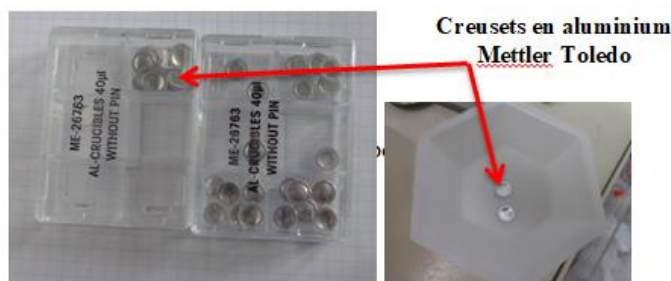


figure 2. 23 : Creusets en aluminium avec couvercle.

Le poids de l'échantillon est déterminé avec précision en déterminant la différence de poids du creuset et de son couvercle avant et après l'ajout de l'échantillon. La valeur résultante est mise dans les détails du cycle thermique (sous le poids de l'échantillon en mg) en utilisant logiciel DSC. Après avoir

placé l'échantillon dans le creuset, ce dernier est scellé avec un couvercle à l'aide d'une presse et placés dans un récipient étiqueté. Un creuset vide, utilisé comme un creuset de référence dans l'analyse DSC, est préparé en utilisant la même méthode.

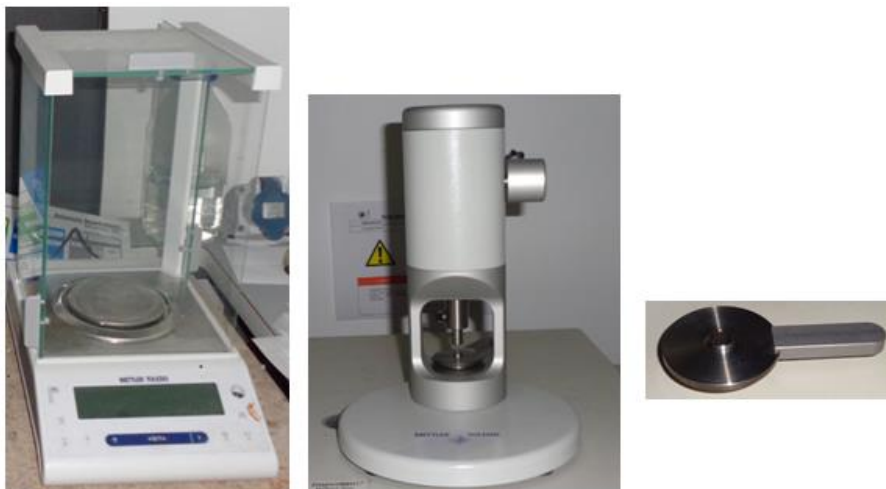


figure 2. 24 : Balance et presse Mettler Toledo.

Il est important de noter qu'avant d'essayer de placer les creusets dans la chambre DSC, le DSC est réglé pour maintenir la chambre d'analyse à 25 ± 1 °C avant le début du cycle. Cela garantit que l'échantillon n'est pas chauffé ou refroidi avant le début de l'analyse.

Une fois que le plateau d'échantillon approprié et le plateau de référence sont placés sur les cellules de capteur correspondantes à l'intérieur de la chambre DSC, un cycle thermique approprié aux objectifs de l'analyse est programmé en utilisant le logiciel de la DSC.

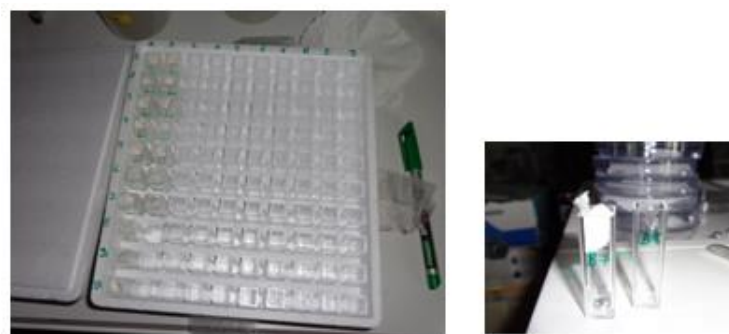


figure 2. 25 : Creusets préparés pour analyse DSC.

Les propriétés thermiques (température de changement de phase et chaleur latente de transition solide-liquide) sont déterminées à l'aide de la méthode DSC avec un instrument de marque Mettler Toledo Co, grâce à un cycle thermique de chauffage et refroidissement. Les balayages sont enregistrés à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5 °C/min. Les analyses thermiques DSC sont effectuées dans un intervalle de température de 25 °C à 100 °C, puis un refroidissement de 100 °C à 25 °C. Les températures sont enregistrées en général avec une faible erreur de 0,2 °C et les chaleurs latentes avec une erreur de 10%.

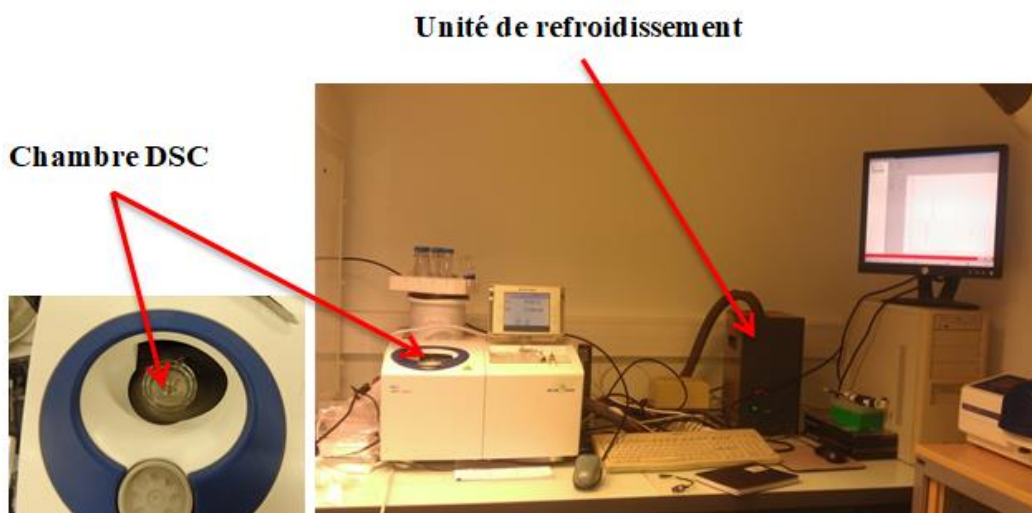


figure 2. 26 : Appareil de l'analyse DSC.

b) Analyse thermique par analyse TG-DTG

La thermogravimétrie (TG) est une branche de l'analyse thermique qui examine le changement de masse d'un échantillon [85] en fonction de la température dans le mode de balayage ou en fonction du temps dans le mode isotherme [86]. Tous les événements thermiques apportent un changement dans la masse de l'échantillon (par exemple la fusion, cristallisation ou de transition vitreuse), mais il y a quelques exceptions très importantes, qui sont la désorption, l'absorption, la sublimation, la vaporisation, l'oxydation, la réduction et la décomposition. La TG est utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux dans une variété de conditions et étudier la cinétique des processus physico-chimiques qui se produisent dans l'échantillon. Les caractéristiques de changement de masse d'un matériau sont fortement dépendantes des conditions expérimentales utilisées. Des facteurs tels que la masse de l'échantillon, le volume et la forme physique, la forme et la nature du support d'échantillon, la nature et la pression de l'atmosphère dans la chambre de mesure et la vitesse de balayage tous ont une influence importante sur les caractéristiques de la courbe TG enregistrée.

Les courbes TG sont habituellement tracées avec la variation de la masse (Δm), exprimée en pourcentage sur l'axe vertical et la température (T) ou du temps (t) sur l'axe horizontal. Une représentation schématique d'un procédé de réaction en une étape observée dans le mode de balayage est représentée sur la figure 2.27. La réaction se caractérise par deux températures, T_i et T_f . T_i représente simplement la température la plus basse à laquelle le début d'un changement de masse peut être détecté pour un ensemble donné de conditions expérimentales. De même, T_f représente la température la plus basse à laquelle le processus responsable de la variation de la masse est achevé. Les valeurs de T_i et T_f n'ont pas de signification absolue à la fois la température de réaction et l'intervalle de réaction (T_i - T_f) n'ont pas de valeur définitive, mais dépendent des conditions expérimentales.

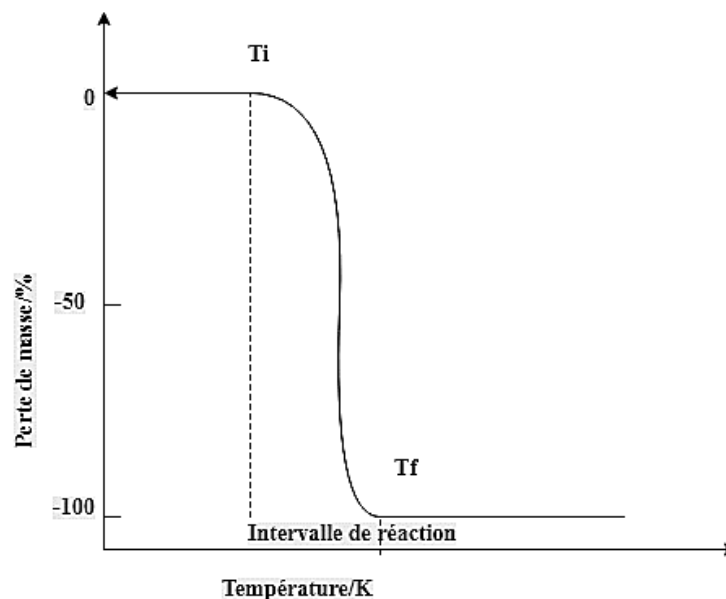


figure 2. 27 : Courbe TG avec une seule étape.

L'interprétation des données TG est souvent facilitée par comparaison avec des données provenant d'autres techniques expérimentales. Beaucoup de fabricants d'instruments d'assistance technique proposent des appareils TG-DTA simultanés. L'avantage du dispositif est qu'il permette une analyse simultanée de la TG-DTA pour le même échantillon dans des conditions expérimentales identiques. Il permet de fournir directement et rapidement des données comparatives.

Rapports TG

L'influence des conditions expérimentales sur la forme et les caractéristiques des courbes TG a été soulignée. Lors de la préparation d'un rapport sur une série d'expériences TG avec une description des résultats, les paramètres expérimentaux suivants sont à noter :

- l'identification de l'échantillon,
- forme et les dimensions de l'échantillon,
- masses de l'échantillon, initiale et finale,
- préconditionnement de l'échantillon,
- forme du creuset, taille et matériel,
- type et position de thermocouple de l'échantillon,
- atmosphère et vitesse d'écoulement de gaz,
- taux de chauffage ou température isotherme,
- matériel de référence utilisé pour l'étalonnage de la température,
- type d'instrument utilisé.

Avec un tel rapport des résultats provenant de différentes sources peuvent être utilement comparés.

La stabilité thermique des composites MCPs est mesurée en utilisant un appareil couplant la calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse thermogravimétrique TGA de type STA 409 PC LUXX, NETZSCH, programmé avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min sous atmosphère d'air.

c) Détermination de la conductivité thermique par la méthode Hot Disk

La conductivité thermique et la diffusivité thermique sont les deux propriétés physiques les plus importantes comme paramètres critiques dans la conception technique de tout processus thermique [87].

Il existe deux types d'approche de base pour mesurer la conductivité thermique du matériau, en fonction du type de régime thermique, du type d'appareillage et de la géométrie des éprouvettes, à savoir

l'approche en régime permanent et l'approche en régime transitoire. Les méthodes en régime permanent se basent sur la loi de Fourier, par exemple la méthode de la plaque chaude gardée, nécessite souvent un temps long pour atteindre l'équilibre thermique. Par conséquent, les méthodes transitoires, couramment utilisées pour mesurer la conductivité thermique, sont principalement le hot disk [88-93], le fil chaud [94-96] et la méthode flash [84, 97], en raison du temps de mesure de la conductivité thermique relativement faible [93, 98].

L'analyseur de constantes thermiques à disque chaud - parfois appelé source de plan transitoire ou technique de sonde dont la méthode est régie par la Norme Internationale ISO 2007-2 : 2008. La technique de TPS est soigneusement décrite par Gustafsson [99] et Gustavsson et al [88]. Cette méthode de TPS est une méthode expérimentale qui est utilisée pour produire des données de conductivité thermique et de diffusivité thermique d'une grande variété de matériaux solides et liquides.

Le principe de cette méthode est basé sur l'utilisation d'une source de chaleur sous forme d'une double spirale plane, normalement appelée capteur à disque chaud, qui est placé entre deux échantillons à étudier ou entre l'échantillon à caractériser et un autre matériau dont les propriétés sont connues. En faisant passer un courant électrique à travers le capteur et en enregistrant en même temps l'augmentation de résistance, on obtient une mesure de l'augmentation moyenne de la température de la double spirale en fonction du temps qui peut être utilisé pour déterminer les deux coefficients de transfert inconnus. Ainsi, le capteur à disque chaud agit à la fois comme source de chaleur et comme capteur de température. L'augmentation de température dans les expériences transitoires de ce type dépend du matériau étudié. Cependant, les valeurs typiques de l'augmentation de température totale sont comprises entre 0.2 et 5 K.

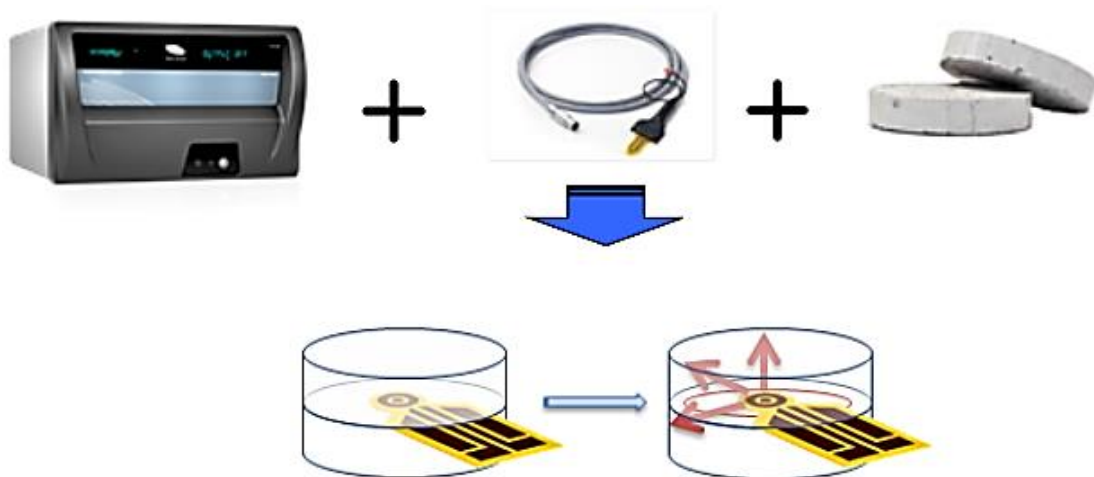


figure 2. 28 : Appareils et Schéma de principe de la méthode du hot disc.

Théorie

L'augmentation de température moyenne de la double spirale peut être exprimée par [88, 100-101]

:

$$\overline{\Delta T(\tau)} = \frac{P_0}{\sqrt{\pi^3} r k} D(\tau) \quad (2.3)$$

Ici, P_0 est la puissance totale produite pendant le temps transitoire, k est la conductivité thermique du matériau étudié et $D(\tau)$ est une fonction temporelle adimensionnelle donnée par :

$$D(\tau) = \frac{1}{[m(n+1)]^2} \cdot \int_0^\tau \sigma^{-2} d\sigma \left[\sum_{i=1}^n l \sum_{k=1}^n k \cdot \exp\left\{-\frac{l^2+k^2}{4n^2\sigma^2}\right\} I_0\left(\frac{lk}{2n^2\sigma^2}\right) \right] \quad (2.4)$$

Où n est le nombre de spirales dans le capteur et I_0 est une fonction de Bessel modifiée.

Le temps sans dimension

$$\tau = \sqrt{t/\theta} \quad (2.5)$$

Incorpore une échelle de temps donnée par :

$$\theta = \frac{r^2}{a} \quad (2.6)$$

Où t est le temps réel de la mesure, r est le rayon du cercle concentrique externe de la double spirale, et a est la diffusivité thermique de l'échantillon. L'échelle de temps θ est appelée temps caractéristique de l'enregistrement transitoire.

L'augmentation de température est obtenue à partir de la relation suivante :

$$R(t) = R_i [1 + \alpha \overline{\Delta T(\tau)}] \quad (2.7)$$







Où R_i est la résistance électrique initiale et α est le coefficient de température de résistivité de la sonde.

A partir de la théorie ci-dessus, les propriétés de transport thermique peuvent être trouvées en utilisant une technique d'ajustement de courbe appropriée pour la température mesurée expérimentalement en fonction des valeurs (points sur la courbe de temps). Pour plus d'informations sur cette technique expérimentale, voir le manuel d'utilisation intégré dans le logiciel de l'appareil hot disk. Le modèle idéal présuppose que le double capteur en spirale - supposé constituer un ensemble de sources de chaleur de lignes équidistantes, concentriques et circulaires - est placé dans un échantillon de dimensions infinies. En pratique, tous les échantillons réels ont des dimensions finies. Cependant, en limitant le temps du transitoire, qui est relié à la profondeur de pénétration thermique du chauffage transitoire, une mesure peut encore être analysée comme si elle a été réalisée dans un milieu infini. Cela signifie que le modèle théorique idéal est toujours valide dans une fenêtre de temps correctement sélectionnée pour l'évaluation.

Comparaison de modèles TPS

La gamme de l'applicabilité et autres spécifications principales de la TPS 500 sont donnés dans le tableau 2.7.

tableau 2.7 : Spécifications et plage d'applicabilité de l'instrument TPS 500.

	TPS 2500 S	TPS 2200	TPS 1500	TPS 500 S	TPS 500	TPS M1
						
ISO / DIS 22007-2.2	✓	✓	✓	✗	✗	✗
Solides	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Liquides	✓	✓	✓	✓	✗	✓
Poudres	✓	✓	✓	✗	✓	✓
Option 1-Dim	✓	✗	✓	✓	✓	✗
Option Anisotrope	✓	✓	✓	✗	✗	✗
Option Couche mince (Thin film)	✓	✓	✗	✗	✗	✗
Option Plaque mince (Slab)	✓	✓	✗	✓	✗	✗
Option Isolant peu dense	✓	✗	✓	✗	✗	✗
Option Capacité thermique	✓	✓	✓	✓	✗	✗
Température max	1000°C	750°C	1000°C	300°C	200°C	100°C
Nombre de sondes disponibles	13	12	11	3	2	1
Conductivité thermique min	0.001 W/m.K	0.01 W/m.K	0.001 W/m.K	0.03 W/m.K	0.03 W/m.K	0.03 W/m.K
Conductivité thermique max	1000 W/m.K	500 W/m.K	20 W/m.K	200 W/m.K	100 W/m.K	10 W/m.K
Précision	< 5%					

Mesure et appareillage

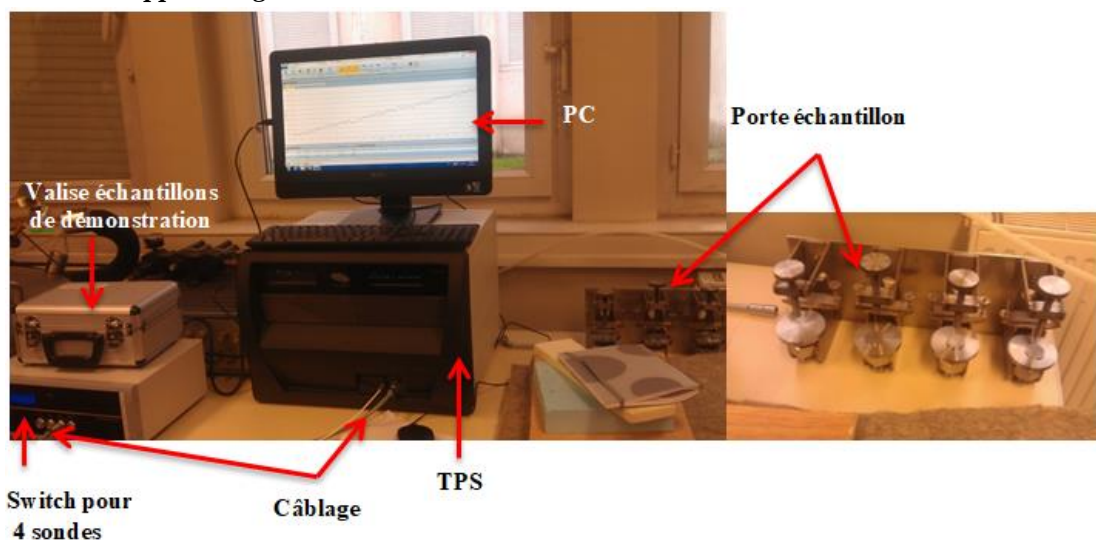


figure 2. 29 : Appareil Hot Disk et porte échantillons.

La conductivité thermique des échantillons MCPs est mesurée par la technique Hot Disk en utilisant deux appareils de mesure « Hot Disk Thermal Constants Analyser (TPS 500, Hot Disk AB, Göteborg, Suède) » du laboratoire Paris7 et « Hot Disk Thermal Constants Analyser (TPS 2500, Hot Disk AB, Göteborg, Suède) » du laboratoire CERTES.

Les résultats de la caractérisation pour les matières premières sont présentés ci-dessous.

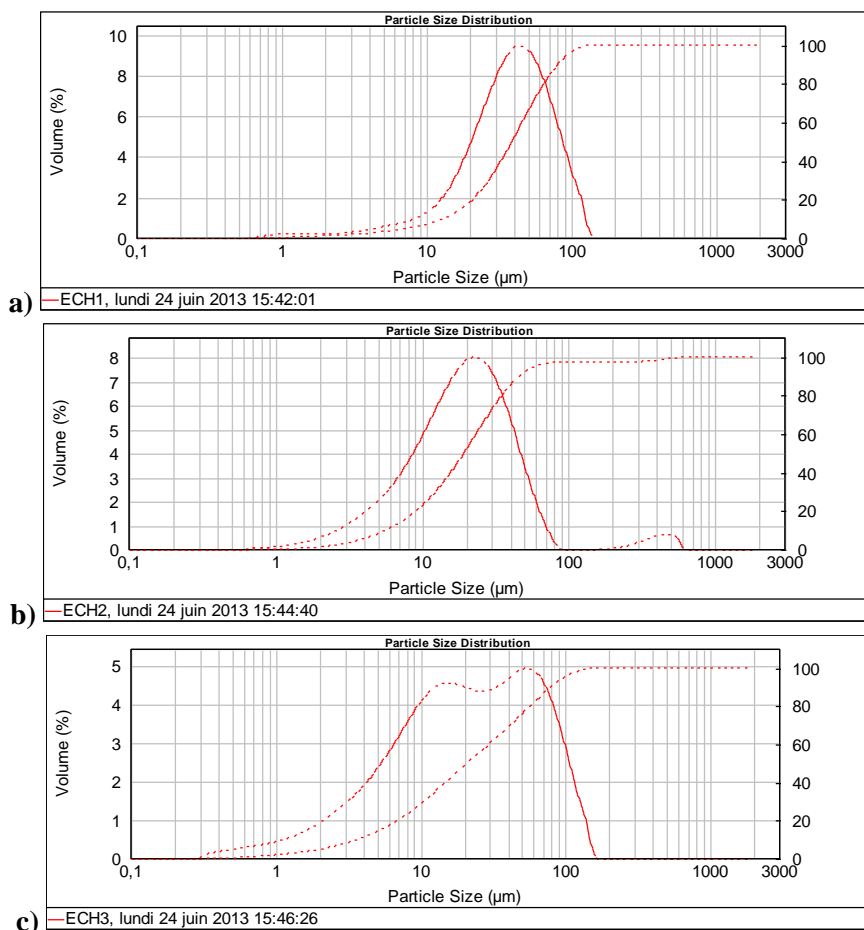
2.4. Résultats de caractérisation des matières premières

2.4.1. Résultats de la caractérisation des différentes poudres

a) Résultats de l'analyse GL des poudres

La figure 2.30 présente les fractions cumulées en volume en fonction du diamètre équivalent des particules pour les différentes poudres examinées dans ce travail.

Les tailles des particules des poudres sont déterminées par Granulométrie Laser. La distribution des particules est réalisée par voie sèche. Comme on peut le voir sur les figures ci-dessous, la distribution des particules de grignon d'olive et du graphite présentent une répartition granulométrique centrée de type monomodale. Par contre, la distribution des particules de charbon de grignon et de charbon de marc de café présentent une répartition granulométrique largement polydispersée de type bimodale. Les diamètres caractéristiques d_{10} , d_{50} et d_{90} , calculés à partir de la courbe des fréquences cumulées de la poudre de grignon d'olive sont respectivement de 45,8 μm , 112,7 μm et 202,6 μm . Dans le tableau 2.8, sont présentés les diamètres caractéristiques des particules des différentes poudres analysées.



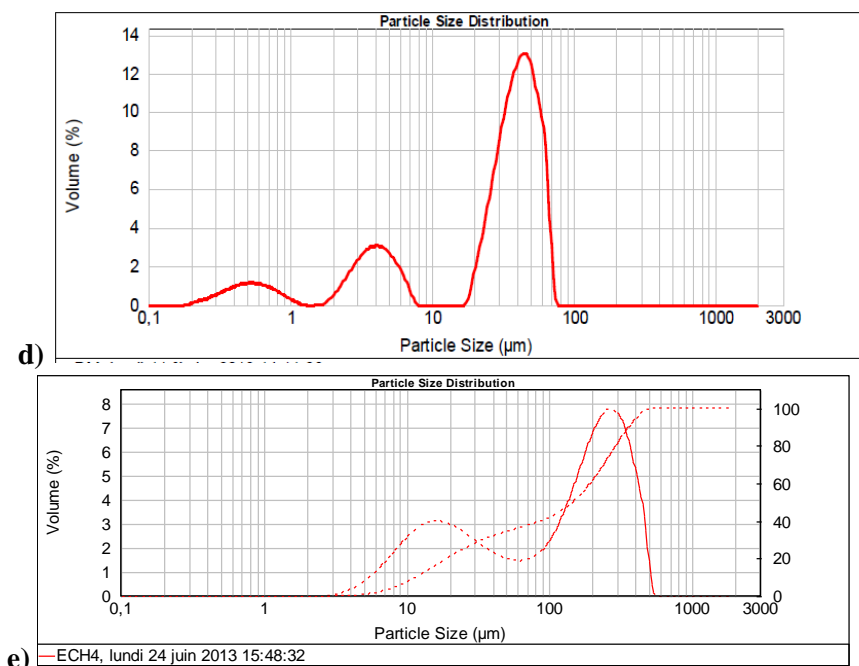


figure 2. 30 : Distribution granulométrique des particules des poudres, a) PGO [77], b) poudre de Gr, c) PChG, d) MC, e) ChMC.

tableau 2. 8 : Paramètres de taille des particules des différentes poudres.

Ech	$d_{(0.1)}$ (μm)	$d_{(0.5)}$ (μm)	$d_{(0.9)}$ (μm)	S/g (m^2/g)
PGO	45.770	112.720	202.612	0.128
Gr	5.647	19.100	46.128	0.519
PChG	3.642	20.752	78.517	0.778
ChMC	11.602	145.635	357.015	0.173
MC	2.583	35.058	57.857	1.48

Annotation: D_{50} signifie la taille de particule correspondante lorsque le pourcentage de distribution cumulatif atteint 50%; D_{10} signifie la taille de particule correspondante lorsque le pourcentage de distribution cumulatif atteint 10%; D_{90} signifie la taille de particule correspondante lorsque le pourcentage de distribution cumulatif atteint 90%; S / g signifie surface spécifique sur la base du poids.

b) Résultats de l'analyse MEBE des poudres

La figure 2.31 représente les images MEBE de la farine de grignon d'olive. Celle-ci présente une distribution de taille variable et une surface non lisse.

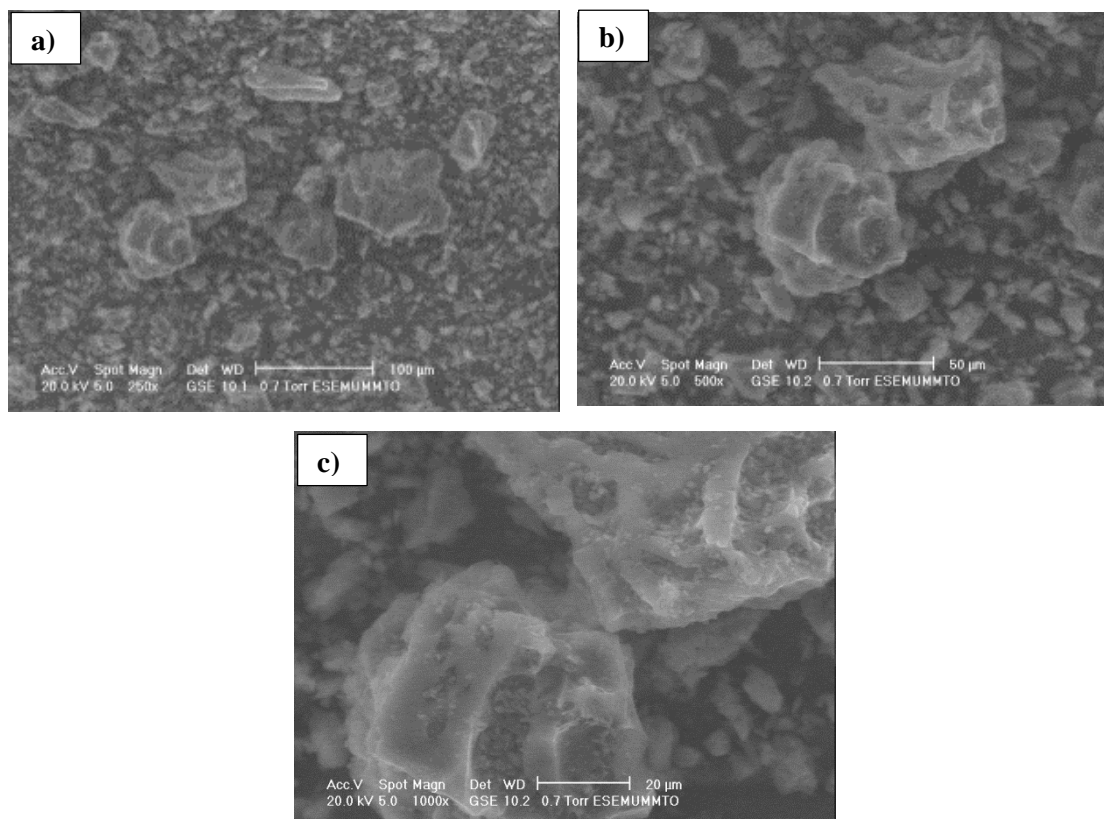


figure 2. 31 : Poudre de grignon d'olive (a. b. c. d) sous différents grossissements (250. 500. 1000).

La morphologie de surface du graphite utilisé pour l'amélioration de la conductivité thermique des composites MCP est identifiée par MEBE. L'image MEBE du graphite, montrée dans la figure 2.32, révèle clairement sa structure en forme de feuille. La morphologie du graphite ressemble à des structures en forme de flocons comme il est montré dans les images ci-dessous.

Les figures 2.33 et 2.34 représentent, respectivement, les images MEBE du charbon de commerce et du charbon de grignon d'olive. A partir de ces images, il est remarqué que les deux charbons ont une morphologie similaire. Celles-ci présentent des distributions de taille variables et des surfaces non lisses.

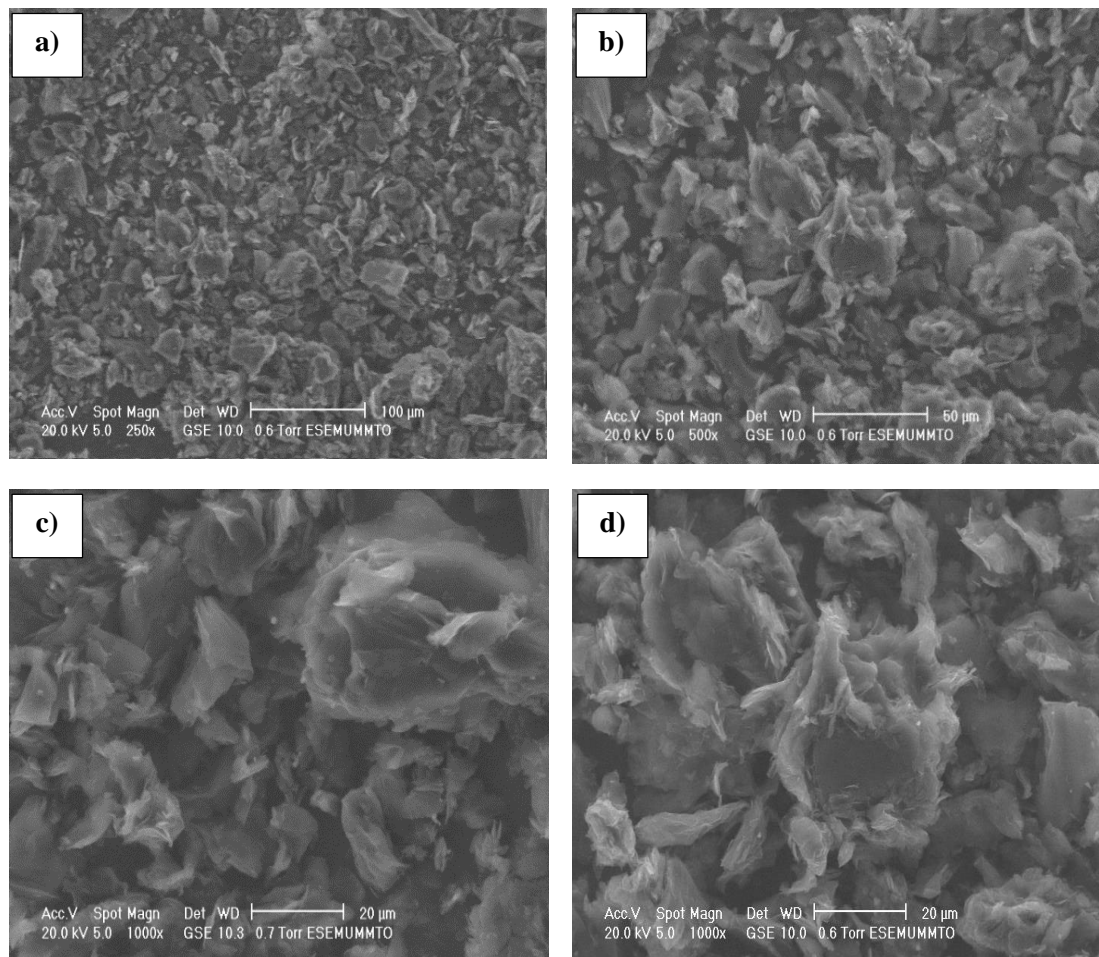


figure 2. 32 : Images MEBE de la poudre de graphite (a. b. c. d) sous différents grossissements (250. 500. 1000) [102].

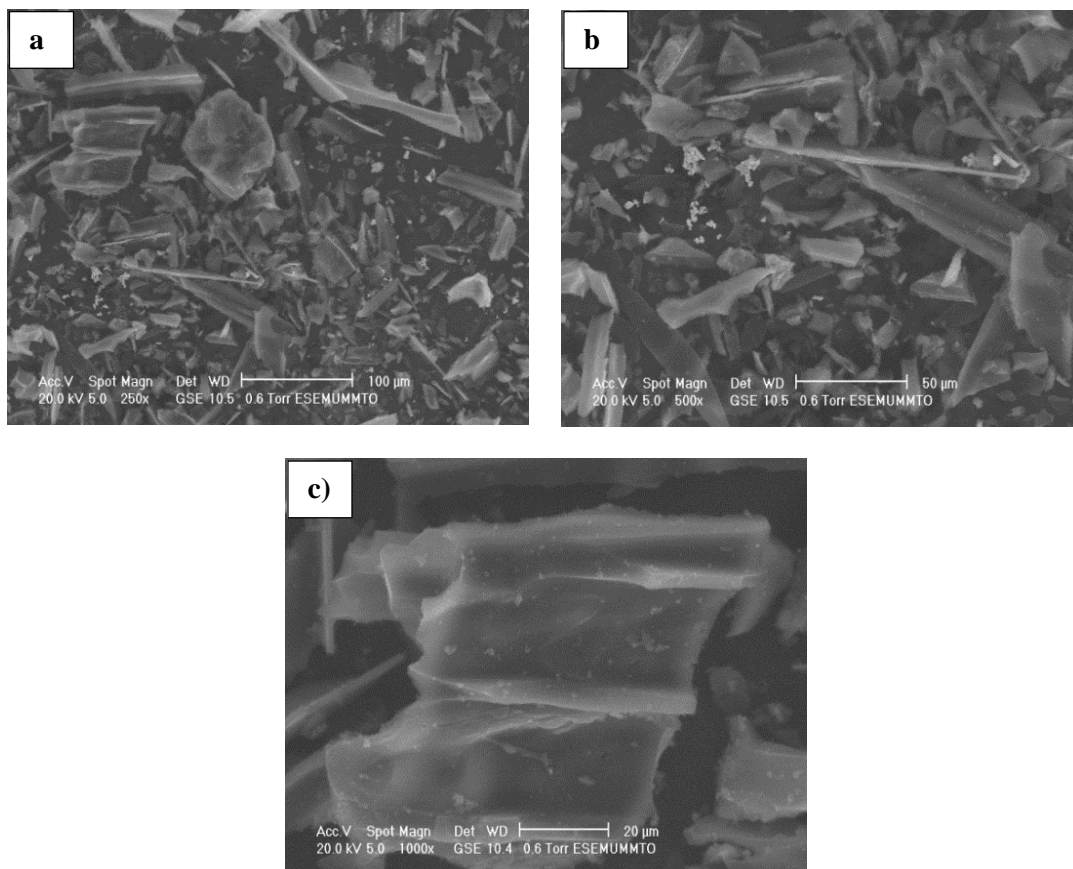


figure 2. 33 : Photographie MEBE de la poudre du charbon actif commercial (a. b. c. d) sous différents grossissements (250. 500. 1000).

