

Préparation et étude des propriétés thermiques d'un nouveau composite MCP Paraffine/Poudre cellulosique pour le stockage d'énergie thermique par chaleur latente

SAID. MAKHLOUF^a, DIHIA. DJEFEL^a, SOUAD. KHEDECHE^a, GILLES. LEFEBVRE^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 : dihia.dj@gmail.com

^{3,a} email : souadkhedache01@gmail.com, ^{1,b} email: glt.lefebvre@laposte.net

Résumé : La cire de paraffine avec la poudre de charbon obtenue à partir de grignon d'olive en tant que composite pour le stockage d'énergie thermique a été préparé en utilisant la méthode dite par dispersion de la poudre de charbon dans la paraffine fondue suivie d'une compression uni-axiale à froid. La poudre de grignon d'olive est caractérisée par Granulométrie Laser. Les composites MCPs préparés, sont caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage Environnementale, et par Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier. Les propriétés thermo-physiques des composites MCPs sont étudiées par Calorimétrie Différentielle à Balayage et par Analyse Thermique Gravimétrique. Les résultats MEB ont montrés que la paraffine est bien adhéree aux particules de charbon. Les résultats DSC indiquent que le composite MCP Paraffine/Poudre de charbon de grignon fond à 50,5 °C avec une chaleur latente de 47,36 kJ / kg lorsque le taux d'absorption de la paraffine est de 62,5 %. Les résultats TGA indiquent que la poudre de charbon de grignon peut améliorer la stabilité thermique du composite MCP en tant que matériau composite pour le stockage d'énergie thermique.

Mots clés : Stockage d'énergie thermique, Paraffine, Propriétés thermiques ; Charbon de grignon; Composites MCP.

1. Introduction

Le stockage d'énergie thermique par chaleur latente, en utilisant les matériaux à changement de phase (MCPs), a suscité un intérêt croissant dans la recherche en énergétique, en raison de la densité de stockage thermique élevée dans des conditions presque constantes et du rôle important dans la réalisation des économies d'énergie dans diverses applications, tant dans le secteur du bâtiment qu'industriel [1-3]. Parmi le nombre important de MCPs étudiés, les paraffines sont considérées comme des matériaux à changement de phase prometteurs pour le stockage d'énergie par chaleur latente en raison de leurs propriétés thermiques appropriées, de leur stabilité chimique et thermique, de l'absence de surfusion, de leur comportement non corrosif, et de leur non toxicité [4]. Néanmoins, le problème des MCPs reste la recherche des méthodes appropriées pour leur incorporation dans des structures fonctionnelles afin d'éviter le problème de fuite lors de la transition de phase solide-liquide [5]. Par conséquent, des éléments spéciaux de forme sphérique ou des échangeurs de chaleur contenant des MCPs sont nécessaires pour encapsuler le MCP, opération qui ne peut se réaliser sans coût supplémentaire. Récemment encore, ce problème a été résolu en utilisant la forme stabilisée, ou composites MCPs de forme stable, qui peuvent être préparés par imprégnation du MCP dans la structure poreuse de divers matériaux de support.

Dans cette présente étude, un nouveau composite MCP, à base de charbon de grignon d'olive (comme matrice) et de paraffine a été mis au point. La technique d'élaboration retenue est celle par dispersion de la poudre de charbon dans la paraffine fondue, suivie d'une compression uni-axiale à froid. Il s'agit donc d'une étude de faisabilité et de mise au point d'un nouveau composite MCP/Poudre de charbon de grignon d'olive. Le choix du support (poudre de charbon obtenue à partir de grignon d'olive) est justifié par d'une part, il s'agit d'une valorisation d'un déchet existant en abondance dans la nature (le grignon d'olive), et d'autre part il s'agit d'un matériau dont les caractéristiques physico-chimiques sont favorables pour son utilisation comme matrice (masse volumique faible et absence de réaction chimique avec le MCP utilisé, surface spécifique élevée utile pour l'imprégnation du MCP) [6-9].

