

Caractérisation thermo-physique des composites LiNO_3 /graphite recyclé conçus pour le stockage de chaleur à haute température

*Mohamed Lachheb, Fethi Albouchi, Foued Mzali, Sassi Ben Nasrallah.

Ecole National d'Ingénieur de Monastir. Laboratoire des Etudes des systèmes Thermiques et Energétiques (LESTE). Avenue Ibn El Jazzar, Route de Kairouan, 5019 Monastir, Tunisie.

* E-mail: lachheb_med@yahoo.fr

Résumé : Notre étude porte sur l'élaboration et la caractérisation thermo-physique des composites LiNO_3 /graphite destinés au stockage de l'énergie à haute température ($>120^\circ\text{C}$). Les matériaux à changement de phase (MCPs), et en particulier les sels sont de bons candidats pour le stockage d'énergie, malgré leurs faibles conductivités thermiques, qui limite la vitesse de stockage/restitution de l'énergie sous forme de chaleur latente. Le graphite recyclé issu des échangeurs tubulaires à bloc de graphite s'est imposé comme un moyen d'améliorer la conductivité thermique des sels dans ce travail, en raison de sa forte conductivité thermique et sa résistance exceptionnelle à la corrosion. Dans ce but, des échantillons avec différentes fractions massiques du graphite (0%, 5%, 10%, 15% et 20%) ont été élaborés par la technique de compression uni-axiale. Des mesures de la conductivité thermique effective des composites élaborés ont été réalisées en utilisant la méthode du fil chaud. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de graphite permet d'augmenter la conductivité thermique des composites.

Mots clés :

Matériaux à Changement de Phase (MCP), Graphite recyclé, sel (LiNO_3), conductivité thermique effective, méthode du fil chaud.

1. Introduction

Que ce soit dans le secteur industriel, ou dans celui de la production d'électricité, le stockage d'énergie à haute température ($>120^\circ\text{C}$) offre un potentiel d'économie d'énergie significatif.

Il existe trois principes de stockage de l'énergie thermique: Le stockage par chaleur sensible, le stockage thermo-chimique et le stockage par chaleur latente. Parmi ces trois techniques de stockages, celui par chaleur latente qui utilise l'énergie emmagasinée ou restituée lors du changement d'état d'un corps semble le mieux adopté pour répondre aux besoins de stockage d'énergie à haute température [1].

Trois catégories des matériaux à changement de phase peuvent être envisagées pour le stockage par chaleur latente: les composés organiques, les métaux et les sels. Parmi les Matériaux à Changement de Phase potentiellement utilisables, les sels (transformation solide-liquide) offrent des possibilités intéressantes vis-à-vis du stockage à haute température pour des raisons de coût et de densités énergétiques [2]. Néanmoins, ils souffrent en général d'une faible conductivité thermique [1] ($\sim 0,4$ à $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) qui pourrait être rédhibitoire pour des applications nécessitant de fortes vitesses de stockage/déstockage.

L'amélioration de la conductivité thermique des sels est donc nécessaire. Plusieurs possibilités d'amélioration des propriétés thermiques des MCP ont été étudiées : en utilisant des supports métalliques comme des additifs en aluminium ou en cuivre [3] ou des mousses métalliques [4]. D'autres auteurs ont proposé des techniques d'amélioration de conductivité thermique des MCPs basées sur l'ajout de graphite [5, 6] et des mousses de graphite saturées en MCP [7, 8].

L'utilisation du graphite présente des avantages tels que sa forte conductivité thermique, une faible masse volumique contrairement aux métaux et une forte résistance à la corrosion et aux attaques chimiques et son faible coût.

Le but de ce travail est d'élaborer des composites sel/graphite dédié pour le stockage de chaleur à haute température et ainsi d'associer la capacité de stockage des sels avec les propriétés conductrices du graphite recyclé issu des échangeurs de chaleur tubulaires. Différents échantillons avec une fraction massique de graphite qui valent 0%, 5%, 10%, 15% et 20% ont été élaborés par compression uni-axiale. Les mesures de conductivité thermique effective réalisées en utilisant la méthode du fil chaud montre une influence notable de l'ajout du graphite sur la conductivité thermique de composite.