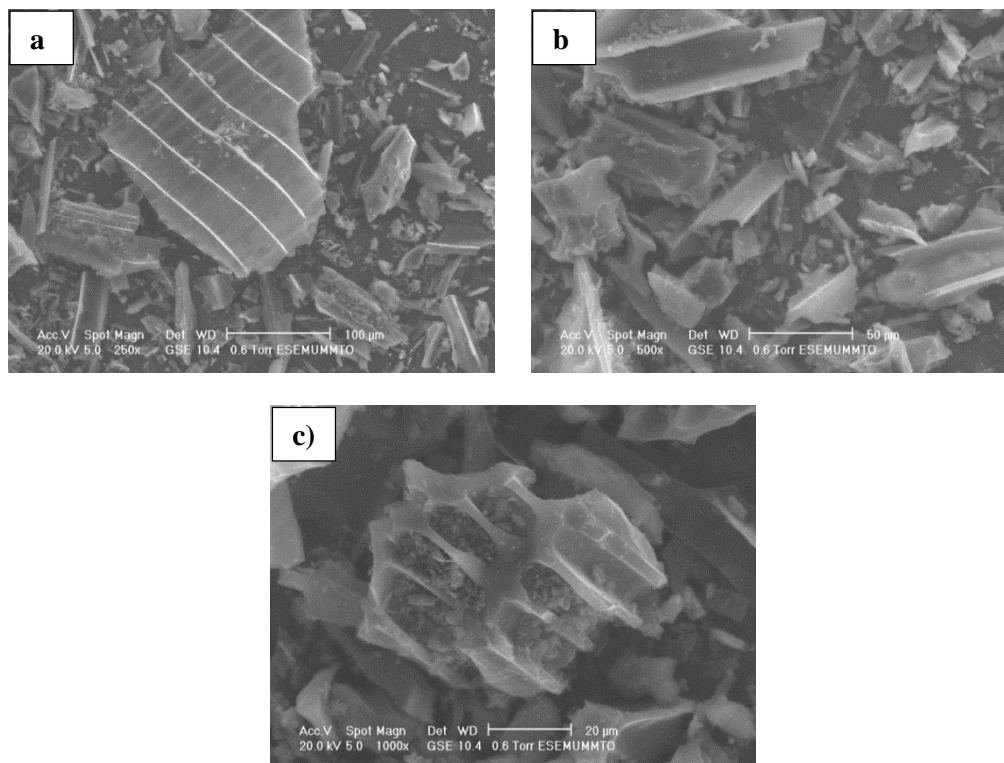


figure 2. 34 : Photographie MEBE de la poudre du charbon actif de grignon d'olive (a. b. c) sous différents grossissements (250. 500. 1000).

2.4.2. Résultats de la caractérisation pour les MCPs pur

a) Résultats de l'analyse FT-IR de la paraffine

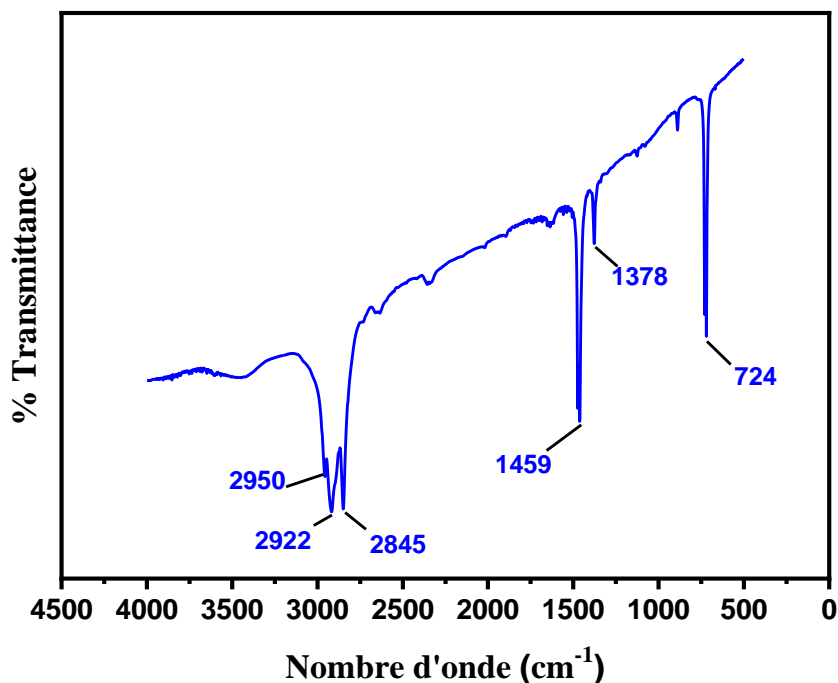


figure 2. 35 : Spectre FT-IR de la paraffine.

Dans le spectre de la paraffine solide pure de la figure 36, les pics à 2950, 2922 et 2845 cm^{-1} sont les pics d'étirement de C-H et le pic à 1459 cm^{-1} est le pic de déformation de $-\text{CH}_2$. Le pic à 1378 cm^{-1} représente les déformations dans le plan de C-H et C-C. Le pic à 724 cm^{-1} correspond à la vibration de basculement et de déformation en dehors du plan des composés de la paraffine [103-105].

tableau 2. 9 : Bandes d'absorption de la paraffine.

Bande caractéristique (cm^{-1})	Attribution
2950, 2922 et 2845	Pics d'étirement de C-H
1459	Pic de déformation de $-\text{CH}_2$
1378	Basculement et de déformation en dehors du plan des composés de la paraffine

2.4.3. Résultats de l'analyse FT-IR de l'acide stéarique

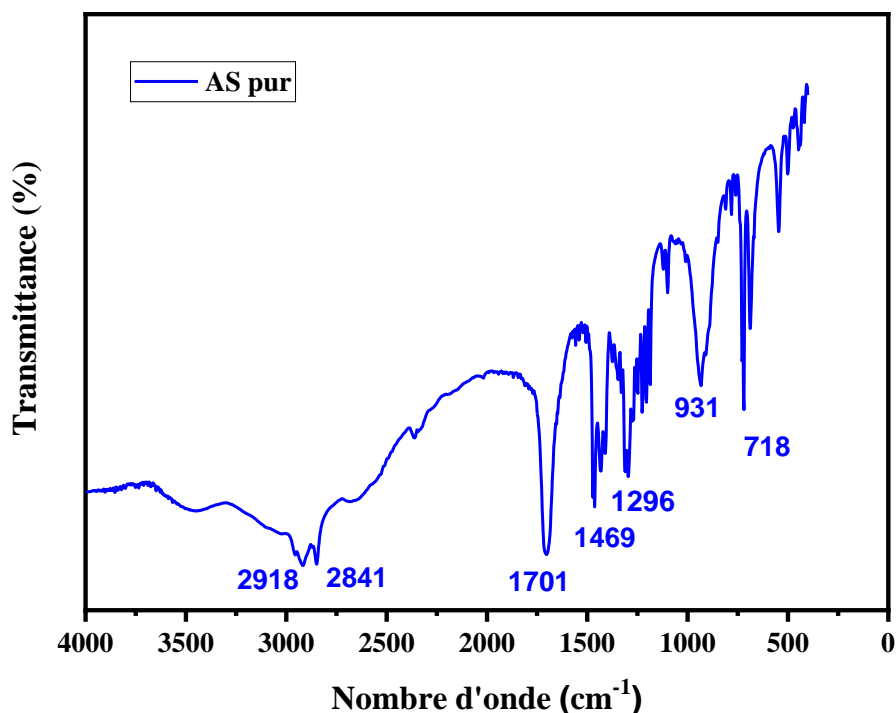


figure 2. 36 : Spectre FT-IR de l'acide stéarique.

Pour les MCPs purs, les principales bandes d'absorption observées sont essentiellement les signatures des liaisons suivantes [106-110] :

tableau 2. 10 : Bandes d'absorption de l'AS.

Bandes caractéristiques (Acide stéarique)	Attribution
2917 cm ⁻¹	Vibration d'élongation symétrique de son groupe -CH ₃
2849 cm ⁻¹	Vibration d'élongation symétrique de son groupe -CH ₂
1703 cm ⁻¹	Correspond à l'extrémité de vibration d'élongation C=O
1464 et 1296 cm ⁻¹	Affectés à la vibration dans le plan de courbure de la fonction de l' -OH dans SA
934 cm ⁻¹	Correspond à l'extérieur de la vibration de flexion du plan de Fonction -OH
720 cm ⁻¹	Représente la vibration dans le plan d'oscillation du Fonction -OH

b) Résultats de l'analyse DSC des MCPs purs

Une analyse DSC en tant que méthode de caractérisation essentielle est appliquée sur trois MCPs purs différents à savoir, la Paraffine et deux acides gras (Acide Stéarique et l'Acide Laurique), dans la plage de température allant de 20 °C à 100 °C avec des vitesses de chauffage/refroidissement de (1, 3, 5 et 10) °C/min. Sur la base des données DSC, les températures et les chaleurs latentes de changement de phase sont déterminées. Les résultats obtenus sont discutés et des candidats MCPs appropriés pour une application de stockage par chaleur latente dans un système de stockage sont identifiés.

Un dispositif DSC1 STAR^e Système (Mettler Toledo) est utilisé dans les expériences. Les échantillons (~ 12 mg) sont placés dans un creuset en aluminium puis scellé à l'aide d'une pastilleuse. La température de changement de phase est répartie en températures de début, de pic et de fin de fusion/solidification. Les températures de début et de fin de changement de phase sont les températures à l'intersection de la ligne de base extrapolée et les tangentes à la courbe DSC tirée aux points d'inflexion vers la gauche et la droite du pic tandis que la température maximale est la température au point culminant de la courbe DSC. La chaleur latente de fusion/solidification est obtenue en intégrant la zone de pic entre les températures de début et de fin du pic. Les températures de début et de fin et l'enthalpie de fusion sont évaluées comme la moyenne de trois mesures indépendantes. Les propriétés thermiques sont extraites en utilisant le logiciel METTLER : STAR^e Default DB V9.10-STAR^e Software. Les températures sont enregistrées en général avec une faible erreur de 0.2 °C et les chaleurs latentes avec une erreur de 10%. Pendant la mesure, les régimes de température suivants sont appliqués : 5 min du régime isotherme, chauffage à (1, 3, 5 et 10) °C/min de 20 °C à 85 °C. 5 min du régime isotherme, refroidissement à (1, 3, 5 et 10) °C/min de 85 °C à 20 °C. 5 min du régime isotherme. L'essai est répété trois fois pour chaque échantillon. Toutes les expériences sont réalisées dans une atmosphère d'air avec un débit de 40 ml/min.

Les figures 2.37, 2.38 et 2.39 décrivent les résultats de l'analyse DSC utilisée pour la détermination des températures et des enthalpies de changement de phase des matériaux MCPs examinés. Un effet significatif de la vitesse de chauffage et de refroidissement sur la température de changement de phase est observé pour tous les MCPs. Il est remarqué qu'avec l'augmentation de la vitesse de chauffage/refroidissement, la plage de température de changement de phase est plus étendue.

Lorsque le taux de chauffage ou de refroidissement augmente de 1 °C/min à 10 °C/min, la différence dans la température de début de changement de phase lors du processus de fusion est ≈ 0.32 °C, mesuré pour tous les MCPs. Elle est de 0.69, 1.08 et 0.41 °C, respectivement, pour la température de début de solidification de la paraffine, l'AS et l'AL. D'autre part, des limites nettes de la transition de changement de phase sont trouvées pour les vitesses de chauffage plus basses. Dans ce cas, il est facile d'identifier les températures de début et de fin de changement de phase et de calculer l'enthalpie correspondante.

Les températures de début et de fin de changement de phase et l'enthalpie de changement de phase des différents MCPs sont indiquées dans les tableaux 2.11-2.14.

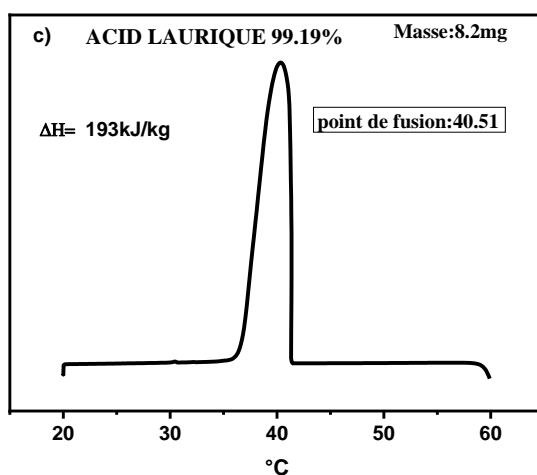
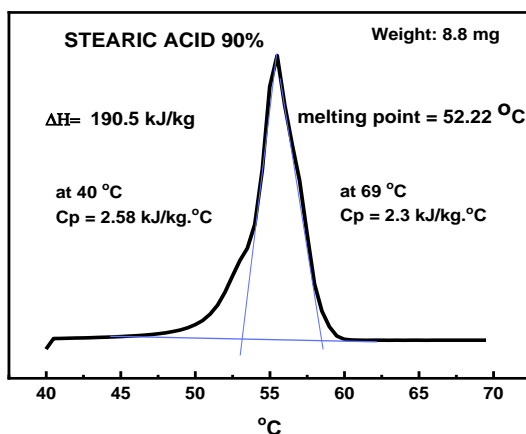
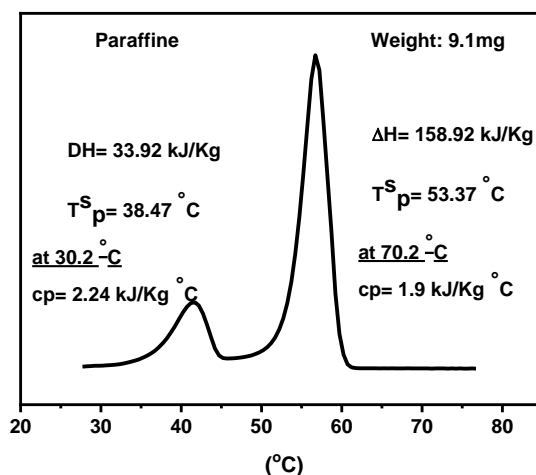


figure 2. 37 : Courbes DSC de a) la paraffine. b) l'acide stéarique et c) l'acide laurique

En considérant les diagrammes DSC, nous pouvons voir que pendant les processus de chauffage et de refroidissement, toutes les courbes de flux de chaleur mesurés en fonction de la température

présentent un caractère unimodal pour les acides gras. D'autre part, des formes bimodales sont obtenues pour la paraffine.

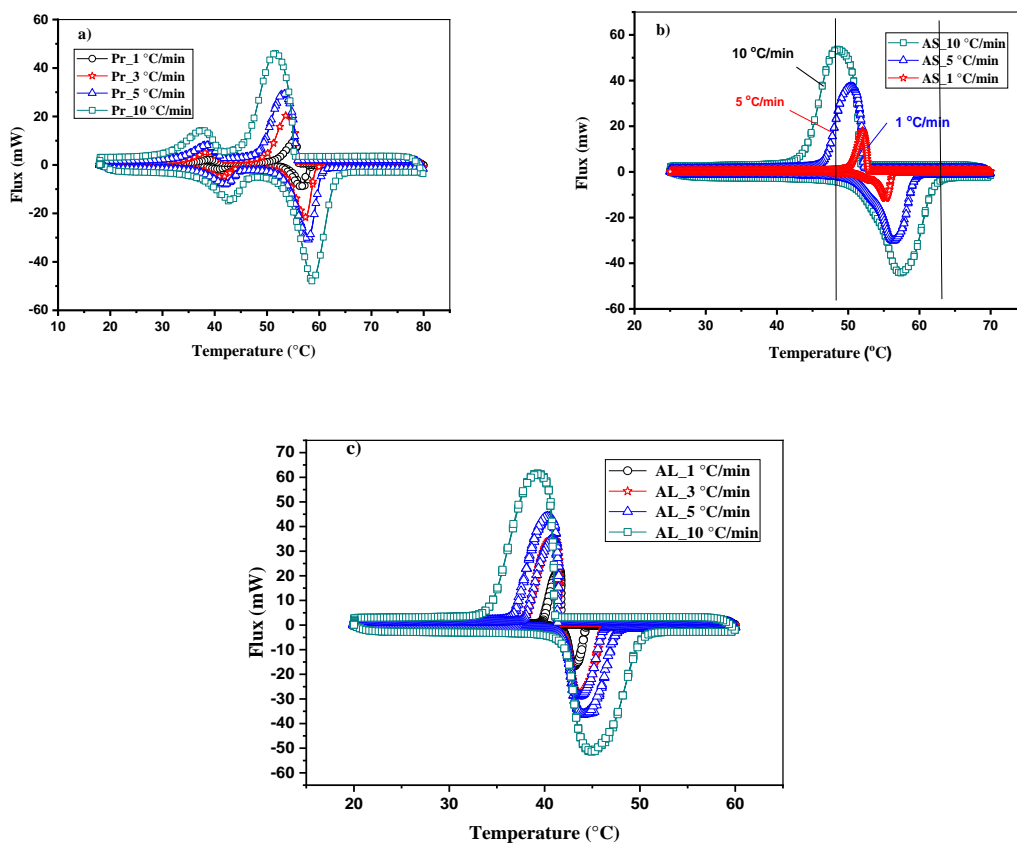


figure 2. 38 : Comparaison des courbes DSC à différentes vitesses de chauffage/refroidissement.

a) Paraffine (Pr). b) Acide Stearique AS. c) Acide Laurique (AL).

tableau 2. 11 : Résultats DSC de la paraffine pendant le cycle de fusion.

Nom de l'échantillon	Cycle endothermique (fusion)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
	T_{df} (°C)	T_{Pf} (°C) Pic	T_{Ff} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{df} (°C)	T_{PF} (°C) Pic	T_{Ff} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
Paraffine1	36.92	40.74	42.85	38.07	53.91	56.68	58	155.79
Paraffine3	36.75	41.30	43.87	37.09	53.37	57.32	59.17	154.10
Paraffine5	36.85	41.90	44.71	36.01	53.39	57.80	60.32	151.14
Paraffine10	37.32	42.89	46.14	34.17	53.59	58.76	62.71	149.29

tableau 2. 12 : Résultats DSC de la paraffine pendant le cycle de solidification.

Nom de l'échantillon	Cycle exothermique (solidification)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
Paraffine1	41.31	38.92	35.52	36.08	55.99	55.40	51.87	159.12
Paraffine3	41.43	38.72	34.35	35.20	55.77	54.01	50.11	157.10
Paraffine5	41.36	38.41	33.47	34.46	55.61	53.16	48.79	156.62
Paraffine10	40.99	37.54	31.74	32.98	55.30	51.62	46.15	156.14

tableau 2. 13 : Comparaison des résultats de l'analyse DSC pour l'Acide Stéarique (AS) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe

Nom de l'échantillon	Moyenne sur trois cycles de l'analyse DSC							
	Propriétés thermiques du processus de solidification				Propriétés thermiques du processus de fusion			
	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{df} (°C)	T_{PF} (°C) Pic	T_{FF} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
AS-1	52.78	52.03	50.53	189.54	53.33	55.26	56.19	186.37
AS-5	52.32	51.2	47.47	190.17	52.81	55.77	58.7	196.39
AS-10	51.70	48.53	44.09	191.39	52.67	57.32	61.83	188.4

tableau 2. 14 : Comparaison des résultats de l'analyse DSC pour l'Acide Laurique (AL) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe

Nom de l'éch	Moyenne sur trois cycles de l'analyse DSC							
	Propriétés thermiques du processus de solidification				Propriétés thermiques du processus de fusion			
	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{df} (°C)	T_{PF} (°C) Pic	T_{FF} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
AL-1	41.57	41.55	39.86	190.25	42.03	43.08	44.31	194.40
AL-3	41.38	40.82	38.14	191.34	41.98	43.70	46.04	192.52
AL-5	41.36	40.32	36.76	193.11	41.94	44.10	47.29	192.94
AL-10	41.16	39.19	34.54	193.31	42.03	45.00	49.91	192.67

La répétition de la mesure avec une même vitesse de chauffage et des masses d'échantillons différentes donne des résultats comme le montre la figure 2.39.

Alors que le résultat pour une configuration de mesure est hautement reproductible, un changement dans la configuration de mesure change également le résultat. L'intégrale des courbes et l'apparition des pics se révèlent dépendre de la vitesse de chauffage ou de la masse de l'échantillon (voir figure 2.39). Par conséquent, pour les matériaux purs, le début du pic est couramment utilisé pour marquer la température de fusion, et l'intégrale du pic indique l'enthalpie de fusion. Cependant, dans le contexte du MCP, ce n'est pas une approche utile, car l'information nécessaire est la pente de la courbe $h(T)$ et pas seulement les deux valeurs température de fusion T_F et enthalpie massique de fusion Δh . De toute évidence, le même échantillon ne devrait être caractérisé que par une seule courbe.

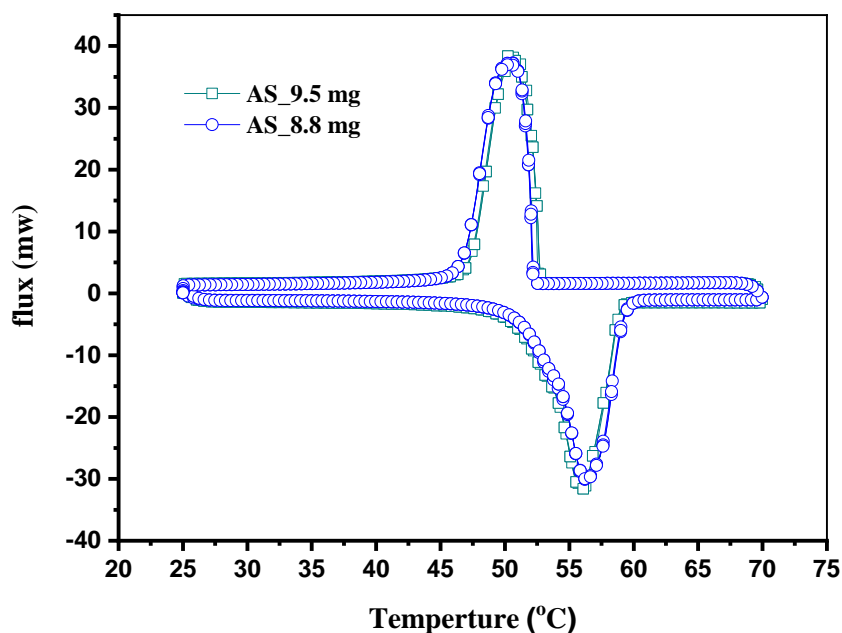


figure 2 .39 : Comparaison des courbes DSC de l'AS avec différentes masses à 5°C/min.

La figure 2. 40 montre les courbes de capacité thermique obtenues à partir des tests DSC. Les données représentent les valeurs moyennes de trois mesures. Le matériau testé (AS) a montré une augmentation de la capacité thermique lors de la fusion. De manière similaire aux courbes de flux de chaleur montrées dans la figure 2. 39. b, une augmentation remarquable de la capacité thermique avec le taux de changement de température décroissant est observée dans les plages de températures correspondantes aux changements de phase solide-liquide. Par exemple, pour la vitesse de chauffage de 1 °C/min, la fonction de capacité spécifique de l'acide stéarique atteint le maximum à 82 J/g.K. Lorsque la vitesse chauffage est de 10 °C/min est utilisée, la capacité thermique maximale est seulement de 34.5 J/g.K. Cette remarque peut avoir des conséquences importantes sur les capacités thermiques pratiques des MCPs pour la récupération d'énergie etc...

D'un point de vue quantitatif, les valeurs mesurées de la capacité thermique correspondant à la fusion sont très élevées, ce qui rend le MCP étudié (AS) bien applicable pour un stockage efficace de la chaleur. Pour des températures plus basses, par exemple 45 °C, la capacité thermique mesurée a chuté et atteint la valeur de 1.2 J/g. K.

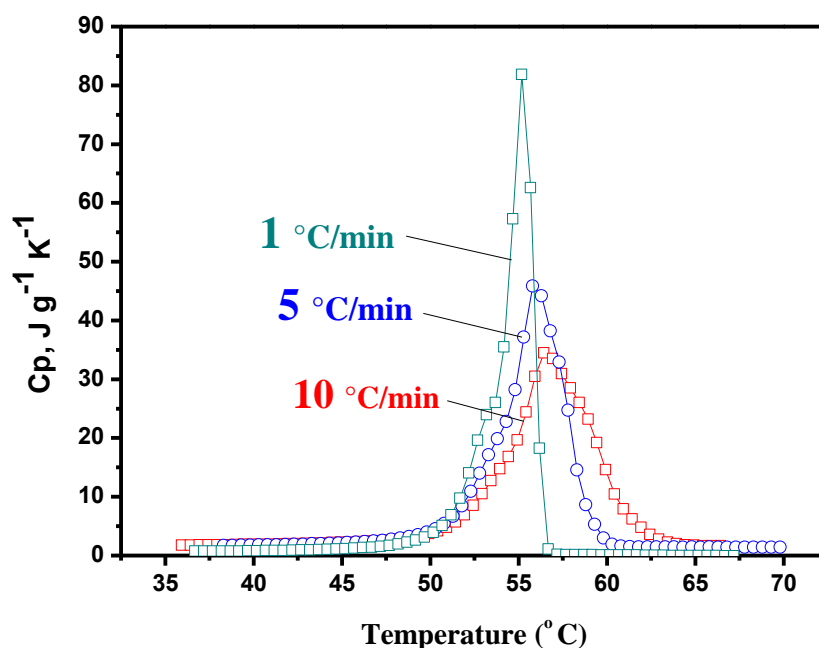


figure 2.40 : Courbes C_p de l'AS à différentes vitesses de chauffage.

tableau 2.15 : Températures de changement de phase des MCPs purs.

MCP	Vitesse de changement de température (°C/min)	Températures de fusion (°C)			Températures de solidification (°C)		
		Début	Pic	Fin	Début	Pic	Fin
Paraffine	1	53.91	56.68	58	55.99	55.40	51.87
	3	53.37	57.32	59.17	55.77	54.01	50.11
	5	53.39	57.80	60.32	55.61	53.16	48.79
	10	53.59	58.76	62.71	55.30	51.62	46.15
Acide Stéarique (AS)	1	53.33	55.26	56.19	52.78	52.03	50.53
	-	-	-	-	-	-	-
	5	52.81	55.77	58.7	52.32	51.2	47.47
	10	52.67	57.32	61.83	51.70	48.53	44.09
Acide Laurique (AL)	1	42.03	43.08	44.31	41.57	41.55	39.86
	3	41.98	43.70	46.04	41.38	40.82	38.14
	5	41.94	44.10	47.29	41.36	40.32	36.76
	10	42.03	45.00	49.91	41.16	39.19	34.54

Dans le tableau 2.15, les enthalpies de fusion et de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffage et de refroidissement sont présentées. La paraffine présente des enthalpies faibles par rapport aux valeurs obtenues pour les acides gras. Les valeurs d'enthalpie de la paraffine ont varié de 151.14 J/g à 189.54 J/g. L'acide stéarique a donné l'enthalpie dans une plage de 186.37-196.39 J/g et une plage de 190.25-194.40 est enregistrée pour l'acide laurique.

tableau 2. 16 : Enthalpies de changement de phase des MCPs purs.

MCP	Vitesse de changement de température (°C/min)	Enthalpie (J/g)	
		Enthalpie de fusion	Enthalpie de solidification
Paraffine	1	155.79	159.12
	3	154.10	157.10
	5	151.14	156.62
	10	149.29	156.14
Acide Stéarique (AS)	1	186.37	189.54
	-	-	-
	5	196.39	190.17
	10	188.4	191.39
Acide Laurique (AL)	1	194.40	190.25
	3	192.52	191.34
	5	192.94	193.11
	10	192.67	193.31

➤ Conclusion de l'analyse DSC sur les MCPs purs

L'analyse thermique (DSC) de trois MCPs purs est effectuée, en tenant compte des effets de la vitesse de chauffage/refroidissement sur les caractéristiques de changement de phase (températures et enthalpies de changement de phase).

Les principaux résultats de cette analyse DSC sur ses trois MCPs peuvent être résumés dans les points suivants :

- Le choix d'un mode de chauffage/refroidissement approprié du test DSC est particulièrement important pour l'évaluation et la généralisation des performances thermiques du MCP. À cet effet, il est constaté qu'il manque une méthodologie universelle pour tester les MCPs avec une application supposée dans l'industrie de la construction ou autre bien qu'une faible vitesse de chauffage/refroidissement semble prometteuse pour une description détaillée des processus de changement de phase.

- Un effet significatif de la vitesse de chauffage et de refroidissement sur la température de changement de phase est observé pour tous les MCPs étudiés.

En général, avec l'augmentation de la vitesse de chauffage/refroidissement, la plage de changement de phase est plus étalée.

- La variation de la vitesse de chauffage/refroidissement n'entraîne que de faibles différences entre les enthalpies de fusion/cristallisation mesurée.

- Les MCPs présentent des enthalpies de changement de phase presque égales. Cependant, tous les matériaux étudiés se sont révélés être des candidats appropriés pour une application dans les systèmes de stockage par chaleur latente en raison de leurs propriétés thermiques intéressantes.

Chapitre 3

Résultats de la caractérisation des composites MCPs

Les systèmes de stockage d'énergie thermique utilisant des matériaux à changement de phase (MCP) peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, tels que le stockage d'énergie solaire, la récupération de la chaleur résiduelle ou la climatisation intelligente dans les bâtiments. Cependant, leur incorporation dans certains systèmes de stockage et l'utilisation possible de l'énergie thermique sont liées à la bonne compréhension des processus de changement de phase. Les propriétés thermophysiques de différents composites MCP sont caractérisées afin de sélectionner des matériaux appropriés au stockage thermique par chaleur latente.

3.5. Résultats de la caractérisation des composites MCPs

3.5.1. Analyse structurale des composites MCPs

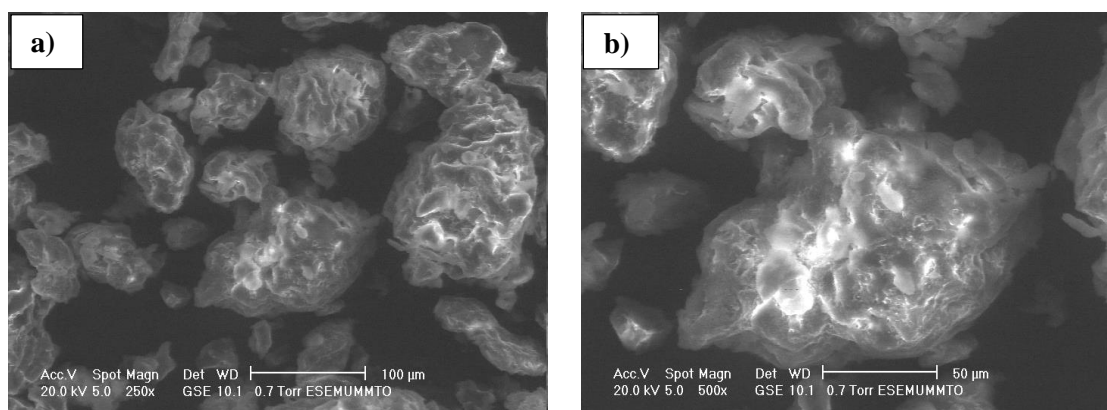


figure 3.1: Micrographes MEBE de la composite PGO/AS avant la compression uniaxiale (a. b) sous différents grossissements (250 et 500).

La figure 3.1 représente les images MEBE des composites MCPs PGO/Pr sous forme de poudre (avant compression uniaxiale). Comme illustré précédemment (au chapitre 2), la poudre de grignon présente une distribution de taille variable et une surface non lisse.

Pour étudier la dispersion des particules de farine de grignon dans le MCP, le composite MCP préparé par imprégnation et compression uni-axiale à froid est fracturé. La figure 3.2 montre les photographies MEBE du composite PGO/Pr à différentes magnitudes. Elle montre que la paraffine est absorbée dans les pores et en surface des particules de PGO. La structure poreuse des particules de grignon assure la tenue mécanique de l'ensemble composite et empêche la fuite du MCP en fusion.

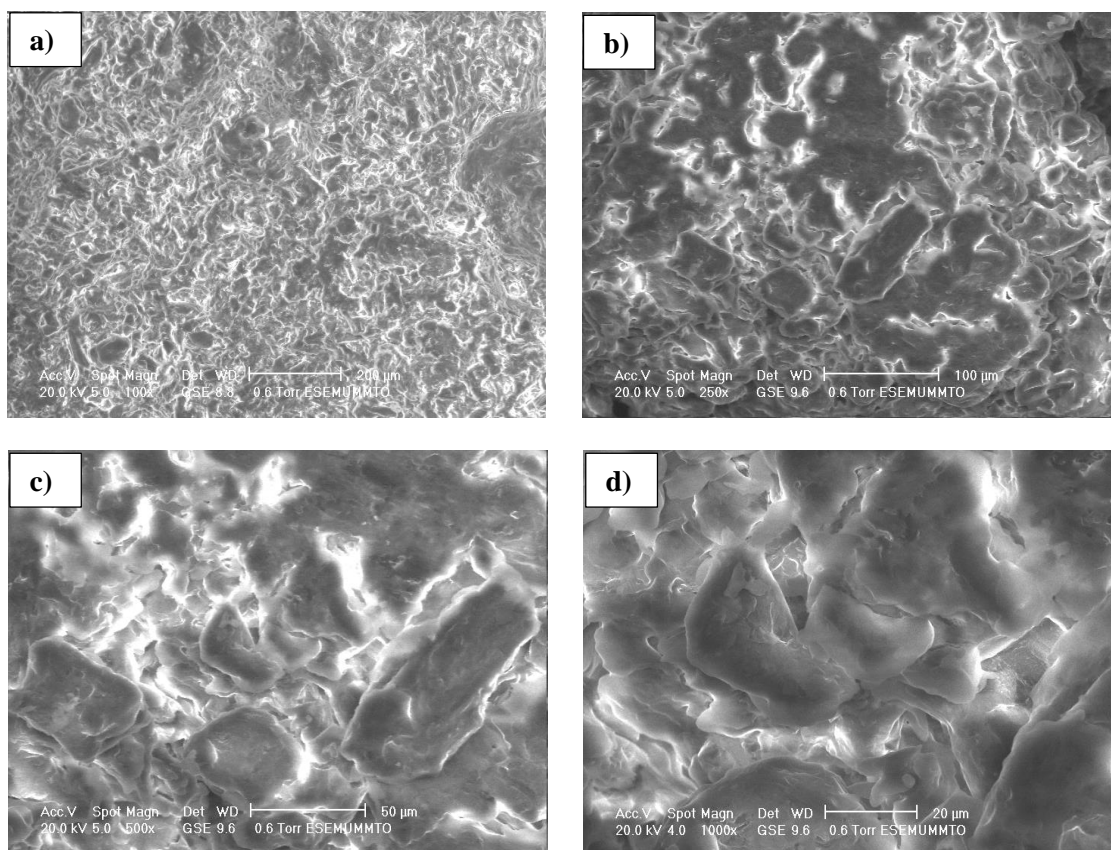


figure 3. 2 : Images MEBE du composite PGO/Pr (a. b. c. d) sous différents grossissements (100, 250, 500 et 1000).

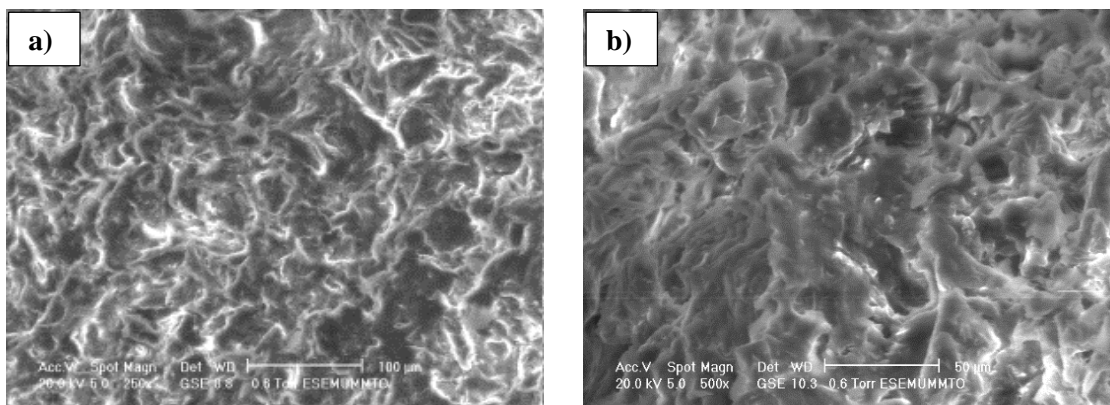


figure 3. 3 : Micrographes de MEBE du composite PGO/AS (a. b) sous différents grossissements (250 et 500) [77].

La figure 3.3 présente l'image MEBE du composite MCP PGO/AS. Elle montre que l'AS est absorbé dans les pores et en surface des particules de PGO. La structure poreuse des particules de grignon assure la tenue mécanique de l'ensemble composite et empêche la fuite du MCP à l'état fusion.

Les images MEBE présentées ici montrent que les MCPs sont confinés avec succès dans la structure des pores de la PGO. Le pourcentage en masse maximal des MCPs absorbé dans les pores de la PGO est déterminé précédemment. Il n'y a pas de fuite de MCPs de la surface du composite jusqu'à ces pourcentages de masse même lorsque la température des composites MCPs à forme stabilisée est au-delà du point de fusion des MCPs.

La morphologie de la surface de la poudre de charbon de grignon et celle du composite MCP sont étudiées par analyse MEBE et les images obtenues sont représentées, respectivement, dans la figure 3.4. a et 3.4.b. Comme le montre la figure 3.4, la poudre utilisée dans cette étude présente une distribution de taille variable et une surface non lisse et poreuse. La micrographie de la surface fracturée du composite MCP préparés par dispersion et compression uni-axiale à froid est représentée dans la figure 3.4 et il est montré que la paraffine est bien confinée dans les pores et en surface de la poudre.

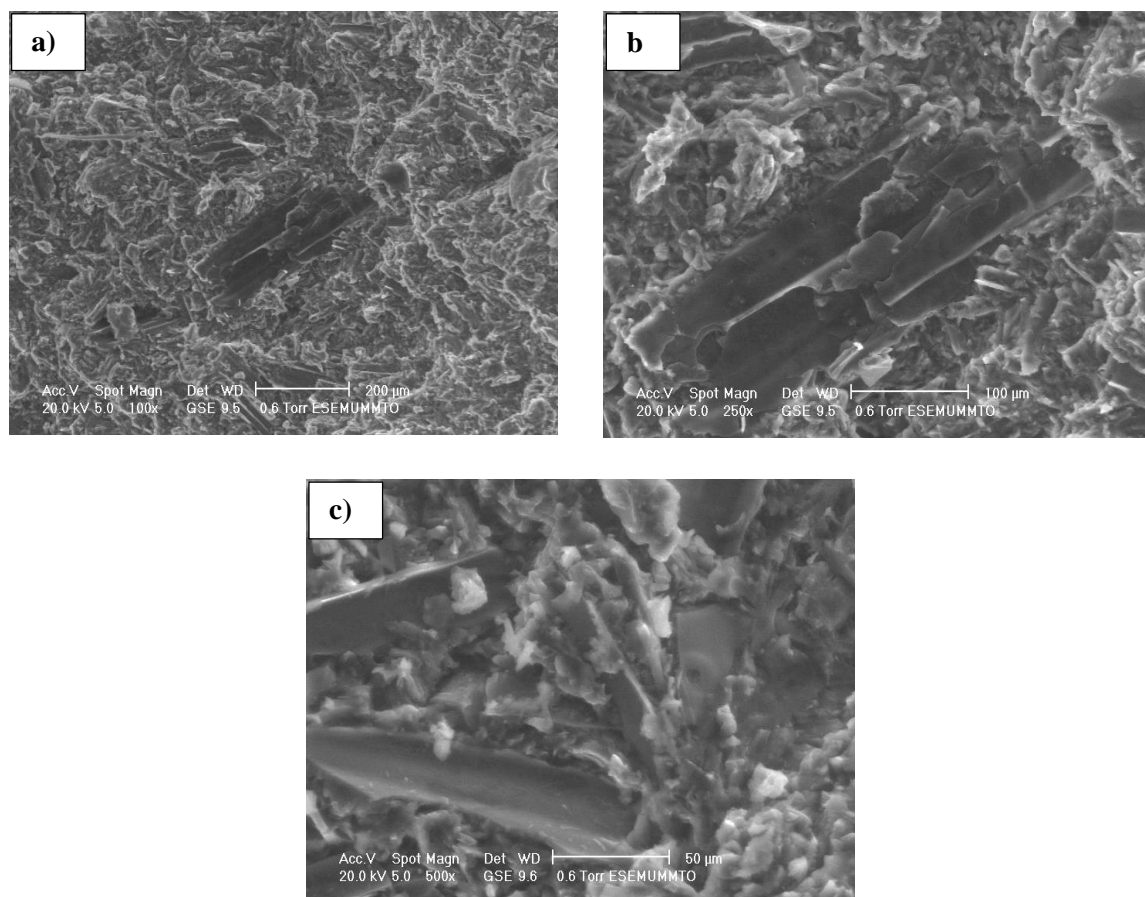


figure 3. 4 : Micrographes de MEBE du composite Pr/PChG (a. b. c) sous différents grossissements (100, 250 et 500).

