Caractérisation de substances permettant un stockage thermique latent

Autor(en): **Keller, Lucien / Javet, Philippe**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Ingénieurs et architectes suisses**

Band (Jahr): **108 (1982)**

Heft 15-16

PDF erstellt am: **28.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-74670

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Caractérisation de substances permettant un stockage thermique latent

par Lucien Keller, Lavigny, et Philippe Javet, Lausanne

1. Introduction

Il a été souvent relevé que l'utilisation économique d'énergie thermique est liée au développement de techniques de stockage. Ceci est particulièrement vrai pour l'utilisation de l'énergie solaire qui est caractérisée par une « production » importante (ensoleillement) aux périodes de faible consommation, alors qu'elle est rare aux moments — hiver par exemple — de haute consommation.

Ce décalage, dans le temps ou dans l'espace peut être compensé dans une certaine mesure grâce aux techniques de stockage. Il faut cependant relever deux caractéristiques du stockage thermique:

a) sa dilution. Le stockage thermique dans l'eau chaude est quelque 100 fois plus dilué que celui que l'on obtient en stockant un produit pétrolier liquide;

b) les pertes, liées au refroidissement naturel de toute masse chaude, qui peuvent être freinées, mais ne peuvent être évitées.

Il est naturel, dès lors de rechercher des moyens de stockage qui permettront d'une part d'augmenter la concentration d'énergie, et qui, travaillant à aussi basse température que possible, permettront de diminuer les pertes.

Lors de changement de phase (fusion, évaporation, sublimation) les substances chimiques absorbent ou libèrent, à température constante, une quantité d'énergie qui est appelée énergie latente de transformation. L'idée d'utiliser ces changements de phase aux fins d'augmenter l'énergie stockée dans un volume donné est très ancienne. A notre connaissance la première référence à une application étendue remonte à M. Jacquin, qui se basant sur un brevet datant de 1879 a utilisé la chaleur latente de solidification de l'acétate de soude pour chauffer des wagons de chemin de fer des lignes du Nord [1][1]. On doit cependant relever qu'il y a eu peu d'études systématiques des possibilités qu'ouvre ce principe, jusqu'à ces dernières années, et que les résultats d'essais de systèmes complets production-stockage-consommation sont encore assez rares.

[1] Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie en fin d'article.

TABLEAU 1: *Critères de choix de substances pouvant convenir au stockage latent*

1 CONGRUENCE
2 TEMPÉRATURE DE FUSION
3 STABILITÉ
4 ΔH ÉLÈVE
5 PRIX
6 SÉCURITÉ

Nous nous proposons dans cette étude de préciser quels sont les paramètres importants à étudier sur des substances pouvant convenir au stockage latent, en fournissant des résultats pour un exemple: une paraffine. L'utilisation de ces propriétés pour le dimensionnement d'une installation prototype sera d'autre part esquissée pour le cas de la production estivale d'eau sanitaire.

2. Substances latentes

De très nombreux corps chimiques peuvent se prêter au stockage latent, et de nombreuses compilations ont été dressées [2], [3], [4], donnant un catalogue des substances intéressantes et de quelques-unes de leurs propriétés. Parmi les changements de phase possédant un contenu énergétique intéressant ce sont surtout les cycles fusion-cristallisation qui ont fait l'objet de recherches, car ils sont associés à des changements de volume peu importants. Nous étudierons dans la suite uniquement cette transformation.

Les critères selon lesquels une substance peut être déclarée plus intéressante qu'une autre sont souvent peu clairement exprimés, et nous proposons l'ordre et la liste donnés au tableau 1, qui appelle les commentaires suivants:

La congruence est la propriété qu'ont certaines substances d'avoir lors de leur changement de phase, la même composition dans les deux phases. Cette propriété est fondamentale, car son absence provoque une dégradation des propriétés thermiques du matériau. Certains auteurs prétendent avoir trouvé des solutions pour la stabilisation de systèmes non congruents, que ce soit par adjonction de divers composés [5], [6], [7], ou par agitation [8], [9].