2. Elaboration des composites sel/graphite

2.1 Matière première

- **Le sel:** Parmi les sels potentiellement utilisables pour des applications de stockage de chaleurs à haute température. L'utilisation du LiNO_3 a plusieurs avantages tels que : une température de changement de phase qui correspond à l'application ciblée et qui vaut $252\text{ }^\circ\text{C}$ [9], une forte chaleur latente de l'ordre de 370.7 [9] (J/g) et cependant il possède une faible conductivité thermique $0.51\text{ (W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$.
- **Le graphite :** Le graphite utilisé dans ce travail pour améliorer la conductivité thermique du sel (LiNO_3) est le graphite recyclé (graphilor) de masse volumique 1936 Kg/m^3 issu des échangeurs tubulaires à bloc de graphite. Ce type de graphite est caractérisé par sa forte conductivité de chaleur, et il possède une résistance exceptionnelle à la corrosion.

2.2. Voie d'élaboration

La diversité des formes de graphite (poudre, mousse, etc.) permet de proposer différentes voies d'élaboration des matériaux composites sel /graphite: compression uni-axial [2] l'imprégnation [7] où dispersion [10].

La méthode d'élaboration de composite mise en place et étudiée dans ce travail est la méthode de compression uni-axiale. Dans cette méthode, l'élaboration des échantillons s'effectue comme suit: dans un premier temps on pèse les masses de graphite et de sel (sous forme de poudre) nécessaire pour produire la quantité des composite voulue en respectant le pourcentage massique du graphite souhaité. Le mélange homogène obtenu de poudres de sel (LiNO_3) et de graphite recyclé est ensuite introduit dans une moule puis soumis à une pression uni-axiale prédéterminée. Cette méthode aboutie à une matrice consolidée de graphite fortement anisotrope dont la porosité est partiellement remplie par le sel. L'échantillon obtenu a une forme cylindrique de rayon 30mm et d'épaisseur 5mm (figure 1)



Figure 1: (a) 15% Graphite recycle+85%sel, (b) sel (LiNO_3)

La méthode de compression uni-axiale à l'avantage d'une manipulation des produits à température ambiante c.-à-d. le sel ne nécessite pas d'être fondu avant l'usage. Cette méthode d'élaboration ne présente pas des limitations en teneur de graphite, elle est caractérisée par le moindre cout énergétique et peut être appliquée à des PCMs de granulométrie variable. Pour ces raisons on a utilisé cette méthode pour l'élaboration de nos matériaux composite graphite/sel.

3. dispositif expérimental

La rapidité et la facilité de mise en œuvre ont fait de la méthode du fil chaud, la méthode la plus utilisée. Le principe expérimental de cette méthode est particulièrement simple; un fil conducteur très mince chauffé par effet joule est placé entre deux blocs identiques de matériaux solides dont on veut mesurer la conductivité thermique. Ce matériau est initialement isotherme. Le fil est relié à une alimentation électrique qui lui fournit un échelon de puissance constante ($\phi = 0$ si $t < t_0$ et $\phi = \phi_0$ si $t > t_0$). La variation de la température $T_0(t)$ du fil par un thermocouple au cours du temps est mesurée.

Le signal délivré par le thermocouple est enregistré sur une carte d'acquisition Agilent (34970A). Ces mesures expérimentales sont envoyées vers un PC à travers un câble RS-232. Ensuite ces données sont traitées par un logiciel Benchlink qui permet de tracer l'évolution de la température en fonction du temps.

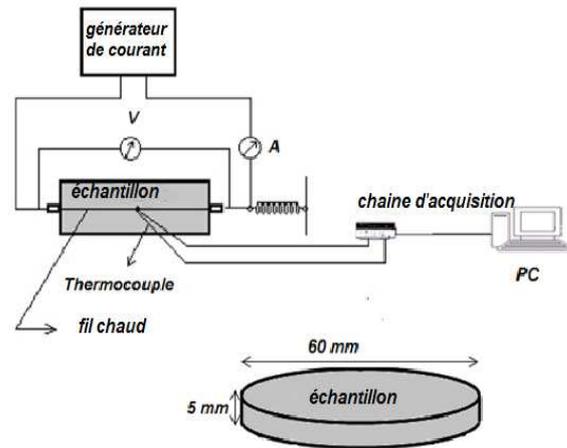


Figure 2 : Dispositif expérimental

En exploitant l'évolution de la température du fil chauffant en fonction du logarithme du temps $T_1=f(\ln(t))$, aux temps longs, on note que ce thermo-gramme est une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la conductivité thermique [8].