La figure 3.5 montre des images MEBE de la PChG et de l'échantillon composite préparé. On peut voir à partir de ces micrographies MEBE que l'AC a une structure poreuse qui permet d'adsorber l'AS à l'état fusion. Les images MEBE du composite MCP montrent que les pores de AC sont remplis de AS. La structure poreuse de AC fournit la résistance mécanique pour l'ensemble des composites et empêche l'infiltration de AS fondu.

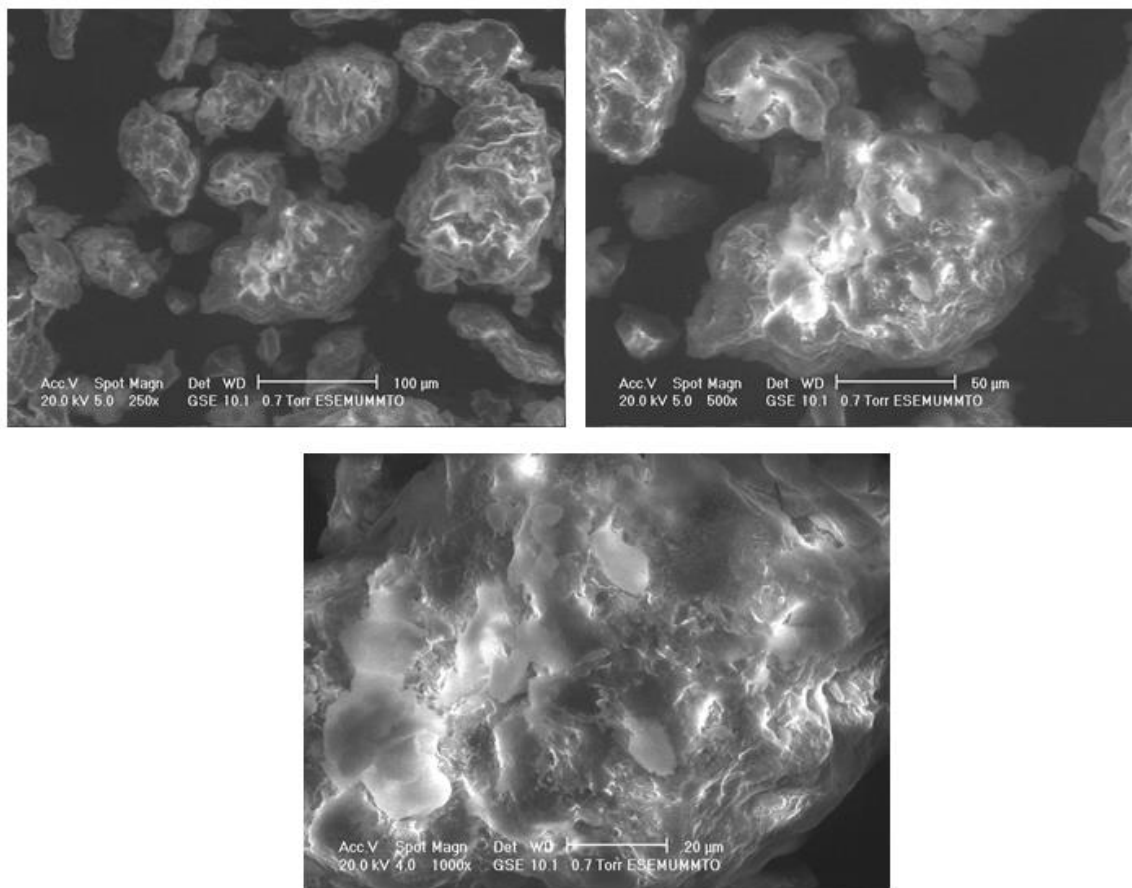


figure 3. 5 : Micrographes de MEBE du composite AS/PChG (a. b. c) sous différents grossissements (250, 500 et 1000).

Passons maintenant aux techniques de caractérisation : La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour observer la morphologie et la distribution granulométrique des poudres utilisées ans l'élaboration des composites MCPs ainsi que la distribution du MCP dans toutes les matrices utilisées, tandis que l'analyse thermogravimétrique (TG ou TGA) qui est une technique qui mesure la relation entre la masse et la température de l'échantillon à tester à une température programmée pour étudier la composition du matériau ainsi que sa stabilité thermique. Pour connaître la compatibilité chimique entre les composés des matériaux composites MCPs, nous avons eue recours à la technique spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). En outre, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisées pour tester les propriétés thermiques des MCPs purs et des composites MCP. Ce qui permet d'obtenir la chaleur latente de fusion et de solidification, la chaleur spécifique et la température de fusion du matériau. En fin la conductivité thermique des composites MCP est déterminée par la méthode transitoire qui est dans notre travail la Hot Disk.

En conclusion, les images des surfaces des composites MCPs représentées dans les figures ci-dessus (avec différentes échelles) indiquent que les MCPs (Pr, AS) sont bien dispersées et distribuées dans toutes les matrices utilisées (PGO, PChG). Les matrices confèrent une résistance mécanique à l'ensemble du composé MCP, de sorte que les matériaux composites conservent leur forme stable.

3.5.2. Analyse physico-chimique des composites MCPs

a) Masse volumique et densité

Pour la caractérisation de base des composites MCPs testés, des mesures de masse volumique et de densité sont effectuées. Les résultats des densités des composites MCPs sont indiqués dans le tableau 3.1. La densité de la poudre est obtenue à partir de la mesure par méthode pycnomètre (l'eau est utilisée comme liquide de remplissage du pycnomètre). L'expérience est répétée 5 fois et la valeur de est calculée à partir de l'équation 2.2.

tableau 3. 1: Densités des composites MCPs

Echantillons	Composition	Densité
Composite PGO/Pr	$m_{PG} = 10 \text{ g}$ $m_p = 10 \text{ g}$	1.0929
Composite PGO/AS	$m_{PG} = 10 \text{ g}$ $m_{AS} = 13 \text{ g}$	1.1047
Composite PChG/Pr	$m_{ChG} = 10 \text{ g}$ $m_p = 8 \text{ g}$	1.1042
Composite AS/PChG	$m_{ChG} = 10 \text{ g}$ $m_{AS} = 9 \text{ g}$	1.1401
Composite Pr/ChMC	$m_{ChMC} = 10 \text{ g}$ $m_p = 8 \text{ g}$	1.0518
Composite AS/ChMC	$m_{ChMC} = 10 \text{ g}$ $m_{AS} = 8 \text{ g}$	1.0789
Composite AL/PGO	-	1.214

b) Résultats de l'analyse FT-IR des Composites MCPs

Dans cette expérience de l'analyse FT-IR, la paraffine, l'acide stéarique et l'acide laurique sont utilisés comme matériaux à changement de phase de base pour le stockage par chaleur latente (MCPs). Les poudres (comme la poudre de grignon d'olive) agissent en tant que matériaux d'enveloppe qui empêchent la fuite de ces MCPs fondus. Afin de déterminer l'interaction entre les MCPs et les poudres, l'analyse structurale chimique doit être effectuée. S'il y a une interaction chimique entre les MCPs et la PGO par exemple, les performances de stockage de chaleur latente des MCPs avec la PGO seront influencées. Par conséquent, l'analyse de la stabilité chimique et structurale est importante pour l'évaluation des composites MCPs.

Les composites MCPs sont caractérisés par spectroscopie FT-IR pour vérifier la compatibilité chimique entre la paraffine et les poudres de grignon et celle du charbon de grignon. La figure 3.6 montre les spectres FT-IR de la poudre de grignon, de la paraffine et du composite Pr/PGO. Dans la figure 3.6 est présenté le spectre FT-IR de la paraffine servant de référence dans la comparaison avec celui du composite Pr/PChG.

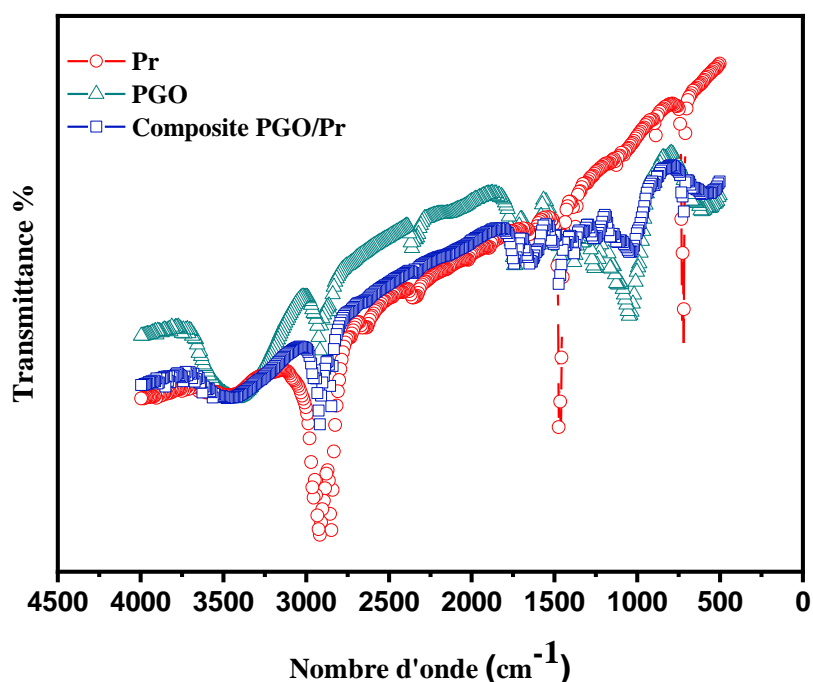


figure 3. 6 : Spectres FT-IR : a) PGO ; b) Pr ; c) Composite Pr/PGO.

Dans le spectre de la paraffine solide pure des figure 3.6 et 3.7, les pics à 2950, 2922 et 2845 cm^{-1} sont les pics d'étirement de C-H et le pic à 1459 cm^{-1} est le pic de déformation de $-\text{CH}_2$. Le pic à 1378 cm^{-1} représente les déformations dans le plan de C-H et C-C. Le pic à 724 cm^{-1} correspond à la vibration de basculement et de déformation en dehors du plan des composés de la paraffine [103-105].

De la figure 3.6, il est constaté que la PGO présente un large pic à 3409 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'étirement O-H. Les pics à 2915 et 2847 cm^{-1} sont dus aux vibrations de C-H dans les groupes CH, CH_2 et CH_3 . Le pic à 1707 cm^{-1} peut être affecté à la vibration d'élongation C=O des groupements carboxyliques. Les deux pics à 1628 et 1414 cm^{-1} sont attribués respectivement à l'asymétrie et symétrie d'élongation de carboxylate. Le pic intense à 1053 cm^{-1} avec le faible pic à 1211 cm^{-1} et l'épaule à 1131 cm^{-1} sont les vibrations de C-O d'éthers et d'alcools [111-112].

Comparant les trois spectres de la figure 3.6 et 3.7, il est clair que le spectre FT-IR du composite Pr/PGO est constitué par l'ensemble des pics de la paraffine et de la poudre de grignon. La même remarque est observée dans le spectre du composite Pr/PChG. Donc pas d'apparition de nouveaux pics. Ce qui confirme ainsi l'absence de réaction chimique entre la paraffine et les poudre de grignon et poudre de charbon de grignon.

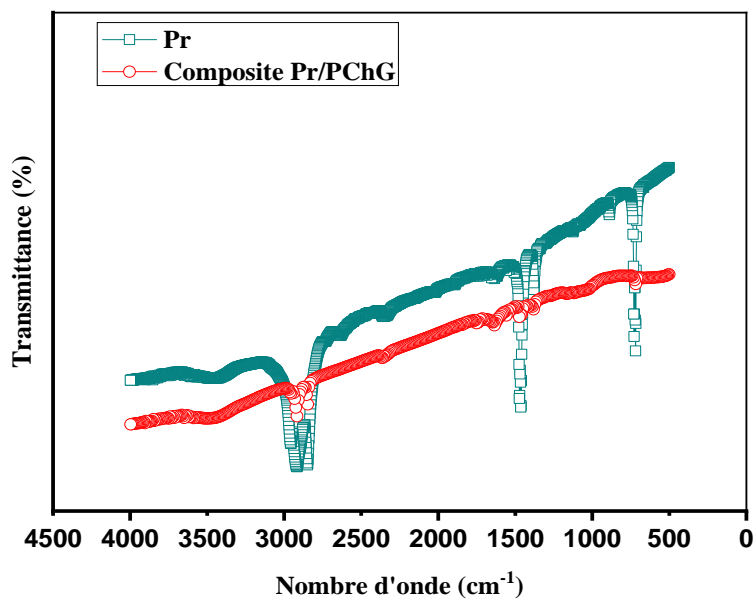


figure 3.7 : Spectres FT-IR : a) Pr ; b) Composite PChG/Pr.

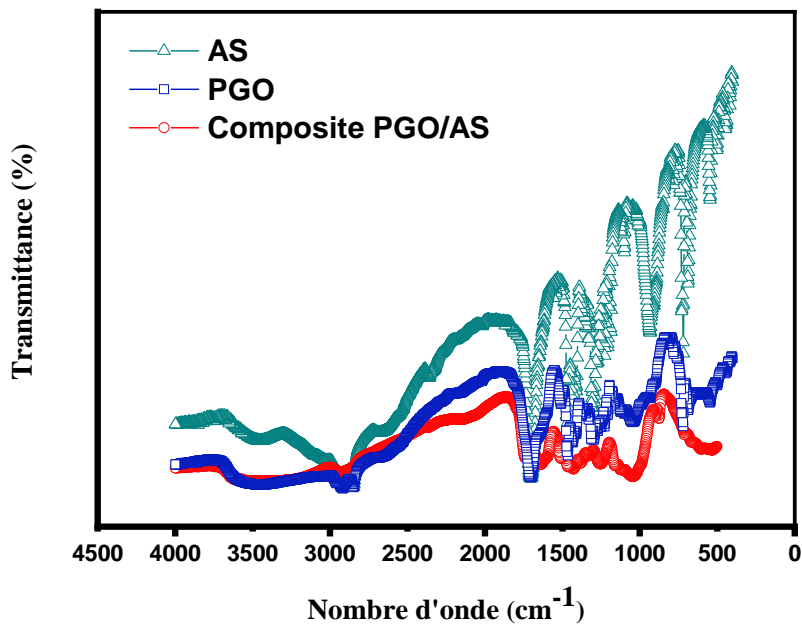


figure 0. 8 : Spectres FT-IR de (a) AS. (b) composite AS/PGO et (c) PGO[77].

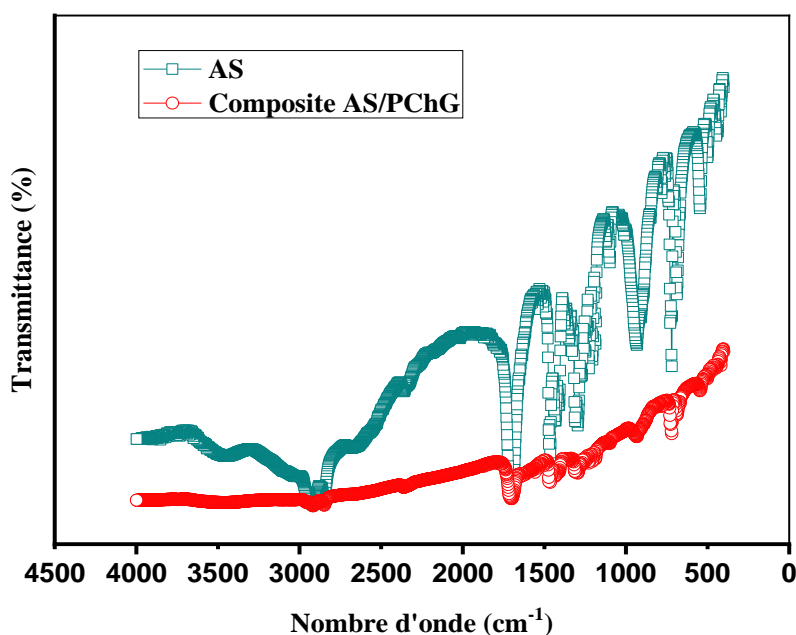


figure 3. 9 : Spectres FT-IR : a) AS ; b) Composite PChG/AS.

Les composites MCPs AS/PGO et AS/PChG sont également caractérisés par spectroscopie FT-IR pour étudier la compatibilité chimique entre l'AS et les poudres PGO et PChG. La figure 3.8 montre les spectres FT-IR de l'AS, de la PGO et du composite AS/PGO. Dans la figure 3.9 sont présentés les spectres FTIR de l'AS et du composite AS/PChG. Dans le spectre AS pur. Il y a des pics d'adsorption au nombre d'onde de 3017 cm^{-1} et 2848 cm^{-1} qui chevauchent habituellement la bande d'absorption de la vibration C-H aliphatique provoquée par la vibration d'étirement du groupe O-H. Le pic à 1702 cm^{-1} est le pic d'absorption caractéristique pour la vibration d'étirement du groupe carbonyle. Le pic à 1463 cm^{-1} est le pic de flexion $-\text{CH}_2$. 1389 cm^{-1} représente la flexion C-H et C-C et 729 cm^{-1} et 718 cm^{-1} correspond aux vibrations de basculement et de flexion. qui sont tous caractéristiques pour la chaîne aliphatique de AS [106]. [107]. [108]. [109] et [110]. Les pics d'absorption de l'acide stéarique apparaissent également dans les spectres composites MCPs. Ce résultat indique qu'il n'y a pas d'interaction chimique entre l'AS et les poudres PGO et PChG.

Un petit décalage des pics caractéristiques des deux MCPs est observé pour l'ensemble des composites MCP. Cela indique que les interactions physiques telles que les forces de tension capillaire et de surface entre les composants des composites MCPs empêchent la fuite de la paraffine et de l'acide stéarique pendant le processus de chauffage. Des résultats similaires sont rapportés pour des composites MCPs à forme stabilisée comme cités dans les références [113], [114], [115] et [105].

3.5.3. Analyse thermiques des composites MCPs

c) Résultats DSC des composites MCPs

Les propriétés thermiques des composites MCPs telles que la température et la chaleur latente de changement de phase sont déterminées par analyse DSC. Les thermogrammes de la paraffine pure, d'AS et d'AL sont représentés, respectivement, dans les figures 2.37.a, 2.37.b et 2.37.c. Ces courbes servent de référence pour évaluer les changements dans les propriétés thermiques des composites MCPs. Les propriétés thermiques (température de changement de phase et chaleur latente de transition solide-

liquide) sont déterminées à l'aide de la méthode DSC avec un instrument de marque Mettler Toledo, grâce à un cycle thermique de chauffage/refroidissement. Les balayages sont enregistrés à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5 °C/min. Les analyses thermiques DSC sont effectuées dans un intervalle de température de 18 °C à 80 °C, puis un refroidissement de 80 à 18 °C. Les températures sont enregistrées en général avec une faible erreur de 0.2 °C et les chaleurs latentes avec une erreur de 10%.

Les expériences sont répétées trois fois sur chaque échantillon composite MCP et les valeurs moyennes des températures de fusion-solidification et de la chaleur latente sont rapportées dans les tableaux 3.2-3.7.

La figure 3.10 représente les courbes DSC des composites MCPs Pr/PGO et Pr/PGO/Gr.

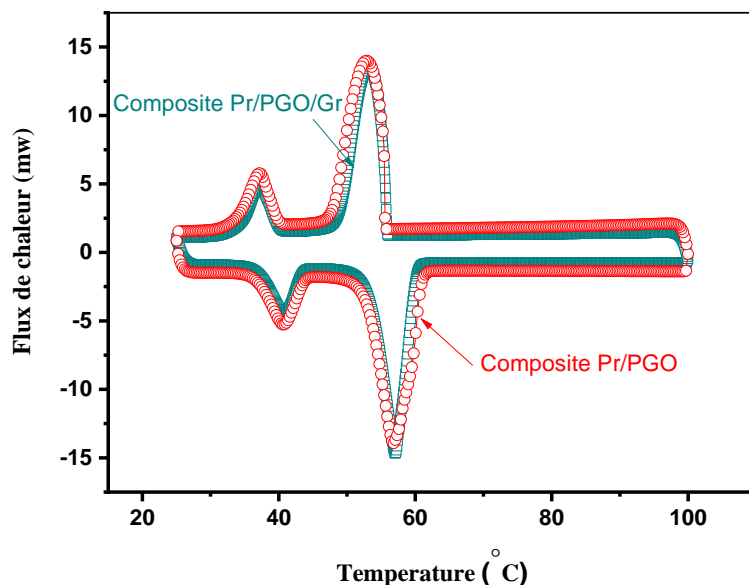


figure 3. 10 : Courbes DSC des composites Pr/PGO et Pr/PGO/Gr.

Il peut être vu à partir des tableaux 3.2 et 3.3 et de la figure 3.10 que les températures de transition solide-solide et les températures de changement de phase solide-liquide (température de fusion) des composites MCPs sont proches de celles de la paraffine pure. Cela veut dire qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les poudres et la paraffine. Ce qui est confirmé d'ailleurs par les résultats de l'analyse FT-IR.

tableau 3. 2 : Résultats DSC de la paraffine, composite Pr/PGO et composite : Pr/PGO/Gr pendant le cycle de fusion.

Nom de l'échantillon	Cycle endothermique (fusion)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
	T_{dF} (°C)	T_{PF} (°C) Pic	T_{fF} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{dF} (°C)	T_{PF} (°C) Pic	T_{fF} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
Paraffine	35.85	41.33	44.45	36.04	52.68	57.03	59.69	154.87
Pr/PGO	37.30	41.13	43.80	18.25	53.30	57.45	60.72	76.33
Pr/PGO/Gr	37.09	40.99	43.85	19.98	52.89	57.57	61.12	83.70

Par contre, les valeurs de la chaleur latente des composites sont inférieures à celles de la paraffine pure. Ce qui est probablement dû au pourcentage massique de la paraffine absorbée par la poudre de grignon d'olive.

tableau 3. 3 : Résultats DSC de la paraffine, composite Pr/PGO et composite : Pr/PGO/Gr pendant le cycle de solidification.

Nom de l'échantillon	Cycle exothermique (solidification)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
Paraffine	41.32	38.45	33.63	33.92	55.51	53.37	49.03	158.92
Pr/PGO	40.15	37.10	37.36	17.92	55.95	54.47	48.82	85.36
Pr/PGO/Gr	40.01	37.18	33.72	19.62	55.68	52.93	47.94	87.18

Les courbes DSC de fusion/solidification de l'acide stéarique pure, composite AS/PGO et composite AS/PGO/Gr sont présentées, respectivement, dans la figure 3.11 et la figure 3.12.

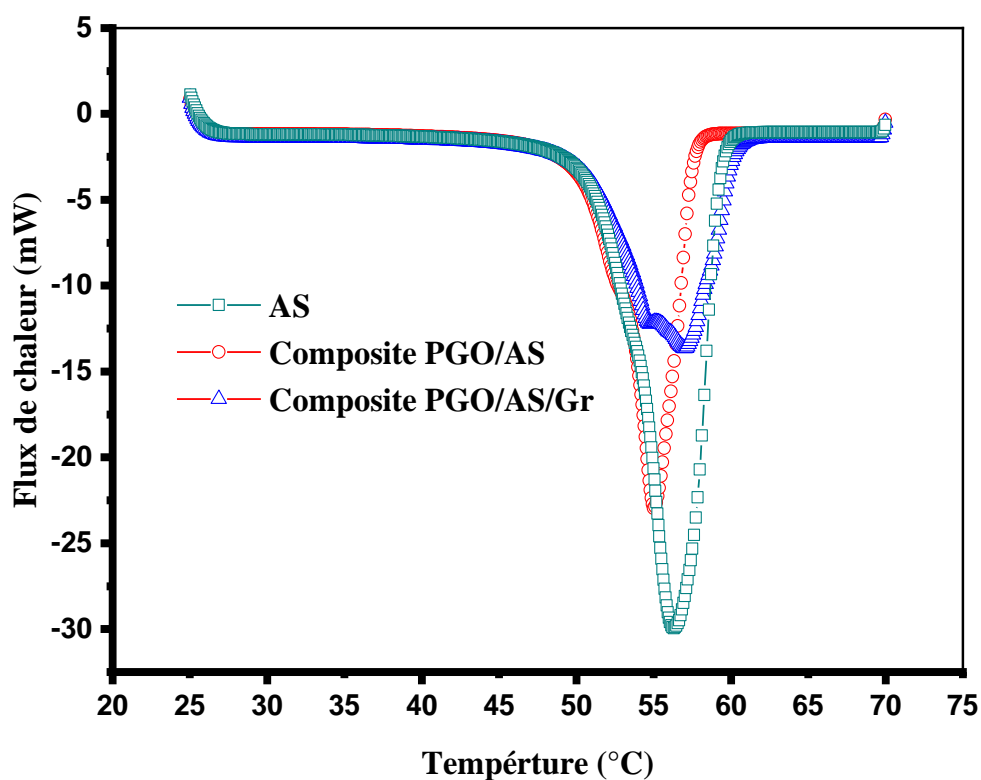


figure 3. 11 : Courbe DSC de la fusion de l'AS. PGO/AS et PGO/AS/Gr[77].

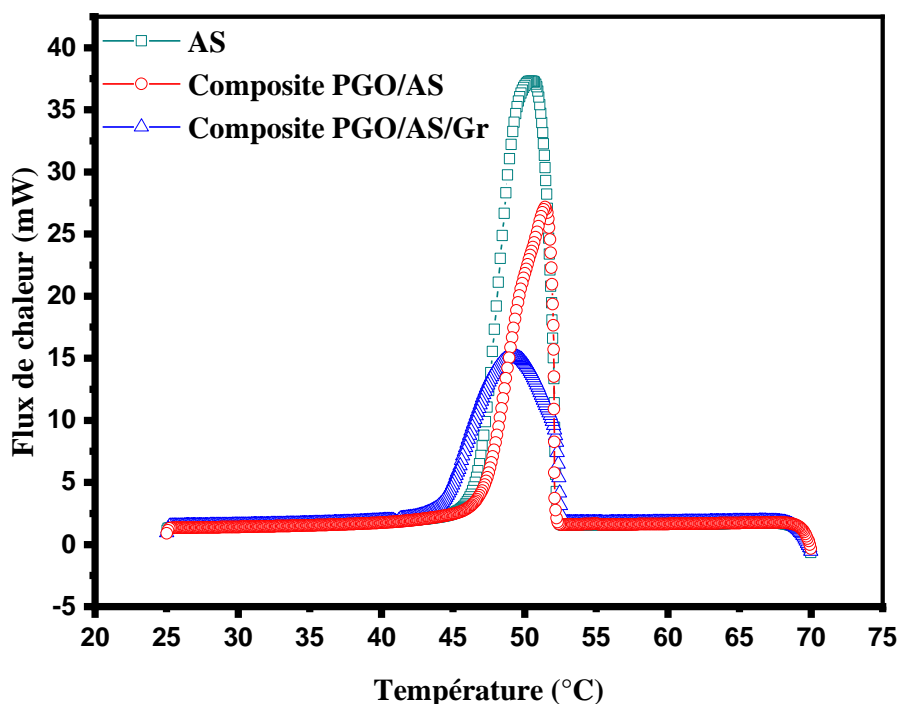


figure 3. 12 : Courbe DSC de la solidification de l’AS, AS/PGO et AS/PGO/Gr [77].

La figure 3.11 montre le point de fusion de l’acide stéarique à 56.30 °C et la chaleur latente à 189.36 J/g. Le point de fusion des composites AS/PGO et AS/PGO/Gr sont respectivement de 55.44 °C et 57.03 °C. Leurs chaleurs latentes au cours du processus de fusion sont respectivement de 111.10 J/g et de 98.25 J/g. D’autre part, la figure 3.12 montre les températures de solidification de l’acide stéarique, composite AS/PGO et AS/PGO/Gr qui sont respectivement de 50.42 °C, 51.38 °C et 49.25 °C. Leurs chaleurs latentes au cours du processus de solidification sont respectivement de 190.47 J/g, 109.85 J/g et de 98.34 J/g. Les températures de fusion-solidification des composites AS/PGO et AS/PGO/Gr changent peu par rapport à celles de l’acide stéarique pur.

tableau 3. 4 : Résultats de l’analyse DSC pour le composite MCP Acide Stéarique/Poudre de grignon d’olive (AS/Pgr) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe.

Nom de l'échantillon	Moyenne de trois cycles de l’analyse DSC							
	Propriétés thermiques du processus de solidification				Propriétés thermiques du processus de fusion			
	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{dF} (°C)	T_{PF} (°C) Pic	T_{fF} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
AS-PGO-1	52.37	51.96	49.76	100.06	52.62	54.52	55.79	102.16
AS-PGO-2	52.15	51.53	51.53	101.09	52.43	54.68	54.68	101.66
AS-PGO-3	52.03	51.36	46.98	101.48	52.12	54.89	57.54	102.27
AS-PGO-5	51.85	50.1	44.15	101.46	51.65	55.56	59.75	101.94
AS-PGO-10	51.53	47.11	39.30	101.62	51.43	58.51	64.83	104.21

D'autre part, les chaleurs latentes de fusion-solidification des composites AS/PGO et AS/PGO/Gr sont inférieures à celles de l'acide stéarique pur mais ces valeurs de chaleur latente obtenues à partir de différents composites MCP sont appropriées pour le stockage de la chaleur latente dans diverses applications.

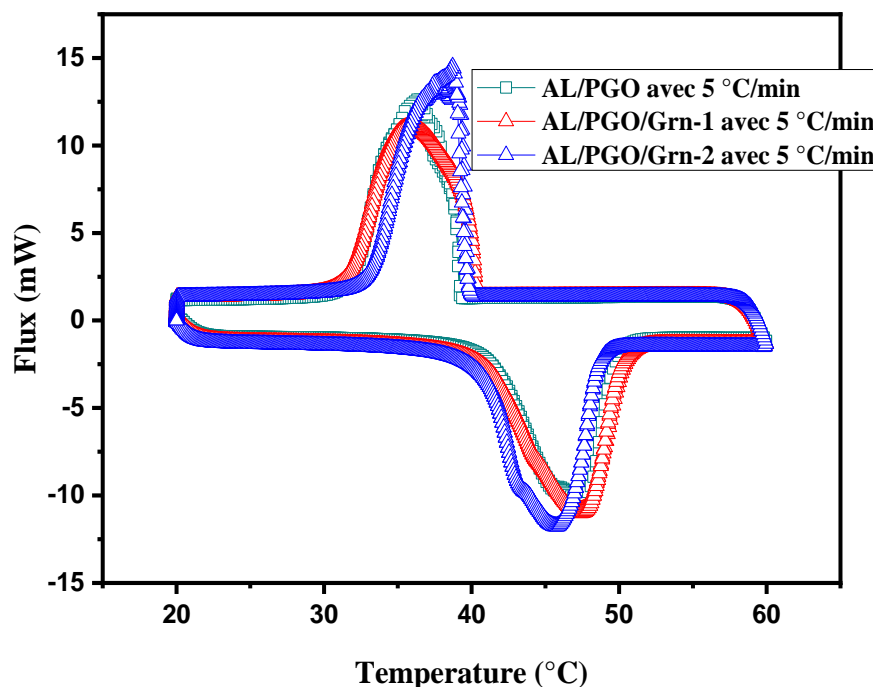


figure 3. 13 : Courbes DSC des composites MCPs à forme stable AL-Pgr. AL-Pgr-Grn1 et AL-Pgr-Grn2.

Les résultats DSC des composites MCP AL/PGO, AL/PGO/Grn1 et AL/PGO/Grn2 sont présentés dans la figure 3.13 et les tableaux 3.5, 3.6 et 3.7. En comparant les données de chaleur latente des composites à forme stabilisée avec celles de l'AL pur, le pourcentage de masse MCP dans les composites peut être déterminé à partir de l'équation 3.1. La valeur de η est le pourcentage massique du MCP dans les composites, Δh_{Comp} représente la chaleur latente de fusion des matériaux composites à forme stabilisée et Δh_{MCP} représente la chaleur latente de fusion de AL, telle que mesurée par DSC.

$$\eta = \Delta h_{\text{Comp}} / \Delta h_{\text{MCP}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Le pourcentage massique du MCP dans les composites MCPs AL/PGO, AL-PGO/Grn1 et AL/PGO/Grn2 est presque le même et est respectivement de 42.49 %, 42.38 % et 39.68 %. Dans les composites MCPs, seul le MCP absorbe/libère de l'énergie thermique pendant le processus de fusion/solidification, d'où une teneur élevée en MCP qui se traduit par une capacité de stockage de chaleur latente élevée.

tableau 3. 5 : Résultats de l'analyse DSC pour le composite MCP Acide Laurique/Poudre de grignon d'olive (AL/PGO) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe.

Nom de l'échantillon	Moyenne de trois cycles de l'analyse DSC							
	Propriétés thermiques du processus de solidification				Propriétés thermiques du processus de fusion			
	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{dF} (°C)	T_{PF} (°C) Pic	T_{fF} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
AL-PGO-1	40.06	38.89	37.22	81.14	39.17	44.02	45.01	82.04
AL-PGO-3	39.64	36.63	34.22	81.80	41.13	46.02	47.93	81.59
AL-PGO-5	39.29	36.44	32.01	81.69	41.13	47.22	49.71	81.99
AL-PGO-10	38.34	34.34	27.71	82.00	41.39	49.58	53.65	80.56

tableau 3. 6 : Résultats de l'analyse DSC pour le composite MCP Acide Laurique/Poudre de grignon d'olive/Graphene1 (AL/PGO/Grn1) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe.

Nom de l'échantillon	Moyenne de trois cycles de l'analyse DSC							
	Propriétés thermiques du processus de solidification				Propriétés thermiques du processus de fusion			
	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{dF} (°C)	T_{PF} (°C) Pic	T_{fF} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
AL-PGO-Grn1-1	41.84	39.3	29.48	80.63	41.94	44.04	44.94	81.86
AL-PGO-Grn1-3	40.46	37.07	34.09	81.50	40.92	44.74	7.72	81.95
AL-PGO-Grn1-5	40.42	35.91	31.75	81.74	40.93	47.36	50.13	81.78
AL-PGO-Grn1-10	39.38	32.50	26.77	81.75	41.19	49.63	54.49	80.78

tableau 3. 7 : Résultats de l'analyse DSC pour le composite MCP Acide Laurique/Poudre de grignon d'olive/Graphene1 (AL/PGO/Grn2) comme matériau à changement de phase avec différentes vitesses de chauffe.

Nom de l'échantillon	Moyenne de trois cycles de l'analyse DSC							
	Propriétés thermiques du processus de solidification				Propriétés thermiques du processus de fusion			
	T_{ds} (°C)	T_{Ps} (°C) Pic	T_{fs} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T_{dF} (°C)	T_{PF} (°C) Pic	T_{fF} (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
AL-PGO-Grn2-1	40.51	40.16	38.19	76.28	41.14	43.39	44.39	78.75
AL-PGO-Grn2-3	40.09	39.47	35.58	81.50	40.95	44.74	46.79	78.29
AL-PGO-Grn2-5	39.69	38.24	33.18	77.76	40.89	45.76	48.57	78.17
AL-PGO-Grn2-10	39.19	36.39	29.06	78.54	40.89	47.69	52.48	79.99

Les résultats DSC représentés dans le tableau 3.5 montrent que les températures de fusion et de solidification du composite MCP marquent une diminution de 1 à 3 °C par rapport aux températures de fusion et de solidification de l'AL pur. Cela est dû au fait qu'il n'y a pas de fortes interactions entre les molécules de l'AL et les parois des pores de la poudre de grignon. Cela conduit à une légère diminution de la température de changement de phase de l'AL dans les composites [116-119].

d) Résultats de l'analyse thermogravimétrique des composites MCPs

La stabilité thermique d'un MCP est une autre caractéristique importante à connaître avant sa sélection pour une application de stockage thermique. La stabilité thermique d'un matériau est connue comme le changement de sa perte de poids avec l'augmentation de la température. L'analyse TG est appliquée pour avoir des informations sur la limite de stabilité thermique de ces nouveaux MCPs. Cette méthode est basée sur la détermination du pourcentage de perte de poids avec l'augmentation de la température.

La stabilité thermique des composites MCPs est mesurée en utilisant un appareil couplant la calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse thermogravimétrique TGA de type METLER TOLEDO, programmé avec une vitesse de chauffe de 1 °C/min sous atmosphère d'azote. Les résultats de TG obtenus pour les composites Pr/PGO, AS/PGO et AL/PGO sont, respectivement, montrés dans les figures 3.14, 3.15 et 3.16.

Les courbes TG et DTG de la paraffine, de la poudre de grignon et du composite Pr/PGO sont montrées dans la figure 3.14. La paraffine se dégrade en une seule étape, la farine de grignon en trois étapes, le composite MCP se dégrade en deux étapes. La dégradation de la paraffine se situe plus exactement entre 168 et 284 °C. Sur la figure 3.14. b), la première étape de dégradation de la poudre de grignon est entre 62 et 110 °C, elle correspond à une perte massique d'eau qui est de 5.45%. La deuxième étape de dégradation est de l'ordre de 52.51% et se situe entre 187 et 372 °C. La troisième étape correspond à la carbonisation de la poudre de grignon. Pour le composite Pr/PGO, la première étape de perte de masse correspond à environ 46.14%, comprise entre 180 °C et 259 °C, la seconde correspondant à une perte de masse de 21.14 % et est située entre 259 °C et 329 °C. La troisième étape est de 25 % et se situe entre 329 et 500 °C. Une amélioration de la stabilité est apportée.