Le point de fusion est en général fixé par l'utilisation de l'énergie stockée. Pour de multiples raisons (pertes énergétiques *et* exergétiques, rendement de collection...) il est indispensable de trouver un milieu de stockage dont le point de fusion soit aussi proche que possible de la température d'utilisation.

Le ΔH ou énergie de transformation: Cette propriété est évidemment fondamentale pour fixer les dimensions d'un stock, cependant la recherche de valeurs très élevées ne nous apparaît pas comme indispensable.

Il n'existe actuellement aucune substance qui remplisse totalement toutes les conditions mentionnées ci-dessus et des compromis doivent être envisagés. Le tableau 2 donne 3 exemples de substances à fusion congruente, qui illustrent l'ordre de grandeur des densités d'énergie stockable que l'on peut atteindre.

Les principales difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre de stocks thermiques latents ont été les suivantes:

1) Agressivité: plusieurs des substances mentionnées comme intéressantes sont agressives à l'égard des matériaux habituellement utilisés dans la branche chauffage-sanitaire. C'est le cas en particulier de presque tous les hydrates salins.

2) Hystérèse des cycles de fusion-cristallisation:
Le phénomène de surfusion, souvent rencontré parmi les hydrates salins, ne permet pas de prélever l'énergie emmagasinée dans le stock à la température de fusion, mais à une température notablement inférieure.

3) Lenteur des transferts thermiques: la formation de solides sur les surfaces de transfert de chaleur, réduit notablement la puissance par unité de surface qui peut être obtenue d'un échangeur donné.

Avec les paraffines comme milieu de stockage, les difficultés 1 et 2 sont particulièrement atténuées, et ces substances permettent l'étude des transferts de chaleur, dans des prototypes de stock simples et fiables, ainsi que les interactions entre un stock latent et les autres éléments d'une installation solaire.

TABLEAU 2: *Quelques exemples de substances pouvant se prêter au stockage latent*

Substance	*Point de fusion*	ΔH *KJ* kg^{-1}	ΔH *MJ* m^{-3}
H_2O	0 °C	333	333
$NaOH.H_2O$	64 °C	272	473
Paraffine (Pierpont 60-62)	61 °C	138	110

TABLEAU 3: *Propriétés physiques de 3 paraffines*
Plusieurs des valeurs contenues dans ce tableau ont été déterminées par le Dr R. Noppel de l'Institut de génie chimique, EPF-Lausanne. Les valeurs de ΔH et c_p ont été déterminées par le Dr P. Tissot de l'Université de Genève.

Propriété	Unité	W	E	P	Remarque	Méthode
T_F	°C	62,5	60,2	61,2	± 0,1°C	courbe de refroidissement
T_s	°C	63	61	61	± 0,5°C	selon ASTM 24, D 2500/66
ρ_ℓ	kgm^{-3}	-	→		E: $\rho_\ell(T)$ = 785,9-0,63 (T-61)	pycnomètre
				→	P: $\rho_\ell(T)$ = 786,9-0,62 (T-61) ± 1 kgm^{-3}	
ρ_s	kgm^{-3}	890	900	900	± 10 kgm^{-3}	volume déplacé par immersion d'une masse connue
Dilatation solide	°C	-	-	$6 \cdot 10^{-4}$	± $2 \cdot 10^{-4}$	mesure de longueur d'un barreau
Dilatation liquide	°C	-	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$\pm 10^{-4}$	tiré des mesures de densité
ΔV_{fus}	% m^3	10	11	10	± 1 %	mesure du retrait à la solidification dans un ballon jaugé
ΔH_{fus}	$kJkg^{-1}$	207	188	190	totale: 30-62°C	analyse thermique différentielle (ATD)
		153	136	138	de 53-62°C ± 5 $kJkg^{-1}$	
$c_{p,s}$	$kJkg^{-1}K^{-1}$	-	-	1,55	±0,05 $kJkg^{-1}K^{-1}$	ATD
$c_{p,\ell}$	$kJkg^{-1}K^{-1}$	-	-	1,76	±0,05 $kJkg^{-1}K^{-1}$	ATD
k_ℓ	$Wm^{-1}K^{-1}$	-	-	0,28	±0,01 $Wm^{-1}K^{-1}$	mesure du flux à travers une plaque, dans un gradient de température
k_s	$Wm^{-1}K^{-1}$	-	-	0,23	±0,01 $Wm^{-1}K^{-1}$	
Prix relatifs à P	-	0,96	1,19	1,00	selon prix 1976 (P: 136.-100 kg)	
μ_ℓ	$km^{-1}s^{-1}$	-	→		$\mu = 7,59 \cdot 10^{-3} - 0,17 \cdot 10^{-3}$ (T-62)	viscosimètre à bille
				→	$\mu = 7,72 \cdot 10^{-3} - 0,16 \cdot 10^{-3}$ (T-62)	

