

Nouveau composite paraffine/poudre minérale destiné au stockage d'énergie thermique à basse température

Said MAKHLOUF 1^{a,*}, Souad KHEDACHE 2^a, Dihia DJEFEL 3^a, Med Rachid HADID 4^a, Gilles LEFEBVRE 5^b

^a Université Mouloud Mammeri, Laboratoire L.M.S.E, Po Box 17 RP 15000, Tizi-Ouzou, Algérie.

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

^{1,a} email : saidmakhlouf@yahoo.com, ^{2,a} email : souadkhedache01@gmail.com,

^{3,a} email : dihia.dj@gmail.com, ^{5,b} email : gilles.lefebvre@u-pec.fr

Résumé : Le but de cette recherche est de préparer un nouveau matériau composite à changement de phase (MCP) à forme stabilisée pour les applications de stockage d'énergie thermique dans le bâtiment. L'élaboration se fait par adsorption de la paraffine dans la matrice argileuse 'bentonite' par la technique dite de dispersion. Les analyses, par la spectroscopie à transformation de Fourier (FT-IR) et par le microscope électronique à balayage (MEB), sont faites dans le but de déterminer la structure chimique et la microstructure des composites MCP/Bentonite. Les propriétés thermiques sont étudiées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC). Les résultats montrent que le composite à forme stabilisée empêche la fuite du matériau à changement de phase à partir de la matrice. La surface de la matrice argileuse est complètement chargée de la paraffine par une attraction physique avec un rapport massique de 45,9 %. L'analyse FT-IR montre qu'il n'y a aucune de réaction chimique entre la matrice et le MCP. La température de début de changement de phase du composite Paraffine/bentonite est de 46°C.

Mots clés : Stockage d'énergie thermique/ Matériau à changement de phase/ propriétés thermiques/ Matrice minérale/ Matériau composite.

1. Introduction

Le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente est largement utilisé dans le secteur du bâtiment en raison de la capacité de stockage élevée à température constante dans un volume réduit de matériau de construction. Le stockage se fait par l'intermédiaire d'un matériau dit à changement de phase (MCP). L'utilisation de ces MCP dans le bâtiment peut non seulement constituer une méthode pour économiser de l'énergie mais, permet également de diminuer les fluctuations de la température pour le confort de l'habitat. De nombreuses études de stockage par chaleur latente ont été menées dans le domaine de l'habitat et dans d'autres secteurs [1-7].

Un grand nombre de ces MCPs, comme les hydrates salins, les paraffines, les acides gras, les composés eutectiques organiques et/ou inorganiques ont été étudiés pour leur utilisation dans des applications de stockage d'énergie thermique.

Les paraffines, MCPs organiques, sont souvent utilisées dans le bâtiment [8-9] en raison de leur importante capacité de stockage, de l'absence de ségrégation de phase et de surfusion ainsi que de leur stabilité chimique. Toutefois, elles présentent deux inconvénients qui empêchent leur application dans le bâtiment: leur faible conductivité thermique (0,15 W/m.K, pour l'hexadécane) et leur dispersion dans une matrice poreuse lors du processus de fusion. Pour améliorer ces deux propriétés, il est de coutume de les mélanger à des matériaux sous forme de poudre tels que l'argile, le graphite, la perlite, la montmorillonite ... [10-13].

Le présent papier a pour objectif de proposer un composite à forme stabilisée paraffine/poudre minérale ou la conductivité thermique est amélioré. Les propriétés thermiques des composites à base de Paraffine/Brique rouge et Paraffine/Argile expansée ont été déterminées par calorimétrie différentielle (DSC).

2. Experimentation

2.1. Matériaux utilisés

Le matériau à changement de phase utilisé dans cette étude est la paraffine (Pa, Fig.1a). La poudre d'argile choisie est une bentonite (Be), de couleur jaune (Fig. 1b). Elle est prélevée de gisement de la région du Nord-Ouest Algérien.



Figure 1: Image des matériaux utilisés pour la préparation des composites.

2.2. Préparation du composite MCP/Br et MCP/Pe

Avant la préparation des composites, la bentonite a été d'abord réduite sous forme de poudre puis séchée sous une température de 105°C pendant 24 h. Le composite MCP/Be a été préparé par la méthode dite par dispersion qui consiste à injecter directement le MCP fondu dans une matrice poreuse réduite en poudre. Après avoir bien mélangé les différents constituants pour assurer un mélange homogène, ce mélange est versé dans l'empreinte d'un moule de forme parallélépipédique, fabriqué à cet effet (Fig. 2). La proportion en masse de paraffine a été modifiée, de 25 à 60 % pendant la préparation des composites, de façon à ne pas avoir de fuite du MCP lors du processus de chauffage. Par la suite, les plaques obtenues (de dimension : 40x40x4 mm³) ont subi une compression uni-axiale à froid.