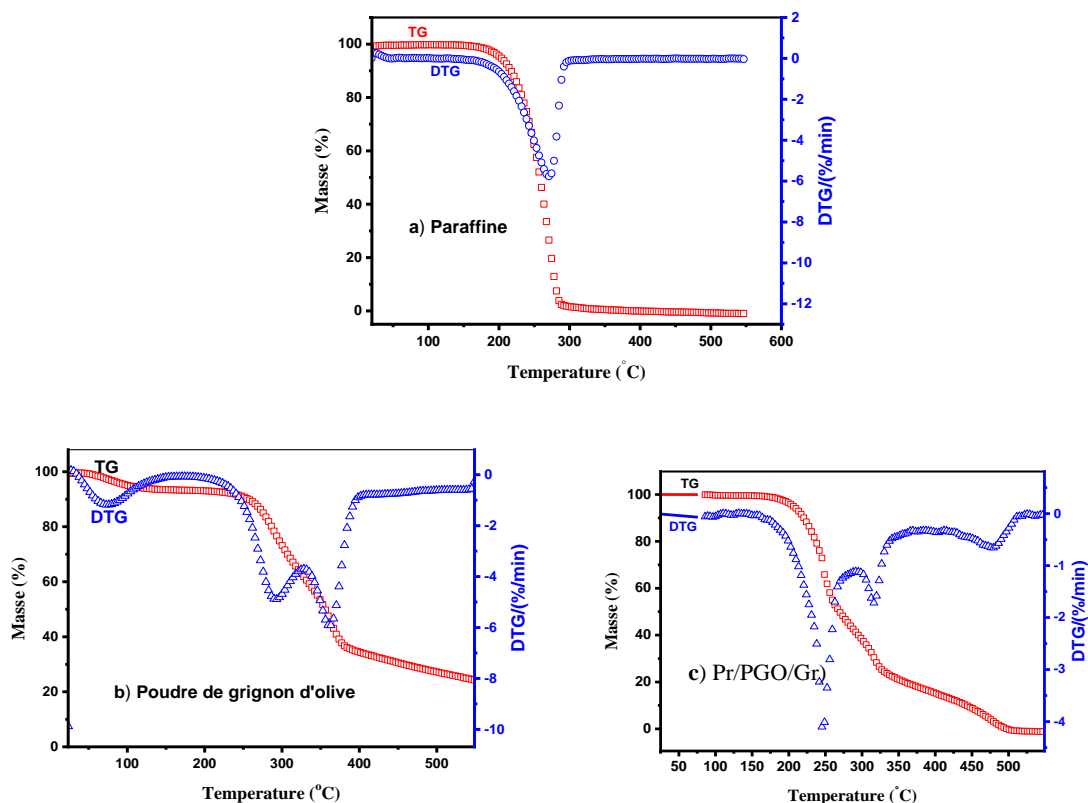


figure 3. 14 : Courbes TG et DTG de : a) Pr; b) PGO; c) Pr/PGO/Gr [77].

Les courbes TGA et DTG de l'acide stéarique, composite AS/PGO et composite AS/PGO/Gr sont montrées respectivement dans la figure 3.15 et la figure 3.16. Les courbes TG de l'acide stéarique comprennent une seule étape de dégradation à une température comprise entre 162 et 300 °C correspondant à la dégradation thermique des chaînes moléculaires de l'acide stéarique. Comme on peut le voir sur les courbes TG, les composites AS/PGO et composite AS/PGO/Gr se dégradent en trois étapes et la perte de poids du composite AS/PGO est relativement plus importante que celle du composite AS/PGO/Gr. Comme il est montré dans la figure 3.15, la première étape de perte de masse du composite AS/PGO et du composite AS/PGO/Gr a lieu respectivement à des températures comprises entre 162 et 276 °C et 200 et 315 °C, correspondant à la dégradation thermique des chaînes moléculaires de l'AS. La deuxième étape de perte de masse du composite AS/PGO et composite AS/PGO/Gr a lieu respectivement entre 320 et 390 °C et 315 et 387 °C correspondant à la dégradation thermique de la molécule de PGO. De plus, la troisième étape de dégradation des deux composites MCP se déroule entre 400 et 600 °C.

Cette analyse TG ne montre aucune perte de masse à de basse température (jusqu'à 100 °C). Ce résultat signifie que les composites MCPs ont une bonne stabilité thermique dans leur plage de température de fonctionnement.

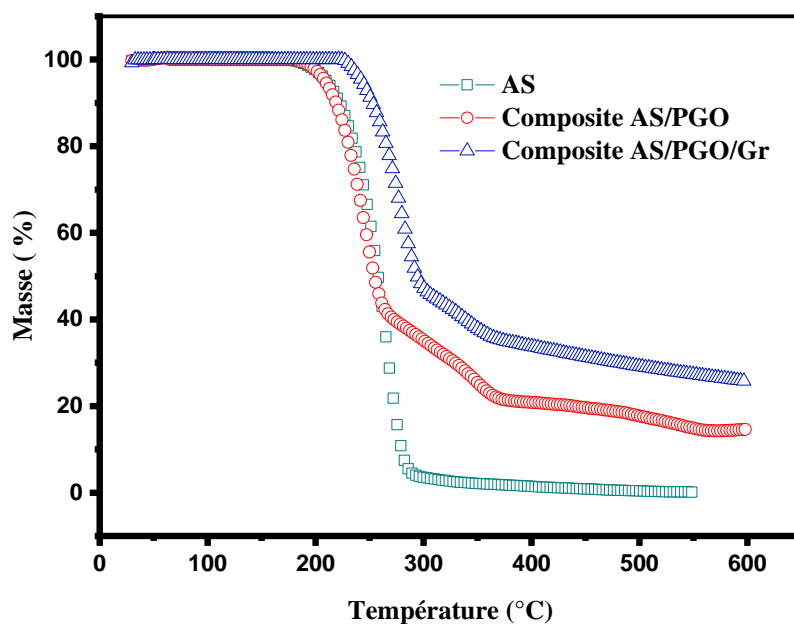


figure 3. 15 : Courbes ATG de l'AS. composite AS/PGO et composites AS/PGO/Gr [77].

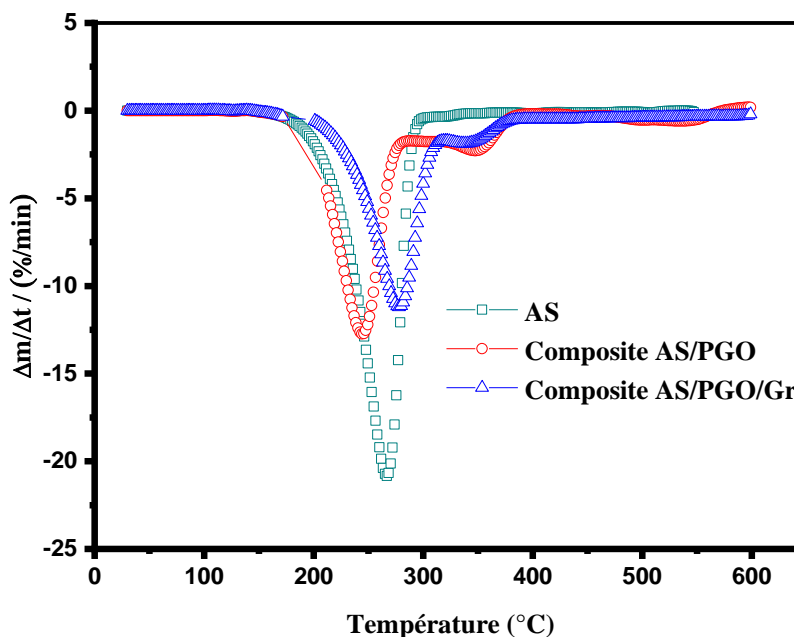


figure 3. 16 : Courbes DTG de l'AS. composite AS/PGO et composites AS/PGO/Gr [77].

Les courbes TG de AL et des composites MCPs AL/PGO et AL/PGO/Grn1 sont montrées dans la figure 3.17. Il peut être vu que l'AL se dégrade en une seule étape et les composites MCPs AL/PGO et AL/PGO/Grn1 se dégrade en deux étapes. La dégradation de l'AL se situe plus exactement entre 150 et 200 °C, correspondant à la dégradation thermique des chaînes moléculaires de l'AL. Concernant les composites MCPs AL/PGO et AL/Pgo/Grn1, la première étape de dégradation a lieu à la température comprise entre 150 °C et 200 °C, ce qui correspond à la dégradation thermique des chaînes moléculaires

de l'AL. La deuxième étape de dégradation a lieu à partir de 200 °C jusqu'à 350 °C, ce qui correspond à la dégradation thermique moléculaire de PGO.

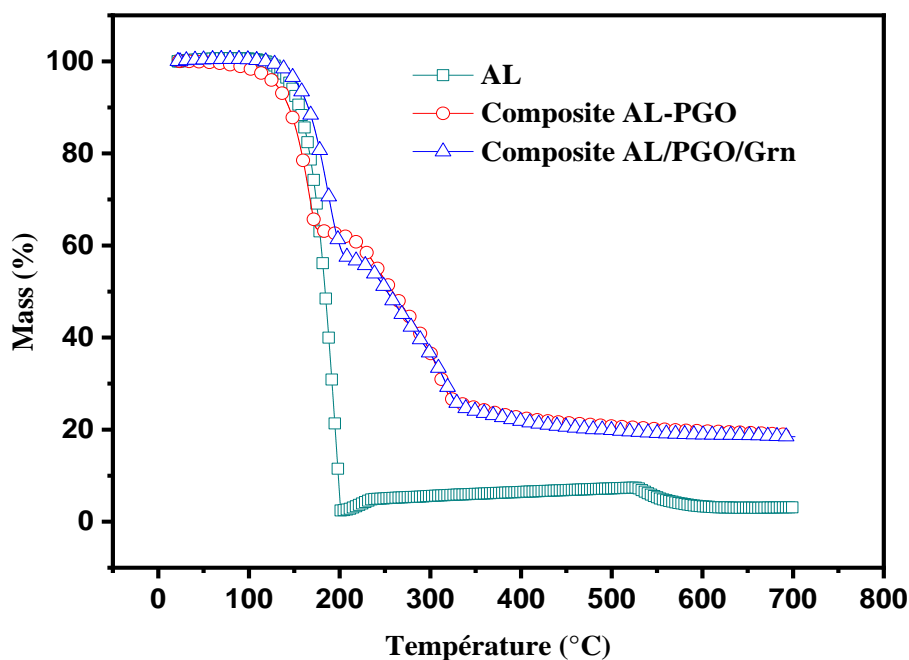


figure 3. 17 : Courbes ATG de AL, composite AL/PGO et du composite AL/PGO/Grn.

e) Résultats de la conductivité thermique des composites MCPs

Des échantillons composites MCPs sont préparés pour les mesures de la conductivité thermique par Hot Disk (Disque Chaud). Le capteur de disque est pris en sandwich entre deux échantillons composite MCPs identiques ou entre un seul échantillon et un matériau isolant dans la conductivité thermique et très inférieure à celle de l'échantillon à mesurer (plaques composites MCP solides). Les plaques carrées de 40x40x6 mm³ sont formées par compression uniaxiale, afin de minimiser la porosité des plaques composites. Des paramètres de mesure sont appliqués pour chaque type de mesure (voir tableaux 3.8, 3.10, 3.12 et 3.14). Une puissance de sortie variée de 12 à 45 mW est appliquée au capteur de disque chaud et le temps de mesure varie entre 20 et 40 s.

Les matériaux en poudres (poudre de grignon) sont placés dans un support carré en acier (accessoire de l'appareil). La puissance de sortie appliquée au capteur de disque chaud est de 20 mW et un temps de mesure de 40 s. Le diamètre du capteur de disque chaud utilisé dans nos mesures est de 3.189 mm.

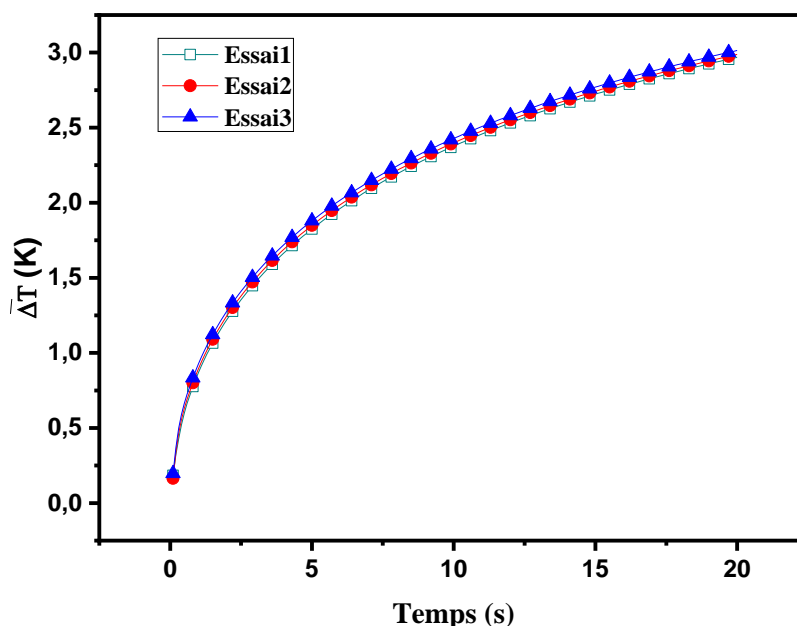


figure 3. 18 : Augmentation moyenne de la température du capteur en fonction du temps pendant une mesure avec disque chaud du composite MCP AS/PGO.

Par contre, dans les expériences pour la détermination de la conductivité des liquides, un bécher en verre est utilisé comme récipient d'échantillon. Dans ce type de mesure, une puissance de sortie appliquée au capteur de disque chaud est de 45 mW et un temps de mesure de 5 s. Le diamètre du capteur de disque chaud utilisé dans nos mesures est de 2.001 mm. Les MCPs à l'état liquide sont donc placés dans un bécher en verre de profondeur et de diamètre intérieur respectivement de 63.38 et 38.71 mm. Une étuve programmable est utilisée pour maintenir la température de fusion du MCP constante pendant la mesure de la conductivité thermique.

La figure 3.18 représente l'augmentation de température moyenne du capteur de disque chaud en fonction du temps pendant une mesure de conductivité thermique pour le composite AS/PGO. La figure 3.19 montre l'augmentation de température en fonction de $D(\tau)$ après application des corrections nécessaires. En générant cette figure, les 10 premiers points des données brutes ont été exclus, de sorte que l'influence de la couche isolante du capteur peut être éliminée. Sur la base de la figure 3.18, la conductivité thermique moyenne du composite AS/PGO est déterminée comme étant de 0.3763 W/(m.K), et la diffusivité thermique est de 0.2357 mm²/s.

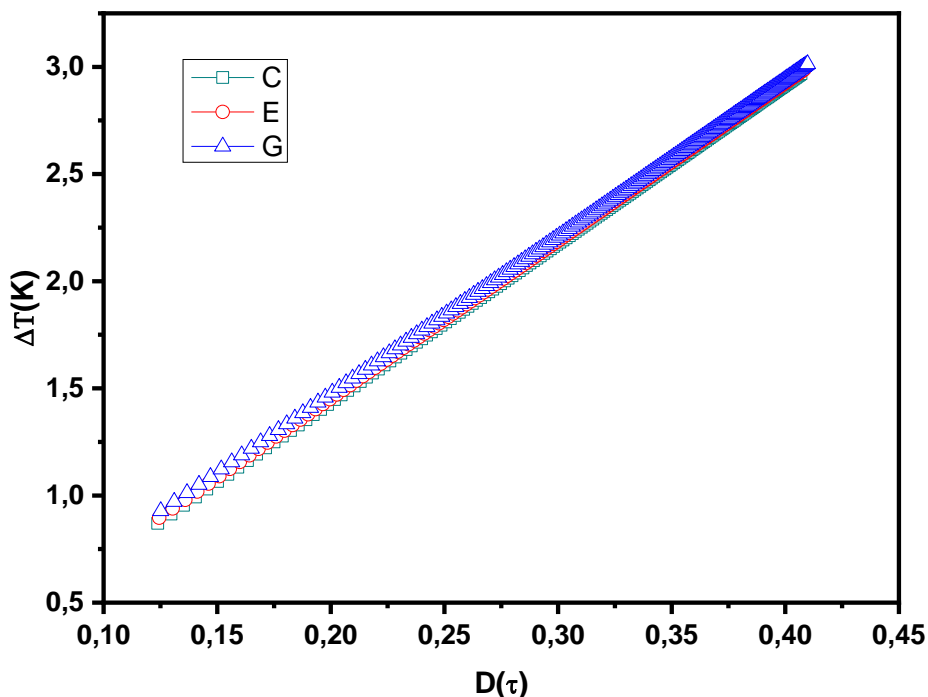


figure 3. 19 : T déterminé expérimentalement en fonction de D .

Pendant le temps de mesure sélectionné pour tracer la figure 3.19, la profondeur d'exploration (probing depth) est estimée à 4.4 mm, bien dans la profondeur de sondage disponible d'environ 6 mm. Par conséquent, l'influence des limites de l'échantillon sur les résultats de mesure est négligeable.

Sur la base de 5 mesures répétées sur le même échantillon, la valeur moyenne des conductivités thermiques des composites MCPs et de leurs diffusivités thermiques moyennes sont déterminés, comme indiqué dans les tableaux 3.9, 3.11 et 3.13. Les effets de la dérivée de température possible pendant la mesure, la résistance de contact thermique entre le capteur et l'échantillon, la temporisation de l'instrument sont corrigés.

tableau 3. 8 : Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique des plaques composites MCPs par la méthode Hot Disk.

<i>Echantillon</i>	Température de l'expérience (°C)	Puissance appliquée (mW)	Temps de l'expérience (s)	Reference résistance (Ω)
AS/PGO	24	25	20	6.7591
AS/PGO/Gr1	23.7	30	20	6.7591
AS/PGO/Gr2	24	45	20	6.7591

Le tableau 3.9, montre les valeurs des conductivités thermiques mesurées des composites préparés avec/sans le graphite. La conductivité thermique mesurée du composite AS/PGO est de 0.3763 W/(mK) et celle du composite AS/PGO/Gr1, dont le pourcentage massique du graphite est de 5%, est de 0.4424 W/(mK) alors qu'elle est mesurée à 0.5422 W/mK pour le composite AS/PGO/Gr2 avec un pourcentage massique de 7%.

tableau 3. 9 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température ambiante ($\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$) des composite MCP avec AS $0.3763\text{ W}/(\text{m.K})$ $0.2357\text{ mm}^2/\text{s}$.

Echantillon	Conductivité. Th (W/(m.K))	Diffusivité. Th (mm²/s)	Chaleur. Spec (MJ/(m³.K))	Pr.Depth(mm)
AS/PGO	0.3763	0.2357	1.596	Xx
AS/PGO/Gr 1	0.4424	0.2746	1.611	4.69
AS/PGO/Gr 2	0.5422	0.3256	1.665	5.10

tableau 3. 10 : Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique des plaques composites MCPs par la méthode Hot Disk Composite Pr/PGO.

Echantillon	Température de l'expérience (°C)	Puissance appliquée (mW)	Temps de l'expérience (s)	Reference résistance (Ω)
Pr/PGO	25.4	20	40	6.759144
Pr/PGO/Gr 1	25.8	20	40	6.759144
Pr/PGO/Gr 2	27	25	20	6.759144

Le tableau 3.11, montre les valeurs des conductivités thermiques mesurées des composites préparés avec/sans le graphite. La conductivité thermique mesurée du composite Pr/PGO est de $0.3926\text{ W}/(\text{m.K})$ et celle du composite Pr/PGO/Gr1, dont le pourcentage massique du graphite est de 5%, est de $0.4384\text{ W}/(\text{m.K})$ alors qu'elle est mesurée à $0.5149\text{ W}/(\text{m.K})$ pour le composite Pr/PGO/Gr2 avec un pourcentage massique de 7%.

tableau 3. 11 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température ambiante ($\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$) des composite MCP avec Pr.

Echantillon	Conductivité. Th (W/(m.K))	Diffusivité. Th (mm²/s)	Chaleur. Spec (MJ/(m³.K))	Pr.Depth(mm)
Pr/PGO	0.3926	0.1889	2.078	4.90
Pr/PGO/Gr 1	0.4384	0.2133	2.056	5.84
Pr/PGO/Gr 2	0.5149	0.2580	1.996	4.54

tableau 3. 12 : Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique des plaques composites MCPs par la méthode Hot Disk AL/PGO.

Echantillon	Température de l'expérience (°C)	Puissance appliquée (mW)	Temps de l'expérience (s)	Reference résistance (Ω)
AL/PGO	24.1	30	40	6.759144
AL/PGO/Gr 1	24.8	20	20	6.759144
AL/PGO/Gr 2	24.3	12	20	6.759144
AL/PGO/Gr 3	24.1	12	20	6.759144

Le tableau 3.11, montre les valeurs des conductivités thermiques mesurées des composites préparés avec/sans le graphite. La conductivité thermique mesurée du composite AL/PGO est de $0.3926\text{ W}/(\text{m.K})$ et celle du composite AL/PGO/Gr1, dont le pourcentage massique du graphite est de 5%, est de $0.4384\text{ W}/(\text{m.K})$ alors qu'elle est mesurée à $0.5149\text{ W}/(\text{m.K})$ pour le composite AL/PGO/Gr2 avec un pourcentage massique de 7%. Par contre, la conductivité thermique du composite MCP AL/PGO/Grn1 est mesurée de 0.5107 pour un pourcentage massique de graphène de 0.42%.

tableau 3. 13 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température ambiante (~ 23 °C) des composite MCP avec AL.

Echantillon	Conductivité. (W/(m.K))	Th	Diffusivité. (mm ² /s)	Th	Chaleur. Spec (MJ/(m ³ .K))	Pr.Depth(mm)
AL/PGO	0.3367		0.1494		2.254	3.46
AL/PGO/Grn1	0.5107		0.08644		5.908	2.65
AL/PGO/Gr1	0.4347		0.2594		1.676	4.56
AL/PGO/Gr2	0.4550		0.2567		1.773	4.53

Comparant les résultats des composites MCPs avec graphite à ceux sans graphite on peut conclure que les valeurs de conductivité thermique des composites MCPs AS/PGO1, Pr/PGO1 et AL/PGO1 avec 5% de graphite sont améliorées, respectivement, de 73. 80 et 93%.

D'autre part, le tableau 3.13 présente l'influence de deux types d'additifs sur la conductivité thermique des composites AL/PGO. Comme on le voit évidemment à partir de ce tableau, l'amélioration (%) est considérablement modifiée en fonction de la conductivité thermique du matériau d'amélioration de la conductivité thermique et de leurs fractions massiques dans le composite. Cependant, dans ce travail, l'amélioration de la conductivité thermique du composite AL/PGO après l'ajout de 2.5% en poids de graphène est nettement supérieure à celle du composite AL/PGO.

En utilisant la technique du disque chaud, l'augmentation moyenne de la température du capteur ΔT est obtenue en fonction du temps de mesure d'une manière similaire à celle décrite ci-dessus (dans le cas des plaques composites MCPs solides). A partir de ce résultat, la courbe ΔT par rapport à $D(\tau)$ est tracée. à partir de laquelle la conductivité thermique globale de la poudre de grignon est trouvée de 0.1323 W/(m.K) à température ambiante et la diffusivité thermique est de 0.1438 mm²/s. Les valeurs moyennes de conuctivité et diffusivité basées sur 5 mesures répétées sont énumérées dans le tableau 3.15.

tableau 3. 14 : Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique de PGO par la méthode Hot Disk.

Echantillon	Température de l'expérience (°C)	Puissance appliquée (mW)	Temps de l'expérience (s)	Reference résistance (Ω)
PGO	23.28	20	40	6.759144

tableau 3. 15 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température ambiante (~ 23 °C) de la poudre de PGO.

Echantillon	Conductivité. (W/(m.K))	Th	Diffusivité. (mm ² /s)	Th	Chaleur. Spec (MJ/(m ³ .K))	Pr.Depth(mm)
PGO	0.1323		0.1438		0.9202	4.80

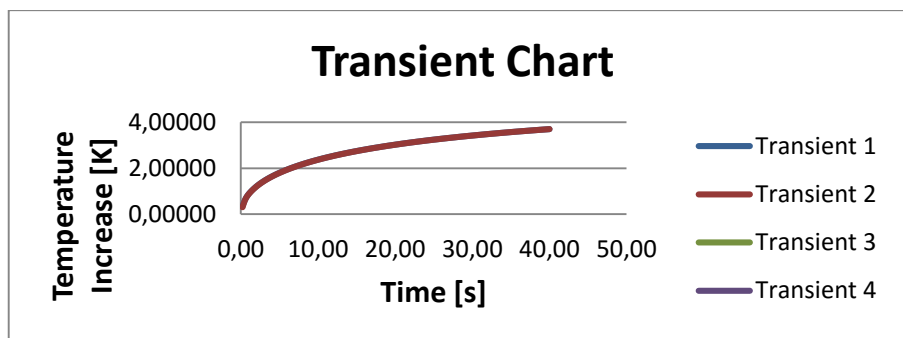


figure 3. 20 : Augmentation moyenne de la température du capteur en fonction du temps pendant une mesure avec disque chaud de la poudre PGO.

De même, sur la base de la courbe ΔT par rapport à D (τ), la conductivité thermique moyenne de l'acide laurique liquide est déterminée comme étant de $0.1892 \text{ W}/(\text{m.K})$, et la diffusivité thermique est de $0.1382 \text{ mm}^2/\text{s}$.

tableau 3. 16 : Résultats de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à température de fusion de l'acide laurique.

<i>Echantillon</i>	<i>Conductivité. Th (W/(m.K))</i>	<i>Diffusivité. Th (mm²/s)</i>	<i>Chaleur. Spec (MJ/(m³.K))</i>	<i>Pr.Depth(mm)</i>
AL	0.1969	0.1583	1.244	1.78

➤ Conclusions

Ce chapitre est axé sur la caractérisation physicochimique et thermique de nouveaux composites MCPs pour les applications de stockage d'énergie thermique par chaleur latente. Pour ce faire, plusieurs sortes de forme stable de ces composites MCPs Pr/PGO, Pr/PChG, AS/PGO, AS/PChG et AL/PGO sont préparés en utilisant la méthode d'imprégnation suivie d'une compression uniaxiale à froid. Les poudres PGO, PChG et autres (MC, ChMC...) sont utilisées comme support de MCPs pour le stockage thermique et les MCPs Pr, AS et AL sont utilisés comme matériaux à changement de phase.

Ces composites MCP à forme stable sont caractérisés par les analyses MEB, FT-IR, DSC et techniques d'analyse TG.

Les résultats MEBE ont montré que les MCPs Pr, AS et AL sont retenus avec succès dans les pores des poudres (PGO, PChG), indiquant que les MCPs ont été confinés de manière uniforme dans les micropores des matériaux de support en raison des forces capillaires entre les différents composés constituant les composites MCPs.

Les résultats FT-IR ont prouvé l'existence d'une bonne compatibilité chimique entre les composants des composites et que l'adsorption des MCP dans les différentes poudres se produit par des interactions physiques ou des forces de tension superficielle.

Les résultats d'analyse DSC indiquent que les températures de fusion et les chaleurs latentes des composites MCP préparés sont respectivement de l'ordre de 34 à 60 °C et 76 à 104 J/g et ces propriétés sont adaptées aux applications de systèmes de stockage d'énergie thermique par chaleur latente. Ces matériaux composites peuvent stocker et libérer de la chaleur dans la zone de stockage (de l'ordre de 30 à 60 °C) et ont des capacités élevées de stockage et de déstockage thermique.

Les résultats de l'analyse TG signifient que les composites ont une bonne durabilité thermique au-dessus de leur gamme de température de fonctionnement.

La conductivité thermique est l'une des propriétés critiques d'un MCP ou composite MCP. Dans ce sens, l'augmentation de la conductivité thermique du MCP conduit à l'amélioration de ses performances de stockage et de libération de la chaleur. Afin d'améliorer la conductivité thermique des composites

MCP et d'améliorer la cinétique de charge et de décharge thermique. Le graphite recyclé (Gr) est ajouté aux composites MCPs avec différentes fractions massique (5% et 7%). Les meilleurs résultats sont obtenus pour les composites MCP, y compris avec 5% en poids par exemple en termes de pourcentage d'augmentation des valeurs de la conductivité thermique et de de la capacité de la chaleur latente.

En conclusion, les composites MCPs préparés sont des candidats prometteurs pour les systèmes de stockage TES. Les tests de performance ont montré que les trois types de composites MCPs préparés avec les deux acides gras (AS, AL) et la paraffine peuvent assurer le stockage d'énergie dans les systèmes de stockage par chaleur latente.

Cependant, parmi les composites MCPs étudiés, le composite MCP contenant AS/PGO/Gr présente de meilleures performances thermiques en raison de sa grande chaleur latente ainsi que de sa stabilité thermique et chimique. Les composites évalués sont des matériaux prometteurs pour le stockage thermique dans les systèmes de stockage par chaleur latente. Cependant, d'autres études sur leur application de la performance mécanique à la durabilité et de l'inflammabilité des composites MCPs doivent être effectuées.

Chapitre 4

Echangeur stockeur MCP

4.1. Echangeur stockeur MCP

4.1.1. Sélection de matériaux à changement de phase

Après avoir étudié plusieurs MCPs et leurs composites MCPs, l'acide stéarique et le composite AS/PGO/Gr sont retenus comme des candidats appropriés pour leurs utilisations dans un échangeur stockeur en raison de leurs propriétés thermiques intéressantes à savoir, un sous-refroidissement minimal, une stabilité chimique, une non-corrosivité avec la plupart des matériaux d'emballage et de leur coût raisonnable. Les courbes de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de l'acide stéarique et du composite AS/PGO/Gr nous permettent d'avoir des informations complètes et détaillées sur les composites retenus (voir figure 2.38. b) et figures 3.11 et 3.12). Le tableau 4.1 complète ces informations. Les températures de fusion sont observées expérimentalement à 56 °C et 57 °C [77].

Tableau 4. 1 : Propriétés thermophysiques de l'acide stéarique $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ et du composite AS/PGO/Gr.

	Acide stéarique	Composite AS/Pgo/Gr
Poids Moléculaire (kèg/kmol)	284.483*	-
Densité du solide à 25 °C	0.9408	1.1047
Densité du liquide à 60 °C	0.284483*	-
Température (°C) :		
fusion	56	57.03
solidification	50.42	49.25
Chaleur latente (kJ/kg) :		
fusion	190.47	98.25
solidification	189.36	98.34
Chaleur spécifique (J/kg.K) :		
solide à 26°C	$C_{ps} = 1250.1J/kg.K$	-
liquide à 69°C	$C_{pl} = 2300 J/kg.K$	-
Conductivité thermique (W/m.K)		
solide	0.2	0.5422
liquide	0.172*	-
Viscosité dynamique à 72°C (Pa.s)	0.009*	-
Expansion volumique à 69°C (°C ⁻¹)	0.00029	-

*Calculé à partir de la référence [121]

4.1.2. Propriétés du fluide de transfert de chaleur

Les propriétés thermophysiques du fluide caloporteur FC (l'eau), sont indiquées dans le tableau 4.2.

Il n'y a pas de changement significatif de propriétés sur une plage de température allant de 18 à 60 °C (températures d'utilisation) pour la densité, la conductivité thermique et la chaleur spécifique. Cependant, la viscosité dynamique et le nombre Prandtl de l'eau varient considérablement dans cette plage de température.

tableau 4. 2 : Propriétés de l'eau [122].

Propriétés/Température	22 °C	65 °C	75 °C	80 °C
Densité (kg/m ³)	997.7	980.5	974.8	971.8
Conductivité thermique (10 ⁻³ W/m·K)	602.7	655.3	663.4	667
Viscosité dynamique (10 ⁻⁶ N·s/m ²)	955	433	377	354
Chaleur spécifique (kJ/kg·K)	4.1838	4.185	4.192	4.195
Nombre de Prandtl	6.625	2.765	2.385	2.257

4.1.3. Technique d'amélioration du transfert de chaleur

Comme il est mentionné dans le chapitre précédent, nous avons opté pour l'ajout de graphite aux composites MCPs, comme technique d'amélioration de transfert de chaleur par conduction et de la cinétique de charge et de décharge thermique des matériaux composites.

Après l'étape de fusion initiale, la convection naturelle se révèle être le mode de transfert de chaleur dominant dans le MCP (AS). Une fraction de fusion plus élevée est détectée à la partie supérieure de la section de stockage de forme rectangulaire.

Le composite MCP AS/PGO/Gr est sélectionné pour être introduit dans l'échangeur stockeur dont le but d'étudier le comportement de ce composite lors du cycle charge/décharge.

4.2. Prototypage expérimental et procédure

4.2.1. Dispositif expérimental

Afin d'étudier le comportement thermique d'un système de stockage par chaleur latente dans le cas du processus de charge/décharge, nous avons mis en œuvre un dispositif expérimental composé de la section de test MCP (échangeur de chaleur et MCP), d'un fluide caloporteur (l'eau) et d'une boucle hydraulique. Un schéma et une photographie présentant la configuration expérimentale sont illustrés dans la figure 4.1.

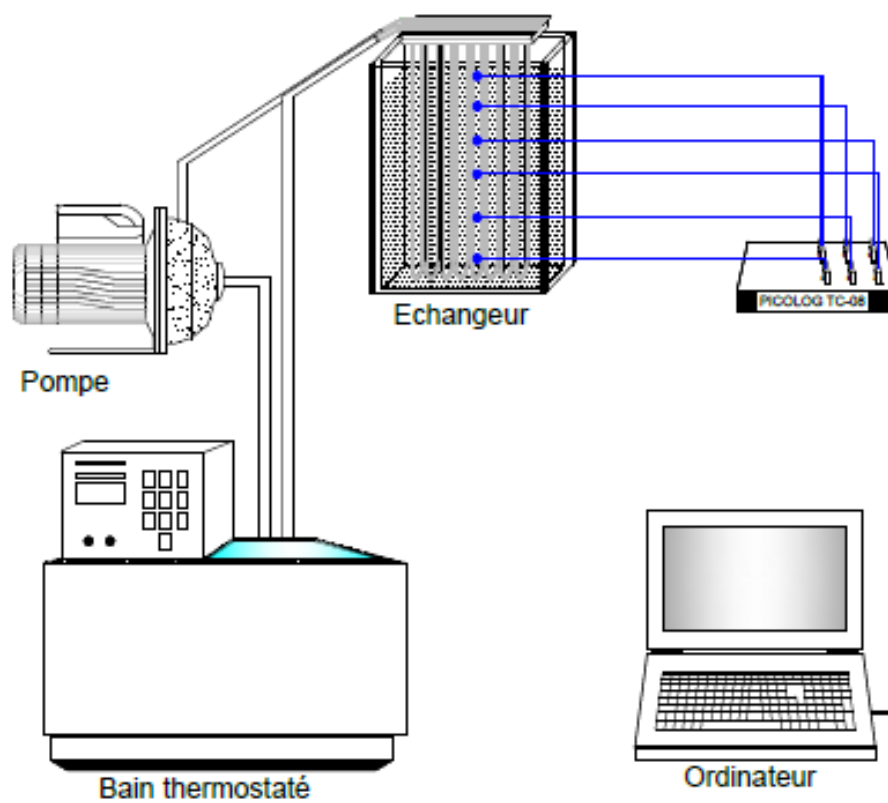


figure 4.1 : Vue schématique de l'installation expérimentale et sa photographie.

La boucle hydraulique se compose d'un bain thermostaté, d'une pompe à eau et d'un circuit hydraulique équipé de vannes manuelles.

Le bain thermostaté permet la régulation en température du fluide caloporteur (de l'eau). La pompe centrifuge est reliée au bain. Elle permet la mise en circulation du fluide dans les boucles charge/décharge. Le débit massique est régulé par le biais des vannes préalablement étalonné.

Le système est constitué de deux boucles de circulation charge/décharge. Le choix se fait par la manipulation des vannes. Dans la boucle de charge le fluide chaud est pompé dans l'échangeur stockeur à travers les tubes au cours du processus de fusion. Dans ce procédé, le fluide chaud chauffe le MCP qui fond et stocke l'énergie transmise par l'eau. A l'inverse, pendant le processus de solidification le MCP se solidifie et la chaleur stockée est délivrée au fluide froid qui circule dans les tubes.

L'échangeur de chaleur est composé de 8 tubes en U en aluminium. Les diamètres interne et externe des tubes sont respectivement de 8.4 et 8 mm. Les extrémités de ces tubes sont reliées à un distributeur/collecteur de part et d'autre. Ces derniers permettent une distribution uniforme du débit d'eau à travers les tubes.

L'échangeur est ensuite introduit dans un conteneur rectangulaire de dimensions 270x200x85 mm³ créant ainsi l'ensemble échangeur à tubes et contenant. La boîte est en PMMA (plexiglas transparent) d'une épaisseur de 10mm. L'utilisation de la paroi transparente nous permet d'observer le processus de fusion et de solidification du MCP (AS).

Le remplissage de la boîte de MCP se fait en phase liquide en versant le MCP par l'ouverture supérieure de la boîte de manière à ce que le matériau se trouve dans les espaces entre les tubes. Un espace est laissé dans la partie supérieure de la boîte en prévision de l'expansion volumique du MCP. Pendant le remplissage l'échangeur stockeur est maintenu à une température autour de 70 °C. Pour ce faire le fluide caloporteur chaud circule dans l'échangeur à tubes.

Au cours des essais la partie supérieure de la boîte reste ouverte. Ce qui permet de maintenir dans la partie supérieure du système une pression constante égale à la pression atmosphérique.

Deux MCPs sont comparés dans le cadre de cette étude. Il s'agit du MCP acide stéarique et de son composite AS/PGO/Gr.

4.2.2. Instrumentation de la section d'essais

Le système de mesures comprend des thermocouples de type K qui permettent le suivi des profils de températures dans le circuit de mesures. Deux sondes de thermocouples ($T_{\text{entrée-eau}}$ et $T_{\text{sortie-eau}}$) sont insérées aux points d'entrée et de sortie de l'eau à l'intérieur du tuyau de circulation et six autres thermocouples (T1 à T6) sont placés à l'intérieur du récipient. Les positions des thermocouples insérés sont indiquées dans la figure 4.2. Un enregistreur de données PicoLog et un PC portable récupèrent et enregistrent toutes les mesures issues des différents thermocouples. Un appareil photographique numérique est utilisé pour prendre des photos de face de la section d'essais transparente à intervalle de temps régulier durant le processus de charge/décharge du MCP.

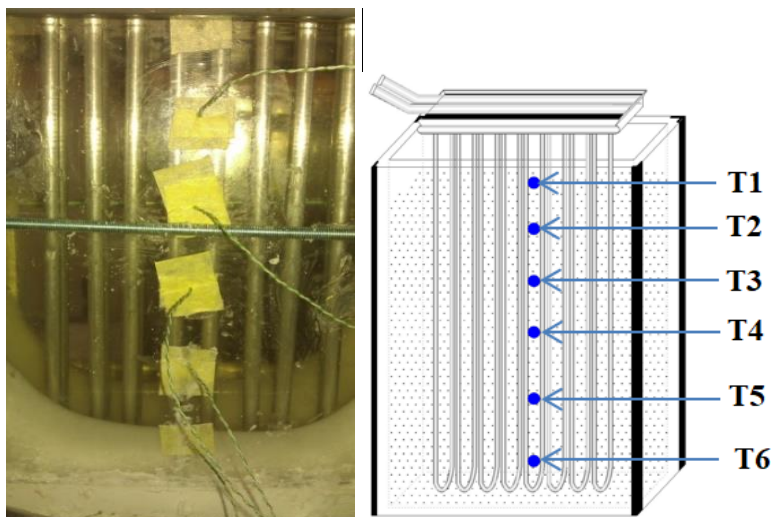


figure 4. 2 : à gauche) Image de la section d'essais à droite) Représentation schématique du découpage vertical. Le cylindre grisé représente les tubes en U. La Boite PMMA est représentée en traits continus noirs. Instrumentation : Les points bleus correspondent à des thermocouples Type K.