L'étude du transfert de chaleur dans les milieux subissant une transformation de phase nécessite la connaissance d'un certain nombre de caractéristiques physiques des substances utilisées. Nous avons regroupé aux tableaux 3 et 4, les principales propriétés mesurées pour trois paraffines commerciales désignées par W, E, P[2], paraffines ayant toutes un point de fusion voisin de 60 °C, soit une température utile pour la préparation d'eau chaude sanitaire.
La paraffine W apparaît nettement moins stable que les deux autres et a été écartée; d'autre part la paraffine P étant quelque peu moins chère que E, c'est celle que nous avons choisie pour la suite de cette étude.

TABLEAU 4: *Propriétés chimiques de paraffines*

Indice d'acidité (selon (10)):
P, W, E: <0,1
Indice de brôme: P, W, E: $3 \cdot 10^{-5}$ double liaison/CH_2
Stabilité à haute température:
W: après 32 jours à 110 °C, le $(\Delta H)_{fus}$ a diminué de 10%
E, P: après 50 jours à 110 °C, le $(\Delta H)_{fus}$ n'a pas changé
Stabilité lors de cycles:
W: après 138 cycles fusion-cristallisation, le $(\Delta H)_{fus}$ a diminué de 9%
E, P: après 500 cycles, le $(\Delta H)_{fus}$ n'a pas changé

3. Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur dans un milieu où se déroule une cristallisation ou une fusion n'a fait l'objet que de peu d'études. Les modèles permettant de prévoir la rapidité de ce transfert sont limités à des situations géométriques très simples et peu réalistes. Pour obtenir une prévision suffisamment précise des coefficients de transfert de chaleur, qui permettront le dimensionnement des échangeurs de chaleur, il faut mesurer les puissances disponibles dans des conditions semblables à celles qui régneront dans le stock.

3.1 *Mesures au niveau du laboratoire*

L'appareillage utilisé pour les mesures de transfert de chaleur est représenté à la figure 1. Dans une cuve parallélépipèdique, de 0,4 × 0,35 × 0,4 m sont placés 40 kg de paraffine Pierpont 60-62. Une plaque horizontale de 0,25 m^2 de surface, sur laquelle est soudé un serpentin de Cu, sert d'échangeur de chaleur et est placée à mi-hauteur de la paraffine. Le serpentin est parcouru par un débit connu d'eau chaude (fusion) ou froide (cristallisation) dont les températures d'entrée et de sortie sont mesurées. La température de la paraffine est estimée au moyen de la mesure moyenne de 5 sondes différentes réparties dans la masse. Pour augmenter la conductivité du milieu, il a été ajouté, lors de certaines expériences, 5,2 kg (13% en poids) de copeaux d'aluminium.
Les résultats, exprimés en terme de coefficient global de transfert en fonction du temps sont représentés à la figure 2, qui appelle les commentaires suivants:

— La très rapide décroissance du coefficient global de transfert, et sa faible valeur numérique confirment que dans un tel milieu, les difficultés à résoudre lors du dimensionnement d'une installation seront liées à la vitesse du transfert de chaleur du milieu de stockage au caloporteur.
— La fusion de la paraffine apparaît comme nettement limitante et le dimensionnement des échangeurs devra se faire en se basant sur les courbes de fusion. La différence entre la fusion et la cristallisation est probablement due à la convection naturelle qui accélère le transfert et qui peut subsister lors de la solidifi-

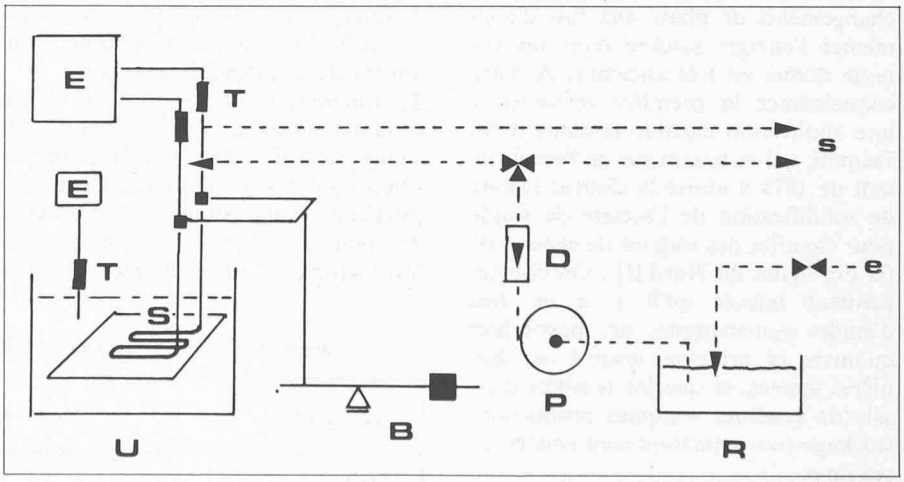


Fig. 1. — e: entrée d'eau; s: sortie d'eau; B: balance; D: débimètre; E: enregistreur; P: pompe; R: réservoir tampon; S: serpentin; T: sondes de température; U: bac de paraffine; - - -: circuit d'eau; ——: connections électriques.

[2] W: Paraffine 60-65 de la maison Weisser AG, Bâle. E: Paraffine 58-60 de la maison Esso (Suisse), Lausanne. P: Paraffine 60-62 de la maison Pierpont SA, Zurich.

TABLEAU 5: *Caractéristiques du stock pilote*

— Volume de la cuve: 420 litres
— Volume utile (à 80 °C): 260 litres
— Surface d'échange: 4,3 m^2
— Mesures de température: par thermocouples immergés dans la paraffine à différents endroits. Enregistrement continu.
— Débit du caloporteur: 0,1 m^3/h

cation. Lors de la fusion, le liquide formé dans la phase continue solide est trappé dans le solide restant, et la disposition horizontale de l'échangeur ne permet pas le déplacement vertical du liquide formé.

— La présence de copeaux d'aluminium permet un transfert plus rapide. Une augmentation d'environ 30% peut être atteinte.

3.2. *Mesures au niveau pilote*[3]

Une cuve parallélépipèdique de 48 × 56 × 158 cm, remplie de 194 kg de paraffine Pierpont 60-62, isolée par une couche de 10 cm de laine de verre, a été utilisée. L'échangeur de chaleur est constitué de 4 plaques d'aluminium verticales, sur lesquelles sont sertis les tubes en acier (14 × 16 mm) à travers lesquels circule le caloporteur. On a obtenu ainsi les caractéristiques groupées au tableau 5.

Un exemple typique des résultats obtenus est donné à la figure 3, qui appelle les remarques suivantes:

— Si la forme générale des courbes est analogue à celle obtenue au niveau du laboratoire, la valeur limite du coefficient de transfert (pour $t > 180$ minutes) est cependant plus élevée. Ce fait peut être attribué à l'existence d'une convection naturelle qui est favorisée par les plaques verticales, alors qu'elle était entravée par la plaque horizontale de l'appareillage de laboratoire.