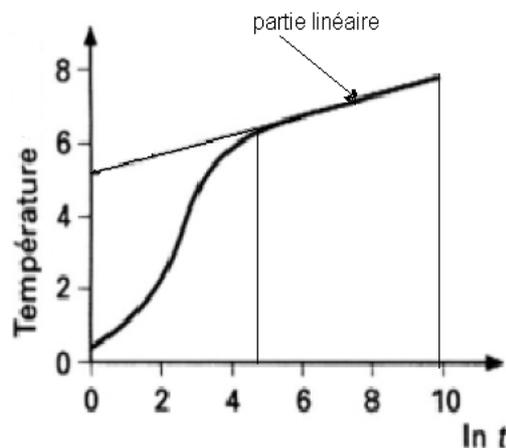


Figure 3: Exemple de thermo-gramme obtenu par la méthode du fil chaud

La conductivité thermique est une fonction de la pente P de la partie linéaire de la courbe, elle est déterminée par l'expression [11]:

$$\lambda = \frac{U \cdot I}{4\pi \cdot l [T(t_2) - T(t_1)]} \cdot \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) = \frac{U \cdot I}{4\pi \cdot l \cdot P} \quad (1)$$

4. Résultats et discussion

4.1 Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique de différents composites graphite/sel élaborés par compression uni-axiale est déterminée par la méthode du fil chaud précédemment décrite.

Sachant que la puissance dissipée dans le fil est égale à 0.27 W, Les valeurs de mesures de la conductivité réalisées à température ambiante ainsi que les incertitudes fournies pour chaque valeur sont représentées sur la figure (4).

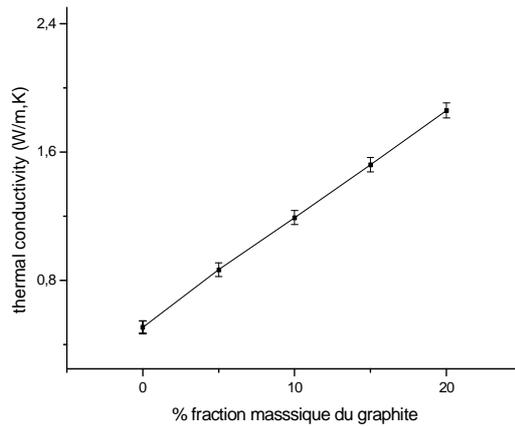


Figure 4 : conductivité thermique en fonction de pourcentage du graphite

Cette figure représente l'évolution de la conductivité thermique des composites en fonction de la fraction massique du graphite. On constate une augmentation régulière de la conductivité thermique effective des composites au fur et à mesure que la fraction massique du graphite augmente. Cette élévation est attendue puisque le graphite a une conductivité thermique plus élevée que celle de LiNO_3 .

L'intensification de la conductivité thermique induit par ajout de graphite est calculée selon le rapport :

$$I_{\lambda_{eff}} = \frac{\lambda_{eff} - \lambda_m}{\lambda_m} \quad (2)$$

L'intensification obtenue par ajout de graphite recyclé varie entre 70% et 264% pour des fractions massiques de graphite qui varie entre 5% et 20%.

4.2 Effet de l'humidité sur la conductivité thermique des composites

Il existe plusieurs facteurs qui peuvent influencer directement sur la conductivité thermique des composites tel que l'humidité et la densité. Pour étudier l'influence de l'humidité sur la conductivité thermique des composites, Nous avons mesuré la conductivité thermique pour différentes teneurs en eau.

Les mesures obtenues de la conductivité thermique pour les deux séries d'échantillons (secs et humides) sont représentés sur la figure (5).