4.2.3. Régime d'écoulement du fluide caloporteur

Les paramètres nécessaires pour calculer le coefficient de transfert de chaleur sont les suivants :

$$Re_d = \frac{4\dot{m}}{\pi \cdot D \cdot \mu} \quad (4. 1)$$

où Re_d est le nombre de Reynolds, \dot{m} est le débit massique du FC, D est le diamètre du tuyau et μ est la viscosité dynamique du FC.

Par la suite une relation empirique issue de la littérature est utilisée pour calculer le nombre de Nusselt :

$$Nu = \frac{(f/8)(Re_d - 1000) \cdot Pr}{1 + 12.7 \cdot (f/8)^{0.5} \cdot (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (4. 2)$$

($0.5 \leq Pr \leq 2000$)
($3000 \leq Re_d \leq 5 \cdot 10^6$)

où Nu est le nombre de Nusselt. f est le facteur de frottement du tuyau. Pr est le nombre de Prandtl de l'eau. Une relation empirique a été trouvée dans la littérature et permet de calculer le facteur de frottement d'un tuyau lisse pour un écoulement turbulent [122] :

$$f = (0.790 \ln Re_d - 1.64)^{-2} \quad (4. 3)$$

[$3000 \leq Re_d \leq 5 \cdot 10^6$]

Pour le flux laminaire ($Re_d < 3000$), l'équation suivante peut être utilisée [122] :

$$f = 0.316 Re_D^{-0.25} \quad (4. 4)$$

L'hypothèse d'un tuyau lisse a été utilisée car le Re_D rencontré est suffisamment petit pour que l'impact de la faible rugosité de la surface n'influence pas de manière significative le f calculé.

Le coefficient de transfert de chaleur h est alors déduit de :

$$h = Nu \frac{k}{D} \quad (4. 5)$$

Les coefficients de transfert de chaleur pour la charge et la décharge sont présentés dans le tableau 4.3.

La température moyenne de l'eau froide du robinet est de 23 °C pendant les essais et les coefficients de transfert de chaleur pour la décharge sont calculés en fonction des propriétés de l'eau à cette température moyenne.

tableau 4. 3 : Coefficient de transfert de chaleur de l'eau.

Température d'entrée_Débit FC	Re	F	Nu	H
23 °C_4.26 L/min	1575.86	0.050	6.84	7785.85
65 °C_4.26 L/min	3414.39	0.04	44.14	25846.46
75 °C_4.26 L/min	3893.72	0.04	56.56	34521.38
75 °C_2.26 L/min	2065.68	0.05	23.61	21586.34
75 °C_1 L/min	914.02	0.06	-2.23	11694.92
80 °C_4.26 L/min	4133.44	0.04	62.65	37681.03

4.2.4. Bilan thermique

a) Stockage d'énergie théorique

La capacité théorique de stockage d'énergie de l'échangeur stockeur basée sur la masse de MCP dans le système est estimée à l'aide de l'équation. (1.3) et les paramètres des différents essais. Le tableau 4.2 montre les contributions de l'énergie latente et sensible à la capacité théorique de stockage d'énergie du MCP.

tableau 4. 4 : Capacité theorique de stockage d'énergie.

MCPs	Chaleur sens (J)	Chaleur latente (J)	Chaleur sens (J)	Chaleur totale (J)
	$m \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$	$(m \cdot L)$	$m \cdot C_p \cdot (T_f - T_f)$	$ch_{ss} + ch_{lt} + ch_{sl}$
FC à 75 °C et débit de 4.62 l/min.	162500	760000	70000	992500
FC à 75°C et débit de 2.26 l/min.	175000	760000	10000	945000
FC à 75°C et débit de 1 l/min.	165000	760000	-35000	890000

4.2.5. Campagne de mesures

a) Charge thermique

Avant de commencer l'expérience de l'acide stéarique liquide à une température plus de 56 °C est versé dans le récipient rectangulaire. Compte tenu de l'effet d'expansion volumique du MCP lorsque le récipient est rempli d'acide stéarique à l'état liquide, un espace vide est laissé dans le récipient à cet effet.

Cela entraîne un retrait de 10 % environ (ce qui a été observé) dans la partie supérieure du conteneur après solidification complète du MCP.

Après chaque essai, le MCP est laissé se refroidir jusqu'à environ 20 °C (température ambiante du labo) avant de recommencer à faire circuler à nouveau de l'eau chaude dans les tubes de l'échangeur. Cette procédure nous a permis de disposer d'une base de comparaison entre les résultats de l'acide stéarique et ceux du composite MCP AS/PGO/Gr. Après cette étape, le bain thermostaté est allumé et chauffé par une résistance thermique jusqu'à ce que la température désirée de l'eau soit atteinte suivi du démarrage de la pompe de circulation. Cette opération dure entre 1h et 1h30min pour atteindre la température d'entrée souhaitée. Trois températures d'entrée du fluide caloporteur sont testées (65 °C, 75 °C et 80 °C). Le temps de charge varie de 2 à 4 heures pour chaque test.

b) Décharge thermique

L'eau froide du robinet est utilisée en boucle ouverte pour décharger thermiquement le système. Le débit d'eau froide utilisé est de 4.61 l/min. La température de l'eau froide est d'environ 23 °C.

4.2.6. Étalonnage des sondes thermocouples

Les thermocouples sont étalonnés à l'aide d'un bain thermostaté Model E136 (voir. figure 4.3).

Le bain d'eau utilisé est fabriqué en acier inoxydable à double paroi, avec isolation en laine et agitateur électrique à circulation d'eau, le bain assure une température uniforme et constante. Plage de température : de la température ambiante à +60 °C avec une précision de +/- 0.4 °C à 20 °C.

Le bain est équipé d'un thermostat numérique et d'un thermostat de sécurité avec un seuil thermique plus élevé assurant des conditions de travail sûres.

Le modèle E136 possède les caractéristiques suivantes :

Dimensions internes : 510x350x230 mm

Dimensions hors tout : 680x420x420 mm

Alimentation : 230V 1ph 50/60Hz 2000W

Poids : 28 kg env.



figure 4.3 : Bain marie Model E136.

Pendant l'étalonnage les sondes de thermocouples sont étiquetées avec des numéros. Durant l'essai les thermocouples sont immergés dans l'eau à la même profondeur et les lectures de thermocouples sont enregistrées par le programme du Logiciel du PicoLog.

4.2.7. Validation de la répétabilité

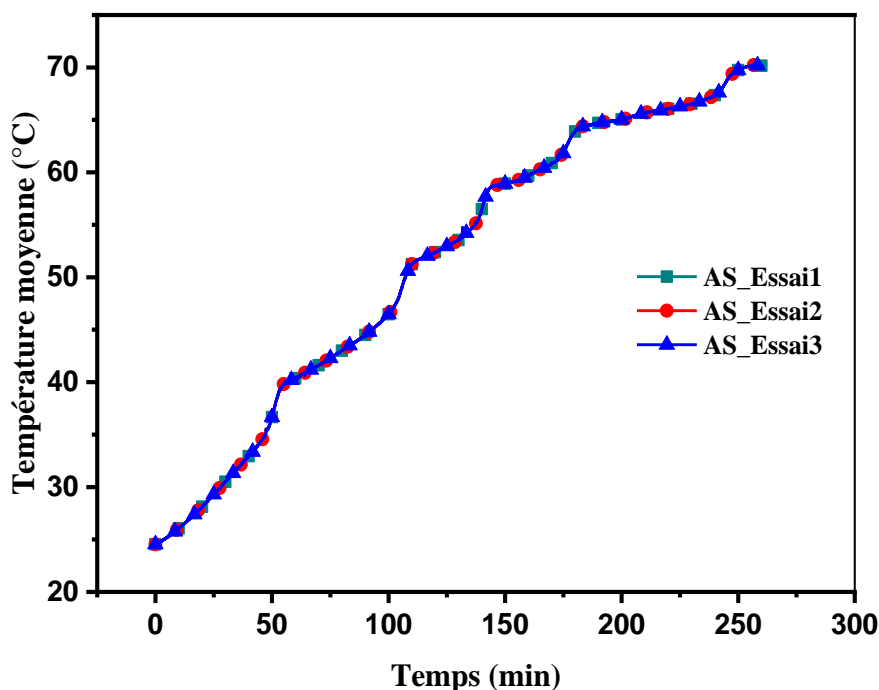


figure 4.4 : Profils de températures moyennes en fonction du temps lors du processus de chargement pour trois expériences identiques (débit 4.61 l/min).

Plusieurs expériences sont menées pour vérifier la répétabilité des résultats. La répétabilité de l'expérience pour le MCP seul est menée pour $T_F = 75 \text{ °C}$ en utilisant un débit d'écoulement d'eau 4.61 l/mn (déterminé expérimentalement pour aboutir à une incertitude plus faible dans les calculs d'énergie pour les débits plus élevés). Les expériences ont produit des résultats répétables comme nous pouvons le constater sur la figure 4.4 qui montre les profils de températures du MCP pour trois opérations du processus de charge.

Les températures moyennes du MCP mesurées par les sondes ont atteint des valeurs stables après environ 260 mn de charge. Ceci indique que la fusion du MCP est complète. La figure 4.4 montre les mêmes profils de température dans chacune des trois expériences de charge démontrant ainsi la répétabilité de l'expérience. La température d'entrée du fluide caloporteur de $75 \pm 0.5 \text{ °C}$ représente la valeur moyenne sur l'expérience. Cette température d'entrée est soumise à des fluctuations du fait de déclenchement du thermostat placé sur la résistance du bain utilisé.

4.3. Résultats expérimentaux de l'acide stéarique

Une série d'essais est menée pour explorer le mécanisme de fusion et de solidification de l'acide stéarique qui sert par la suite comme référence de comparaison avec le composite MCP AS/PGO/Gr. Les résultats expérimentaux issus de l'AS sont présentés en premier dans ce chapitre.

Les profils de température à l'intérieur du conteneur qui permettent de déterminer le mode dominant de transfert de chaleur au cours de différents stades de changement de phase sont présentés. Les effets

de la variation de deux paramètres expérimentaux primaires de la température d'entrée de FC et du débit FC sont étudiés.

4.3.1. Charge thermique de l'acide stéarique

a) Impact du débit de FC

Les profils de températures des thermocouples à différentes températures d'entrée du FC et des débits de FC sont présentés dans cette section pour permettre une compréhension du mécanisme de transfert de chaleur à l'intérieur de l'acide stéarique pendant la phase de chargement. Les figures 4.5 à 4.12 présentent les profils de températures des thermocouples de T2 à T6 pour une température d'entrée FC de 75 °C avec trois débits différents. Il est généralement observé, à partir de ces figures que l'augmentation du débit peut conduire à la réduction du temps de charge complet pour le système de stockage.

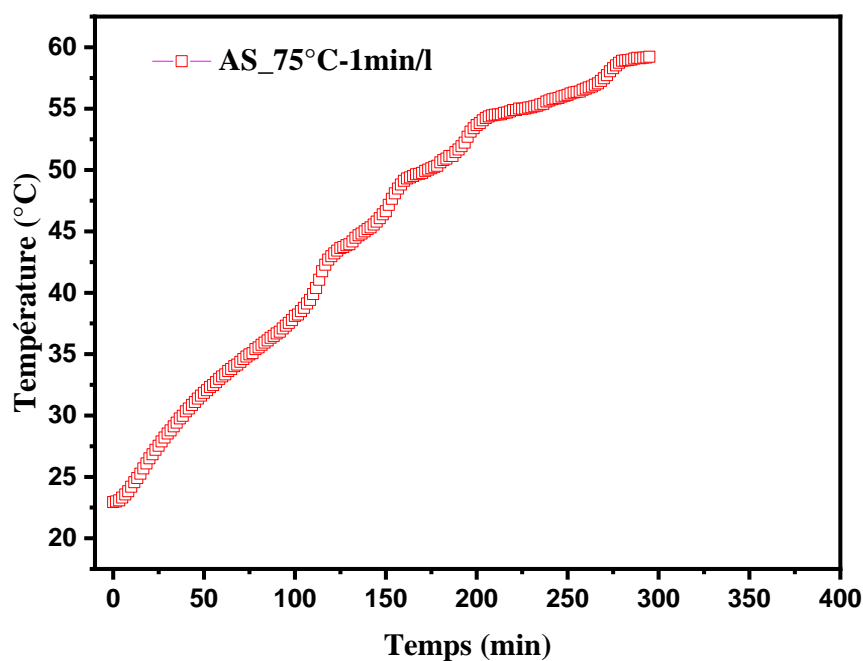


figure 4. 5 : Température moyenne de l'AS avec une température d'entrée de FC 75 °C et un débit de 1 l/min.

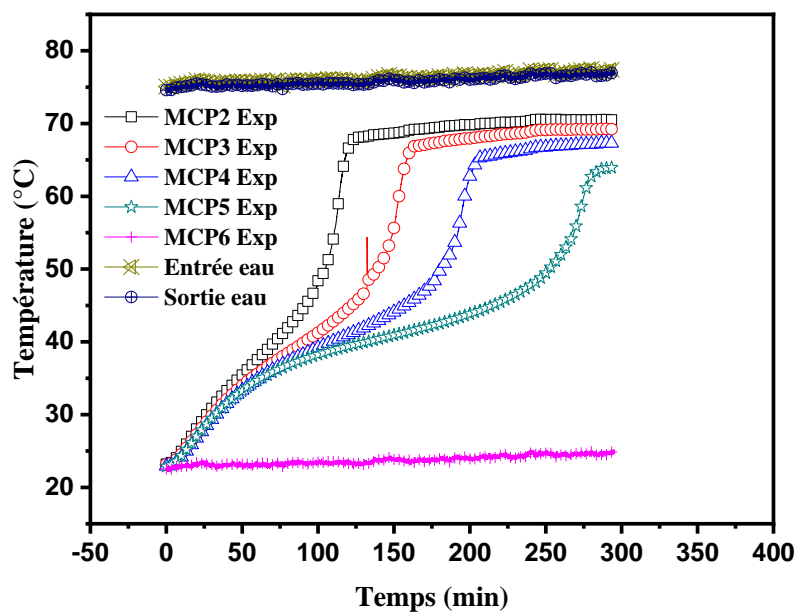


figure 4. 6 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 75 °C et débit FC de 1 l/min.

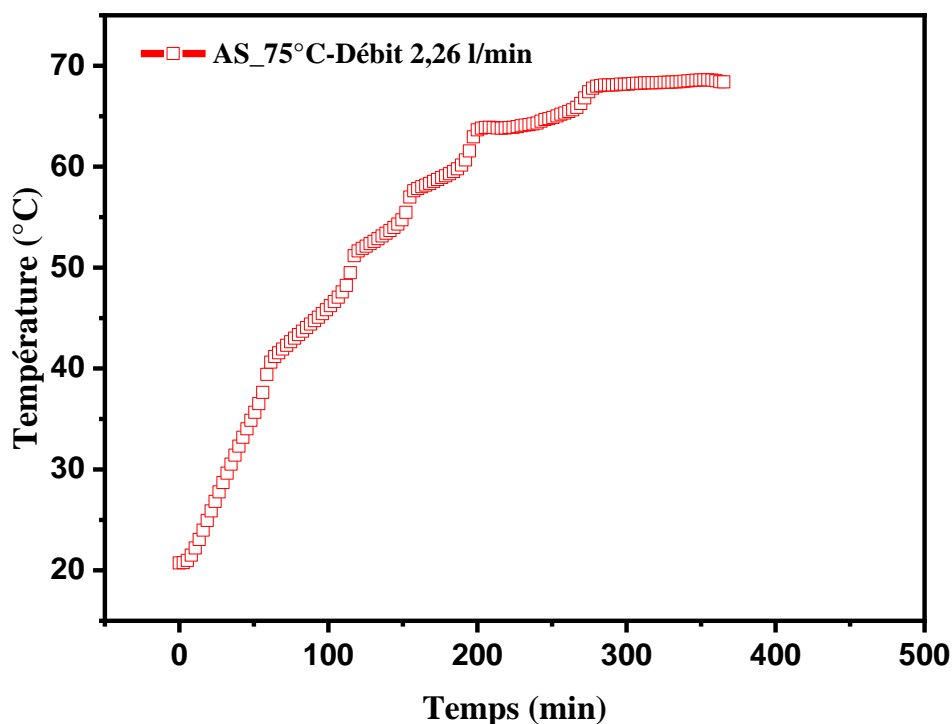


figure 0. 7 : Température moyenne de l'AS avec une température d'entrée de FC de 75°C et un débit de 2.26 l/min.

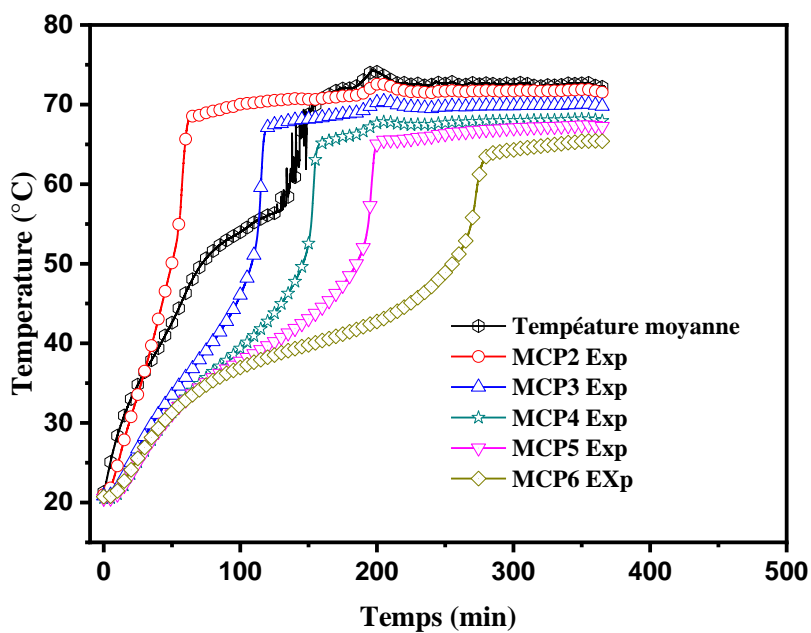


figure 4. 8 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 75 °C et un débit de 2.26 l/mn.

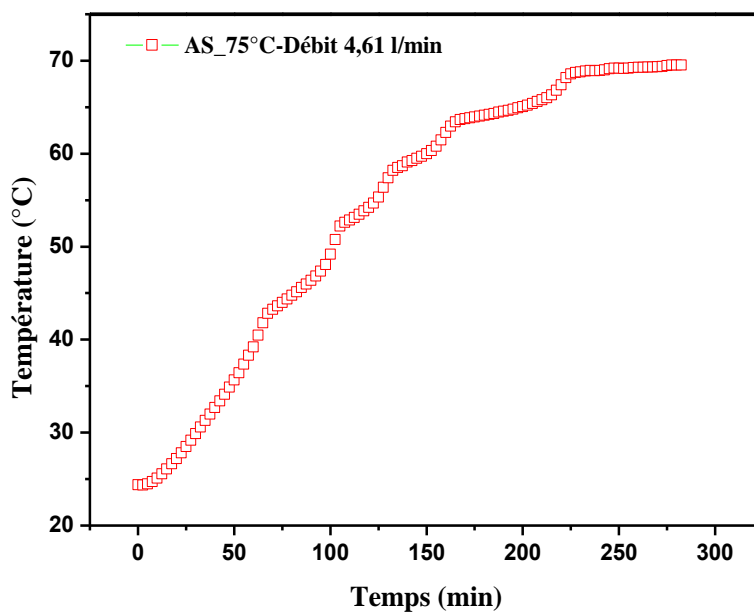


figure 4. 9 : Température moyenne de l'AS avec une température d'entrée de FC de 75°C et un débit de 4.61 l/mn.

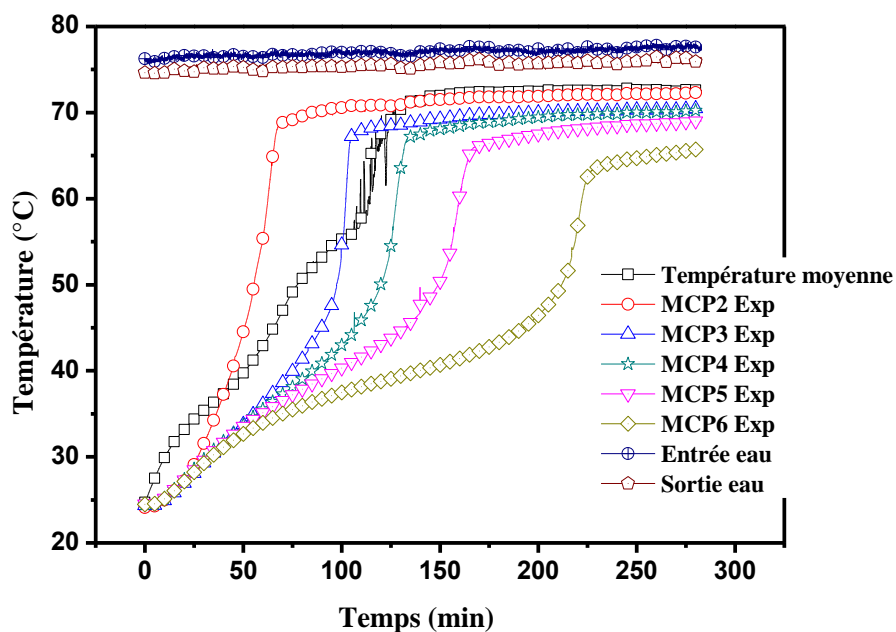


figure 4. 10 : Profils de températures de T2 à T6 à une température d'entrée de 75 °C et un débit de 4.61 l/mn.

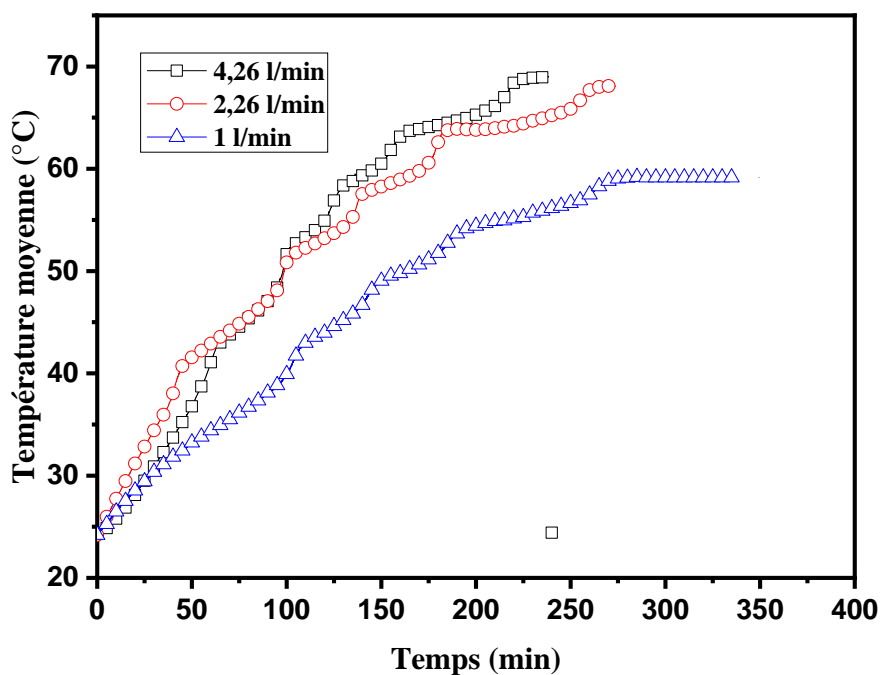


figure 4. 11 : Comparaison des profils de températures moyennes dans le MCP pour différents débits dans le processus de charge de l'AS pur.

La figure 4.12 montre une comparaison des profils de température pour les débits 1, 2.26 et 4.61 l/min.

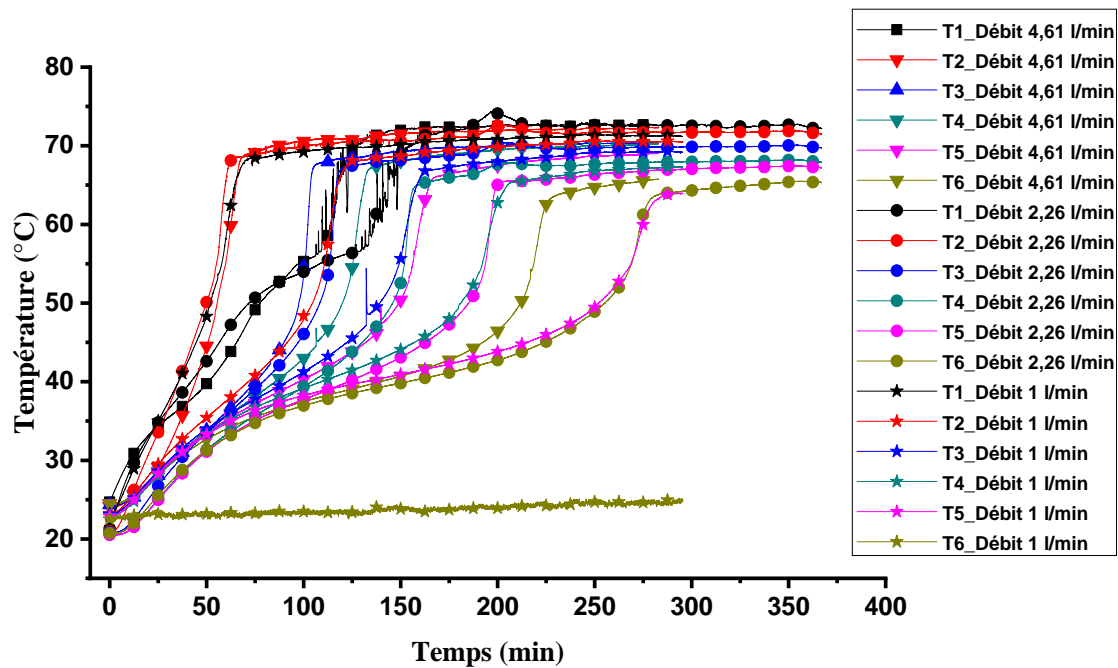


figure 4. 12 : Comparaison de profils de températures du MCP1 au MCP6 pour différents débits dans le processus de charge pour l'AS pur.

A l'étape initiale de fusion dont le mode de transfert de chaleur par conduction est dominant l'augmentation du débit FC n'a aucun effet sur le taux de transfert de chaleur. Les profils de température sont indépendants du débit FC à ce stade de transfert de chaleur. Par la suite la convection naturelle commence à augmenter avec l'augmentation du débit de FC dans les conduites à un taux de fusion plus rapide. Comme la plus grande résistance thermique soit du côté du MCP la résistance thermique du côté du FC est réduite. Le MCP près des surfaces de transfert de chaleur fond plus rapidement ce qui entraîne une apparition rapide de la convection naturelle qui augmente le taux de fusion dans le MCP. Un temps de fusion de 174 minutes est enregistré pour la température T6 à un débit de 4.61 l/min, lorsque T6 à un débit de 2.26 atteint la fusion en 208 minutes et à un débit de 1 l/min pour la même position de T6 est de 287 minutes.

Le temps total requis pour la fusion complète varie selon le débit FC utilisé. Le temps de fusion en fonction de débit FC est présenté à la figure 4.13.

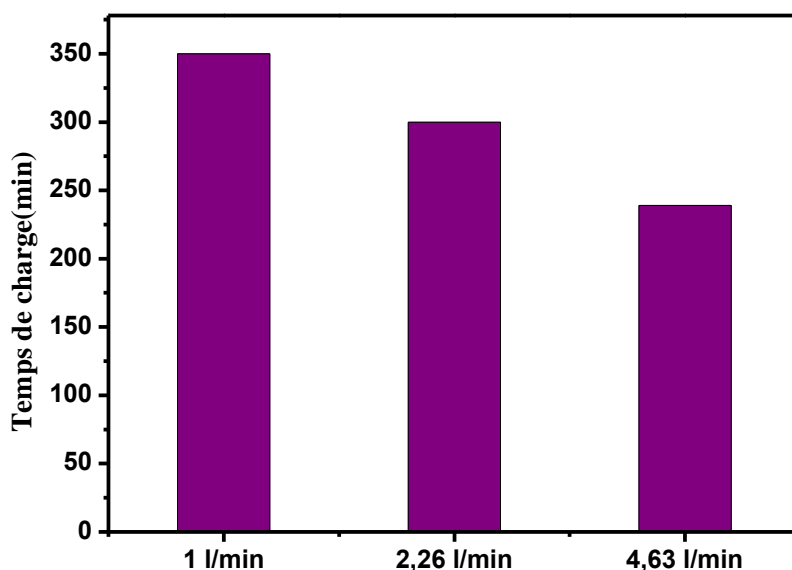


figure 4. 13 : Comparaison de temps de fusion à différents débits FC pour l'AS pur.

Pour un débit de 4.61 l/min le temps de charge complet du MCP est de 236 minutes. Il faut une heure de plus pour atteindre la fusion complète pour un débit de 2.26 l/min. Tandis que le temps de fusion complet pour un débit de 1 l/min est plus long par rapport aux deux autres débits précédents et est de 350 minutes.

b) L'impact de la température d'entrée

Comme mentionné au début de ce chapitre deux paramètres expérimentaux primaires sont testés : la température d'entrée et le débit de FC. Afin d'étudier l'impact de la température d'entrée de FC des essais au même débit FC (pour éliminer l'impact des débits FC) sont effectués et comparés. Une plage de température de test de 65 °C à 80 °C est d'abord déterminée.

Trois températures d'entrée de FC chaudes ont été testées : 65 °C, 75 °C et 80 °C avec un débit FC de 4.61 l/min. La figure présente les profils de température de T1 à T5. Pour T1 une forte augmentation notable du profil de température est observée après avoir atteint la température de fusion. Le temps nécessaire pour que T2 atteigne le point de fusion pour les températures d'entrée du FC de 65 °C et 80 °C soit, respectivement de plus de 487min (fusion non complète) et 72 minutes. T3 nécessite un temps supplémentaire pour atteindre la température de fusion. Il est constaté qu'à la même distance des tuyaux où le FC circule, une fusion plus rapide et une température plus élevée sont obtenues dans la partie supérieure. Cela confirme le fait que la convection naturelle est plus intense dans la partie supérieure de l'échangeur stockeur.

Par conséquent, l'impact de l'augmentation de la température d'entrée de FC réduit le temps de charge complet et atteint une température plus élevée dans la partie supérieure.

Plus de chaleur est transférée à la section MCP par unité de temps. L'augmentation du transfert de chaleur causée par la plus grande différence de température favorise une fusion plus rapide au début de la charge. Il en résulte plus de MCP liquide en haut du récipient ce qui entraîne à son tour une apparition plus rapide de la convection naturelle.

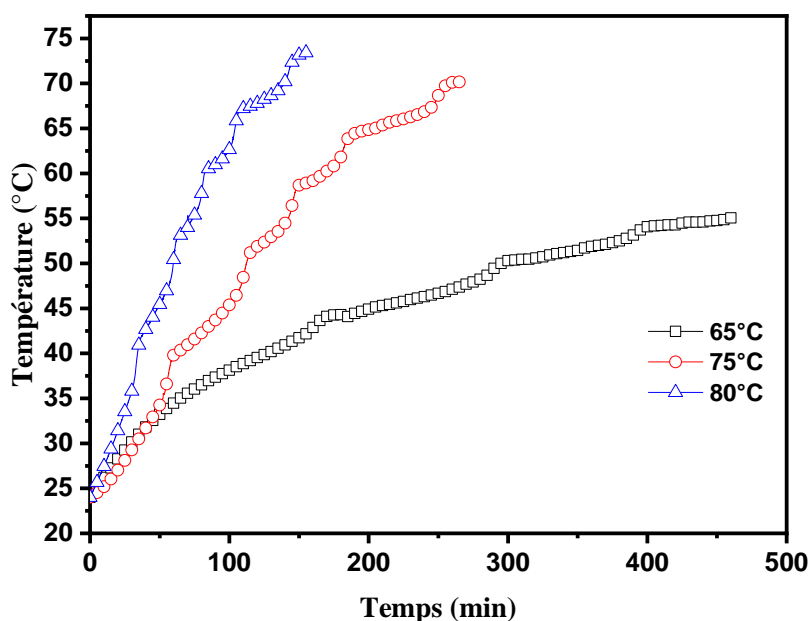


figure 4. 14 : Effet de la température d'entrée de FTC sur les températures moyenne de l'AS avec un débit 4.61 l/min

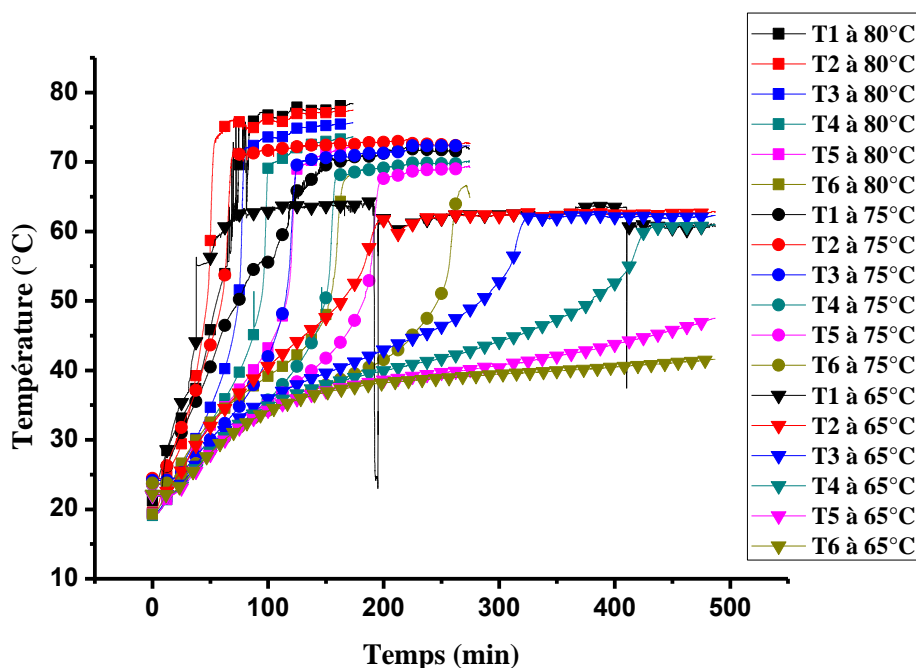


figure 4. 15 : Effet de la température d'entrée de FC sur les températures allant de T1 à T6 de l'AS avec un débit 4.61 l/min.

Les courbes de profils de températures de stockage thermique de l'acide stéarique pur sont représentées dans la figure 4.15. Au premier stade de la fusion, pour chaque essai, la chaleur est stockée comme chaleur sensible et enregistré pour tous les points. Durant le processus de stockage thermique de l'AS pure, les températures de la partie supérieure (T1, T2 et T3) augmentent beaucoup plus

rapidement que les températures enregistrées par les thermocouples (T4, T5 et T6) placés à la partie inférieure de l'échangeur mais à la même distance du centre que les thermocouples de la partie supérieure. Ceci est dû au transfert de chaleur dominé par la convection naturelle et à mesure que la fusion augmente des forces de flottabilité conduisent le MCP liquide avec une densité plus faible à se déplacer vers le sommet de l'échangeur de chaleur. La température du MCP liquide est supérieure à la partie non fondue ce qui provoque une température plus élevée au sommet de l'échangeur de chaleur.

Par contre l'influence de la variation de la température d'entrée du FC est clairement remarquable pour des températures enregistrées aux mêmes points de thermocouples. Les températures avec 80 °C comme température d'entrée du FC enregistrent un temps de fusion faible et un taux d'élévation de températures élevée par rapport aux températures de deux autres tests avec des températures du FC de 75 °C et 65 °C.

Dans les expériences il est constaté qu'une petite portion d'acide stéarique au bas de la partie inférieure prend un temps supplémentaire pour fondre ce qui augmente le temps de charge complet de l'unité de stockage. Cela est dû à l'effet de convection naturelle qui transfère la chaleur vers la partie supérieure de l'échangeur et dû aussi à la faible conductivité de l'acide stéarique. Cela conduit à une faible chaleur disponible pour faire fondre le MCP à la partie inférieure du conteneur.

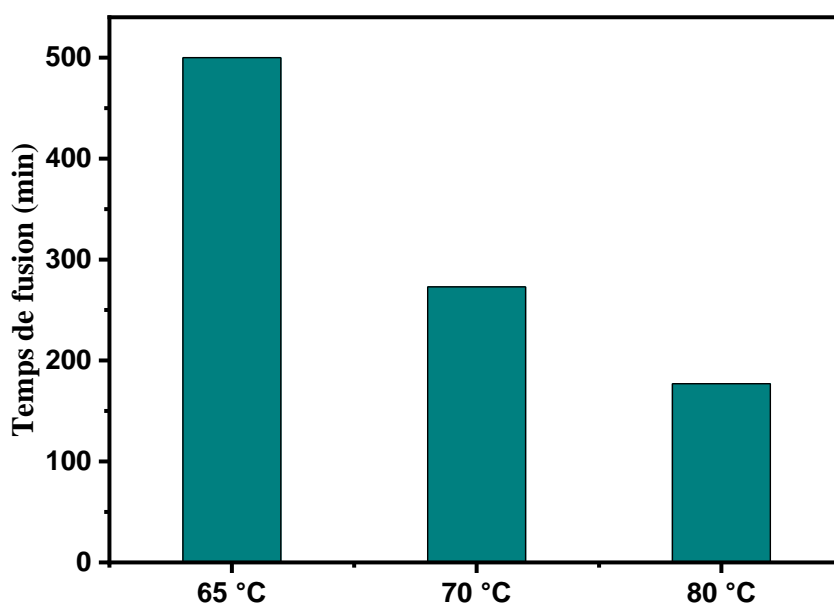


figure 4. 16 : Effet de la température d'entrée de FC sur le temps de fusion de l'AS avec un débit de 4.61 l/min.

Le temps total requis pour la fusion complète varie selon la température d'entrée du FC. Le temps de fusion en fonction de la température d'entrée du FC à un même débit est présenté à la figure 4.16.

La différence de température entre le MCP et FC est le principal facteur contribuant à la détermination du temps de fusion complet. L'augmentation du débit de FC entraîne un coefficient de transfert de chaleur plus élevé qui conduit à une plus grande quantité d'énergie transférée au MCP. Cependant le débit FC a moins d'impact sur le temps de fusion total en comparaison à la différence de température entre le MCP et le FC.

