

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique

MÉMOIRE DE MAGISTER

en Génie Mécanique

Spécialité : Énergétique

**ÉTUDE DE PROCESSUS DE CHANGEMENT DE PHASE
SOLIDE-LIQUIDE POUR LA CONCEPTION D'UN
ACCUMULATEUR D'ÉNERGIE
PAR CHALEUR LATENTE INTÈGRE DANS LES
CENTRALES SOLAIRES**

Par

HENANI Lakhdar

devant le jury composé de :

B.BOUMEDDANE	Professeur, U de Blida	Président
M.MERZOUK	Maître de conférences A, U de Blida	Examineur
A. KHELLAF	Directeur de Recherche C.D.E.R Alger	Examineur
D.SEMMAR	Maître de conférences A, U de Blida	Examineur
A.HAMID	Maître de conférences A, U de Blida	Promoteur

مختصر

يلعب نظام تخزين الطاقة ذات الحرارة العالية دورا مهما لما له علاقة بخفض ذروة الطلب على الطاقة الكهربائية و إنتاجها.

هذا النظام يستعمل مواد متميزة بحرارتها اللاطية المعتبرة حيث تساعد على تخزين الطاقة بالتغيير من حالة الى أخرى. هذه الدراسة تعتمد على تطبيق وتعميم نموذج الانتقال الحراري على طور تغير الحالة الداخلي.

كما اعتمدنا لأجل حل النموذج الرياضي طريقة الحجم المنتهية.و بعد اختباره و مقارنته ببعض الدراسات التجريبية و الرقمية المتوفرة، قمنا باعتماد النموذج لدراسة تأثير بعض الأرقام المميزة (بيو، ستيفان) على طور التجمد و الذوبان.

أخيرا تطرقنا إلى دراسة ظاهرة تغير الحالة لمعدن (KNO_3-NaNO_3) في كبسولة كروية تستعمل في أنظمة تخزين الطاقة ذات درجة حرارة عالية. بالإضافة قمنا بدراسة تأثير عدة عوامل منها حجم الكبسولة و مادة الرصاص الأسود (graphite) على سرعة التخزين.

مفاتيح : التجمد،الذوبان، تخزين الطاقة ، الطريقة الأنتالبية، الرصاص الأسود، الحجم المنتهية.

Abstract

High temperature latent heat storage systems can play an important role in the purpose of energy economy, due to the potential improvement in energy efficiency and cost effectiveness in the electrical generation. We have identified the principals of the heat latent storage using phase change materials PCM.

This system consists of phase change materials (PCM) contained in small spherical capsules. Using a conduction model, the phase changing process of PCM inside these capsules is formulated for spherical container, and for the validation we compared our model with available studies, and then we used it for a numerical study of the heat transfer during the process of solidification and melting of the PCM.

The enthalpy method discretized with finite control volume approach, gives a high degree of agreement between the mathematical formalization and the real physical phenomenon.

An investigation of the effect of dimensionless numbers Stefan number, Biot number on the unsteady-state temperature and enthalpy fields as well as the space time evolution of the phase change front.

Moreover, for a practical case we studied a spherical capsule filled with (KNO₃-NaNO₃) where operational parameters affecting the phase change process like seize of the container, the addition of the graphite were investigated.

Key-words: PCM, melting, solidification, high temperature energy storage, Stefan number, enthalpy method, finite volume.

Résumé

Le stockage d'énergie à haute température ($>120^{\circ}\text{C}$) pouvait jouer un rôle significatif dans un but d'économie d'énergie, d'efficacité énergétique et de rentabilité économique dans les secteurs industriels et de production d'électricité. On a identifié le principe de stockage par chaleur latente en utilisant des matériaux à changement de phase MCP.

En utilisant un modèle conductif pour la géométrie sphérique, on a formulé mathématiquement le processus de changement de phase de ces MCP.

En suite une validation de notre modèle est effectuée en le comparant à d'autres études disponibles dans la littérature.

Dans cette étude on a utilisé une formulation enthalpique discrétisée à avec la méthode des volumes finis, cette formulation nous a permet d'éliminer les difficultés avec une grande ressemblance entre l'approche numérique et le phénomène physique.

Pour l'étude adimensionnelle on a examiné l'effet du nombre de Stefan, nombre de Biot sur le champ de température, de l'enthalpie et l'évolution spatio-temporelle de l'interface solide-liquide.

On a étudié l'influence du rayon de la capsule ainsi l'effet du graphite sur la vitesse de changement de phase d'un nodule sphérique remplie de ($\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$) rencontré dans les systèmes de stockage d'énergie à haute température..

Mots clés : MCP, solidification, fusion, stockage d'énergie à haute température, graphite, chaleur latente, nombre de Stefan, méthode enthalpique, volumes finis.

A mes parents et ma tante FATNA

Je dédie ce mémoire

REMERCIEMENTS

Tout naturellement, mes remerciements vont à **Mr HAMID Abdelkader** Professeur à l'Université de SAAD DAHLAB BLIDA, encadrant, initiateur et animateur de ce sujet. Merci pour tout le dynamisme que vous m'avez donné, pour tout le savoir que vous avez partagé et pour toutes les heures que vous avez sacrifiées. J'ai beaucoup appris et échangé à vos côtés tant sur le plan humain que scientifique. Je reste admiratif de toute l'énergie et la force que vous mettez au service de votre passion. Votre savoir (une partie seulement) est pour moi ce que la chaleur est à nos composites : Ils ont fini à la fois par bien la stocker et à en assurer le transfert.... MERCI

Je tiens particulièrement à remercier vivement Monsieur BOUMEDDANE Boussad Maître de conférences à l'Université de SAAD Dahelab blida, pour l'intérêt qu'il a porté au travail effectué en acceptant la présidence du jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur KHELLAF Abdellah, Directeur de Recherche au CDER, à Monsieur SEMMAR Djaafar maître de conférences à l'Université de SAAD Dahelab blida, à Monsieur MERZOUK Mustapha maître de conférences à l'université de SAAD Dahelab blida pour avoir bien voulu me faire l'honneur d'évaluer ce travail et de participer au jury.

Nomenclature

Latins

A	diffusivité thermique	$[m^2/s]$
C^*	chaleur spécifique adimensionnelle	
E	Fonction de Kirchhoff	
fe	le rapport de distance	
h	coefficient de transfert convectif	$[W/m^2 \text{ } ^\circ C]$
H	enthalpie massique	$[J/kg]$
H^*	enthalpie adimensionnelle	
J	incrément temporel	
K	conductivité thermique	$[W/m \text{ } ^\circ C]$
K^*	conductivité thermique adimensionnelle	
L_f	chaleur latente de fusion	$[J/kg]$
N	nombre total de nœuds	
Q	flux de chaleur	$[J/kg]$
r_o	rayon	$[m]$
R^*	Rayon adimensionnelle	
r	coordonnées spatiales	$[m]$
S	positon de l'interface	$[m]$
Ste	nombre de Stefan	
T	Temps	$[s]$
T	Température	$[^\circ C]$
$T_{f,m}$	Température de fusion	$[^\circ C]$
T^*	température du début de cristallisation	$[^\circ C]$
Bi	nombre de Biot	