— La valeur de K ne dépend pas du débit du caloporteur. Comme on pouvait s'y attendre la résistance de transfert prédominante se trouve à l'extérieur des tubes, dans la paraffine.

— Durant les deux premières heures d'essai K_{fus} décroit plus rapidement que K_{crist}. Ce phénomène peut être expliqué par la conductivité thermique du solide qui est de quelque 20% supérieure à celle du liquide. Lorsqu'une proportion importante de liquide est présente, la convection naturelle s'installe et compense, dans notre situation, assez exactement la différence de conductivité thermique.

La connaissance des courbes $K(t)$ permet alors le dimensionnement des échangeurs de chaleur dans un stock latent, selon une procédure qui sera discutée au paragraphe suivant. Notons que nous avons renoncé à l'utilisation de remplissages métalliques à l'intérieur de la masse de paraffine. En effet si ceux-ci favorisent la conductivité thermique, ils s'opposent à l'installation de courants de convection naturelle, et l'avantage que l'on peut tirer de leur présence semble de ce fait restreint.

[3] Certaines des mesures retracées dans ce paragraphe ont été obtenues avec la collaboration de M. R. Noppel, Dr ès sciences.

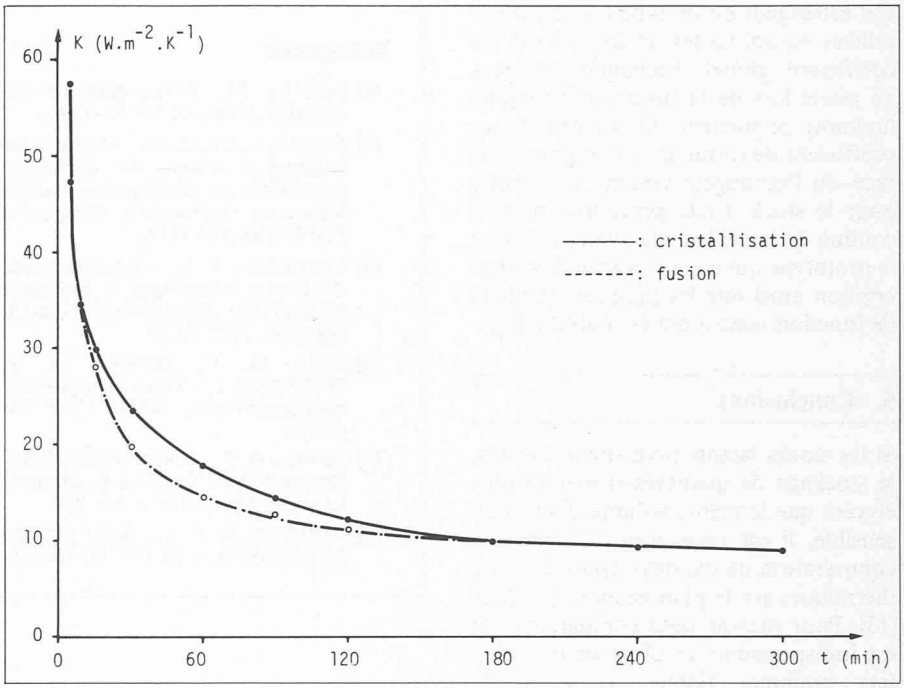


Fig. 2. — Evolution avec le temps du coefficient global de transfert K pour la fusion et la cristallisation de paraffine Pierpont.
● *fusion;* ★ *cristallisation;* □ *fusion Al;* ○ *cristallisation Al.*