Figure 2: Image du moule utilisé pour la fabrication des pastilles de 40x40x4 mm³

2.3. Caractérisation du composite obtenu

La distribution de la taille des particules de la bentonite est déterminée à l'aide de la granulométrie par laser (Mastersizer 2000). La morphologie de la surface de la matrice et du composite MCP est observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEBE). L'analyse chimique de la structure des matrices utilisées et des composites a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à Infra-Rouge, FT-IR. Les spectres FT-IR ont été enregistrés à partir d'un nombre d'onde de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹. L'analyse thermique DSC (Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 PC Lux) est utilisée pour mesurer la chaleur latente et la température de fusion du matériau composite MCP. Une masse d'un échantillon d'environ 4-12 mg est suffisante pour un test DSC. Les courbes DSC ont été établies entre 0°C et 100°C, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

3. Résultats et discussion

3.1. Distribution de la taille des particules de la bentonite

La distribution de la taille des particules de la bentonite est représentée dans la figure.3 et les paramètres de taille sont rapportés dans le tableau 1

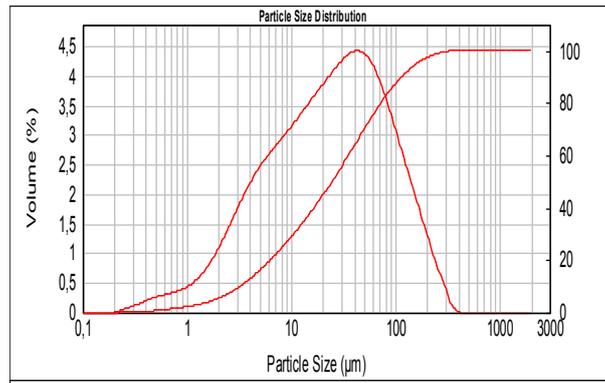


Figure 3 : Courbe de distribution de la taille des particules de la bentonite

Tableau 1: Paramètres de taille de la bentonite

Echantillon	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Surface spécifique (cm^2/g)
Bentonite	3,213	24,352	113,249	838

D50 signifie la taille des particules correspondant lorsque le pourcentage de distribution cumulative atteint 50%; D10 signifie la taille des particules correspondant lorsque le pourcentage de distribution cumulative atteint 10%; D90 signifie la taille des particules correspondant lorsque le pourcentage de distribution cumulative atteint 90%.

3.2. Microstructure de la matrice et de composite obtenu

L'observation au Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) de la matrice minérale montre que la bentonite (Be) a une structure poreuse grossière et accidentelle. Cette structure poreuse empêche la fuite du MCP fondu sous l'effet de forces capillaires et de tension superficielle. La paraffine est dispersée dans le réseau poreux de la bentonite utilisée comme matière de support (*Fig. 4*). Le fraction maximale adsorbée de la paraffine dans la bentonite est de 45,9 %. Ceci indique que la matrice d'argile a non seulement une bonne compatibilité avec la paraffine, mais peuvent aussi adsorber un grand pourcentage de paraffine dans la structure poreuse. C'est précisément ce qui est recherché dans ce travail.

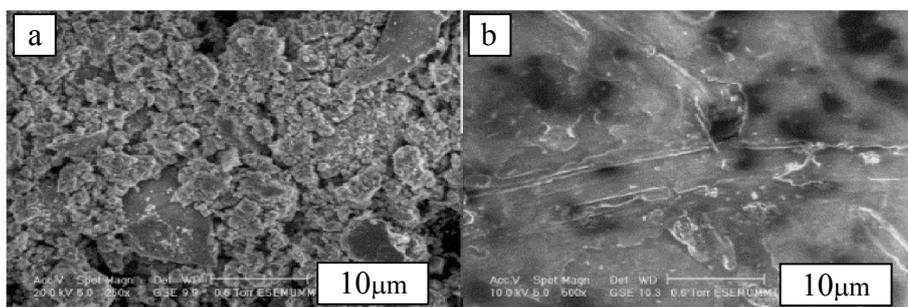


Figure 4: Images MEB de la bentonite (a) et de composite MCP/Bentonite (b)

3.3. Analyse FTIR de Be, MCP/Be

La spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont représentés. Dans notre cette méthode présente un intérêt certain pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux.