V	volume adimensionnel
W	Variance

Grecs

ΔR	distance inter nœuds	[m]
ΔT	degré de surfusion	[°C]
$\Delta \tau$	pas temporel adimensionnel	
ρ	masse volumique	[kg/m ³]
θ	température adimensionnelle	
θ_m	température de fusion adimensionnelle	
τ	temps adimensionnel	
τ_{is}	durée adimensionnelle de solidification complète	
τ_{if}	durée adimensionnelle de fusion complète	
ϖ	fraction liquide	
Φ	nombre de phase	

Sommaire

Résumé	1
Remerciement	4
Sommaire	8
Liste des figures	11
Introduction	14
Chapitre I : Le stockage d'énergie par chaleur latente	17
1. Principes du stockage d'énergie	18
1.1. Le stockage par chaleur sensible	18
1.2. Le stockage par chaleur latente	19
1.3. Stockage thermochimique	21
2. Phénomène de Changement de phase	21
2.1. Phénomène de changement de phase liquide-solide	21
2.2. Variance et la règle des phases	22
2.3. Stabilité d'une phase	23
2.4. Equilibre liquide-solide	23
2.5. Cristallisation et surfusion	24
2.6. Taux de surfusion	24
2.7. Théorie de la nucléation	26
3. Matériaux à changement de phase	27
4. Contexte industriel et l'intérêt du stockage de l'énergie thermique à haute température	30
4.1. L'intérêt national dans le stockage d'énergie	32
Chapitre II : Recherche bibliographique	34
1. Recherche bibliographique	35
Chapitre III : Présentation du modèle physique	50
1. Modélisation	51
2. Méthode enthalpique et l'équation de la chaleur	52
3. Position du problème	54
4. Modèle mathématique	55

5. Forme adimensionnelle du modèle	56
Chapitre IV : Etude numérique	58
1. Calcul numérique	59
2. Méthode des volumes finis	59
3. Etude de la stabilité	64
4. Enthalpie critique	65
5. Durée de changement de phase complet	65
6. Algorithme de calcul	67
Chapitre V : Résultats et discussions	68
1. Validation	69
1.1. La cristallisation	69
1.2. La fusion	70
2. Etude adimensionnelle	74
2.1. Etude de la fusion	74
2.1.1. Effet de Biot	74
2.1.2. Effet de Stefan	75
2.2. Etude de la solidification	77
2.2.1. Effet de Biot	77
2.2.2. Effet de Stefan	78
2.3. Etude d'un MCP initialement à sa température de fusion	78
2.3.1. Champs d'enthalpie	78
2.3.2. Champs de température	80
2.4. Etude d'un MCP initialement liquide ou solide	81
2.4.1. Evolution de champs de température	81
2.4.2. Evolution de champs d'enthalpie	83
3. Etude dimensionnelle	84
3.1. Etude de KNO_3 comme MCP	84

3.1.1.	Le processus de cristallisation et la surfusion	84
3.1.2.	Les paramètres physiques et thermodynamiques	85
3.1.3.	Effet de coefficient d'échange thermique	85
3.1.4.	Effet de la température du fluide	88
3.1.5.	Effet de la température initiale du MCP	92
3.1.6.	Effet du rayon	95
3.1.7.	Distribution de la température	99
3.2.	Étude des composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ et l'influence de graphite	100
	Conclusion	108
	Références bibliographie	111

Table des figures

1.1. Densité énergétique en fonction du principe de stockage	18
1.2. Évolution de la température au cours d'un processus de stockage- déstockage de l'énergie	20
1.3. Enthalpie en fonction de la température	23
1.5. Diagramme d'analyse thermique de la solidification réelle d'un corps pur	25
1.6. Famille de sels en fonction de leurs températures de fusion et leurs capacités	29
1.7. Consommation de l'électricité au niveau nationale (1986-2008)	32
2.1. Problème de Stefan	35
2.2 Effet de l'épaisseur de l'enveloppe sur la durée de solidification complète	42
2.3 Epaisseur d'une enveloppe en verre et la durée de solidification complète	43
2.4 Relation entre la durée de solidification complète et le diamètre de la capsule	44
Figure 2.5 : Effet de l'épaisseur de l'enveloppe sur la durée de solidification complète	45
3.1 Solidification a l'intérieure d'une capsule sphérique	52
3.2 changement de phase à l'intérieure d'une capsule sphérique	54
4.1 ième nœud	60
4.2 Premier nœud	60
4.3 Dernier nœud	60
4.4 La distance associée avec l'interface	61
4.5. Enthalpie d'un nœud i entre deux instants successifs (fusion)	66
4.6. Enthalpie d'un nœud i entre deux instants successifs (solidification)	66
5.1. Comparaison du présent modèle et ceux d'Ismail (2000) et le modèle de London et Seban	69

5.2 Comparaison avec d'autres modèles	70
5.3 Comparaison de la fraction liquide de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une capsule sphérique de 6cm de diamètre	71
5.4 Comparaison de la fraction liquide de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une capsule sphérique de 8cm de diamètre	71
5.5 Comparaison de la durée de fusion complète pour différents diamètres	72
5.6 Fraction liquide (effet de Biot)	74
5.7 Position d'interface liquide-solide (effet de Biot)	75
5.8 Fraction liquide (effet de Stefan)	76
5.9 Position d'interface liquide-solide (effet de Stefan)	76
5.10 Durée de la solidification complète (effet de Biot)	77
5.11 Durée de la solidification complète (effet de Stefan)	78
5.12 Champs d'enthalpie (fusion)	79
5.13 Champs d'enthalpie (solidification)	79
5.14 Champs de température (fusion)	80
5.15 Champs de température (solidification)	81
5.16 Champs de température d'un MCP initialement solide (fusion)	82
5.17 Champs de température d'un MCP initialement liquide (solidification)	82
5.18 Champs d'enthalpie d'un MCP initialement solide (fusion)	83
5.19 Champs d'enthalpie d'un MCP initialement liquide (solidification)	84
5.20 Fraction liquide, effet du coefficient d'échange thermique (solidification)	86
5.21 Front de solidification, effet du coefficient d'échange thermique	86
5.22 Fraction solide, effet du coefficient d'échange thermique	87
5.23 Front de fusion, effet du coefficient d'échange thermique	87
5.24 Fraction liquide, effet de la température du fluide	88
5.25 Front de fusion, effet de la température du fluide	89
5.26 Durée de fusion complète, effet de la température du fluide extérieur	89

5.27 Fraction solide, effet de la température du fluide	90
5.28 Front de solidification, effet de la température du fluide	90
5.29 Durée de solidification complète, effet de la température du fluide	91
5.30 Champs de température	91
5.31 Champs de température	93
5.32 Fraction liquide, effet de la température initiale	93
5.33 Front de fusion (position d'interface), effet de la température initiale du MCP	94
5.34 Fraction solide, effet de la température initiale du MCP	94
5.35 Front de solidification, effet de la température initiale	95
5.36 Durée de changement de phase, effet du rayon de la capsule	96
5.37 Fraction liquide, effet du rayon de la capsule	96
5.38 Front de fusion, effet du rayon de la capsule	97
5.39 Fraction solide, effet du rayon de la capsule	97
5.40 Front de solidification, effet du rayon de la capsule	98
5.41 Distribution de la température a t= 55 min	99
5.42 Distribution de la température a t= 130 min	99
5.43 Diagramme de phase du binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$	100
5.44 Position d'interface à l' instant t=2 min	102
5.45 Position d'interface à l' instant t=20 min	102
5.46 Position d'interface (fusion)	103
5.47 Fraction liquide (fusion)	103
5.48 Position d'interface (solidification)	104
5.49 Fraction solide	104
5.50 Influence des graphites sur la durée de changement de phase	105
5.51 Influence des graphites sur la chaleur latente du matériau	105
5.52: Influence des graphites	106
5.53 Champs de température lors la solidification	106
5.54 Champs de température lors la solidification	107

Introduction

A l'aube du 21^{ème} siècle, les hommes portent de plus en plus d'intérêt à une consommation modérée de l'énergie.