2. Expérimental

2.1 Matériels

La paraffine (dont la température de fusion est entre 56 et 60 °C) a été utilisée comme matériau à changement de phase pour le stockage de chaleur latente. La poudre de charbon de grignon d'olive obtenu à partir du grignon (diamètre moyen des particules 141,258 μm) est utilisé comme matériau de support à haute capacité d'absorption. Le grignon d'olive utilisé pour la préparation de charbon de grignon a été récupéré d'une huilerie moderne fonctionnant avec un système à deux phases, située dans une région à vocation oléicole (Tizi-Ouzou, Nord Algérie).

2.1.1 Préparation du charbon de grignon

Les noyaux ont été séparés de la pulpe par tamisage. Ces derniers sont ensuite lavés à l'eau pour éliminer les impuretés. Les noyaux sont dégraissés par solvant (75 % d'acétone et 25 % d'hexane) pour éliminer l'huile résiduelle. Les noyaux sont carbonisés à 400 °C pendant 30 mn dans un four à moufle. Les noyaux carbonisés sont imprégnés dans une solution aqueuse d'acide phosphorique (3N) et de chlorure de zinc (2N) avec un rapport massique égal à 2g d'acide par gramme de noyaux. La température de la solution est maintenue à 110 °C, avec un reflux total des vapeurs et cela pendant trois heures. Le solide imprégné est séparé par filtration simple de la solution. Après refroidissement, le charbon actif produit est lavé plusieurs fois à l'eau distillée à chaud pour éliminer les phosphates résiduels jusqu'à stabilisation du pH de l'épuisement à une valeur neutre [6].

2.1.2 Le moule



Figure 1 : Image du moule

Le moule utilisé est en acier d'empreinte prismatique (de dimension 40mm.40mm.50mm) à parois parfaitement lisses. Il est muni d'un piston qui sert à comprimer le mélange introduit manuellement dans l'empreinte. L'ensemble moule/piston est placé entre les deux plateaux d'une machine de compression (machine universelle de traction/compression de type Olhestro). Une force contrôlée est appliquée par la machine 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 celle de l'empreinte.

2.2 Préparation du composite Paraffine/Poudre de charbon

Le MCP, à l'état solide, est introduit dans un bécher plongé dans un bain marie maintenu à la température de 70 °C (supérieure à la température de fusion de la paraffine). Après fusion complète du MCP, une masse connue de poudre de charbon est ajoutée. Le mélange est remué pendant 2h puis versé dans le moule pour subir une compression uni-axiale. Des plaques de composites sont ainsi obtenues. Afin de déterminer la capacité maximale d'absorption de paraffine, l'opération a été répétée plusieurs fois avec différents rapports poids Paraffine/Poudre de charbon de grignon. La composition de 62,5% en masse de la paraffine a été ainsi retenue. La FIG. 2 montre la nature de la poudre utilisée et la géométrie des plaques composites MCPs Paraffine/Poudre de charbon (désigné par Comp MCP).

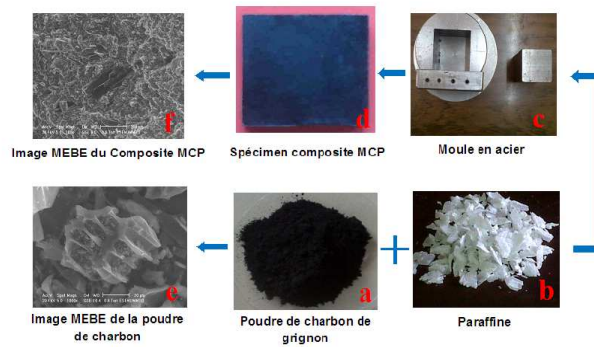


Figure 2 : Image des produits utilisés pour la préparation du composite MCP.