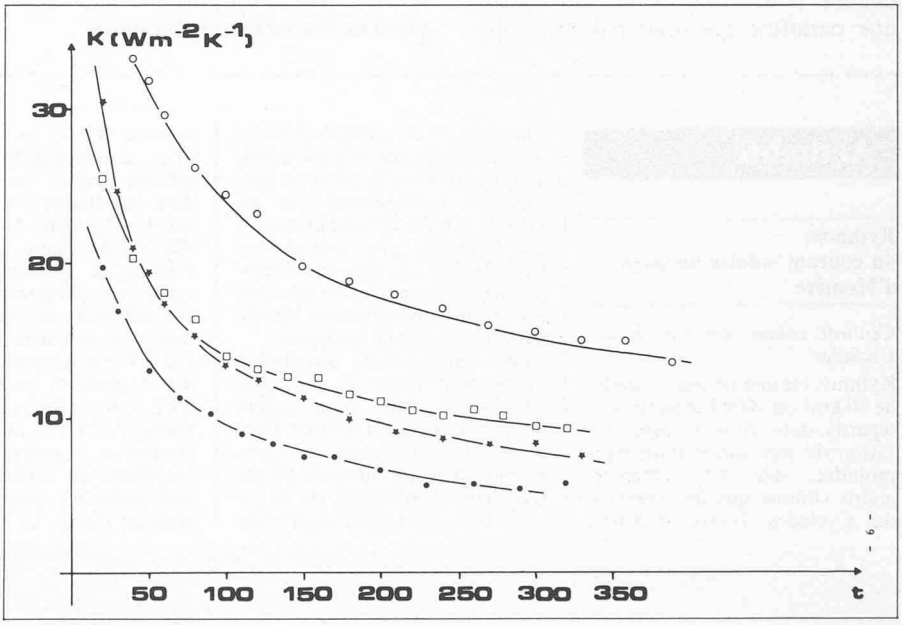


Fig. 3. — Comparaison de l'évolution du coefficient global de transfert lors de la cristallisation et de la fusion.

4. Dimensionnement d'un prototype

Nous avons utilisé une méthode élémentaire dans laquelle nous avons admis un rendement constant des collecteurs, à la température de stockage (63 °C). D'autres méthodes ont été développées depuis, dans lesquelles on tient compte des variations de rendement avec la température. Ces méthodes seraient à préférer.

Le volume du stock a été fixé par les consommations probables d'une famille de 4 personnes (200 litres/jour à 60°C), la durée de stockage choisie (3 jours) et la chaleur latente de la paraffine utilisée. La puissance reçue a été estimée en admettant un rendement de 40%, et cette puissance doit être absorbée par les échangeurs du stock en tout temps.

Cet échangeur est du type à plaques parallèles équidistantes, et les valeurs du coefficient global d'échange mesurées au pilote lors de la fusion (phénomène limitant) permettent de déterminer un coefficient de forme a (a = rapport surface de l'échangeur/volume du stock), pour le stock. Cette procédure nous a conduit à une valeur de 30 m^2/m^3, pour le prototype qui a été construit et sa description ainsi que les premiers résultats de fonctionnement ont été publiés [11].

5. Conclusions

Si les stocks latents permettent a priori, le stockage de quantités d'énergie plus élevées que le même volume d'un stock sensible, il est nécessaire d'établir une comparaison de ces deux types de stock thermiques sur le plan économique [12], [13]. Pour dresser cette comparaison, il est indispensable de disposer de résultats pratiques fiables, et donc de construire des prototypes dont les performances doivent être mesurées.
La connaissance de nombreux paramètres est alors nécessaire. Nous avons retracé dans cette communication la démarche pour l'une de ces substances, une paraffine qui n'est pas une substance très intéressante pour le stockage thermique, mais qui possède de réels avantages de commodité et de simplicité de mise en œuvre. Les démarches décrites peuvent être généralisées à d'autres substances plus intéressantes du point de vue stockage thermique.

Bibliographie

[1] JACQUIN, M., Revue générale des chemins de fer, *15*, 92-105 (1892).

[2] KELLER, L., JAVET, Ph., « Etude comparative et critique des différentes possibilités de stockage de l'énergie solaire et thermique », Rapport à l'OFEN (février 1977).

[3] CHEVALLIER, J. L., « Compte rendu du Centre scientifique et technique du bâtiment: Energie solaire dans le bâtiment, *1978*, 24-29.

[4] HALE, D. V., HOOVER, M. J., O'NEILL, M. J., « Phase change materials handbook », NASA CR 61363 (1971).