Les enjeux sont multiples :

- Soucis d'économie : les réserves en énergie fossiles menacent de s'épuiser
- Préoccupations écologiques : la production et la consommation d'énergie, soit elle fossile ou nucléaire, comporte un risque de plus en plus imminent pour l'environnement.

En attendant la mise au point de techniques permettant la production d'énergie écologique et renouvelable, en grande quantité et à moindre coût, l'intérêt se porte sur le contrôle des dépenses énergétiques et la régulation de la consommation.

Le stockage d'énergie peut aller dans ce sens, car il permet une utilisation de l'énergie différée de la production, évitant ainsi les pics de surproduction en heures de pointe, onéreux en coût des installations.

Les procédés de stockage d'énergie sont très divers, parmi eux, on peut citer les procédés de stockage de l'énergie thermique. Ces derniers comportent un intérêt certain, car ils rendent des services importants dans l'industrie en général, et en particulier dans le domaine agro-alimentaire, pharmaceutique, et aussi dans le domaine de la climatisation de l'habitat. . .

Que se soit dans le secteur industriel (récupération de rejets thermiques, cogénération), ou dans celui de la production d'électricité (filiales classiques ou renouvelables), le stockage d'énergie à haute température (>120°C) offre un potentiel d'économie d'énergie significatif.

Des différents types de stockage existants, celui par chaleur latente semble être le mieux adapté aux fortes contraintes de compacité, de puissance et de température de travail qu'imposent les applications des secteurs ciblés. Parmi les matériaux à changement de phase potentiellement utilisables, les sels paraissent être des candidats intéressants pour des raisons de coût et de densités énergétiques.

Dans ce sens, ce mémoire se présente comme étant une étude quantitative aussi bien que qualitative des transferts de chaleur des matériaux à changement de phase liquide-solide confinés dans des capsules sphériques. Ces capsules sont le siège du stockage d'énergie correspondant à la solidification et à la fusion du Matériau à Changement Phase.

Une introduction aux phénomènes des changements de phase est présentée et suivie du contexte industriel. Ensuite l'étude bibliographique est présentée avec un historique des développements des études relatives à la solidification et la fusion d'un MCP.

La formulation enthalpique est à la base du modèle adopté dans cette étude. Or un modèle de solidification des MCP dans des capsules sphérique (Levent, 2005) est repris et développé pour être extensible aussi au cas de la fusion. Une validation du modèle dans sa nouvelle version est réalisée par comparaison à d'autres modèles disponibles dans la littérature, puis le présent modèle est utilisé pour l'étude des transferts de chaleur lors de la solidification et la fusion à l'intérieur d'une capsule sphérique sujette à un flux thermique convectif à la surface. Ceci couvre, en fait, une grande variété des problèmes de la conduction instationnaire accompagnés par un changement de phase liquide-solide.

Chapitre 1

Le stockage d'énergie par chaleur latente

1. Principes du stockage d'énergie thermique

Les principes de stockage d'énergie thermique connus des nos jours sont au nombre de trois (voir figure) :

- Le stockage par chaleur sensible
- Le stockage par chaleur latente
- Le stockage thermochimique

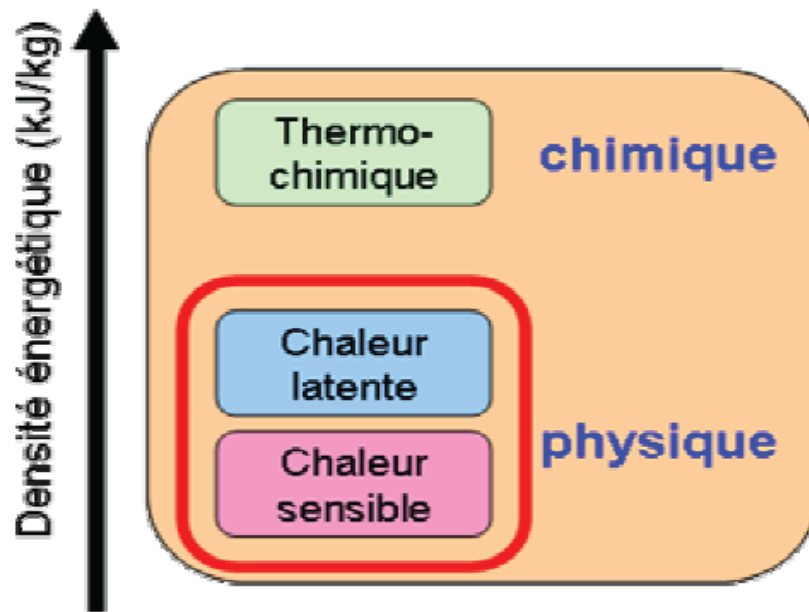


Figure1.1 Densité énergétique en fonction du principe de stockage.

1.1. Le stockage par chaleur sensible

Le stockage par chaleur sensible utilise les propriétés calorifiques d'un corps.

La quantité d'énergie (variation d'enthalpie à pression fixe) stockée dépend alors de la capacité calorifique du corps, et de l'écart entre sa température initiale et la température de stockage.

Si on réchauffe (ou on refroidit) un corps de masse m , de la température initiale T_1 à une température finale T_2 , l'énergie stockée donnée par sa variation d'enthalpie est :

$$\Delta H = H_{\text{finale}} - H_{\text{initiale}}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} mc(T)dT \quad (1.1)$$

Où $c(T)$ est la capacité calorifique massique ou chaleur spécifique du corps. Si la chaleur spécifique peut être considérée comme constante dans l'intervalle de températures entre T_1 et T_2 ($c(T) = \text{cste} = c$) :

$$\Delta H = mc(T_2 - T_1) \quad (1.2)$$

On remarque que la quantité d'énergie stockée est proportionnelle à l'écart de température : ce type de stockage serait intéressant uniquement pour des grands écarts de température. On distingue les deux cas suivants :

-Si $T_2 > T_1$ on parlera de stockage du chaud.

-Si $T_2 < T_1$ on parlera de stockage du froid.

Pour le stockage par chaleur sensible on utilise principalement des corps ayant des chaleurs spécifiques importantes comme par exemple des liquides tels que l'eau et des solides tels que des pierres.