➤ Conclusion

En conclusion, on constate que la convection naturelle joue un rôle majeur lors du chargement du MCP. Une fusion plus rapide et des températures plus élevées sont obtenues dans la partie supérieure que dans la partie inférieure du récipient. Ceci est dû aux forces de flottabilité lorsque l'acide stéarique fond le liquide se déplace vers le haut en direction gravitationnelle. Le transfert de chaleur est donc dominé par la convection naturelle de l'acide stéarique liquide lors des changements de phase. On constate également que le temps de fusion est directement affecté par la température d'entrée du FC plus la température est élevée plus le temps est court pour compléter la fusion. Pendant le chargement, lorsque le débit augmente, le taux de transfert de chaleur est amélioré et le temps de fusion complet est réduit mais cet impact sur le temps de charge reste minime.

4.4. Résultats expérimentaux du composite AS/PGO/Gr

4.4.1. Répétabilité pour le composite AS/PGO

Des tests sont effectués avec différentes températures d'entrée du FC et un seul débit FC de 4.61 l/min. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus avec l'acide stéarique seul. Les figures 4.19, 4.20 et 4.21 présentent respectivement les résultats à une température d'entrée du FC de 75 °C, 77 °C et 80 °C.

Comme prévu le stade initial de la fusion est dominé par la conduction. Cette conclusion peut être validée par le profil des températures de fusion au stade initial.

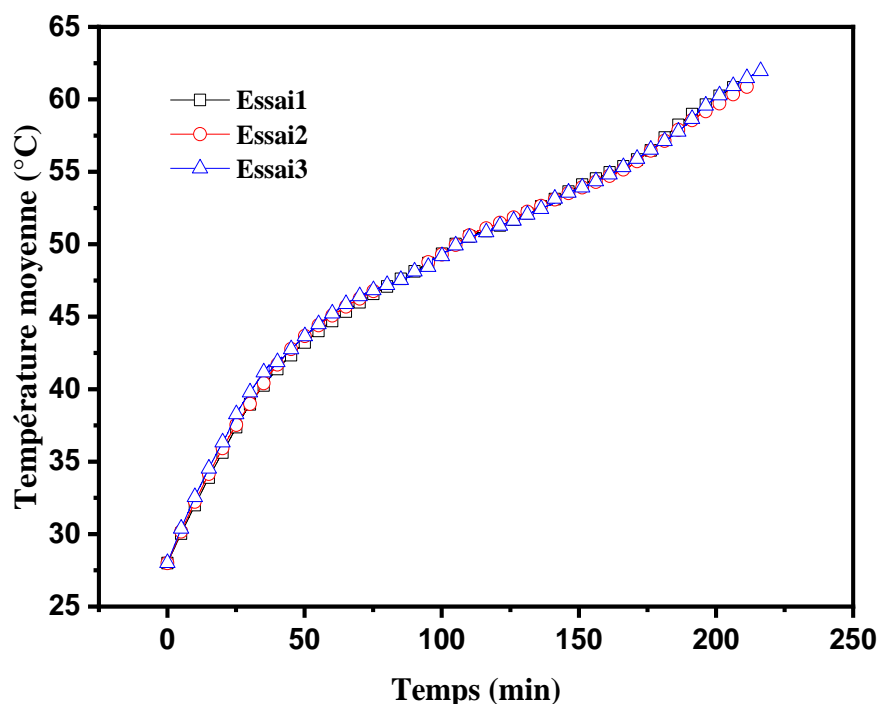


figure 4. 17 : Répétabilité pour les résultats du composite AS/PGO/Gr.

4.4.2. Charge thermique du composite PGO/AS/Gr

a) Impact de la température

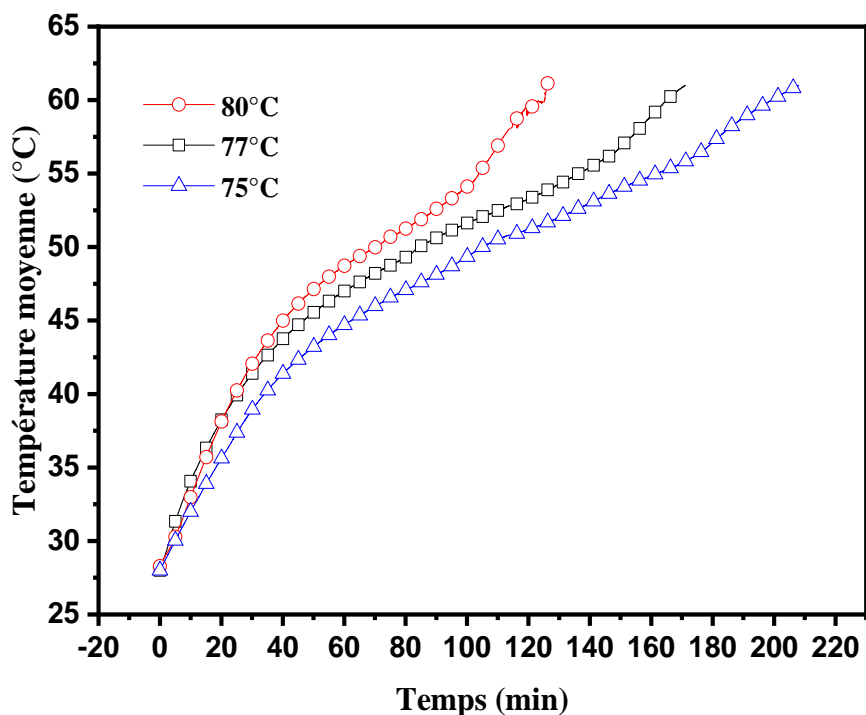


figure 4. 18 : Comparaison des profils de températures à différentes températures d'entrée du FC.

Des tests ont été effectués avec différentes températures d'entrée du FC et un seul débit FC et les résultats sont comparés avec ceux effectués avec l'acide stéarique seul. Les figures présentent respectivement les résultats à une température d'entrée du FC de 75 °C, 77 °C et 80 °C.

Comme prévu, le stade initial de la fusion est dominé par la conduction. Cette conclusion est confirmée par le profil de températures de fusion au stade initial. Une autre validation provient de la comparaison avec les modèles numériques de conduction pure présentés dans la section ci-dessous.

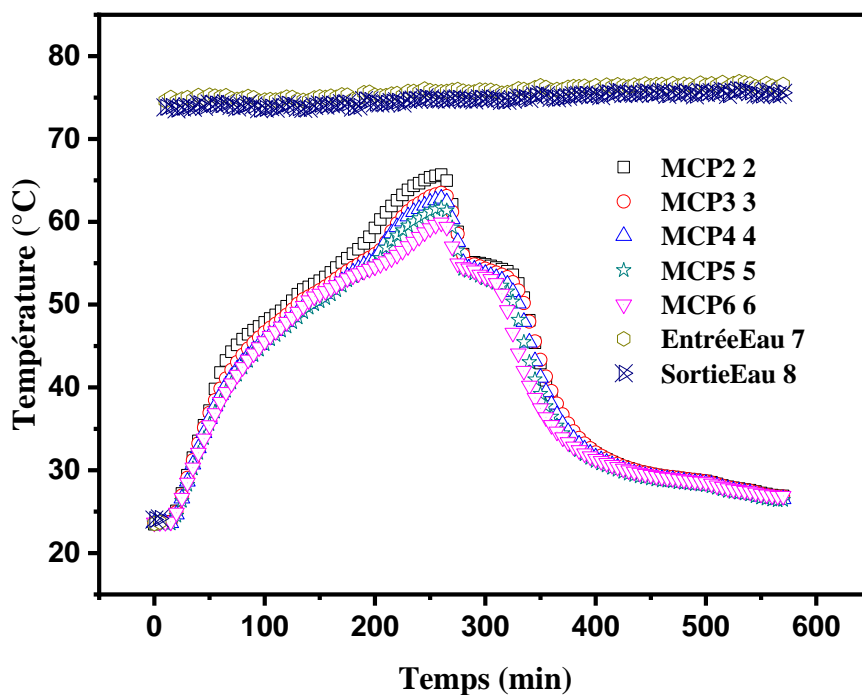


figure 0. 19 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 75 °C.

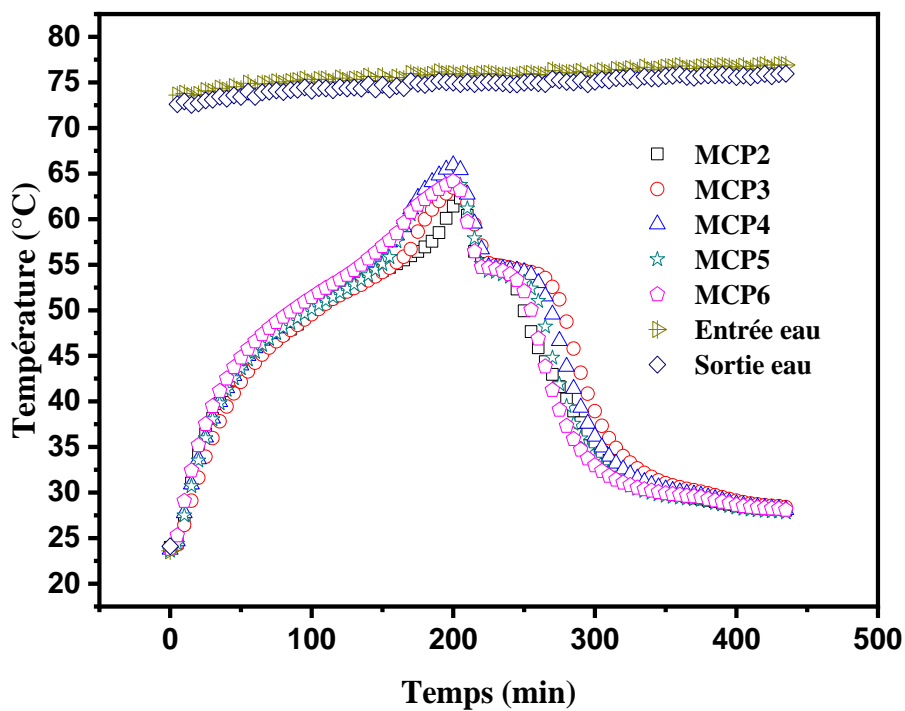


figure 4. 20 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 77 °C.

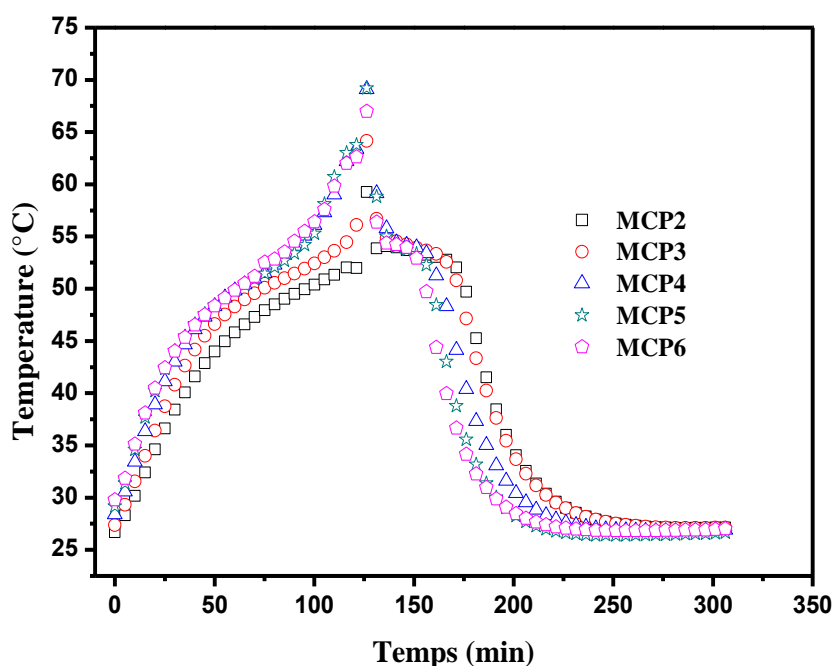


figure 4. 21 : Profils de températures de T2 à T6 avec une température d'entrée de FC de 80 °C.

Les figures ci-dessus 4.19, 4.20 et 4.21 représentent les courbes de stockage/déstockage thermique des composites AS/PGO/Gr. Pour tous les stades, le transfert de chaleur est dominé par la conduction thermique car les composites MCP sont stables et aucun flux de fluide ne se produit. Le profil de température pour les composites MCP est totalement différent du système avec de l'acide stéarique pur. Comme le montrent les figures ci-dessus, les points de la partie supérieure ont une vitesse d'augmentation de température légèrement plus élevée que ceux de la partie inférieure et la différence de température entre les points à la même distance axiale est faible.

➤ Conclusion

En conclusion, on constate que la conduction est le mode de transfert de chaleur dominant dans le système composite MCP AS/PGO/Gr à travers toutes les étapes. La fusion et les températures des deux parties supérieure et inférieure sont obtenues presque au même temps.

Il est également constaté que le temps de fusion, pendant la charge thermique, dépend de la température d'entrée du FC. Plus la température est élevée plus le temps est court pour compléter la fusion.

4.5. Comparaison des résultats expérimentaux

Le temps de charge pour des tests de charge entre l'AS et le composite MCP AS/PGO/Gr est comparé. Dans tous ces essais, le débit du FC est de 4.61 l/min et les températures d'entrée du FC sont de 70 °C et 80 °C. Les résultats sont présentés sur la figure 4.22.

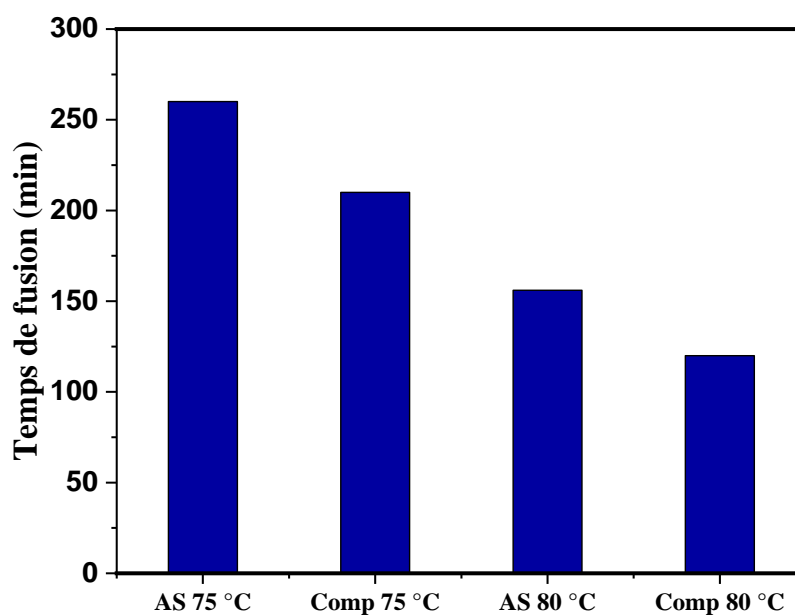


figure 4. 22 : Comparaison du temps de fusion dans le cas de la charge thermique entre l'AS et le composite AS/PGO/Gr.

En comparant les histogrammes de la figure 4.22, on remarque que le composite MCP atteint la fusion plus rapidement que l'acide stéarique seul. Ce qui indique que le composite MCP possède une résistance thermique plus faible que l'acide stéarique. Il faut 50 minutes de moins pour que les composites atteignent une température stable. Ce résultat est dû à la conductivité thermique plus élevée du composite MCP qui a été améliorée par l'ajout du graphite.

4.6. RÉSULTATS NUMÉRIQUES

L'échangeur de chaleur utilisé dans ce travail est celui du conteneur à tubes avec un fluide caloporteur (de l'eau dans ce travail) qui circule dans les tubes (comme décrit ci-dessus). Les tubes sont constitués d'aluminium avec une conductivité thermique de l'ordre de 205 W/(m.K). L'avantage de l'utilisation de l'aluminium est qu'il possède une bonne conductivité thermique, une masse volumique faible et un prix avantageux. Le fluide de transfert de chaleur utilisé étant l'eau qui est chauffée aux températures requises avant de la faire circuler dans les tubes de l'échangeur, pour la charge thermique du MCP dans lequel il transfère son énergie. Cependant, dans le cas de la décharge du MCP, le FC est à des températures modérées (l'eau du robinet) lorsqu'il rentre dans l'échangeur de chaleur pour récupérer la chaleur de solidification du MCP fondu. Le matériau à changement de phase utilisé pour cette étude est l'Acide Stéarique (AS) et un composite MCP AS/PGO/Gr est ensuite testé dans une autre configuration de simulation. Les propriétés physicochimiques de ces MCPs sont données dans la section 4.1.1.

Pour la simulation numérique du comportement du MCP dans l'échangeur dans sa phase de fusion nous avons utilisés les modèles intégrés dans l'environnement 2D dans COMSOL multiphysics. Tous les modèles COMSOL sont implémentés sur un ordinateur portable ASUS TP550L avec 6 Go de mémoire équipé d'un processeur Intel Inside Core i5-4210U à 2.7 GHz.

4.6.1. Modélisation numérique de l'Acide Stéarique seul

Après avoir créé la géométrie dans le cas du MCP seul comme indiqué dans la figure 4.23. Un modèle 2D simple est utilisé, les propriétés thermophysiques présentées dans le tableau 4.1 sont été entrées manuellement dans COMSOL Multiphysics. Les conditions initiales et aux limites sont appliquées, puis un maillage est créé automatiquement en discrétisant le domaine de calcul en éléments de maillage triangulaire (il s'agit de partitionner la géométrie en petites éléments de formes simples appelées éléments maillés). Afin de simuler correctement le modèle des éléments finis, on prend soin de choisir le pas de temps. Enfin, la simulation numérique est réalisée par le code de calcul COMSOL Multiphysics. Les équations d'écoulement de fluide et du transfert de chaleur (conduction et convection) sont intégrées directement dans COMSOL Multiphysics. Par conséquent, le logiciel résout ces systèmes d'EDP (Equations aux dérivées partielles) non linéaires en appliquant simultanément les conditions initiales et les conditions aux limites.

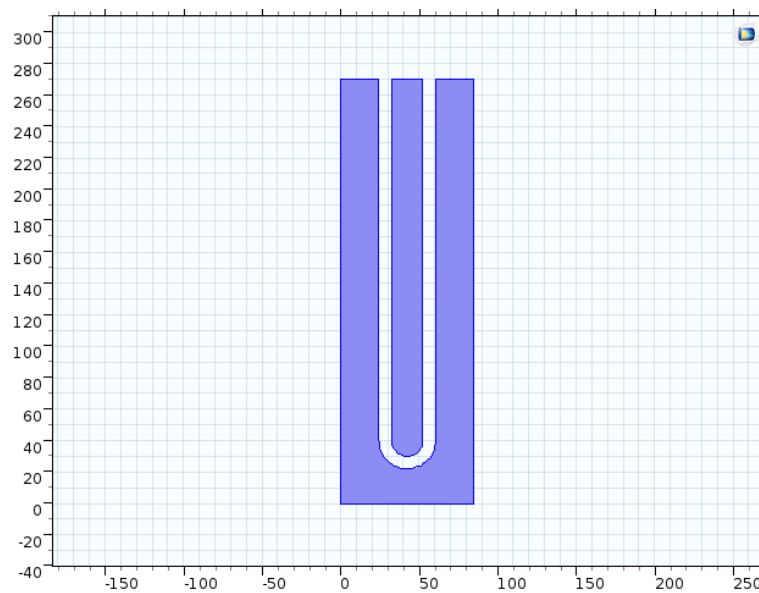


figure 4. 23 : Géométrie du modèle numérique dans le cas de l'acide stéarique seul.

Une étude numérique 2D est réalisée dans COMSOL Multiphysics pour simuler le transfert de chaleur et la fusion de l'AS seul présent dans le système présenté précédemment. Le modèle est créé pour tenir compte à la fois du transfert de chaleur par conduction dans le MCP solide et du transfert de chaleur par conduction/convection naturelle dans le MCP liquide. Les physiques suivantes sont utilisées pour créer le modèle : transfert de chaleur dans les fluides (MCP) et écoulement laminaire (MCP).

Les physiques précédentes peuvent facilement simuler le transfert de chaleur et l'écoulement de fluide entraîné par la flottabilité tant qu'il n'y a pas de changement de phase. Afin que le modèle COMSOL puisse prendre en compte à la fois le comportement dynamique et énergétique du MCP pendant son changement de phase, la méthode de la viscosité modifiée [123] est utilisée. Les résultats de la méthode utilisée sont comparés aux résultats du travail expérimental.

a) **La conduction :**

Au début de la fusion du MCP, la chaleur est transférée de la surface chaude (parois internes des tubes) au MCP qui est dans sa phase solide par conduction thermique. L'équation énergétique de ce mode de transfert est la suivante :

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = k \nabla^2 T \quad (4. 6)$$

Où ρ est la densité du matériau, C_p est la chaleur spécifique, k la conductivité thermique et T la température. Une dérivée temporelle se trouve dans cette équation car ce problème est de nature transitoire.

b) Le changement de phase

La méthode utilisée est la méthode dite de viscosité modifiée expérimentée dans plusieurs travaux de simulation de fusion des MCPs [123-126]. Les étapes suivantes sont suivies pour tenir compte du changement de phase et de la présence de la convection naturelle dans le liquide en fusion :

La chaleur latente de fusion (L_f) élevée, absorbée par le MCP solide pendant la fusion, est modélisée en modifiant la chaleur spécifique (C_p) de l'équation 4.7 :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \cdot u \cdot \nabla T + \nabla q = Q + q_0 \quad (4.7)$$

$$\text{Avec : } q = k \cdot \nabla T$$

La chaleur spécifique modifiée est présentée par l'équation 4.8 [127] :

$$C_p(T) = \begin{cases} C_{ps}; & T < T_F \\ \frac{C_{ps} + C_{pl}}{2} + \frac{L_F}{\Delta T}; & T_F < T < T_F + \Delta T \\ C_{pl}; & T > T_F + \Delta T \end{cases} \quad (4.8)$$

Où C_{ps} et C_{pl} sont respectivement, la chaleur spécifique du MCP solide et liquide et ΔT est la plage de température sur laquelle la fusion se produit. Pour ce travail, ΔT est de 6 K.

L'équation (4.7) est implémentée dans COMSOL Multiphysics en utilisant une seconde fonction dérivée continue, ce qui permet de lisser les changements soudains de la chaleur spécifique au MCP. Le $C_p(T)$ résultant est présenté sur la figure 4.24.

En conséquence, cette chaleur spécifique modifiée agissant sur la plage de température T_F à $T_F + \Delta T$ représente à la fois la chaleur latente et la chaleur sensible. L'aire sous la courbe de la figure 4.25 devrait être approximativement égale à la chaleur latente de fusion plus une contribution mineure de la chaleur sensible du MCP.

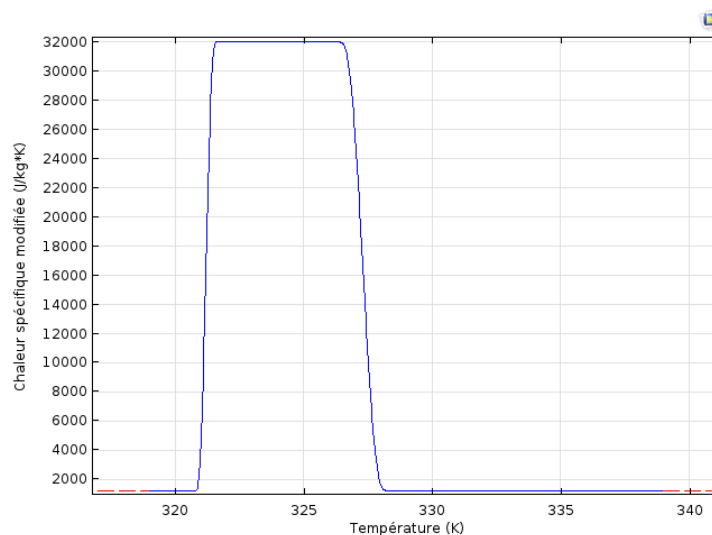


figure 4. 24 : Chaleur spécifique modifiée.

c) La convection naturelle dans le MCP

Lorsque suffisamment du MCP est fondu, le MCP liquide commence à circuler entre les parois chaudes des tubes et l'interface liquide-solide, entraînant un transfert de chaleur par convection naturelle. Afin de modéliser la convection dans le MCP liquide, la méthode de la viscosité est utilisée dans l'équation suivante :

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-\rho_l + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F \quad (4.9)$$

Dans cette méthode, tout le MCP est traité comme un liquide, même lorsque sa température est inférieure à son point de fusion, une viscosité modifiée est utilisée pour forcer ce liquide à se comporter comme un solide quand il le faut. Une fonction dérivée continue par morceaux centrée sur T_m est utilisée pour définir la viscosité modifiée comme suit [128] :

$$\mu(T) = \begin{cases} 10^8 \cdot x & x < T_F + \frac{\Delta T}{2} \\ \mu_l \cdot x & x \geq T_F + \frac{\Delta T}{2} \end{cases} \quad (4.10)$$

Un MCP solide est alors défini comme un liquide ayant une viscosité extrêmement élevée, tandis que le MCP liquide possède sa vraie valeur de viscosité μ_l lorsque le MCP est fondu. La figure 4.25 présente la variation de la viscosité du MCP en fonction de la température.

Enfin, une force volumique doit être ajoutée à la physique pour simuler la force de flottabilité donnant lieu à la convection naturelle. L'approximation de Boussinesq est utilisée pour prendre en compte cette force de flottabilité, comme indiqué dans l'équation (4.11) :

$$\vec{F}_b = \vec{g}\rho\beta(T - T_F) \quad (4.11)$$

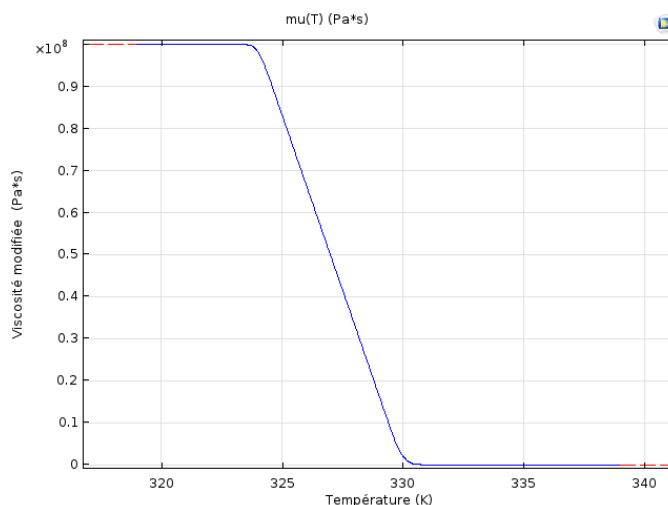


figure 4.25 : Viscosité dynamique modifiée.

4.6.2. Résultats numériques des modèles pour l'acide stéarique

a) Résultats numériques de la fusion avec conduction pure

La comparaison des résultats expérimentaux et numériques des profils de température pour les valeurs prises par les thermocouples (T2 à T6) est présentée sur les figures. 4.26 à 4.30.

Dans les simulations COMSOL, deux modèles avec différentes conditions aux limites sont utilisés : l'un avec un flux de chaleur constant (condition de Neumann) et l'autre avec une température constante (condition de Dirichlet). Le flux de chaleur est alors appliqué en introduisant manuellement le

coefficient de transfert de chaleur correspondant qui est calculé à la section 4.1.5. La condition limite de température constante est appliquée à titre de comparaison afin de déterminer une meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux.

Comme il n'y a pas de convection naturelle simulée dans le modèle présenté dans cette section, les profils de température entre les parties supérieures et inférieures seront symétriques. Pour cette raison, les valeurs prises avec un seul thermocouple sont comparées aux résultats expérimentaux.

Dans un premier temps, les modèles simplifiés de la conduction pure sont simulés : l'un avec une température d'entrée du FC constante fixée à 75 °C, l'autre avec un flux de chaleur constant basé sur le coefficient de transfert de chaleur présenté dans la section 4.1.5. Les résultats numériques sont comparés aux données expérimentales mesurées à partir des mêmes paramètres de test.

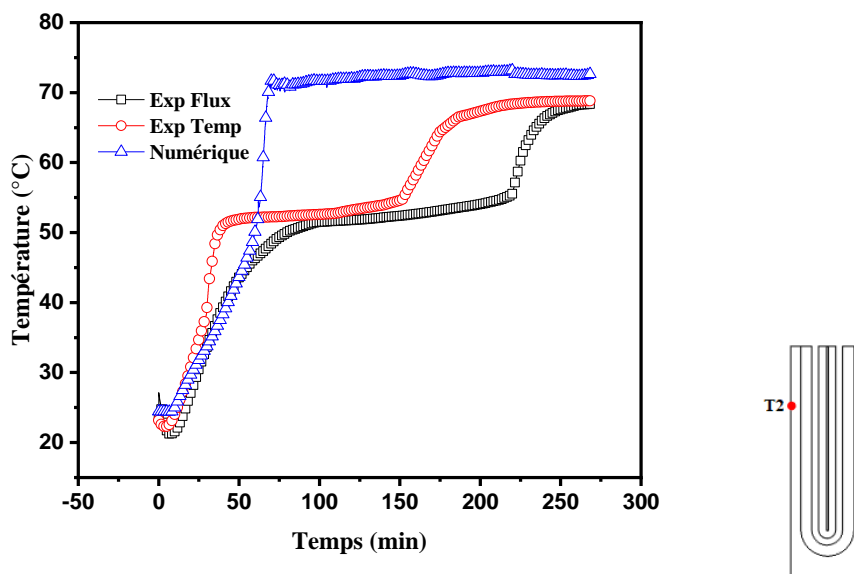


figure 4. 26 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T2 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).

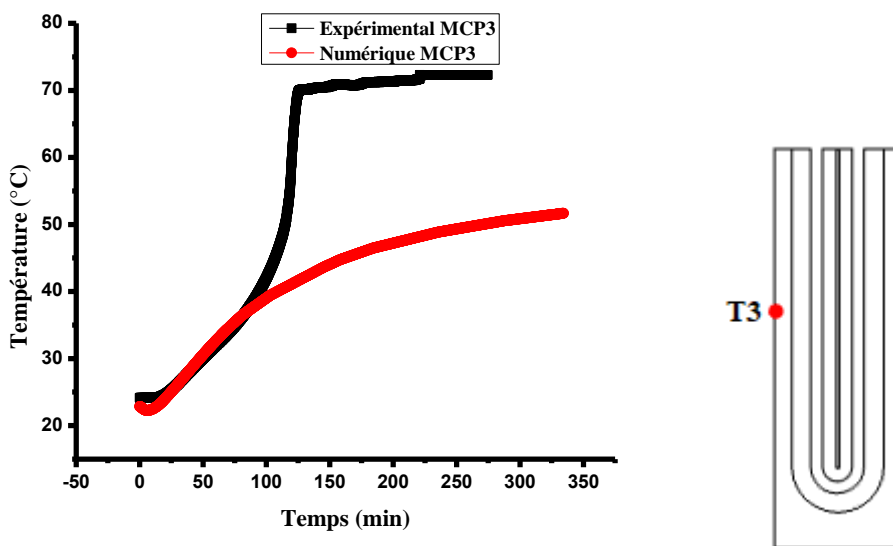


figure 4. 27 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T3 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).

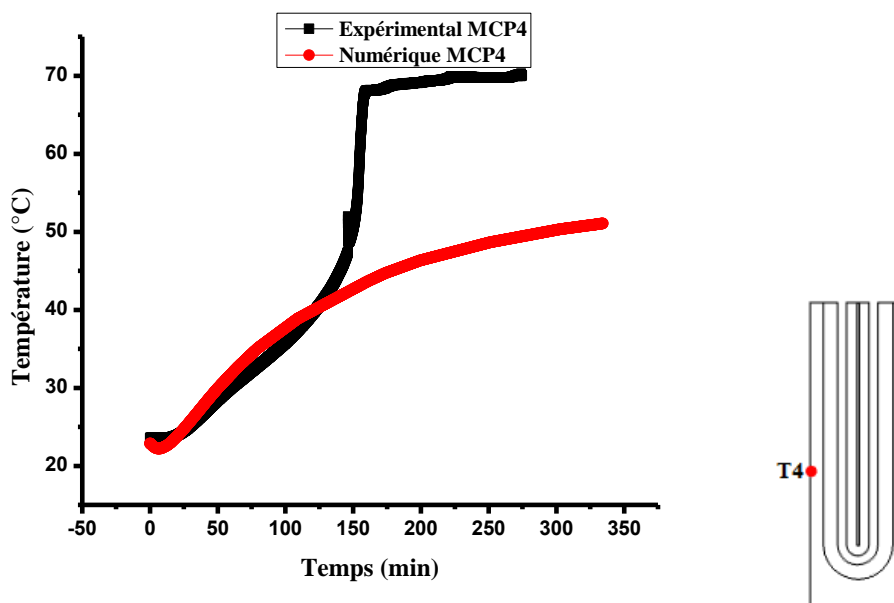


figure 4.28 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T4 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).

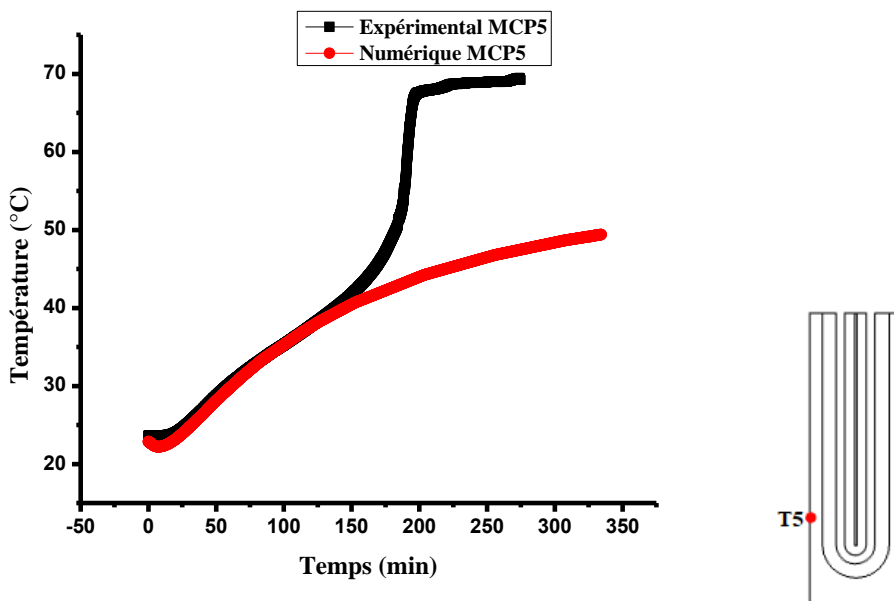


figure 4.29 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T5 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).

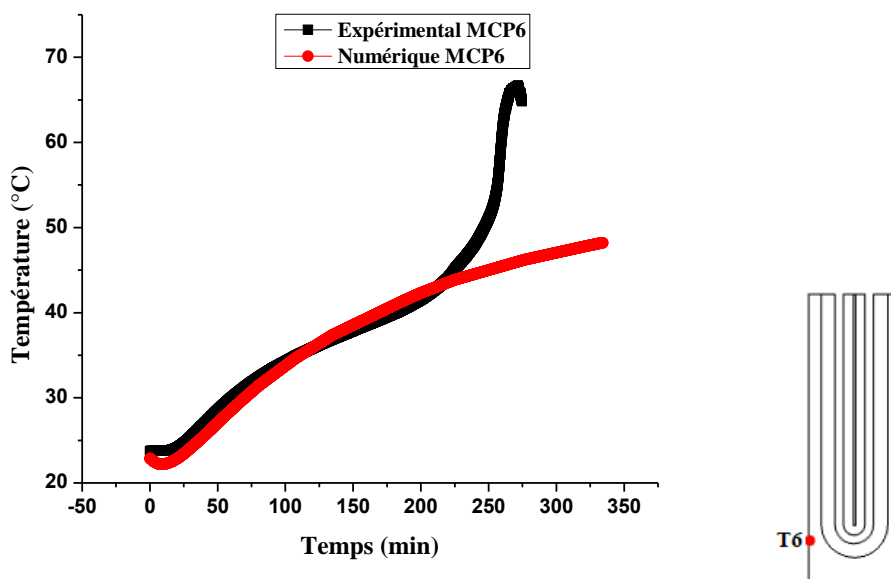


figure 4.30 : Comparaison des profils de température expérimentaux et numériques lors du chargement pour T5 (température d'entrée FC de 75 °C. débit FC 4.62 l/min).

Il est observé à partir des figures ci-dessus que les résultats du modèle de la condition limite avec flux de chaleur constant correspondent mieux aux résultats expérimentaux que le modèle avec température constante.

Pour T2, à 1 mm de la paroi interne de l'échangeur dans la partie supérieure, le profil de température du résultat numérique suit le résultat de l'expérience jusqu'à $t = 58$ min. Ceci indique le mode de transfert de chaleur par conduction thermique. Ce résultat valide la conclusion de la section 4.3.1 précédente selon laquelle le mode de transfert de chaleur dominant est la conduction de chaleur au stade initial de la fusion.

Des résultats similaires sont observés sur les figures 4.26-4.30 pour T3 à T6, situés à 1 mm de la paroi interne de l'échangeur mais à des hauteurs différentes le long de la même paroi (comme indiqué dans la figure 4.2). Cependant dans la phase initiale, lorsque la conduction de chaleur est le mode de transfert dominant, celle-ci dure plus longtemps pour la mesure en T6 qu'en T1. La raison est que le début de la convection naturelle dans les quadrants supérieurs se produit plus tôt que les quadrants inférieurs. En outre, cette observation confirme également des résultats expérimentaux précieux que la partie supérieure a une température plus élevée, en raison d'une convection naturelle plus intense dans cette partie supérieure.

Le temps de fusion complet pour le modèle de conduction pure, avec un flux de chaleur constant, est de 275 minutes. Ce qui est significativement plus long que le temps observé dans le test expérimental. Par conséquent, négliger la convection naturelle dans les études numériques de changement de phase ne reflète clairement pas la bonne physique de transfert de chaleur. C'est toujours un moyen précieux de souligner les départs dans les résultats expérimentaux d'une situation de conduction pure.

Il est noté que pour T2, le profil de température des résultats expérimentaux est plus élevé que les deux simulations numériques dès le début. Ce résultat prouve l'hypothèse que la convection naturelle est le mode de transfert de chaleur dominant pendant la charge. On peut également remarquer que la convection naturelle réduit considérablement le temps requis pour que T2 atteigne le point de fusion.

Cependant, pour T6 qui est situé à la même distance du centre, mais dans le quadrant inférieur, des résultats assez différents sont obtenus (figure 4.30). Comme prévu, la phase initiale de charge suit le

modèle de conduction thermique de près. Cette étape initiale dure deux heures. À l'étape suivante, la température enregistrée expérimentalement est inférieure à celle obtenue numériquement pendant environ trois heures. La raison en est que la chaleur transférée à T6 est opposée au flux de flottabilité ascendant causé par la convection naturelle. Le fluide chaud avec une température plus élevée se déplace vers le haut, ce qui laisse un MCP relativement plus froid en bas. En fin de compte, le MCP à l'emplacement de la sonde T6 fond et la température enregistrée augmente rapidement à mesure que le MCP liquide à température élevée se déplace sur la sonde à partir d'une convection naturelle.

b) Résultats numériques des modèles de convection pure de l'acide stéarique

Dans cette section, la convection naturelle est prise en compte. Alors trois modes de transfert de chaleur sont considérés : conduction, convection naturelle et transfert de chaleur par changement de phase. De plus, en fonction des résultats de la section 6.4.2, la condition aux limites de flux de chaleur constante est appliquée sur le tuyau en raison d'une meilleure adéquation entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux.