[5] JAFFRIN, A. C., « Heat Storage Experiments » Proc. San Jose Conference LL — 13 Janv. 1979, p. 824-829.

[6] CARLSSON, B. ET AL., Solar Energy, *23*, 343 (1979), et *24* 239 (1979/1980).

[7] TELKES, M., ASHRAE Transactions *80* [II] (1974).

[8] General Electric: Energie solaire, 3, 46 (1979) et US Pat. 4.117.882 (1978).

[9] THINH, N. T., JAVET, Ph., Rapport au Fonds National, Projet N° 4.050.076.04 (1979).

[10] SHELL, F. D., L.S. Ettre « Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis » *14*, 825 (1971).

[11] BREMER, P., LEHMANN, P., NOPPEL, R.: Comptes rendus du symposium VI de la SSES, p. 69-79, Lucerne 1978.

[12] KELLER, L., Rapport au « Nationaler Energie Forschungs-Fonds » 28.IX.78.

[13] THINH, N. T., Rapport N° 5/1980, au Fonds national suisse de la recherche scientifique.

Adresse des auteurs:
Lucien Keller
Bureau Keller-Burnier
1171 Lavigny
Philippe Javet, professeur
Institut de génie chimique
EPFL Ecublens, 1015 Lausanne

Actualité

Kythnos: du courant solaire au pays d'Homère

Centrale solaire sur une île des Cyclades

Kythnos est une île des Cyclades de 86 km^2 où 1600 habitants sont répartis dans trois villages. En raison de son intérêt touristique moindre, elle est nettement moins connue que les « perles » des Cyclades: Naxos et Milos. Mais elle est en passe de devenir une attraction sur le plan technique, car dans le cadre d'un programme international de recherche et de développement a été construite une centrale solaire de 100 kW qui, par l'intermédiaire des cellules au silicium, transforme directement l'énergie solaire en courant électrique.
Conçu comme une installation pilote pour tester les nouvelles possibilités de production d'énergie, ce projet en mer Egée a été subventionné par la Communauté européenne et le Ministère fédéral allemand de la recherche et de la technologie. Siemens et Varta, en collaboration avec la compagnie d'électricité grecque Public Power Corporation, construisent la centrale. Le soleil d'Homère tant vanté va dès l'été prochain « sourire » aux cellules de silicium des temps modernes et fournir du courant aux habitants de l'île.
Avec une puissance de pointe de 100 kW, la centrale va chaque année produire environ 175 000 kWh, qui seront injectés dans le réseau de l'île en tant qu'énergie électrique supplémentaire. La fourniture de courant électrique était jusqu'ici assurée par une centrale diesel. La nouvelle installation va non seulement contribuer à économiser des heures de service aux alternateurs diesel, mais également du carburant. En effet, ce dernier est très cher à Kythnos, puisque chaque litre doit être acheminé du Pirée.
Pour assurer la transformation photovoltaïque directe de l'énergie solaire en énergie électrique, Siemens a développé des modules solaires particulièrement performants, utilisés pour la première fois. Chacun de ces modules (SM 144) se compose de 144 cellules solaires monocristallines (de 100 mm de diamètre) et délivre à plein ensoleillement 120 watts, puissance considérablement plus élevée que celle fournie par les modules solaires employés jusqu'ici.
Dans la centrale pilote, environ 800 modules sont parfaitement alignés en rangées successives pour constituer des générateurs solaires. Chaque module de 1,50 m de long et de 1 m de large pèse 27 kg. Durant les épreuves de dureté, ils ont supporté des vents soufflant à plus de 200 km/h et l'impact de grêlons gros comme des œufs de pigeon les frappant à 80 km/h.
Il arrive parfois que pendant le fonctionnement de la centrale, les modules produisent plus d'électricité solaire qu'il n'en faut. Cet excédent est stocké dans une batterie ayant une capacité de 600 kWh environ. Un système électronique de commande élaboré, également fourni par Siemens, tient compte des changements intervenant dans les besoins.