2.3 Caractérisation des poudres et des composites MCPs

La taille de la poudre de charbon a été déterminée par granulométrie Laser (Mattersizer 2000, Malvern Instruments, Scirocco 2000 A) et la distribution des particules a été réalisée par voie sèche. De plus, la Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE, de type PHILLIPS ESEM XL 30), avec une tension d'accélération de 20 kV, a été utilisée pour examiner la microstructure de la poudre de charbon obtenue à partir du grignon d'olive ainsi que la surface fracturée du composite MCP. L'analyse chimique de la structure des composites a été réalisée par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR.). Les spectres FT-IR ont été enregistrés par un spectromètre de modèle 8001M dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} en utilisant des pastilles de KBr. Les propriétés thermiques (température de changement de phase et de chaleur latente de transition solide-liquide) ainsi que la stabilité thermique des composites MCPs ont été mesurées en utilisant un appareil couplant la calorimétrie à balayage différentiel et l'analyse thermogravimétrique (STA 409 PC LUX, NETZSCH) programmé avec une vitesse de chauffage de 3°C/min sous atmosphère d'air.

3 Résultats et discussion

3.1 Granulométrie laser

La distribution granulométrique de la poudre de charbon de grignon d'olive est représentée sur la FIG. 3. La poudre de charbon de grignon d'olive présente 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 sont respectivement de 16,662 μm , 141,258 μm et 33,431 μm . Comme le montre la distribution en volume, la poudre de grignon est constituée en majorité de particules de taille inférieure à 141,258 μm . Selon le protocole de préparation du charbon de grignon une surface spécifique de 635 m^2/g est obtenue.

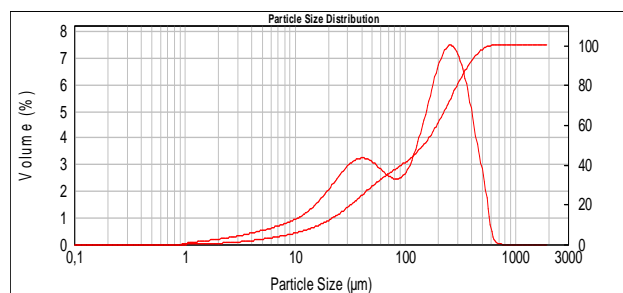


Figure 3 : Distribution granulométrique de la poudre de charbon de grignon

3.2 Caractérisation de la morphologie des composites MCPs

La FIG. 4a représente l'image MEBE de la poudre utilisée dans cette étude. Le charbon présente une distribution de taille variable et une surface non lisse et poreuse. Pour étudier la dispersion des particules de poudre de grignon dans la paraffine, le composite MCP préparé par dispersion et compression uni-axiale à froid est fracturé. La FIG. 4b présente l'image MEBE de la surface fracturée du composite MCP. Elle montre que la paraffine a été absorbée dans les pores et en surface de la poudre. La structure poreuse de la poudre empêche la fuite de la paraffine fondue et assure la tenue mécanique de l'ensemble composite.

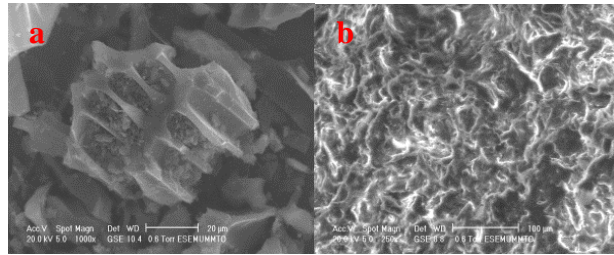


Figure 4 : Images MEBE de : a) Poudre de charbon de grignon ; b) Surface fracturée du Composite MCP

3.3 Analyse FT-IR des composites MCPs

Les composites MCP ont été caractérisés par spectroscopie FT-IR pour étudier la compatibilité chimique entre la paraffine et la poudre de charbon de grignon. La Fig. 5a montre le spectre FT-IR de la poudre de charbon de grignon. Dans le spectre de la paraffine solide pur de la Fig. 5b, 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 [10]. Comparant les trois spectres de la FIG. 5, il est clair que le spectre FT-IR du composite Paraffine/Poudre de charbon est constitué par l'ensemble des pics de la paraffine et de la poudre de charbon de grignon. Il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics, ce qui confirme alors l'absence de réaction chimique entre la paraffine et la poudre de charbon de grignon d'olive.