1.2. Le stockage par chaleur latente

Ce type de stockage met en jeu l'énergie due au changement de phase. Soit TF la température de changement de phase d'un corps pur qui passe de la température T_1 à la température T_2 , avec $T_1 \leq TF \leq T_2$. L'énergie stockée lors de cette transformation est :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{TF} mc_s(T)dT + mL + \int_{TF}^{T_2} mc_L(T)dT \quad (1.3)$$

L : Chaleur latente de changement de phase

$c_s(T)$: Chaleur spécifique du corps à l'état solide

$c_L(T)$: Chaleur spécifique du corps à l'état liquide

On retrouve dans l'équation (1.3) des termes de chaleur sensible en plus du terme mL représentant la chaleur latente due à la masse m . Il faut surtout remarquer que le terme dû à la chaleur latente est beaucoup plus important que les termes de chaleur sensible. Par exemple si on réchauffe 1 kilogramme de glace de -1°C à $+1^{\circ}\text{C}$, avec :

$$CS = 2176 \text{ J}/(\text{K. kg})$$

$$CL = 4185 \text{ J}/(\text{K. kg})$$

$$L = 334800 \text{ J}/\text{kg}$$

On stocke une quantité d'énergie égale à 341161 joules. Pour stocker la même énergie en réchauffant à partir de 0°C la même quantité d'eau, il faudrait la porter à $81,5^{\circ}\text{C}$

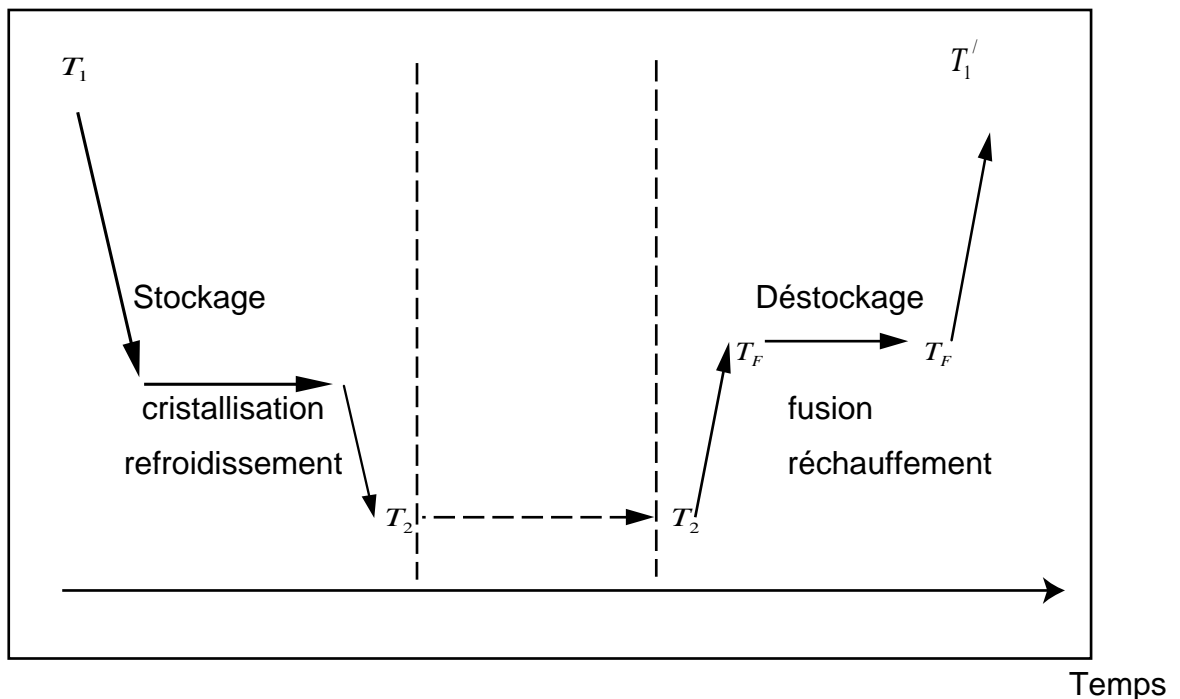


Figure1.2: Évolution de la température au cours d'un processus de stockage-déstockage de l'énergie.

1.3. Stockage thermochimique

Quelques études ont été consacrées au stockage thermochimique. Il consiste à utiliser une réaction chimique endothermique. En fournissant de l'énergie, on déplace l'équilibre vers la droite et par contact avec une source à température plus basse, on le déplace vers la gauche en libérant l'énergie de réaction. L'enthalpie de réaction est relativement importante (105 kJ/mol), mais le déplacement d'équilibre n'est en général pas suffisant. On trouve, par exemple, que l'énergie due au déplacement d'équilibre est inférieure à 10 % de l'énergie de type sensible. Le gain est donc dérisoire et ce type de stockage semble être resté au stade du laboratoire.

Comme nous l'avons déjà signalé, nous allons privilégier le principe de stockage par chaleur latente face à la voie thermochimique, encore peu développée, et face au stockage par chaleur sensible, qui s'adaptent mal aux contraintes de densité énergétique et de température souvent imposées par les applications industrielles.

2. Phénomène de Changement de phase

2.1. Phénomène de changement de phase liquide-solide

La matière existe en quatre états : solide, liquide, gaz ou plasma. Le passage d'un état à un autre est appelé changement de phase. Ce passage accompagné soit de dégagement soit d'absorption de la chaleur. Au cours de cette transition, le corps subit des transformations internes qui ont fait le thème de très nombreuses études. Les chaleurs latentes mises en jeu sont généralement très importantes et jouent un rôle très important dans les transferts de chaleur et de masse. Une faible variation autour de la température de changement de phase pour libérer des grandes quantités de chaleur.

2.2. Règle des phases ou règle de Gibbs

La règle de la variance ou règle des phases ou règle de Gibbs s'énonce, dans un mélange à l'équilibre :

$$v = c + p - \varphi \quad (1.4)$$

v est la **variance** d'un mélange c'est-à-dire le nombre de paramètres physiques ou chimiques (pression, température, composition globale, fractions massiques des phases...) qu'il est possible de faire varier arbitrairement sans changer la **nature** du système (nombre et identité des phases présentes) ou bien encore le nombre de « degrés de liberté » du mélange;

c : est le nombre de constituants du mélange;

p : est le nombre de paramètres physiques (ex. : pression et température, $p = 2$) susceptibles d'influer sur la nature du mélange à l'équilibre

φ : est le nombre de phases présentes dans le mélange à l'équilibre.

Dans les mélanges à l'état condensé (comprenant uniquement des phases liquides ou solides), la pression doit présenter des variations énormes pour modifier sensiblement la constitution à l'équilibre du mélange; pour les matériaux industriels couramment élaborés et utilisés au voisinage de la pression atmosphérique, la température sera alors le seul paramètre physique d'influence non négligeable : $p = 1$. On aura donc :

$$v = c + 1 - \varphi$$

Un système à variance nulle ($v = 0$) ne peut subir aucune variation de température ni de composition chimique sans voir apparaître une nouvelle phase ou disparaître une des phases existantes.

2.3. Stabilité d'une phase

On dit qu'une phase est stable si le transfert de matière spontané d'une phase à une autre est impossible dans des conditions données de température et de pression (Soulimando, 1990)[1].

2.4. Equilibre liquide-solide

Pour des corps purs, les transformations liquide-solide, sont des transitions dans lesquelles les variations isobares de l'enthalpie en fonction de la température suivent l'allure représentée par la figure 1.3.

La phase solide est toujours stable à basse température parce que c'est celle qui a les valeurs les plus faibles de l'enthalpie spécifique.

à des température et pression constantes la chaleur latente de fusion L_f représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir au corps pour le faire passer totalement de l'état solide à l'état liquide.