Nous reproduisons sur les Figure 5 le spectre FT-IR superposé des échantillons de la matrice de la bentonite seule ainsi que de composite *MCP/Be*.

Le pic à 3460 cm^{-1} représente la vibration d'allongement de O-H de l'eau de constitution de la Bentonite. Le pic à 1043 cm^{-1} représente la vibration d'allongement du groupement Si-O. A 950 cm^{-1} , on retrouve la bande

d'absorption de la vibration de déformation du groupement Al-Al-OH et à 519 cm^{-1} , on retrouve le pic de la vibration de déformation de Si-O-Mg^{VI}.

Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Mg^{VI} et Al-Al-OH.

Dans les composites Bentonite/MCP, de nouveaux pics liés à la présence de la paraffine sont présentés, outre les pics de *Be*. Les pics à 2916 cm^{-1} et à 2849 cm^{-1} sont les pics symétriques de vibration d'élongation de -CH dans la paraffine. Le pic à 1437 cm^{-1} est le pic de vibration de flexion du -CH dans la paraffine. Le pic à 1164 cm^{-1} est le pic asymétrique de vibration d'élongation de C=O.

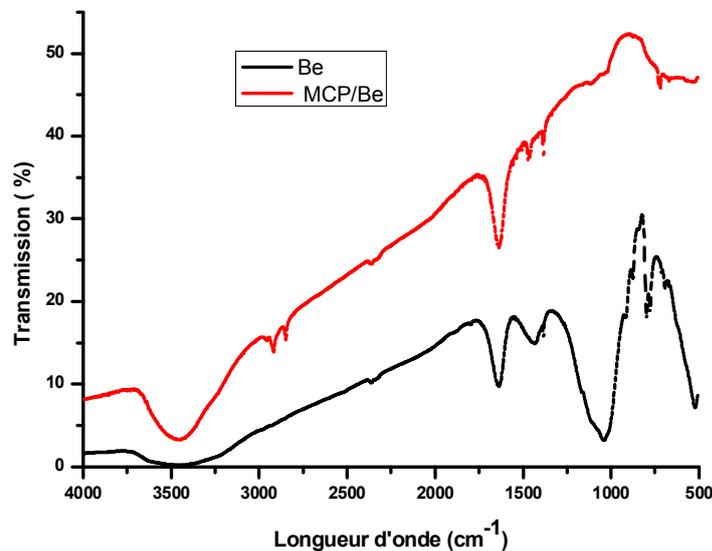


Figure 5: Spectres FT-IR des composites Bentonite

3.4. Les propriétés thermiques du composite Paraffine/Bentonite

La Figure 6 représente la courbe DSC de la paraffine et celle du composite MCP/Bentonite. La courbe étant négative, ce qui indique que la transformation est endothermique (correspondant à la fusion de la paraffine). Dans cette courbe, le pic représente le changement de phase solide-liquide. La température de début de fusion de la paraffine est de 45 °C et la température du pic de fusion $62,3\text{ °C}$. La chaleur latente de changement de phase solide-liquide est estimée à $195,5\text{ J/g}$. En comparaison avec la paraffine pure, un large pic de changement de phase a été observé pour le composite MCP/Bentonite, ceci indique que les températures de début et le pic de fusion sont divisées. La température de début et le pic de fusion de la paraffine dans la bentonite sont respectivement de 49 °C et $66,4\text{ °C}$ et la chaleur latente de changement de phase solide-liquide est de l'ordre de 90 J/g . On remarque qu'elle augmente légèrement par rapport à celle du MCP pure. Cela peut être dû à la forte interaction physique attractive (les forces de capillarité et la tension superficielle) entre le matériau à changement de phase et la matrice. Bien qu'il y ait une légère modification de température, cette température reste toujours dans le domaine approprié aux applications de stockage.