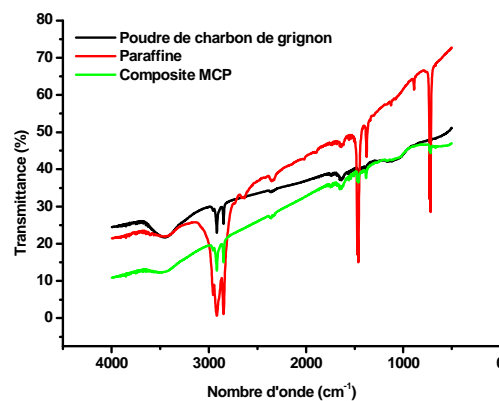


Figure 5: Spectres FT-IR : a) Poudre de charbon de grignon ; b) Paraffine ; c) Composite Poudre de charbon de grignon/Paraffine

3.4 Propriétés thermiques des composites MCPs

Les propriétés thermiques des composites MCPs, telles que la température de transition, la température de fusion et la chaleur latente, sont déterminés par analyse DSC. Le thermogramme de la paraffine pure est représenté sur la FIG. 6a. Cette courbe sert de référence pour évaluer les changements dans les propriétés thermiques des composite MCPs. Le pic principal présente le changement de phase solide-liquide, et le pic mineur correspond à la transition de phase solide-solide de la paraffine. La FIG. 6c représente la courbe DSC du composite MCP. Il peut être vu à partir du tableau 1 et de la FIG. 6 que les températures de transition solide-solide et 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 le MCP. Ce qui est confirmé par les résultats de l'analyse FT-IR. Par contre, les valeurs de la chaleur latente des composites sont inférieures à celle de la paraffine pure, dû probablement à la bonne adhérence de la paraffine à la surface des particules et une meilleure adsorption de celle-ci à l'état fusion.

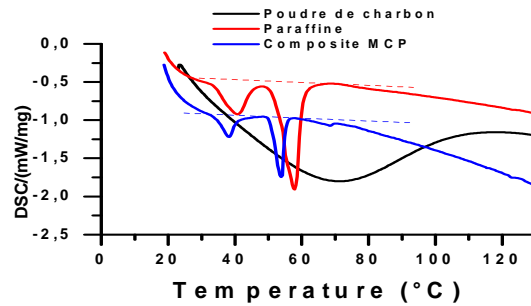


Figure 6 : Courbes de fusion a) de la paraffine b) de la poudre de charbon c) composite MCP

Tableau.1 : Caractéristiques de la paraffine et COMP1

Nom de l'échantillon	Cycle endothermique (fusion)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
	$T_S / ^\circ C$	$T_P / ^\circ C$	$T_E / ^\circ C$	Chaleur latente/ $J.g^{-1}$	$T_S / ^\circ C$	$T_P / ^\circ C$ Pic	$T_E / ^\circ C$	Chaleur latente/ $J.g^{-1}$
Paraffine	34,2	40,7	44,9	-35,8	53,4	57,8	60,2	-159,7
COMP 1	34,9	38,3	40,4	-14,07	50,5	54,0	55,3	-47,36

3.5 Stabilité thermique du composite MCP

La propriété de stabilité thermique est l'un des paramètres les plus importants pour un composite MCP utilisé dans des applications de stockage thermique, car il doit être stable sur ses températures de fonctionnement. Les limites de stabilité thermique du composite MCP préparé sont étudiées par analyse gravimétrique. Les courbes TG et DTG de la paraffine et du composite MCP sont montrées dans la FIG. 7. Il peut être vu que la paraffine a une dégradation complète en une seule étape et le Composite MCP présente une dégradation partielle en une seule étape également. La dégradation de la paraffine se situe plus exactement entre 168 et 284 °C. Pour le Composite MCP, l'étape de perte de masse correspond à environ 46,14%, comprise entre 180 °C et 259 °C