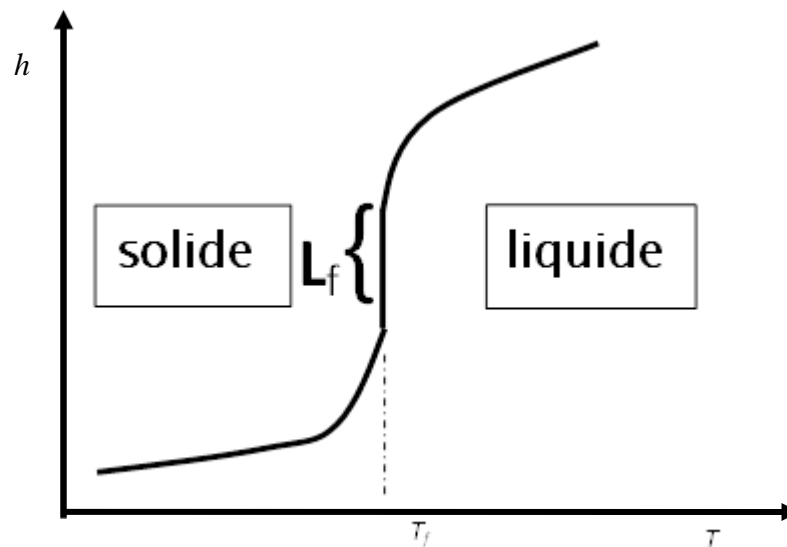


Figure 1.3: Enthalpie en fonction de la température

2.5. Cristallisation et surfusion

Le changement de phase liquide-solide montre une spécificité concernant le moment d'apparition du solide. Effectivement, si la fusion d'un matériau solide se produit toujours à la température de fusion T_F , la cristallisation, elle, n'a presque jamais lieu à cette température. En refroidissant un liquide, sa cristallisation n'intervient qu'à des températures plus basses. Le liquide est dit alors surfondu ou métastable. Cet état de métastabilité peut être maintenu pour de longues périodes (des heures ou des jours) même à des températures assez basses.

La cristallisation d'un liquide métastable, appelée aussi rupture de métastabilité, peut être soit spontanée lors d'un refroidissement suffisant, soit provoquée par des chocs, vibrations ou par un ensemencement.

La rupture de surfusion est un phénomène aléatoire, en refroidissant deux échantillons identiques, la cristallisation peut arriver à deux températures différentes. De même, deux échantillons, maintenus à une température basse fixe, peuvent solidifier à des instants différents.

2.6. Taux de surfusion

Après évaluer l'importance de la surfusion, on définit le degré de surfusion (ΔT) par :

$$\Delta T = T_f - T^* \quad (1.5)$$

Il représente, donc, le retard à la transition de phase (la différence des températures de fusion et de la rupture de métastabilité). En fait, ce degré de surfusion dépend de nombreux paramètres : (1) le volume de l'échantillon : plus le volume est petit, plus le degré de surfusion est grand, (2) la vitesse de refroidissement, (3) le nombre de cycles de refroidissement-réchauffement : d'un cycle à l'autre, il peut y avoir une modification d'ensemble des résultats, (4) la pression : comme pour T_f , il faudrait de très

fortes pressions pour détecter une influence notable sur le degré de surfusion.

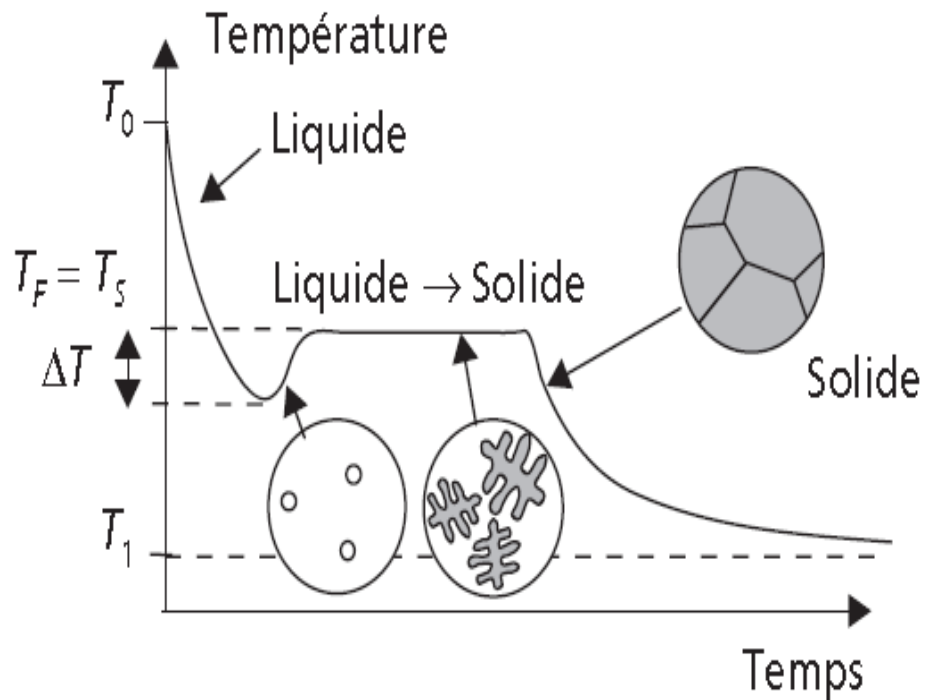


Figure 1.4 : Diagramme d'analyse thermique de la solidification réelle d'un corps pur (Dupeux 2005)[2]

Pour certains corps, ce n'est pas la phase cristalline habituelle qui apparaît mais une phase cristalline métastable aux propriétés cristallographiques et thermodynamiques différentes. En conséquence, la surfusion se présente comme un inconvénient majeur du stockage d'énergie. (Teggar 2007)[3].

2.7. Théorie de la nucléation

Les liquides sont constitués de molécules mobiles qui peuvent, au gré de fluctuations, s'assembler pour former des amas de courtes durées de vie dits agrégats fluctuants. On peut néanmoins montrer que, pour les liquides surfondus, ces amas cristallins ne peuvent ensemençer la cristallisation que s'ils ont une taille suffisante dépassant un rayon critique dont la valeur dépend de la température. Autrement dit, il y'a une barrière d'énergie à franchir.

Le rayon critique ainsi que la barrière d'énergie à franchir diminue lorsque la température diminue. On comprend aisément que, à suffisamment basses températures, les fluctuations dans le liquide deviennent très efficaces en créant facilement des agrégats de taille surcritique. Le caractère erratique de la rupture de surfusion trouve son explication dans le caractère aléatoire de fluctuations dans le liquide. Ce phénomène de fluctuation, puis d'apparition au hasard d'un agrégat surcritique entraînant la cristallisation de tout échantillon est appelé **nucléation**.

En réalité, nous devons envisager deux types de nucléations suivant qu'il y aura apparition de l'agrégat au sein du volume du liquide et, dans ce cas, il s'agira de nucléation *homogène* ou que l'agrégat se formera sur un substrat solide (paroi du récipient, impuretés insolubles ou particules appropriées) et, dans ce cas là, il s'agira de nucléation *hétérogène*.

Il est même possible de trouver des substrats particuliers (par exemple, sous forme de poudre) qui réduisent considérablement le degré de surfusion sans toutefois l'annuler complètement. Il s'agit des agents nucléants. Ces agents nucléants, qui sont souvent des sels insolubles, des protéines ou encore des bactéries, sont assez chers et, même s'ils sont utilisés en faible quantité, leur choix relève souvent du domaine économique. (Teggar 2007)[3].