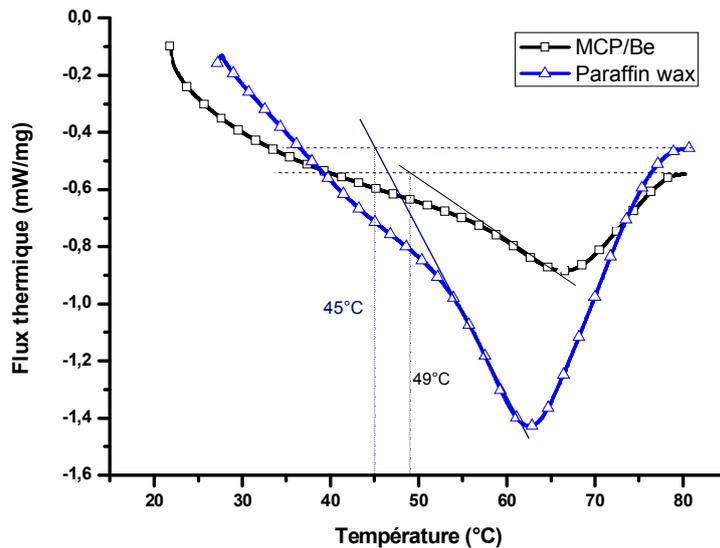


Figure 6 : Analyse DSC de la paraffine et du composite MCP/Bentonite

Conclusion

Dans cette étude, le composite paraffine/bentonite est préparé comme un matériau de stockage d'énergie thermique à forme stabilisée pour les applications de stockage d'énergie dans le bâtiment. Ce composite a été préparé par la méthode dite dispersion de la poudre dans le MCP fondu. Le pourcentage maximal massique de la paraffine adsorbée dans la bentonite est de 45,9 %. Ce composite MCP à forme stabilisée a été caractérisé par les techniques d'analyse MEB, FT-IR, et DSC. Les observations au MEB ont montré que la paraffine a été bien retenue dans la Bentonite, utilisées comme support de stockage. Les résultats FT-IR ont montré l'existence d'une bonne compatibilité chimique entre le MCP et les composants du matériau composite. Les résultats d'analyse par DSC des composites MCP/Be, dont la température de début de fusion est de 49 °C avec une chaleur latente de 90 J/g, est appropriée pour des applications de stockage d'énergie.

Références

- [1] R. Baetens, B.P. Jelle, A. Gustavsen, Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review, - *Energy and Buildings*, 42 (9), 1361–1368, 2010.
- [2] F. Kuznik, D. David, K. Johannes, J.J. Roux, A review on phase change materials integrated in building walls, *Renewable and Sustainable energy reviews*, 15 (1), 379–391, 2011.
- [3] V.V. Tyagi, S.C. Kaushik, S.K. Tyagi, T. Akiyama, Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review, *Renewable and Sustainable energy reviews*, 15 (2), 1373–1391, 2011.
- [4] I. Cerón, J. Neila, M. Khayet, Experimental tile with phase change materials (PCM) for building use, *Energy and Buildings*, 43 (8), 1869–1874, 2011.
- [5] F. Kuznik, J. Virgone, Experimental assessment of a phase change material for wall building use, *Applied energy*, 86 (10), 2038–2046, 2009.
- [6] W. Xiao, X. Wang, Y. Zhang, Analytical optimization of interior PCM for energy storage in a lightweight passive solar room, *Applied Energy*, 86 (10), 2013–2018, 2009.
- [7] D. Zhou, C.Y. Zhao, Y. Tian, Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications, *Applied Energy*, 92 (2), 593–605, 2012.

- [8] C. Alkan. Enthalpy of melting and solidification of sulfonated paraffins as phase change materials for thermal energy storage, *Thermochimica Acta*, 451, 126–130, 2006.
- [9] A. Sharma, S.D. Sharma, D. Buddhi, Accelerated thermal cycle test of acetamide, stearic acid and paraffin wax for solar thermal latent heat storage applications, *Energy conversion and management*, 43 (14), 1923–1930, 2002.
- [10] M. Li, Z. S. Wu, H. T. Kao, J. M. Tan, Experimental investigation of preparation and thermal performances of paraffin/bentonite composite phase change material, *Energy conversion and management*, 52 (11), 3275–3281, 2011.
- [11] H. Ettouney, I. Alatiqi, M. Al-Sahali *et al*, Heat transfer enhancement in energy storage in spherical capsules filled with paraffin wax and metal beads, *Energy conversion and management*, 47 (2), 211–228, 2006.
- [12] Z. Zhang, N. Zhang, J. Peng *et al*, Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/expanded graphite composite phase change material, *Appl Energy*, 91 (1), 426–431, 2012.
- [13] X. Zhou, H. Xiao, J. Feng *et al*, Preparation and thermal properties of paraffin/porous silica ceramic composite, *Compos Sci Technol*, 69, 1246–1249, 2009.
- [14] J. B. Saikia, G. Parthasarathy, Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics*, 1, 206-210, 2010.