Cette méthode est relativement simple et facile à mettre en œuvre. L'utilisation d'une viscosité modifiée pour tenir compte d'un liquide immobile en dessous du point de fusion a été montrée comme donnant des résultats probants [123] et [124]. Cependant, la simplicité physique de la méthode conduit parfois à des simulations extrêmement longues ou à des simulations qui ne peuvent tout simplement pas converger. Par conséquent, la méthode de la viscosité dynamique est appliquée sur l'échangeur uniquement sur la zone de température de changement de phase.

Le test avec une température d'entrée du FC de 65 °C et un débit FC de 4.26 l/min est simulé pendant 500s avec COMSOL. Les diagrammes de température sont représentés dans la figure 4.31.

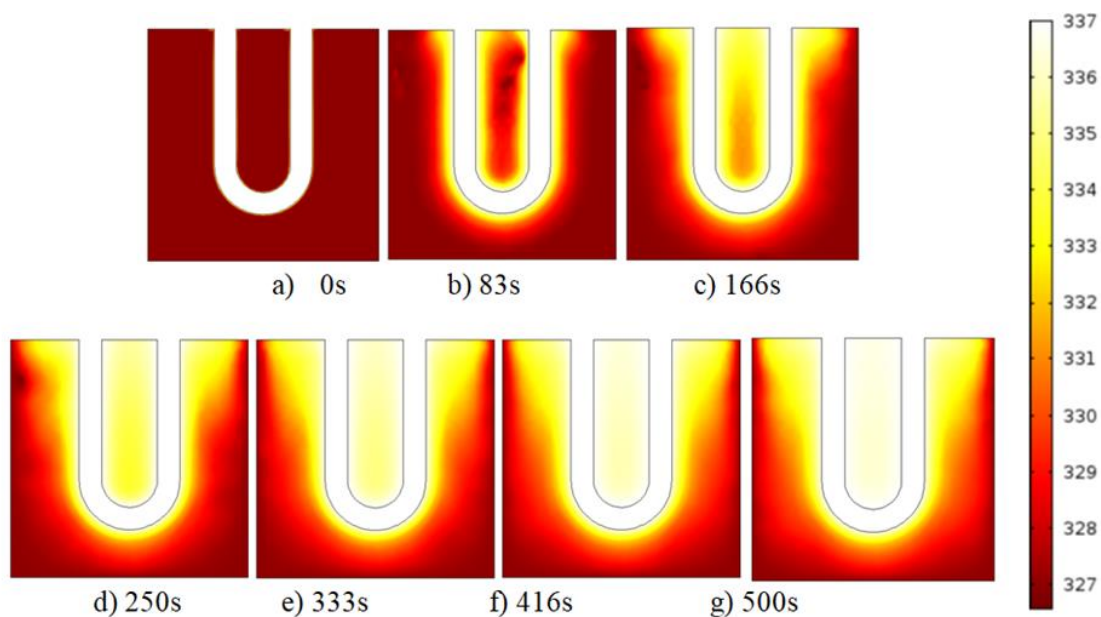


figure 4.31 : Les diagrammes de températures obtenus numériquement lors de la simulation de la charge dans le cas de la convection (température d'entrée FC de 64 °C. débit FC de 4.26 l/min).

Un autre test avec une température d'entrée du FC de 75 °C et un débit FC de 4.26 l/min est simulé pendant 500s avec COMSOL. Les diagrammes de température sont représentés dans la figure 4.32.

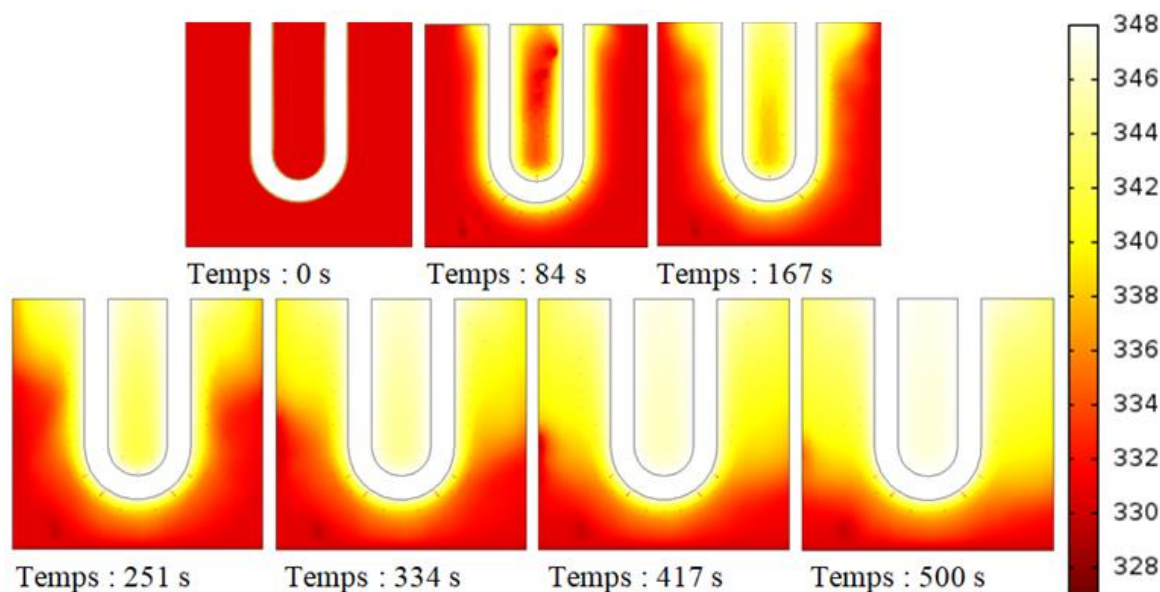


figure 4.32 : Les diagrammes de température numérique lors de la charge pour la configuration de l'ailette droite pour la convection (température d'entrée FC de 75 °C, débit FC de 4.26 l/min).

Il est observé que la convection naturelle est plus intense dans la partie supérieure pour les deux tests effectués (voir figures 4.31 et 4.32). Un résultat similaire est observé dans les tests expérimentaux. Cependant, une plus grande fraction de liquide MCP pendant la fusion se manifeste dans la partie supérieure de l'échangeur qui indique l'apparition de la convection naturelle.

De la figure 4.31 et de la figure 4.32, dans le cas d'utilisation du MCP seul (AS) dans l'échangeur de chaleur, il est constaté que la fusion est rapide dans la partie supérieure de l'échangeur par rapport à sa partie inférieure qui est dû à la convection naturelle qui joue un rôle majeur dans la fusion du MCP.

4.6.3. Simulation des composite MCP

COMSOL Multiphysics est utilisé pour simuler des processus de changement de phase d'un modèle représentant une coupe transversale en 2D de l'échangeur utilisé dans le travail expérimental. La géométrie du modèle numérique est illustrée à la figure 4.33. Toutes les propriétés du composite MCP se trouvent au début de ce chapitre. Les propriétés de l'aluminium sont déjà présentes dans la bibliothèque matériaux intégrés à COMSOL.

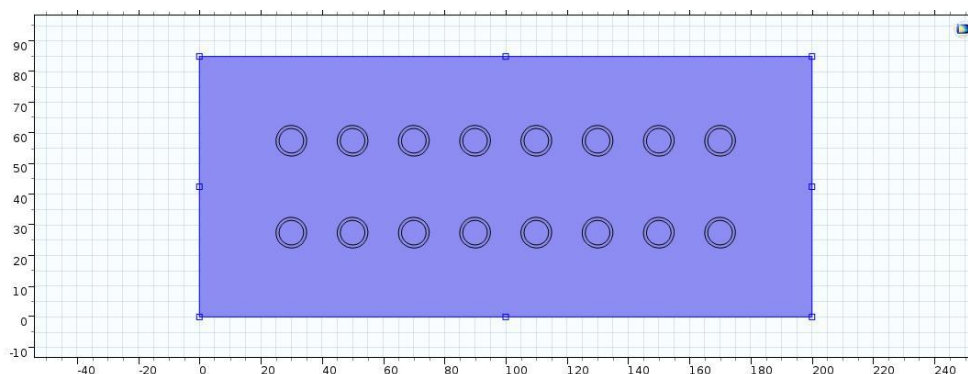


figure 4.33 : Comparaison du temps de fusion dans le cas de la charge thermique entre l'AS et le Géométrie du modèle numérique

Les hypothèses suivantes ont été faites pour simplifier le modèle numérique :

- La convection naturelle dans le MCP fondu est négligée ;
- Une tranche horizontale 2D du système est suffisante pour modéliser le système ;
- La source de chaleur est une température constante ou un flux de chaleur constant à la paroi intérieure du tuyau en aluminium dans lequel circule de l'eau.
- Les limites et conditions initiales suivantes ont été utilisées ;
- Les températures initiales du modèle correspondent aux températures initiales enregistrées expérimentalement par les thermocouples ;
- Tous les murs extérieurs sont isolés ;
- Aucune condition de glissement sur la paroi intérieure du tuyau.

Dans ce modèle, l'état limite sur la surface extérieure est isolé. Il s'agit d'une hypothèse simplifiée, les résultats obtenus seront toujours très représentatifs. Deux conditions aux limites ont été appliquées sur la surface interne du tuyau. La première condition limite utilisée est la température constante, avec la température d'entrée du FC chaude utilisée dans l'expérimental. L'autre condition limite utilisée est un flux de chaleur convectif. Ce flux de chaleur constant correspond au transfert de chaleur par convection forcée à partir du fluide FC chaud, comme dans les expériences.

La physique de transfert de chaleur est utilisée dans COMSOL pour simuler le processus de changement de phase.

Un maillage triangulaire libre (automatiquement créé par COMSOL) est utilisé.

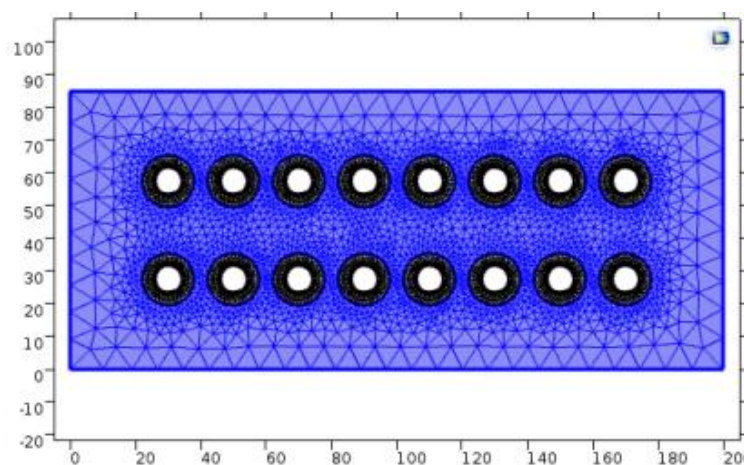


figure 4. 34 : Maillage finale des modèles numériques composé de 7920 éléments.

Dans cette section, le processus de fusion/solidification du composite PGO/AS/Gr fait l'objet d'une étude numérique afin d'évaluer les effets de l'ajout des particules PGO/Gr sur le comportement thermique du composite PGO/AS/Gr. Tous les essais sont effectués à une température constante pour des durées de temps similaires à celles enregistrées durant les essais expérimentaux pour fournir un cadre permettant de comparer entre les données expérimentales et numériques.

Selon les résultats expérimentaux, on peut conclure que lorsque suffisamment de masse de MCP est fondue durant la charge thermique de l'acide stéarique, la convection naturelle dans le MCP liquide est présente. Par contre, dans le cas d'utilisation du composite MCP PGO/AS/Gr le transfert de chaleur par conduction est dominant. Le modèle numérique utilisé dans ce travail est donc basé uniquement sur le

transfert de chaleur par conduction. Une tranche horizontale 2D de l'échangeur de chaleur est utilisée, parce que sans les effets de gravité du transfert de chaleur par convection naturelle, les profils de température seraient les mêmes à chaque hauteur de l'échangeur de chaleur.

Dans la présente étude, la source de chaleur est modélisée comme une température de surface constante et la méthode est comparée aux résultats expérimentaux. La différence de température entre l'entrée et la sortie du FC chaud est expérimentalement faible, ce qui justifie l'utilisation d'une température constante sur les surfaces intérieures des parois des tuyaux en aluminium comme source de chaleur.

Les valeurs obtenues des composites MCPs à des températures de 75, 77 et 85 °C sont illustrées dans les figures 4.35 à 4.46.

Les profils de température du composite MCP à base de poudre de grignon, graphite et acide stearique obéissent à la forme de conduction pure en raison de sa viscosité et de sa conductivité thermique supérieures à celles du MCP pur. Ce qui correspond bien aux résultats expérimentaux.

4.6.4. Comparaison des données expérimentales et les résultats numériques

Les résultats numériques du composite MCP PGO/AS/Gr et les données expérimentales correspondantes, avec une température de FC de 75 °C, sont comparés dans les figures 4.35 à 4.38 pour $x = 2$ mm. x est la coordonnée horizontale dans le domaine de calcul, c.à.d la distance entre l'emplacement du thermocouple et les tubes d'échangeur de chaleur au centre (source de chaleur). L'emplacement à $x = 2$ mm est choisi d'une manière à atteindre la fusion complète du composite MCP. Les résultats numériques et les données expérimentales montrent que le composite MCP commence à fondre autour de $t = 82$ min et termine le changement de phase autour de $t = 220$ min.

Il y a une bonne concordance entre les résultats numériques et les données expérimentales.

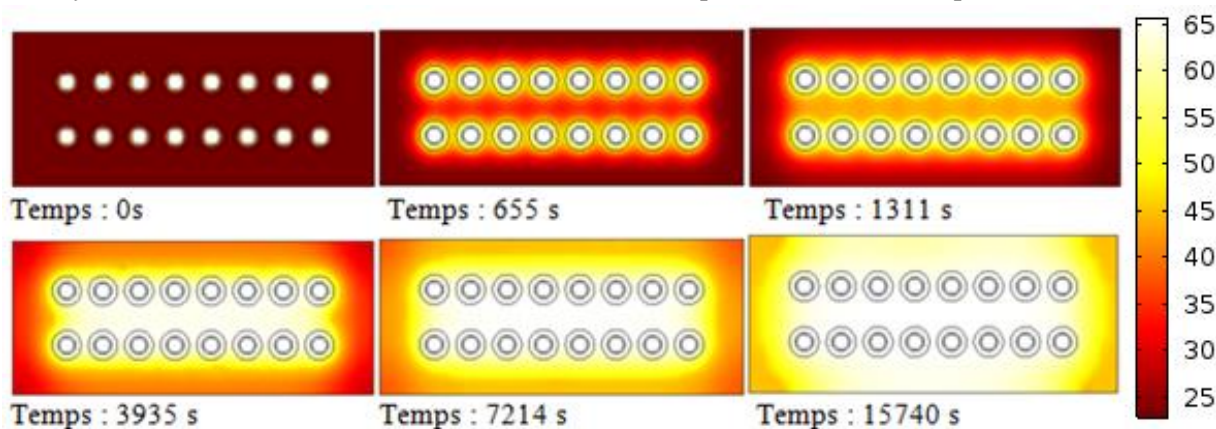


figure 4. 35 : Evolution de la phase MCP durant la fusion avec une température d'entrée FC de 75 °C et un débit de 4.26 l/min.

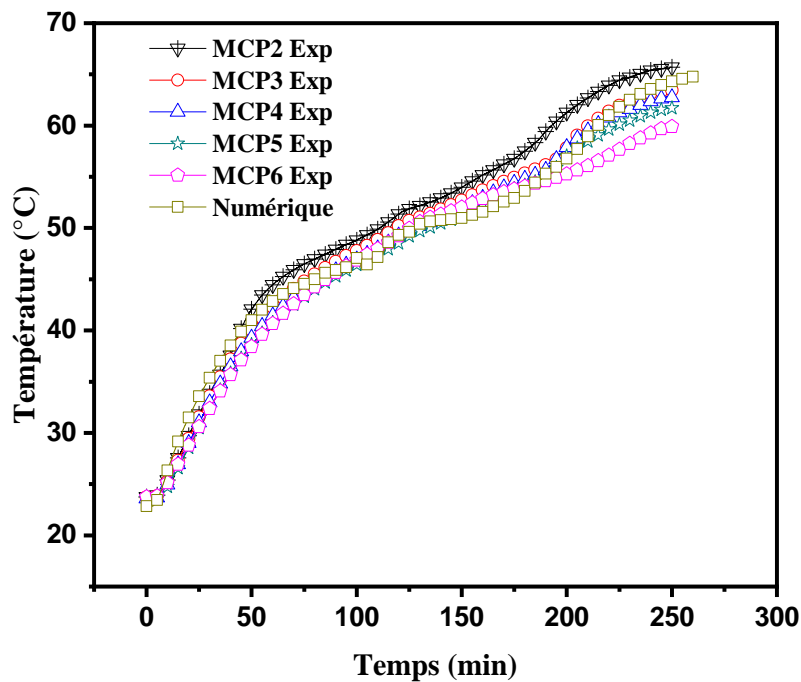


figure 4. 36 : Profils de températures durant la fusion avec une température d'entrée de FC de 75 °C et un débit de 4.26.

Comme le montre la figure 4.36, les températures du composite MCP augmentent plus lentement après le début de la fusion, car la chaleur fournie est principalement utilisée pour le changement de phase plutôt que pour la chaleur sensible. Une fois que le composite MCP atteint la fusion complète (lorsque les températures sont supérieures à 57 °C), les températures recommencent à augmenter plus rapidement, car la chaleur fournie est maintenant utilisée comme chaleur sensible du composite MCP.

L'expérience de décharge, utilisant une température d'entrée FC de 18 °C et un débit de 4.26 l/min, est simulée dans le cas de la conduction. Les diagrammes de température pendant la solidification sont présentés dans la figure 4.37 et une comparaison entre les profils de température expérimentaux et numériques est présentée dans la figure 4.38.

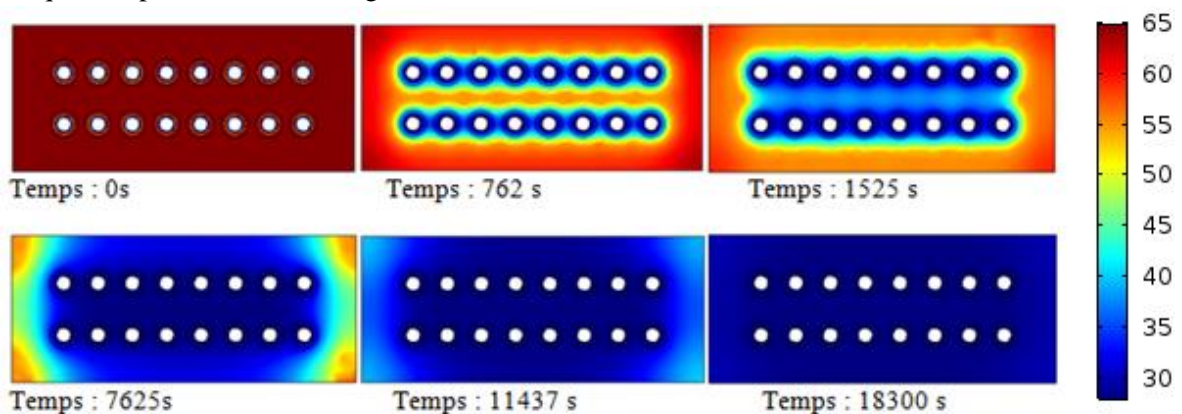


figure 4. 37 : Evolution de la phase MCP durant la solidification avec une température d'entrée FC de 75 °C et un débit de 4.26 l/min.

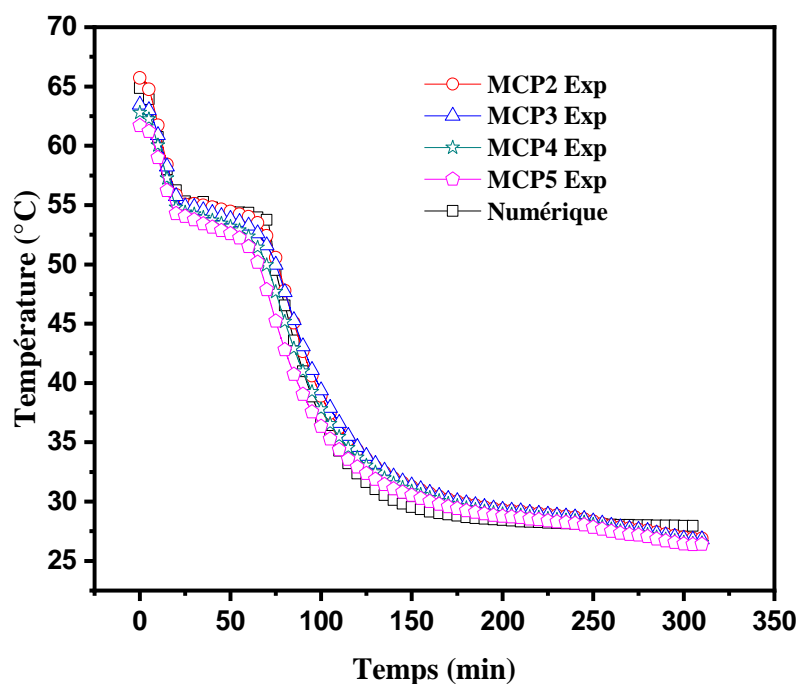


figure 4. 38 : Profils de températures durant la fusion avec une température d'entrée de FC de 75 °C et un débit de 4.26 l/min.

Aucune différence significative n'est observée entre le résultat de la simulation numérique et les résultats du test expérimental. Le temps de décharge complet est de 305 min qui est très proche du temps de solidification dans le test expérimental.

Au début de la décharge, la différence de température entre l'acide stéarique liquide et le FC est élevée. Au fur et à mesure que la décharge progresse, cette différence de température diminue, ce qui réduit le taux de transfert de chaleur. Ceci est expliqué dans les graphiques de température de la figure 4.38 où la plupart de l'acide stéarique se solidifie après les 60 premières minutes, avec seulement une petite quantité de MCP se solidifiant lentement au cours des dernières minutes de solidification. De plus, il existe également l'impact supplémentaire de l'isolation MCP (qui entoure les tubes de FC) qui augmente la résistance thermique du côté MCP.

Il est remarqué à partir de la figure 4.38 qu'il existe une adéquation entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques. On outre, les températures expérimentales et numériques atteignent presque simultanément leurs valeurs les plus basses et les valeurs finales.

Les figures 4.39 à 4.42 montrent la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour le composite PGO/AS/Gr, avec une température de FC de 77 °C, pendant le stockage et la restitution de la chaleur. Les résultats numériques et les données expérimentales montrent que le composite MCP commence à fondre autour de $t = 56$ min et termine le changement de phase autour de $t = 184$ min.

Il est remarqué que les résultats numériques s'accordent avec les données expérimentales, bien qu'une légère différence est remarquée et que l'écart maximum est d'environ 7 %. L'écart est causé par la raison pour laquelle les valeurs des propriétés thermophysiques utilisées dans le calcul numérique pouvaient s'écarter des valeurs réelles. On peut voir clairement sur la figure 4.40 que, puisque l'acide stéarique est imprégné dans les pores de PGO/Gr, la convection naturelle est par conséquent ne se manifeste pas pour le composite AS/PGO/Gr. Les courbes de température uniformes indiquent que la fusion et la solidification du composite AS/PGO/Gr sont dominées par la conduction thermique.

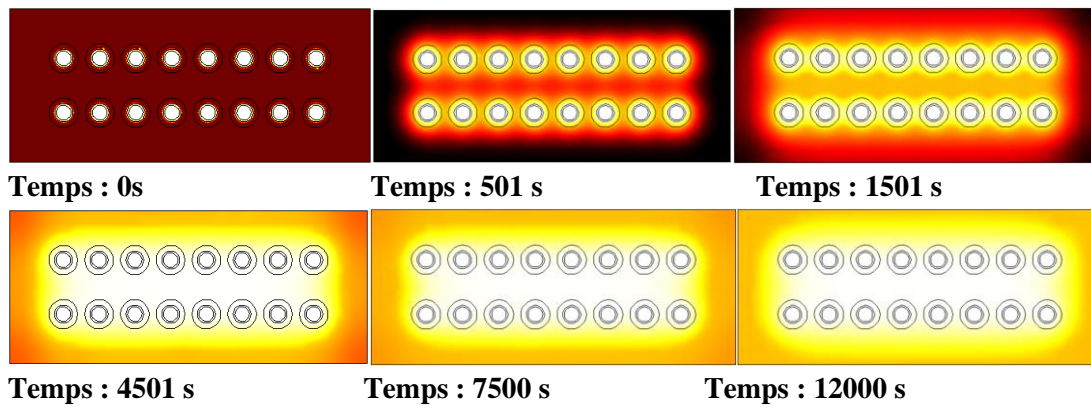


figure 4. 39 : Les diagrammes de température numérique durant la fusion avec une température d'entrée FC de 77 ° C/min.

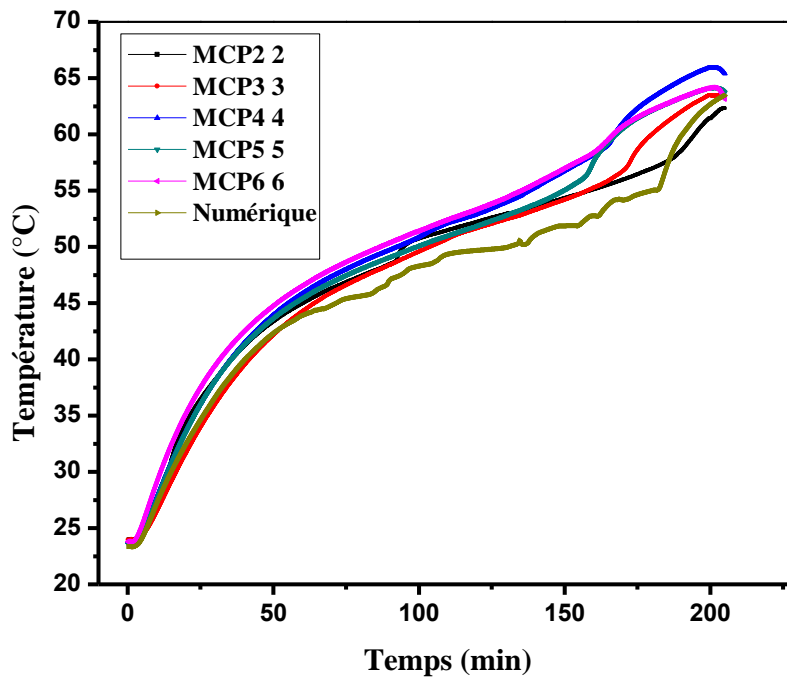


figure 4. 40 : Profils de températures durant la fusion avec une température d'entrée de FC de 77 °C.

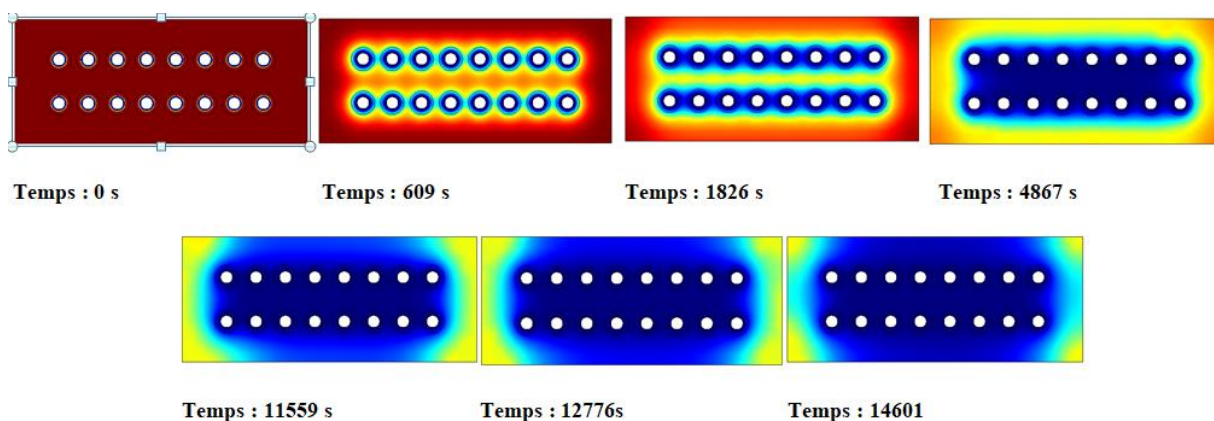


figure 4. 41 : Les diagrammes de température numérique durant la solidification avec une température d'entrée FC de 77 ° C/min.

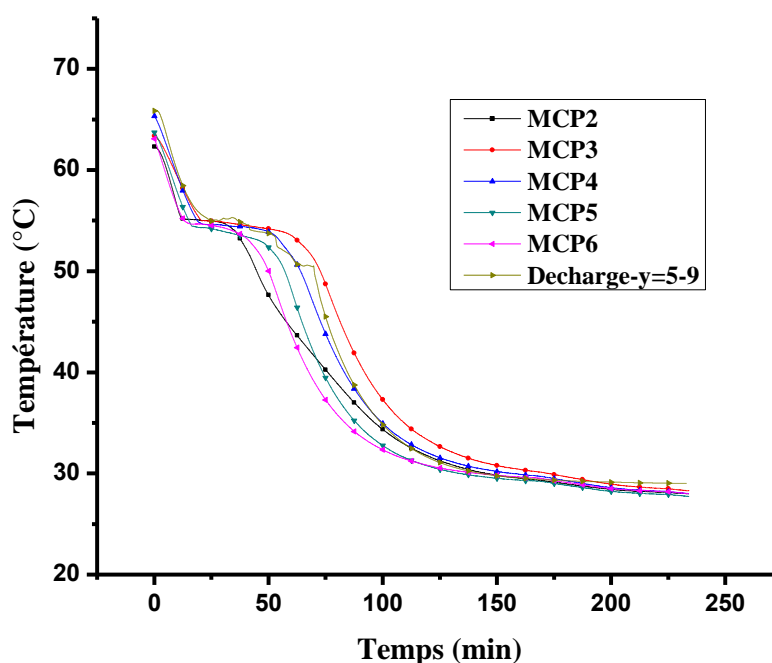


figure 4. 42 : Profils de températures durant la solidification avec une température d'entrée de FC de 77 ° C et un débit de 4.26 l/min.

Le gradient de température a diminué en raison de la conductivité thermique élevée du composite AS/PGO/Gr. En raison de la perte de chaleur par le haut de l'unité LTES, la région supérieure de l'unité ne peut pas atteindre la température de chauffage pendant la fusion. Le processus de fusion du composite AS/PGO/Gr a donc été plus lent que celui de la solidification.

Les figures 4.43 à 4.46 montrent la comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour le composite PGO/AS/Gr, avec une température de FC de 80 °C, pendant le stockage et la restitution de la chaleur. Les résultats numériques et les données expérimentales montrent que le composite MCP commence à fondre autour de $t = 41$ min et termine le changement de phase autour de $t = 107$ min.

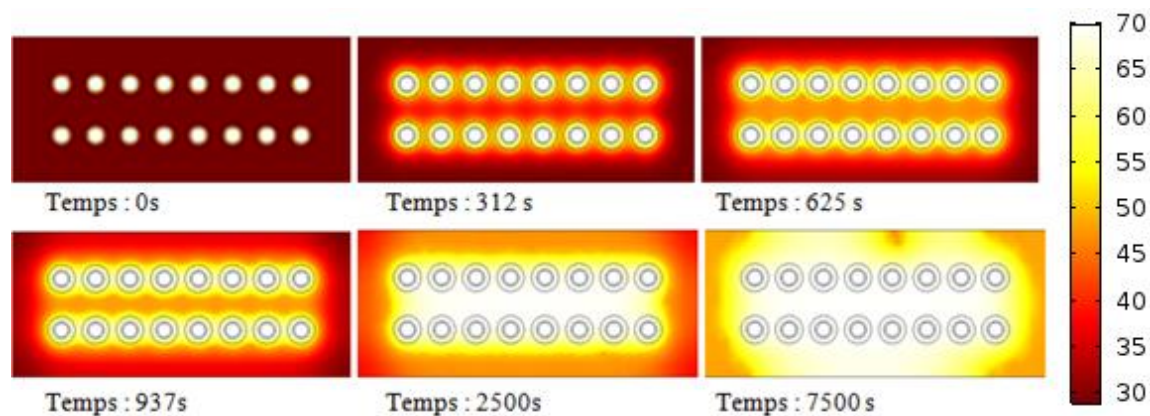


figure 4. 43 : Les diagrammes de température numérique durant la fusion avec une température d'entrée FC de 80 °C et un débit de 4.26 l/min.

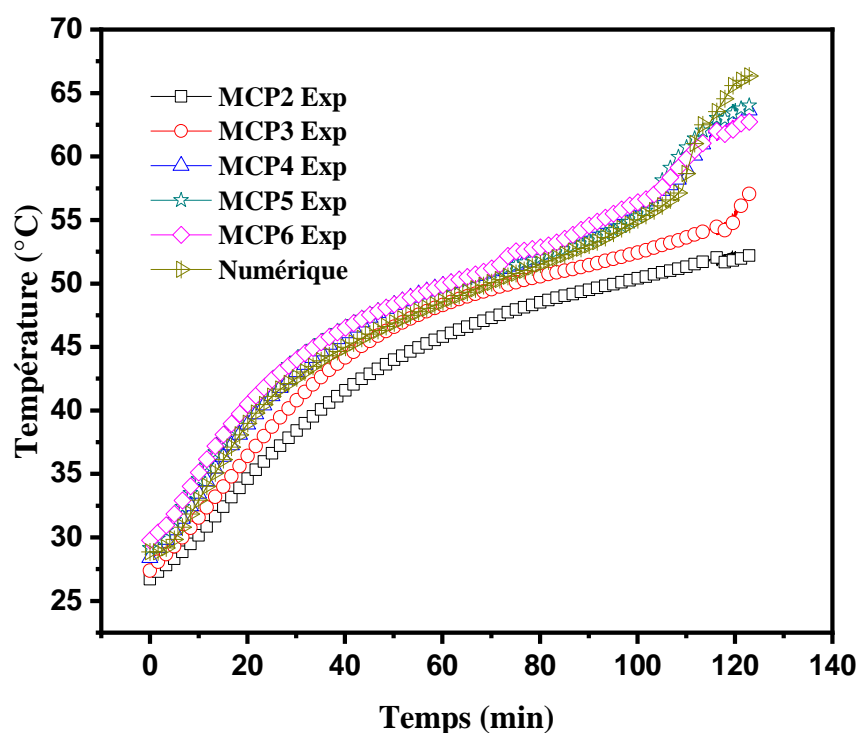


figure 4. 44 : Profils de températures durant la fusion avec une température d'entrée de FC de 80 °C et un débit de 4.26 l/min.

Comme le montre la figure 4.44, les températures du composite MCP décrivent un profil de conduction avant le début de la fusion, suivie par un palier de changement de phase. Une fois le composite MCP atteint la fusion complète, ses températures recommencent à augmenter plus rapidement, car la chaleur fournie est maintenant utilisée comme chaleur sensible du composite MCP.

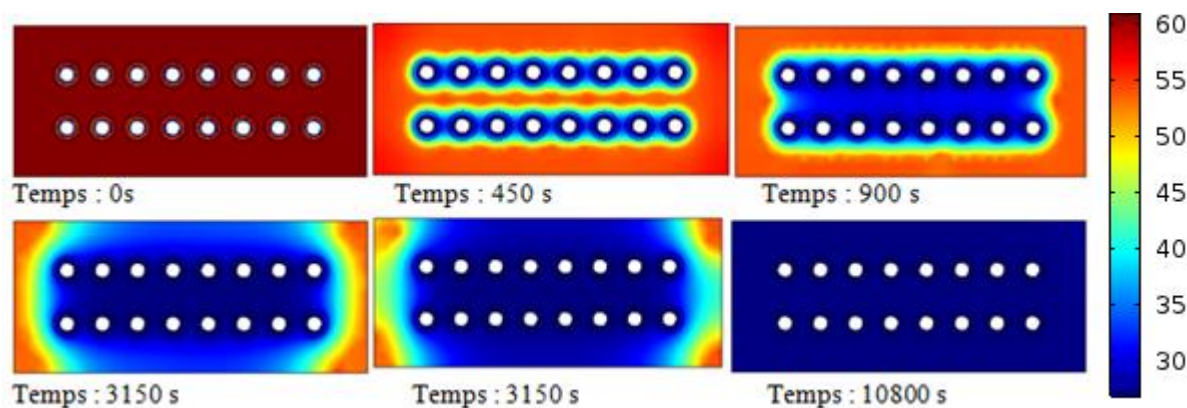


figure 4. 45 : Les diagrammes de température numérique durant la solidification avec une température d'entrée FC de 80 °C et un débit de 4.26 l/min.

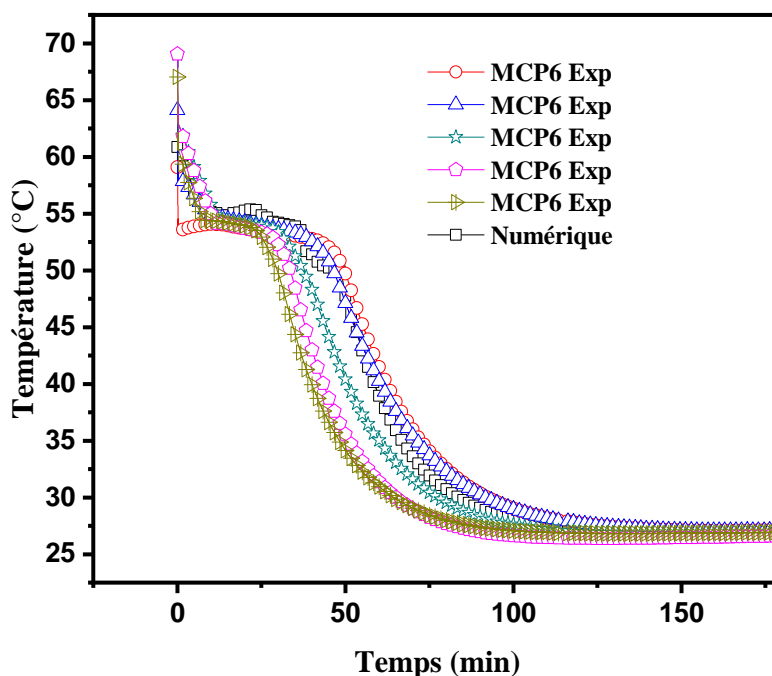


figure 4. 46 : Profils de températures durant la solidification avec une température d'entrée de FC de 80 °C et un débit de 4.26 l/min.