3. Les matériaux à changement de phase

Le principe de stockage d'énergie thermique par chaleur latente a été largement étudié et exploité pour des applications à basse température (<120°C) dans les domaines du bâtiment, du transport et de l'électronique. L'Europe et le Japon sont les leaders dans le domaine. Les premiers matériaux à changement de phase (MCP) utilisés ont été les sels hydratés, vite éliminés de la course compte tenu des problèmes de corrosion, de surfusion et de ségrégation. Se sont développés ensuite des matériaux organiques à changement de phase solide-liquide, tels que les paraffines et les acides gras. La recherche est aujourd'hui centrée sur des matériaux à changement de phase solide-solide. Qui auraient l'avantage d'éliminer les problèmes d'encapsulation propres aux MCP solide-liquide.

L'intérêt pour le stockage d'énergie à haute température est plus tardif. Ce n'est que très récemment que l'on voit apparaître des projets de recherche dans le cadre des PCRD¹ européens (DISTOR²) et dans le programme de l'AIE³. On y voit émerger des idées et des développements intéressants concernant des matériaux et des réactions adaptés aux contraintes imposées par le stockage à haute température. Trois catégories de matériaux peuvent être envisagées pour le stockage par chaleur latente à haute température :

- Les **composés organiques** ayant une température de fusion entre 200°C et 400°C sont relativement peu nombreux (ex. : l'antracène (C₁₄H₁₀) fond à 217°C avec une enthalpie de fusion de 221 J/g, ...). D'une manière générale, ces produits sont des corps inflammables, avec des pressions de vapeur importantes, des points d'éclair relativement bas, des conductivités thermiques faibles (~0.1 W/m.K) et ils sont chimiquement instables. Malgré leurs chaleurs latentes élevées, tous les inconvénients énumérés précédemment en font de mauvais candidats pour le stockage d'énergie à haute température.

¹ Programme-Cadre pour la Recherche et le Développement technologique

² Energy storage for Direct Steam Solar power plants

³ L'Agence internationale de l'énergie

- Les **métaux et leurs alliages** possèdent de faibles enthalpies de fusion par unité de masse (~ 50 J/g), mais des fortes chaleurs de fusion par unité de volume puisque les masses volumiques des métaux sont très élevées (~ 10000 kg/m³). Ils se caractérisent également par des conductivités thermiques élevées, des faibles chaleurs spécifiques, des pressions de vapeur négligeables et une grande stabilité thermique (sauf si corrosion). Malgré ces caractéristiques intéressantes, le prix élevé des métaux peut rendre rédhibitoire leur utilisation comme milieu support de stockage.
- La variété de **sels** et des mélanges de sels potentiellement utilisables pour le SETHT est extrême. La figure 1.6 donne un aperçu des familles de sels disponibles selon la plage de température de stockage envisagée. Elle montre également qu'il existe une bonne corrélation entre la température de fusion et la densité énergétique correspondante (kJ/kg ou MJ/m³), qui augmente significativement avec la température de fusion. Les densités énergétiques sont pour la plupart supérieures à 200 MJ/m³, pouvant prendre des valeurs d'environ 2000 MJ/m³ pour des températures proches de 1000°C. Par ailleurs, les prix des sels commerciaux se situent souvent sous la barre de 0.015 €/kJ. Par contre, la conductivité thermique des sels est en général assez faible (~ 0.4 à 2 W/m/K selon les familles de sels).

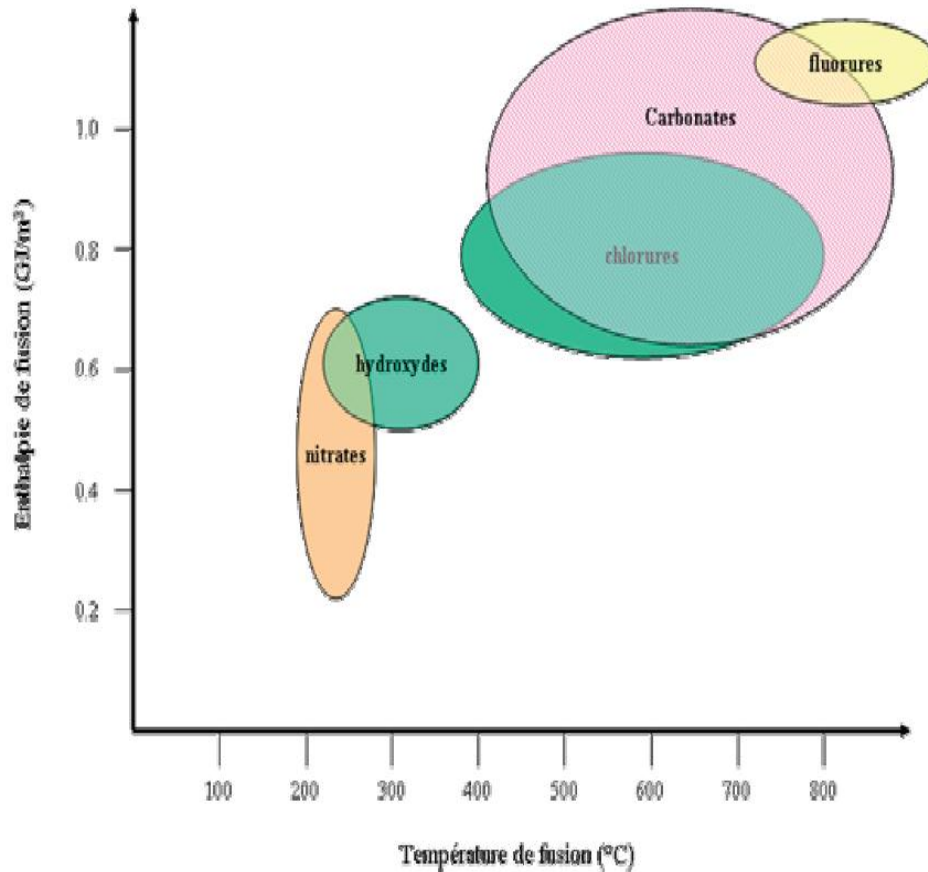


Figure 1.5 : Famille de sels en fonction de leurs températures de fusion et leurs capacités. (H. MEHLING 2007)[4].

Parmi les catégories de matériaux à changement de phase ci-dessus, aussi bien les métaux que les sels offrent des possibilités intéressantes vis-à-vis du stockage à haute température, avec des densités énergétiques par unité de volume de même ordre de grandeur. Face aux sels, les métaux ont l'avantage de leur forte conductivité thermique ; par contre, ils sont beaucoup plus chers. Sachant que l'abaissement du coût d'investissement est une contrainte forte pour le développement des technologies de stockage à haute température, le développement de matériaux à base de sels avec des propriétés de transfert améliorées pourrait prendre le devant de la scène à court et moyen terme. (Lopez 2007)[5].

4. Contexte industriel et l'intérêt du stockage de l'énergie thermique à haute température :

La présente étude s'inscrit en effet dans le cadre des applications de stockage d'énergie thermique à haute température (SETHT) qui a un rapport direct avec la production de l'énergie électrique. Le décalage en temps entre la production d'énergie et la demande, ainsi que la nature souvent intermittente des deux, est à la base de l'intérêt qu'a toujours suscité le stockage de l'énergie. Comme nous essaierons de le montrer, que se soit dans le secteur industriel ou dans celui de la production d'électricité, le stockage d'énergie thermique à haute température ($> 120^{\circ}\text{C}$) peut devenir un élément clé pour des objectifs de réduction de la consommation d'énergie primaire, d'efficacité énergétique accrue ou encore de rentabilité économique.