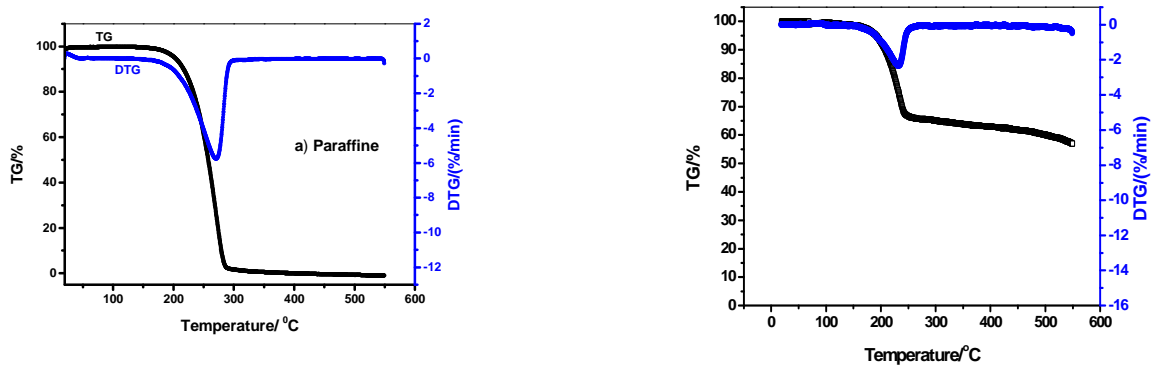


Figure 7: Courbes TG et DTG de : a) Paraffine ; b) Composite MCP

Conclusion

Cette étude porte sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux composites MCPs pour le stockage de l'énergie thermique et à partir des résultats obtenus les points importants qui se dégagent sont :

Un composite MCP, Paraffine/Poudre de charbon obtenu à partir du grignon d'olive est préparé par la méthode dite par dispersion de la poudre dans la paraffine fondue suivie d'une pression uni-axiale à froid. Le pourcentage massique maximal de paraffine confinée dans Composite MCP est de 62.5 %.

Les résultats MEBE révèlent que la paraffine a été absorbée dans la structure poreuse de la poudre utilisée et adhère bien aux particules du charbon. Les résultats FT-IR montrent qu'il n'y a pas d'interaction chimique entre la paraffine et la poudre utilisée. Ces résultats combinés à ceux du MEBE confirment la bonne compatibilité entre la paraffine et la poudre de charbon de grignon.

Les résultats de la DSC montrent que les températures de fusion et les chaleurs latentes du Composite MCP varient respectivement de 3,6 °C à 4,2 °C et de 105,84 J/g à 87,83 J/g par rapport à la paraffine seule.

Les résultats de l'analyse TG montrent que le composite MCP a une bonne stabilité thermique au-dessus de sa gamme de températures de fonctionnement.

References

- [1] C. Alkan, A. Sari, Fatty acid/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage, *Sol. Energy* 82 (2008) 118–124
- [2] Francis Agyenim, Neil Hewitt, Philip Eames, Mervyn Smyth. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 615–628
- [3] D. Zhou, C.Y. Zhao, Y. Tian. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied Energy* 92 (2012) 593–605
- [4] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 318–345
- [5] A. Sari, A. Karaipekli, Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material, *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 1271–1277
- [6] H. GHARIB, A. OUEDERNI, Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Numéro 92 – 2005, Ed. SFGP, Paris, France
- [7] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, M. V. López-Ramón, M. A. Álvarez-Merino, Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons, *Carbon* 39 (2001) 1415–1420
- [8] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1966–2005
- [9] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, M. Dundar, Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials B* 138 (2006) 142–151
- [10] Yi Wang, Huan Shi, Tian Dong Xia, Ting Zhang, Hui Xia Feng. Fabrication and performances of microencapsulated paraffin composites with polymethylmethacrylate shell based on ultraviolet irradiation-initiated. *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 181e187