L'existence d'une adéquation entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques est prouvée par la figure 4.46. Les températures expérimentales et numériques atteignent presque simultanément leurs valeurs les finales.

➤ Conclusion

Dans cette partie, les résultats expérimentaux et numériques du composite MCP sont comparés et analysés. L'efficacité de l'amélioration du transfert de chaleur avec l'ajout des particules de graphite est prouvée. Le mode de transfert de chaleur par conduction est dominant dans les deux cas du processus de charge et de décharge thermique.

Il noté que pour une température d'entrée du FC de 80 °C, le temps de fusion complet est réduit comparativement au temps de fusion des deux autres températures utilisées (75 °C et 77 °C). Lors de la décharge le temps de solidification est presque le même pour les trois tests.

Conclusion

La première partie de cette thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux composites MCPs pour le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente.

Les résultats MEBE révèlent que les MCPs sont distribués de façon homogène dans la structure réseau de la farine de grignon. Les résultats FT-IR montrent qu'il n'y a pas d'interaction chimique entre les MCPs et la poudre utilisée. Ces résultats combinés à ceux du MEBE confirment la bonne compatibilité entre les MCPs et la farine de grignon. Les résultats de la DSC montrent que les températures de fusion et les chaleurs latentes du composites MCPs sont appropriées pour de nombreuses applications comme le stockage de l'énergie thermique renouvelable (énergie solaire). Les résultats de l'analyse TG montrent que les composites MCPs ont une bonne durabilité thermique au-dessus de leur gamme de température de fonctionnement. Une amélioration sensible de la conductivité thermique est apportée par l'ajout de graphite.

Les travaux présentés dans cette première partie de la thèse constituent une contribution à l'étude de faisabilité d'un système de stockage thermique en utilisant de nouveaux matériaux à changement de phase élaborés et étudiés dans cette thèse.

Cette étude de faisabilité est entreprise à travers une analyse du comportement thermique du MCP et cela via une étude expérimentale et numérique. Dans un premier temps, une étude détaillée est réalisée sur les systèmes de stockage thermiques à base de MCPs, comme il est consacré une partie dans cette étude aux échangeurs stockeurs MCP/Eau. A l'issue de cette investigation, il est constaté que les MCPs présentent des avantages qui favorisent leur utilisation comme matériau de stockage thermique par chaleur latente (coût, disponibilité et bonnes caractéristiques thermo-physiques).

Les systèmes de stockage thermique à chaleur latente (SSTCL) constituent un moyen rentable et efficace dans l'utilisation d'une source d'énergie thermique renouvelable pour le chauffage de l'eau à usage domestique par exemple. Le travail de cette thèse est effectuée pour mettre en avant la technologie de stockage d'énergie avec MCP qui pourrait augmenter le stockage d'énergie thermique en réduisant l'espace et le poids requis pour le stockage d'énergie par chaleur sensible.

L'étude expérimentale sur la charge et la décharge thermique s'est révélée nécessaire pour la détermination du mode de transfert de chaleur rencontré lors de la fusion solidification du MCP dans le SSTCL. L'objectif principal est de produire et d'analyser des données expérimentales dans le SSTCL mais aussi de suivre les températures du MCP pour mieux comprendre les processus de transfert de chaleur à l'intérieur du système. A cet effet, un SSTCL expérimental, avec l'acide stéarique et composite AS/PGO/Gr comme MCP, est conçu et réalisé pour cette étude. De plus, deux modèles numériques à conduction et à convection sont utilisés pour montrer l'apparition de la convection naturelle à l'intérieur du système dans le cas de l'utilisation de l'acide stéarique seul. Par contre, dans le cas de l'utilisation du composite AS/PGO/Gr dans le SSTCL comme MCP, un modèle numérique à conduction seule est utilisé.

Les expériences effectuées ont fourni de précieuses informations sur le comportement des MCPs lors de la charge et décharge thermique dans le SSTCL.

Dans le cas de l'acide stéarique, il est constaté que la convection naturelle est le principal mode de transfert de chaleur lors de la charge thermique. Ceci est vérifié en comparant les résultats expérimentaux à ceux obtenus par le modèle numérique à conduction seule. Il est aussi remarqué que le transfert de chaleur par convection pendant la charge thermique entraîne une augmentation du MCP fondu (AS) vers le haut du conteneur. Par contre, le mode de transfert par conduction seule est le principal mode de transfert de chaleur lors de la charge et de la décharge thermique dans le cas d'utilisation du composites MCP.

Ce travail de thèse qui a abouti au développement et à une démonstration de faisabilité d'un système de stockage thermique utilisant de nouveaux MCPs comme matériaux de stockage, ouvre également la voie à de nombreuses perspectives :

- Etudier d'autres techniques d'amélioration de transfert de chaleur (ailettes)
- Exploitation des résultats obtenus pour étudier un dispositif à grande échelle.

Références bibliographiques

- [1] D. Zhou, C. Y. Zhao, and Y. Tian, “Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications,” *Appl. Energy*, vol. 92, no. Supplement C, pp. 593–605, Apr. 2012.
- [2] H. Mehling and L. F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [3] M. E. Navarro *et al.*, “Selection and characterization of recycled materials for sensible thermal energy storage,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 131–135, Dec. 2012.
- [4] “Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability - 1st Edition.” [Accessed: 07-Jan-2019].
- [5] S. M. Hasnain, “Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 39, no. 11, pp. 1127–1138, Aug. 1998.
- [6] K. Du, J. Calautit, Z. Wang, Y. Wu, and H. Liu, “A review of the applications of phase change materials in cooling, heating and power generation in different temperature ranges,” *Appl. Energy*, vol. 220, pp. 242–273, Jun. 2018.
- [7] K. Kant, A. Shukla, A. Sharma, A. Kumar, and A. Jain, “Thermal energy storage based solar drying systems: A review,” *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 34, pp. 86–99, Apr. 2016.
- [8] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 2, pp. 318–345, Feb. 2009.
- [9] P. Tatsidjoudoug, N. Le Pierrès, and L. Luo, “A review of potential materials for thermal energy storage in building applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 327–349, Feb. 2013.
- [10] E. Oró, A. de Gracia, A. Castell, M. M. Farid, and L. F. Cabeza, “Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications,” *Appl. Energy*, vol. 99, pp. 513–533, Nov. 2012.
- [11] H. Akeiber *et al.*, “A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 1470–1497, Jul. 2016.
- [12] A. Abhat, “Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials,” *Sol. Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 313–332, Jan. 1983.
- [13] “IRES2006_Dieckmann.pdf.”
- [14] G. A. Lane, Ed., *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Volume 1: Background and Scientific Principles*, 1 edition. Boca Baton, Fla: CRC Press, 1983.
- [15] A. Abhat, “Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials,” *Sol. Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 313–332, Jan. 1983.
- [16] A. M. Khudhair and M. M. Farid, “A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 2, pp. 263–275, Jan. 2004.
- [17] H. P. Garg, S. C. Mullick, and A. K. Bhargava (auth.), *Solar Thermal Energy Storage*, 1st ed. Springer Netherlands, 1985.
- [18] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, “A review on phase change energy storage: materials and applications,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 9, pp. 1597–1615, Jun. 2004.
- [19] I. Dincer and M. Rosen, *Thermal Energy Storage: Systems and Applications*. John Wiley & Sons, 2002.

-
- [20] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, and H. Mehling, "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, no. 3, pp. 251–283, Feb. 2003.
- [21] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: materials and applications," *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 9, pp. 1597–1615, Jun. 2004.
- [22] V. V. Tyagi and D. Buddhi, "PCM thermal storage in buildings: A state of art," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 6, pp. 1146–1166, Aug. 2007.
- [23] M. K. Rathod and J. Banerjee, "Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 246–258, Feb. 2013.
- [24] Y. Yuan, N. Zhang, W. Tao, X. Cao, and Y. He, "Fatty acids as phase change materials: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, no. Supplement C, pp. 482–498, Jan. 2014.
- [25] S. Kahwaji, M. B. Johnson, A. C. Kheirabadi, D. Groulx, and M. A. White, "Fatty acids and related phase change materials for reliable thermal energy storage at moderate temperatures," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 167, no. Supplement C, pp. 109–120, Aug. 2017.
- [26] V. A. Costello, S. S. Melsheimer, and D. D. Edie, "Heat transfer and calorimetric studies of a direct contact-latent heat energy storage system," presented at the Thermal Storage and Heat Transfer in Solar Energy Systems, 1978, pp. 51–60.
- [27] D. D. Edie and S. S. Melsheimer, "An immiscible fluid - Heat of fusion energy storage system," presented at the Sharing the Sun: Solar Technology in the Seventies, Volume 8, 1976, vol. 8, pp. 262–272.
- [28] A. E. Fouda, G. J. G. Despault, J. B. Taylor, and C. E. Capes, "Solar storage systems using salt hydrate latent heat and direct contact heat exchange—II Characteristics of pilot system operating with sodium sulphate solution," *Sol. Energy*, vol. 32, no. 1, pp. 57–65, Jan. 1984.
- [29] M. Farid and K. Yacoub, "Performance of direct contact latent heat storage unit," *Sol. Energy*, vol. 43, no. 4, pp. 237–251, Jan. 1989.
- [30] M. M. Farid and A. N. Khalaf, "Performance of direct contact latent heat storage units with two hydrated salts," *Sol. Energy*, vol. 52, no. 2, pp. 179–189, Feb. 1994.
- [31] R. Velraj, R. V. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, and K. Schwarzer, "HEAT TRANSFER ENHANCEMENT IN A LATENT HEAT STORAGE SYSTEM1Paper presented at the ISES Solar World Congress, Taejon, South Korea, 24–29 August 1997.1," *Sol. Energy*, vol. 65, no. 3, pp. 171–180, Feb. 1999.
- [32] R. M. Abdel-Wahed, J. W. Ramsey, and E. M. Sparrow, "Photographic study of melting about an embedded horizontal heating cylinder," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 22, no. 1, pp. 171–173, Jan. 1979.
- [33] K. Ermis, A. Erekk, and I. Dincer, "Heat transfer analysis of phase change process in a finned-tube thermal energy storage system using artificial neural network," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 50, no. 15, pp. 3163–3175, Jul. 2007.
- [34] K. A. R. Ismail, C. L. F. Alves, and M. S. Modesto, "Numerical and experimental study on the solidification of PCM around a vertical axially finned isothermal cylinder," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 21, no. 1, pp. 53–77, Jan. 2001.
- [35] J. C. Choi and S. D. Kim, "Heat-transfer characteristics of a latent heat storage system using $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$," *Energy*, vol. 17, no. 12, pp. 1153–1164, Dec. 1992.
- [36] B. Horbaniuc, G. Dumitrascu, and A. Popescu, "Mathematical models for the study of solidification within a longitudinally finned heat pipe latent heat thermal storage system," *Energy Convers. Manag.*, vol. 40, no. 15, pp. 1765–1774, Oct. 1999.
-

- [37] E. M. Sparrow, E. D. Larson, and J. W. Ramsey, "Freezing on a finned tube for either conduction-controlled or natural-convection-controlled heat transfer," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 24, no. 2, pp. 273–284, Feb. 1981.
- [38] R. Velraj, R. V. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, and K. Schwarzer, "Experimental analysis and numerical modelling of inward solidification on a finned vertical tube for a latent heat storage unit," *Sol. Energy*, vol. 60, no. 5, pp. 281–290, Jun. 1997.
- [39] J. P. Trelles and J. J. Dufly, "Numerical simulation of porous latent heat thermal energy storage for thermoelectric cooling," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, no. 13, pp. 1647–1664, Sep. 2003.
- [40] C. J. Hoogendoorn and G. C. J. Bart, "Performance and modelling of latent heat stores," *Sol. Energy*, vol. 48, no. 1, pp. 53–58, Jan. 1992.
- [41] E.-B. S. Mettawee and G. M. R. Assassa, "Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system," *Sol. Energy*, vol. 81, no. 7, pp. 839–845, Jul. 2007.
- [42] P. W. Griffiths and P. C. Eames, "Performance of chilled ceiling panels using phase change material slurries as the heat transport medium," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 10, pp. 1756–1760, Jul. 2007.
- [43] M. N. A. Hawlader, M. S. Uddin, and M. M. Khin, "Microencapsulated PCM thermal-energy storage system," *Appl. Energy*, vol. 74, no. 1, pp. 195–202, Jan. 2003.
- [44] R. Hendra, Hamdani, T. M. I. Mahlia, and H. H. Masjuki, "Thermal and melting heat transfer characteristics in a latent heat storage system using mikro," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 25, no. 10, pp. 1503–1515, Jul. 2005.
- [45] F. Agyenim, P. Eames, and M. Smyth, "Heat transfer enhancement in medium temperature thermal energy storage system using a multitube heat transfer array," *Renew. Energy*, vol. 35, no. 1, pp. 198–207, Jan. 2010.
- [46] H. L. Zhang, J. Baeyens, J. Degreève, G. Cáceres, R. Segal, and F. Pitié, "Latent heat storage with tubular-encapsulated phase change materials (PCMs)," *Energy*, vol. 76, pp. 66–72, Nov. 2014.
- [47] R. C. Brown, J. D. Rasberry, and S. P. Overmann, "Microencapsulated phase-change materials as heat transfer media in gas-fluidized beds," *Powder Technol.*, vol. 98, no. 3, pp. 217–222, Aug. 1998.
- [48] C. Y. Zhao and G. H. Zhang, "Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 8, pp. 3813–3832, Oct. 2011.
- [49] A. Zhao, J. An, J. Yang, and E.-H. Yang, "Microencapsulated phase change materials with composite titania-polyurea (TiO₂-PUA) shell," *Appl. Energy*, vol. 215, pp. 468–478, Apr. 2018.
- [50] V. D. Cao *et al.*, "Microencapsulated phase change materials for enhancing the thermal performance of Portland cement concrete and geopolymers concrete for passive building applications," *Energy Convers. Manag.*, vol. 133, pp. 56–66, Feb. 2017.
- [51] Y. Yoo, C. Martinez, and J. P. Youngblood, "Synthesis and Characterization of Microencapsulated Phase Change Materials with Poly(urea-urethane) Shells Containing Cellulose Nanocrystals," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 37, pp. 31763–31776, Sep. 2017.
- [52] M. J. Hosseini, A. A. Ranjbar, K. Sedighi, and M. Rahimi, "A combined experimental and computational study on the melting behavior of a medium temperature phase change storage material inside shell and tube heat exchanger," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 39, no. 9, pp. 1416–1424, Nov. 2012.
- [53] M. J. Hosseini, M. Rahimi, and R. Bahrampoury, "Experimental and computational evolution of a shell and tube heat exchanger as a PCM thermal storage system," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 50, pp. 128–136, Jan. 2014.

- [54] H. A. Adine and H. El Qarnia, "Numerical analysis of the thermal behaviour of a shell-and-tube heat storage unit using phase change materials," *Appl. Math. Model.*, vol. 33, no. 4, pp. 2132–2144, Apr. 2009.
- [55] F. Agyenim, P. Eames, and M. Smyth, "Experimental study on the melting and solidification behaviour of a medium temperature phase change storage material (Erythritol) system augmented with fins to power a LiBr/H₂O absorption cooling system," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 108–117, Jan. 2011.
- [56] F. Agyenim and N. Hewitt, "The development of a finned phase change material (PCM) storage system to take advantage of off-peak electricity tariff for improvement in cost of heat pump operation," *Energy Build.*, vol. 42, no. 9, pp. 1552–1560, Sep. 2010.
- [57] F. Agyenim, P. Eames, and M. Smyth, "A comparison of heat transfer enhancement in a medium temperature thermal energy storage heat exchanger using fins," *Sol. Energy*, vol. 83, no. 9, pp. 1509–1520, Sep. 2009.
- [58] P. Omojaro and C. Breitkopf, "Investigating and Modeling of Simultaneous Charging and Discharging of a PCM Heat Exchanger," *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 413–422, Jan. 2014.
- [59] M. Rahimi, A. A. Ranjbar, D. D. Ganji, K. Sedighi, M. J. Hosseini, and R. Bahrampoury, "Analysis of geometrical and operational parameters of PCM in a fin and tube heat exchanger," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 53, pp. 109–115, Apr. 2014.
- [60] A. A. Al-Abidi, S. Mat, K. Sopian, M. Y. Sulaiman, and A. T. Mohammad, "Experimental study of melting and solidification of PCM in a triplex tube heat exchanger with fins," *Energy Build.*, vol. 68, Part A, pp. 33–41, Jan. 2014.
- [61] A. de Gracia and L. F. Cabeza, "Numerical simulation of a PCM packed bed system: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*
- [62] Y. Pahamli, M. J. Hosseini, A. A. Ranjbar, and R. Bahrampoury, "Analysis of the effect of eccentricity and operational parameters in PCM-filled single-pass shell and tube heat exchangers," *Renew. Energy*, vol. 97, pp. 344–357, Nov. 2016.
- [63] K. Merlin, D. Delaunay, J. Soto, and L. Traonvouez, "Heat transfer enhancement in latent heat thermal storage systems: Comparative study of different solutions and thermal contact investigation between the exchanger and the PCM," *Appl. Energy*, vol. 166, pp. 107–116, Mar. 2016.
- [64] S. Morales-Ruiz, J. Rigola, C. Oliet, and A. Oliva, "Analysis and design of a drain water heat recovery storage unit based on PCM plates," *Appl. Energy*, vol. 179, pp. 1006–1019, Oct. 2016.
- [65] A. A. Al-Abidi, S. Mat, K. Sopian, M. Y. Sulaiman, and A. T. Mohammad, "Numerical study of PCM solidification in a triplex tube heat exchanger with internal and external fins," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 61, pp. 684–695, Jun. 2013.
- [66] M. Medrano, M. O. Yilmaz, M. Nogués, I. Martorell, J. Roca, and L. F. Cabeza, "Experimental evaluation of commercial heat exchangers for use as PCM thermal storage systems," *Appl. Energy*, vol. 86, no. 10, pp. 2047–2055, Oct. 2009.
- [67] M. Teggari and E. H. Mezaache, "Numerical Investigation of a PCM Heat Exchanger for Latent Cool Storage," *Energy Procedia*, vol. 36, pp. 1310–1319, Jan. 2013.
- [68] Y. Zhu, Y. Zhang, G. Li, and F. Yang, "Heat transfer processes during an unfixed solid phase change material melting outside a horizontal tube," *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 40, no. 6, pp. 550–563, Jun. 2001.
- [69] M. Fang and G. Chen, "Effects of different multiple PCMs on the performance of a latent thermal energy storage system," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 5, pp. 994–1000, Apr. 2007.
- [70] M. A. Ezan, M. Ozdogan, and A. Erek, "Experimental study on charging and discharging periods of water in a latent heat storage unit," *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 2205–2219, Nov. 2011.

- [71] M. Akgün, O. Aydın, and K. Kaygusuz, “Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 2, pp. 669–678, Feb. 2007.
- [72] B. Nedjar, “An enthalpy-based finite element method for nonlinear heat problems involving phase change,” *Comput. Struct.*, vol. 80, no. 1, pp. 9–21, Jan. 2002.
- [73] V. R. Voller and M. Cross, “Accurate Solutions of Moving Boundary Problems Using the Enthalpy Method,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 24, pp. 545–556, Mar. 1981.
- [74] M. Costa, D. Buddhi, and A. Oliva, “Numerical simulation of a latent heat thermal energy storage system with enhanced heat conduction,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 39, no. 3, pp. 319–330, Feb. 1998.
- [75] A. Kaizawa *et al.*, “Thermal and flow behaviors in heat transportation container using phase change material,” *ENERGY Convers. Manag.*, vol. 49, no. 4, pp. 698–706, 2008.
- [76] S. N. Al-Saadi and Z. (John) Zhai, “Systematic evaluation of mathematical methods and numerical schemes for modeling PCM-enhanced building enclosure,” *Energy Build.*, vol. 92, pp. 374–388, Apr. 2015.
- [77] D. Djefel, S. Makhlouf, S. Khedache, G. Lefebvre, and L. Royon, “Preparation and characterization of stearic acid/olive pomace powder composite as form-stable phase change material,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 39, pp. 13764–13770, Oct. 2015.
- [78] “Microscopie électronique à balayage et microanalyses.” [Online]. Available: <http://laboutique.edpsciences.fr/produit/66/9782759800827/Microscopie%20electronique%20a%20balayage%20et%20microanalyses>. [Accessed: 26-Sep-2017].
- [79] E. S. Watson, M. J. O’Neill, J. Justin, and N. Brenner, “A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis.,” *Anal. Chem.*, vol. 36, Jun. 1964.
- [80] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [81] P. J. Haines, M. Reading, and F. W. Wilburn, “Chapter 5 - Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry,” in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 1, M. E. Brown, Ed. Elsevier Science B.V., 1998, pp. 279–361.
- [82] “Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) – METTLER TOLEDO.” [Accessed: 14-Jan-2019].
- [83] F. Kuznik, D. David, K. Johannes, and J.-J. Roux, “A review on phase change materials integrated in building walls,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 379–391, Jan. 2011.
- [84] K. Kv, A. Sr, Y. Pr, P. Ry, and B. Vu, “Differential Scanning Calorimetry: A Review.,” *Res. Rev. J. Pharm. Anal.*, vol. 3, no. 3, pp. 11–22, Dec. 2014.
- [85] “Thermogravimetric analysis. A review - Analyst (RSC Publishing).” [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1963/an/an9638800906#!divAbstract>. [Accessed: 28-Jan-2019].
- [86] M. E. Brown and P. K. Gallagher, Eds., “Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry,” in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 5, Elsevier Science B.V., 2008, p. ii.
- [87] L. Huang and L.-S. Liu, “Simultaneous determination of thermal conductivity and thermal diffusivity of food and agricultural materials using a transient plane-source method,” *J. Food Eng.*, vol. 95, no. 1, pp. 179–185, Nov. 2009.
- [88] M. Gustavsson, E. Karawacki, and S. E. Gustafsson, “Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 65, no. 12, pp. 3856–3859, Dec. 1994.
- [89] “Recent developments and applications of the hot disk thermal constants analyser for measuring thermal transport properties of solids [Accessed: 16-Jan-2019].
- [90] M. Gustavsson and S. E. Gustafsson, “Thermal conductivity as an indicator of fat content in milk,” *Thermochim. Acta*, vol. 442, no. 1, pp. 1–5, Mar. 2006.

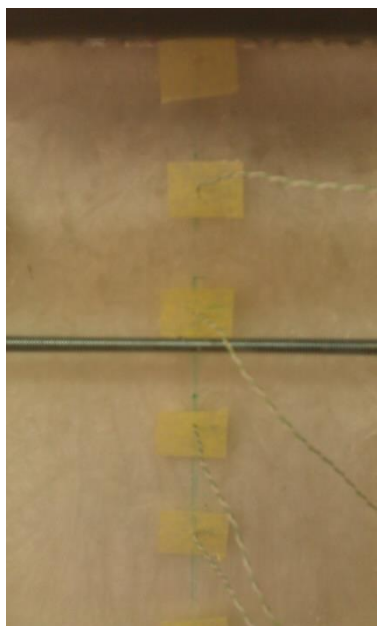
- [91] “Thermal Conductivity of Saturated Samples Using the Hot-Disk Technique,” *Thermtest Inc.* [Accessed: 16-Jan-2019].
- [92] H. Nagai, F. Rossignol, Y. Nakata, T. Tsurue, M. Suzuki, and T. Okutani, “Thermal conductivity measurement of liquid materials by a hot-disk method in short-duration microgravity environments,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 276, no. 1, pp. 117–123, Jan. 2000.
- [93] M. Nabil and J. M. Khodadadi, “Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based nanostructure-enhanced phase change materials,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 67, pp. 301–310, Dec. 2013.
- [94] A. J.-J. Kadjo, J.-P. Garnier, J.-P. Maye, J. Saillard, G. ThÉvenot, and S. Martemianov, “Mesures quasi-simultanées de la conductivité et de la diffusivité thermiques de liquides énergétiques par la technique du fil chaud en régime transitoire,” in *Congrès Français de Thermique*, TOULOUSE, France, 2008, pp. 391–396.
- [95] D. M and T. R, “Matériau isolant thermique à base de déchets ménagers et oléicoles,” [Accessed: 16-Jan-2019].
- [96] A. Franco, “An apparatus for the routine measurement of thermal conductivity of materials for building application based on a transient hot-wire method,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 14, pp. 2495–2504, Oct. 2007.
- [97] R. Coquard and B. Panel, “Adaptation of the FLASH method to the measurement of the thermal conductivity of liquids or pasty materials,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 48, no. 4, pp. 747–760, Apr. 2009.
- [98] F. D. PONTE and S. KLARSFELD, “Conductivité thermique des isolants,” *Ref: TIP672WEB - “Mesures physiques,”* [Accessed: 16-Jan-2019].
- [99] S. E. Gustafsson, “Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 62, no. 3, pp. 797–804, Mar. 1991.
- [100] Y. He, “Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations,” *Thermochim. Acta*, vol. 436, no. 1, pp. 122–129, Oct. 2005.
- [101] V. Bohac, M. K. Gustavsson, L. Kubicar, and S. E. Gustafsson, “Parameter estimations for measurements of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyzer,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 71, no. 6, pp. 2452–2455, Jun. 2000.
- [102] “Preparation and characterization of Paraffin / Graphite composite as thermal energy storage materials - Centre de Développement des Energies Renouvelables.” [Accessed: 13-Jan-2019].
- [103] Y. Wang, H. Shi, T. D. Xia, T. Zhang, and H. X. Feng, “Fabrication and performances of microencapsulated paraffin composites with polymethylmethacrylate shell based on ultraviolet irradiation-initiated,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 1, pp. 181–187, Jul. 2012.
- [104] S. Ramakrishnan, X. Wang, J. Sanjayan, E. Petinakis, and J. Wilson, “Development of thermal energy storage cementitious composites (TESC) containing a novel paraffin/hydrophobic expanded perlite composite phase change material,” *Sol. Energy*, vol. 158, pp. 626–635, Dec. 2017.
- [105] N. Lorwanishpaisarn, P. Kasemsiri, P. Posi, and P. Chindaprasirt, “Characterization of paraffin/ultrasonic-treated diatomite for use as phase change material in thermal energy storage of buildings,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 128, no. 3, pp. 1293–1303, Jun. 2017.
- [106] A. Sari, “Thermal reliability test of some fatty acids as PCMs used for solar thermal latent heat storage applications,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 14, pp. 2277–2287, Aug. 2003.
- [107] Z. Chen, L. Cao, F. Shan, and G. Fang, “Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings,” *Energy Build.*, vol. 62, no. Supplement C, pp. 469–474, Jul. 2013.

- [108] B. Li, T. Liu, L. Hu, Y. Wang, and S. Nie, "Facile preparation and adjustable thermal property of stearic acid–graphene oxide composite as shape-stabilized phase change material," *Chem. Eng. J.*, vol. 215, no. Supplement C, pp. 819–826, Jan. 2013.
- [109] Y. Wang, T. D. Xia, H. X. Feng, and H. Zhang, "Stearic acid/polymethylmethacrylate composite as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 1814–1820, Jun. 2011.
- [110] G. Fang, H. Li, Z. Chen, and X. Liu, "Preparation and characterization of stearic acid/expanded graphite composites as thermal energy storage materials," *Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 4622–4626, Dec. 2010.
- [111] P. Francesca, M. Sara, and T. Luigi, "New biosorbent materials for heavy metal removal: product development guided by active site characterization," *Water Res.*, vol. 42, no. 12, pp. 2953–2962, Jun. 2008.
- [112] M. A. Martín-Lara, F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, and L. Toro, "Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, no. 1, pp. 448–457, Aug. 2008.
- [113] W. Zhang *et al.*, "Lauric-stearic acid eutectic mixture/carbonized biomass waste corn cob composite phase change materials: Preparation and thermal characterization," *Thermochim. Acta*, Jan. 2019.
- [114] T. Zhang, Y. Wang, H. Shi, and W. Yang, "Fabrication and performances of new kind microencapsulated phase change material based on stearic acid core and polycarbonate shell," *Energy Convers. Manag.*, vol. 64, pp. 1–7, Dec. 2012.
- [115] C. Jiao, B. Ji, and D. Fang, "Preparation and properties of lauric acid–stearic acid/expanded perlite composite as phase change materials for thermal energy storage," *Mater. Lett.*, vol. 67, no. 1, pp. 352–354, Jan. 2012.
- [116] G. Fang, H. Li, and X. Liu, "Preparation and properties of lauric acid/silicon dioxide composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 2, pp. 533–536, Aug. 2010.
- [117] Z. Chen, F. Shan, L. Cao, and G. Fang, "Synthesis and thermal properties of shape-stabilized lauric acid/activated carbon composites as phase change materials for thermal energy storage," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 102, pp. 131–136, Jul. 2012.
- [118] S. Song *et al.*, "Lauric acid/intercalated kaolinite as form-stable phase change material for thermal energy storage," *Energy*, vol. 76, pp. 385–389, Nov. 2014.
- [119] N. Zhang, Y. Yuan, Y. Yuan, T. Li, and X. Cao, "Lauric–palmitic–stearic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material: Preparation and thermal properties," *Energy Build.*, vol. 82, pp. 505–511, Oct. 2014.
- [120] "Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds - Knovel." [Accessed: 10-Jan-2019].
- [121] C. L. Yaws, *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds: Physical, Thermodynamic and Transport Properties for 5,000 Organic Chemical Compounds*. McGraw-Hill, 2003.
- [122] "Fundamentals of Heat and Mass Transfer: Frank P. Incropera, David P. DeWitt, Theodore L. Bergman, Adrienne S. Lavine: 9780471457282: Amazon.com: Books." [Online]. Available: <https://www.amazon.com/Fundamentals-Heat-Transfer-Frank-Incropera/dp/0471457280>. [Accessed: 27-Sep-2017].
- [123] R. E. Murray and D. Groulx, *Modeling Convection during Melting of a Phase Change Material*.
- [124] D. Groulx and M. Lacroix, "Study of the effect of convection on close contact melting of high Prandtl number substances," *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 213–220, Mar. 2007.

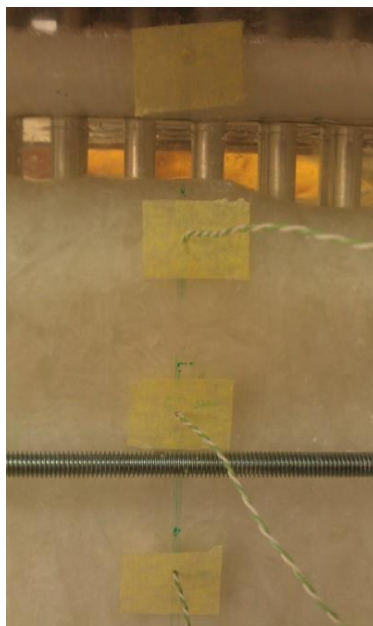
- [125] W. Ogoh and D. Groulx, “Stefan’s Problem: Validation of a One-Dimensional Solid-Liquid Phase Change Heat Transfer Process,” Oct. 2010.
- [126] D. Groulx and W. Ogoh, “Solid-Liquid Phase Change Simulation Applied to a Cylindrical Latent Heat Energy Storage System,” Jan. 2009.
- [127] P. Lamberg, “Mathematical Modelling and Experimental Investigation of Melting and Solidification in a Finned Phase Change Material Storage Report a 8,” 2003. [Online]. Available: /paper/Mathematical-Modelling-and-Experimental-of-Melting-Lamberg/9d7283975952b1d36f7d69241a5d940bc2814748. [Accessed: 09-Jan-2019].
- [128] W. Ogoh and D. Groulx, “Effects of the heat transfer fluid velocity on the storage characteristics of a cylindrical latent heat energy storage system: a numerical study,” *Heat Mass Transf.*, vol. 48, no. 3, pp. 439–449, Mar. 2012.

Annexes

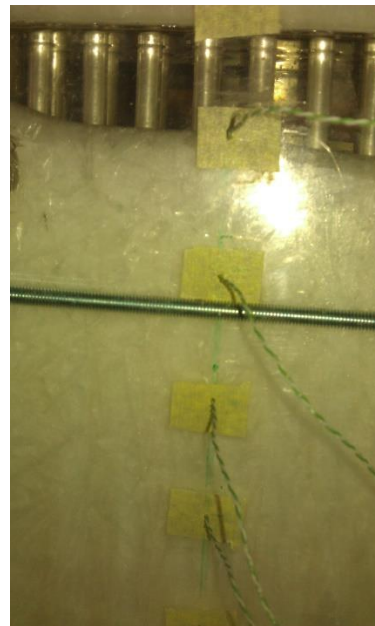
Annexe 1 : Photographies de la charge thermique de l'Acide stéarique à la température d'entrée de 75 °C et le débit de 4.61 l/mn)



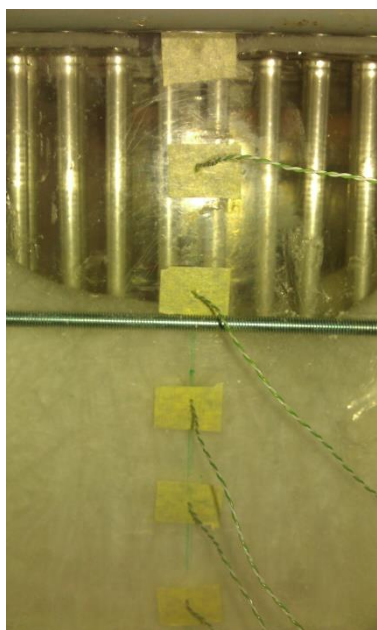
a) t = 0 s



b) t = 1800 s



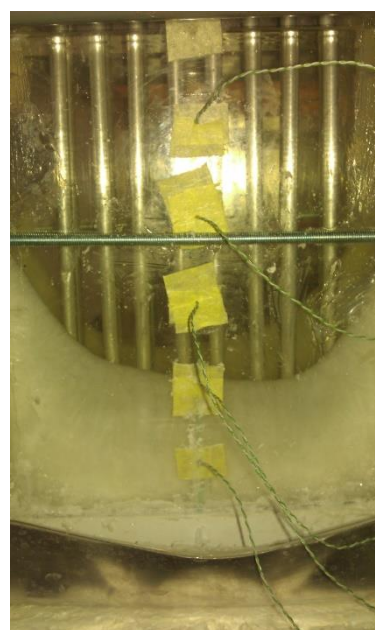
c) t = 4200 s



d) t = 6600 s



e) t = 8400 s



f) t = 10500 s



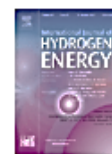
g) $t = 14100$ s

Annexe 2 : Publication internationale



International Journal of Hydrogen Energy

Volume 40, Issue 39, 19 October 2015, Pages 13764-13770
19 October 2015, Pages 13764-13770



Preparation and characterization of stearic acid/olive pomace powder composite as form-stable phase change material

Dihia Djefel ^a ✉, Said Makhlouf ^a, Souad Khedache ^a, Gilles Lefebvre ^b, Laurent Royon ^c

^a L.M.S.E. Laboratory, Mouloud Mammeri University, Po Box 17 RP 15000, Tizi Ouzou, Algeria

^b CERTES-IUT Laboratory, Paris Est Créteil University, 61 Av. Général de Gaulle, 94010 Paris Créteil, France

^c Matière Système Complexe Laboratory, Paris Denis Diderot University, UMR 7057 CNRS 75013 Paris, France

Received 3 February 2015, Revised 9 May 2015, Accepted 13 May 2015, Available online 4 July 2015.

Résumé

Les matériaux à changement de phase sont étudiés depuis des décennies dont le but de comprendre les propriétés thermiques qu'ils présentent. Notre travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux composites intégrant les matériaux à changement de phase (MCPs) par la méthode d'imprégnation. Pour piéger le MCP en fusion, des matrices choisies parmi des matériaux naturels en abondance en prenant soin de les présenter sous forme de poudres. L'objectif est de déterminer un composite MCP à forme stabilisée incorporant des matériaux légers disponibles dans la nature (grignon d'olive, marc de café ainsi que leurs dérivés). La première étape de ce travail a porté sur la préparation des matrices d'origine végétale (lavage, rinçage et broyage en poudre fine) et l'élaboration des composites MCPs par imprégnation directe suivie d'une compression uniaxiale à froid pression à froid. Des pastilles composites MCP sont obtenues et sont utilisées dans la caractérisation thermique (conductivité thermique, enthalpie et point de fusion). Par ailleurs, l'ajout du Graphite en faible pourcentage a permis une amélioration sensible de la conductivité thermique des composites MCPs, utile pour la cinétique de charge et de décharge thermique. La deuxième étape de ce travail qui constitue le cœur de la thèse est consacrée à la caractérisation thermo-physique des composites élaborés (Masse volumique, FT-IR. MEB, DSC, ATG et Hot disq). Sur la base des propriétés intéressantes obtenues, le composite MCP Poudre de Grignon d'Olive/Acide Stéarique/Graphite (PGO/AS/Gr) a été sélectionné pour une application dans un système de stockage thermique par chaleur latente (SSTCL). Un prototype d'échangeur stockeur a été mis au point pour être testé en conditions réelles afin d'évaluer les performances de stockage par chaleur latente de ce système. En complément de cette étude expérimentale, une simulation par le code de calcul COMSOL Multiphysics a été réalisée pour mettre en évidence la propagation du front de fusion à partir de la source chaude ainsi que les profils de températures dans le composite MCP. Les résultats obtenus sont ensuite confrontés avec ceux des essais expérimentaux de l'échangeur stockeur.

Mots clés : Matériaux à changement de phase ; Stockage par chaleur latente ; Forme stabilisée ; Caractérisations thermophysiques ; Echangeur stockeur ; Comsol Multiphysics.

Abstract

In order to understand the thermal properties they present, phase change materials have been studied for decades. Our work focuses on the development and characterization of new composite materials incorporating phase change materials (PCMs) using the impregnation method. To trap the melting PCM, the matrices are selected from natural materials in abundance, taking care to present them in the powder form. The objective is to determine a stabilized PCM composite incorporating light materials available in nature (olive-pomace, coffee grounds and their derivatives). The first stage of this work involved the preparation of matrices of plant origin (washing, rinsing and fine powder milling) and the preparation of PCM composites as well as the presentation in the form of pellets by compression for thermal characterization (thermal conductivity, enthalpy and melting point). Moreover, the addition of Graphite in a low percentage allowed a significant improvement in the thermal conductivity of the PCMs composites, useful for the kinetics of charge and thermal discharge. The second stage of this work which constitutes the core of the thesis is devoted to the physicochemical and thermal characterization of elaborated composites (Laser Particle Size, FT-IR.SEM, DSC.ATG and thermal conductivity). On the basis of the interesting properties obtained, the composite PCM powder / Stearic Acid (Comp PGO / AS) is selected for application in a latent heat storage (SSCL) system. A prototype storage interchange is developed to be tested under real-world conditions to evaluate latent heat storage performance of this system. In addition to this experimental study, a simulation by the COMSOL Multiphysics calculation code is carried out to show the propagation of the melting front from the hot source as well as the temperature profiles in the PCM composite. The obtained results are then compared with those of the experimental tests of the storage exchanger.

Key words: Phase change materials; Latent heat storage; Stabilized form; Thermophysical characterization; Heat exchanger; Comsol Multiphysics.