Dans le secteur de production d'électricité, le stockage d'énergie thermique à haute température pourrait être un moyen de stabiliser l'opération des centrales classiques et d'améliorer, par conséquent, leur rentabilité. Concernant les nouvelles filières, notamment le solaire thermodynamique, le stockage à haute température apparaît comme étant un élément clé pouvant rendre ces filières compétitives. Il permettrait de stabiliser la production solaire d'électricité des systèmes connectés au réseau et d'augmenter la disponibilité et le facteur de capacité des systèmes isolés.

La conversion de l'énergie solaire en électricité par voie thermodynamique s'appuie typiquement sur trois familles de technologies à concentration : les capteurs cylindro-paraboliques à foyer linéaire, les systèmes à tour avec récepteur central et les paraboles à foyer mobile. Elles se distinguent par leurs puissances, leurs rendements optiques et thermiques et leurs coûts d'investissement et de production.

On constate dans tous les cas d'excellents rendements thermiques (rendement du capteur plus récepteur), supérieurs à 70%. La conversion en électricité au moyen de cycles thermodynamiques conventionnels conduit à des rendements en puissance compris entre 20 et 30% selon la taille du groupe et le cycle utilisé. En moyenne annuelle, le rendement net de production d'électricité se situe entre 10 et 20% selon la technologie mise en

œuvre. Quelques innovations et le développement du marché doivent rendre ces technologies compétitives dans un avenir proche (Lopez 2007) :

- *L'innovation.* Les efforts d'innovation prévus au niveau des concentrateurs, des récepteurs et des systèmes de stockage offrent de forts potentiels de réduction des coûts de production d'électricité. En particulier, les dispositifs de stockage d'énergie thermique vont permettre de stabiliser la production, de la décaler en temps (stockage de quelques heures) ou encore d'élargir la période de production l'électricité avec de meilleurs rendements de conversion solaire/électrique. La durée de fonctionnement des centrales par rapport aux heures d'ensoleillement disponible est typiquement de 20% sans stockage et de 30-50% avec stockage. Selon la technologie mise en œuvre, les températures de stockage se situent dans la fourchette de 200 à 400°C (cylindro-paraboles) ou au-dessus de 600°C (centrales à tour).
- *Le développement du marché.* Les politiques incitatives en faveur des centrales solaires thermodynamiques adoptées en Espagne et dans quelques états des USA (Californie, Arizona, Nevada) ouvrent des perspectives pour des centrales industrielles de pénétrer le marché de l'électricité. Une vingtaine de projets de centrales 100% solaire ou hybrides sont actuellement à l'étude dans le monde ; elles représentent une capacité solaire de production de 2000 MWe dont les trois-quarts seront produits en Espagne et aux USA. Ces projets font largement appel à des investissements privés et sont portés par des groupements industriels investisseurs, constructeurs, assembleurs et exploitants. Les projets de centrales dans les pays en développement bénéficient de fonds d'aide au développement de la Banque Mondiale. Si le développement du marché se confirme (5000 MWe en 2015), le coût de l'électricité solaire thermodynamique se sera diminué et rendra ces filières tout à fait compétitives.

4.1. L'intérêt national dans le stockage d'énergie

Avant 1986, le marché d'électricité en Algérie connaît une stagnation sur tous les plans (prix, production, charge, ...). Mais, depuis 1990, avec l'explosion démographique, l'extension des agglomérations, et notamment les réformes économiques engagés alors, la situation n'avait donc que subir des changements radicaux. La figure 1.7 présente la consommation de l'électricité de 1986 au 2008.

Selon un bilan publié en 2004 par le fournisseur d'électricité en Algérie (le groupe Sonelgaz), pour un nombre de clients évalué à 5 356 111, l'Algérie produit 30 885 millions de KWh et vent 25 909 million de kWh. Cette énergie n'est pas fournie avec des quantités constantes, faute de ne pas pouvoir la stocker, un fait d'état qui implique la réponse instantanée de la production à la demande qui varie d'une saison à l'autre, le jour diffère de la nuit, même les heures de la journée connaissent un différentiel souvent important.

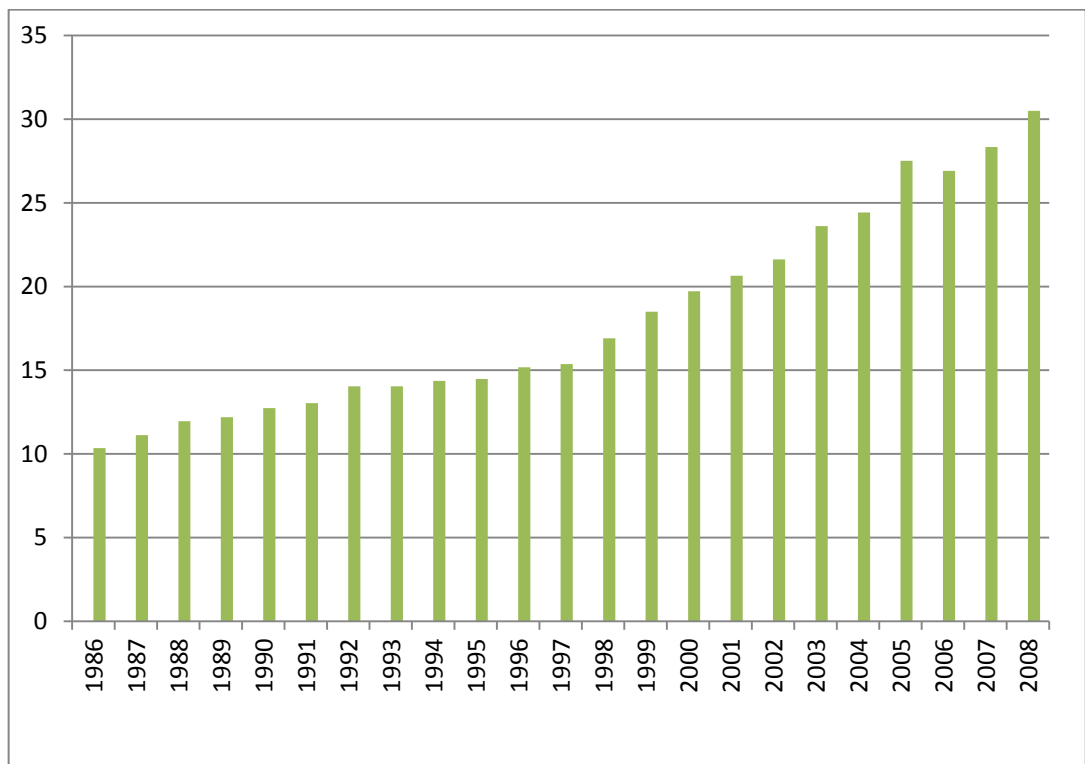


Figure 1.6 : Consommation de l'électricité au niveau nationale (1986-2008). (Source EIA⁴).

⁴ EIA : energy information administration (<http://www.eia.doe.gov>)

Devant cette nouvelle situation, le fournisseur a pensé d'élever sa barre de production qui était de 6000 *MW* en août 2006. Chose qui ne se passe pas sans alourdir la facture du client. Cependant le pic de demande n'a lieu que 10 jours sur 365 de 18h à 22h.