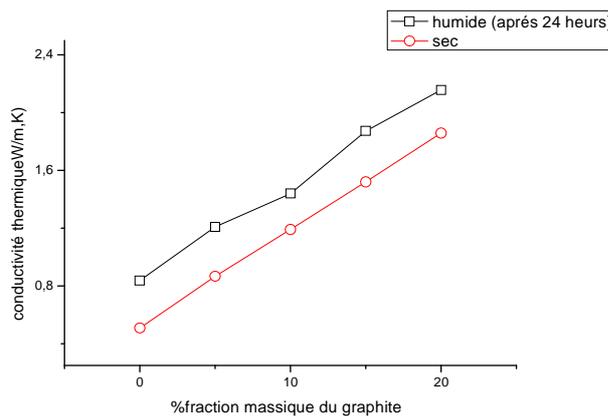


Figure 5 : effet de l'humidité sur la conductivité thermique

La figure (5) traduit l'effet de l'humidité sur la conductivité thermique des composites sel/graphite.

On remarque que l'augmentation de l'humidité dans les matériaux étudiés entraîne une augmentation de la teneur en eau et ainsi la conductivité thermique. Plus le matériau est humide, plus son pouvoir d'isolation est faible : les bulles d'air (bon isolant) situé dans les pores de l'échantillon sont remplacé par l'eau (milieu plus conducteur) ce qui induit une augmentation de la conductivité thermique.

Conclusion :

Des composites graphite/sel dédiés pour le stockage de chaleur à haute température ont été élaborés par la méthode de compression uni-axial. Ce type de composites associe les propriétés conductrices du graphite et les propriétés de stockage thermique de sel.

À l'issue des résultats expérimentaux obtenus lors de la mesure de la conductivité thermique, nous pouvons dégager certaines conclusions:

- une augmentation significative de la conductivité thermique effective des composites en fonction de la fraction massique du graphite. Ceci réduit la durée du cycle stockage/déstockage de l'énergie.
- l'augmentation de l'humidité dans les composites étudiés entraîne une augmentation de la conductivité thermique.

Nomenclature

Symbole	Nom, unité
U	tension, V
I	intensité, A
T	température, K
<i>l</i>	longueur du fil, m
<i>t</i>	temps, s

Symboles grecs

λ	conductivité thermique ($W.m^{-1}K^{-1}$)
ϕ	fraction massique

Exposant, Indices

m	matrice
eff	effective (composite)

Références

- [1]: Z. Acem, Nouveaux composites graphite/ sel destinés au stockage de l'énergie thermique à haute température, Université de Bordeaux 1, thèse de Doctorat, 2007.
- [2]: Z. Acem, J. Lopez et E. Palomo. Del Barrio, KNO₃/NaNO₃- Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: PartI. - Elaboration methods and thermal properties, Applied Thermal Engineering, volume 30, pages1580-1585, 2010.
- [3] S.M. Hasnain, Review on sustainable thermal energy storage technologies, part I: heat storage materials and techniques. Energy Convers Manage, volume11, pages 1127-1138, 1998.
- [4]: S. Himran et A. Suwono, Characterization of alkanes and paraffin waxes for application of phase change energy storage medium, Energy Sources, volume 16, pages 117-128, 1994.
- [5]: M. Xiao, B. Feng, K. Gong, Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high conductivity. Energy Convers. Manage, Volume 43, pages 103-108, 2002.
- [6] M. Xiao, B. Feng et K. Gong, Thermal performance of a high conductive shape-stabilized thermal storage material. Solar Energy Materials & Solar Cells, volume 69, pages 293-96, 2001.
- [7]: X. Py, R. Olives, S. Mauran, Paraffin/porous-graphite composite as a high and constant power thermal storage material, Int. J. Heat Mass Transfer, volume 44, pages 2727-2737, 2001.
- [8] A. MILLS, M. FARID, J.R SELMAN, S. Al-HALLAJ, Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix. Applied Thermal Engineering, volume 26, pages 1652-1661, 2006.
- [9]: M. M. Kenisarin, High-Temperature phase change materials for thermal energy storage. Renewable and sustainable Energy Reviews, volume 14, 955-970, 2010.
- [10]: J. Lopez, J.P Dumas, E. P. Del Barrio, composites graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température : étude des effets de graphite et de la microstructure des composites sur les propriétés de changement de phase des sels, C. R. Mécanique, volume 336, pages 578-585, 2008.
- [11]: A. Franco, An apparatus for the routine measurement of thermal conductivity of materials for building application based on a transient hot-wire method, applied thermal engineering, volume 27, pages 2495-2504, 2007.