De plus, le fournisseur a opté pour une politique de sensibilisation des clients en vue de diminuer ce pic de demande alors que l'option du stockage d'énergie ne vise pas qu'à diminuer seulement le pic de demande mais aussi pour établir un équilibre en déplaçant une grande part de la consommation quotidienne des heures de forte demande aux heures creuses (de faible demande).

Chapitre 2
Recherche bibliographique

1. Recherche bibliographique

L'étude du phénomène de changement de phase d'un matériau a été le sujet d'un grand nombre de travaux. L'obstruction pour l'étude de ces problèmes vient des nombreuses applications pratiques où le changement de phase peut être ensuite utilisé, principalement dans la métallurgie, et dans les systèmes de stockage d'énergie par chaleur latente.

Historiquement, l'étude de l'évolution de l'interface solide liquide d'un mélange est un sujet qui a commencé par les études menées par Lamé et Clapeyron en 1831. avec les travaux de Stefan sur la fonte des glaces en 1889, son étude célèbre qui porte son nom, où les conditions aux limites du système évoluent ; sur la calotte polaire, Stefan a proposé et résolu le problème suivant :

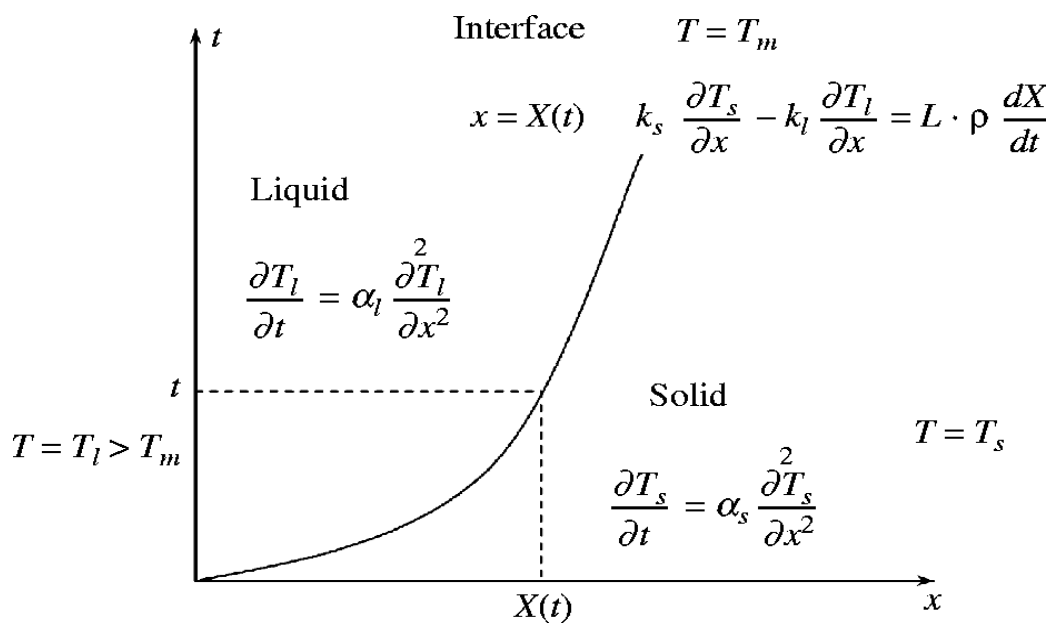


Figure 2.1: Problème de Stefan

Considérons un demi-plan ($x > 0$) constitué d'un MCP où le mode de transfert thermique est par conduction. A l'instant ($t=0$) le matériau est à sa température de fusion T_f . La surface est maintenue à une température $T_s < T_f$ (les effets de changement de volume sont négligés). Ce problème est appelé problème **monophasique** de Stefan (une phase unique est prise en compte). Dans le cas où T_i (initiale) $> T_f$, ce même problème aura le nom de problème **biphasique** de Stefan.

Le modèle mathématique est défini par :

Pour la région solide :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \text{ pour } x > X(t) \text{ et } t > 0 \quad (2.1)$$

Pour la région liquide :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_L \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \text{ pour } x < X(t) \text{ et } t > 0 \quad (2.2)$$

$X(t)$, α_s et α_L , sont la position de l'interface les diffusivités thermiques du matériau respectivement à l'état solide et liquide et.

La condition aux limites:

$$T(X(t), t) = T_s \quad (2.3)$$

La condition de Stefan à l'interface :

$$\rho L_f \frac{dX(t)}{dt} = -k_L \frac{\partial T}{\partial x}(X(t), t) + k_s \frac{\partial T}{\partial x}(X(t), t) \quad (2.4)$$

La condition initiale :

$$T(x, 0) = T_f \quad x > 0 \text{ et } X(0) = 0 \quad (2.5)$$

Et la condition à la limite spatiale :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} T(x, t) = T_s \quad (2.6)$$

Où T , t , et x sont respectivement la température, le temps et la coordonnée spatiale.

L_f , ρ et k sont respectivement la chaleur latente de fusion, la masse volumique et la conductivité thermique.

Sous certaines hypothèses on peut obtenir une solution exacte pour cette formulation classique qui servira à la compréhension des phénomènes de changement de phase, et aussi à la validation des solutions approchées des problèmes plus compliqués.

Mais, les solutions analytiques ne sont possibles que sous certaines conditions:

- température initiale constante.
- géométrie semi-infinie

- température imposée à la surface
- propriétés thermophysiques constantes dans chaque phase.

Neumann a alors développé une première solution analytique dans le cadre du corps semi-infini. Il a considéré le transfert de chaleur à l'intérieur des phases liquide et solide comme étant purement conductif, et il a intégré l'absorption d'énergie due au changement de phase en imposant une condition à l'interface. Le modèle de Neumann ne s'appliquant qu'à des coordonnées rectangulaires, par la suite Paterson a développé une méthode qui adapte la solution de Stefan aux coordonnées cylindriques.

Au début des années 1960, une méthode plus générale appelée la méthode **enthalpique** a été développée et adaptée aux problèmes impliquant une source de chaleur.

En 1967 *Tao* était le premier chercheur qui a résolu numériquement le problème de solidification dans une capsule, à laquelle beaucoup de travaux ont référé.

En 1970, **Cho et Sunderland** ont ajouté un terme correctif à la solution des problèmes de solidification sphérique pour être appliquée à la géométrie plane, leurs résultats étaient très satisfaisants surtout pour un nombre réduit de *Stefan*¹. Les auteurs ont supposé que le liquide est initialement à sa température de fusion et une température variable avec le temps à la surface.

Pour les mêmes hypothèses de *Tao*, **Shih et Chou (1971)** ont résolu par une méthode analytique itérative un problème de solidification dans une géométrie sphérique.

Pedrosso et Domoto (1973) ont utilisé la technique des perturbations pour résoudre le problème de solidification d'un liquide saturé avec une température constante à la surface.

La même technique (perturbations) a été utilisée pour un problème de solidification sphérique et cylindrique d'un liquide saturé pour un grand nombre de *Stefan* par **Riely** et ses collaborateurs (1974). une année plus tard la même étude est reprise par **Huang et Shih** en utilisant la transformation de *Landau*².

¹ Le rapport de la chaleur sensible à la chaleur latente

² Elle fait apparaître un paramètre pour repérer la position de l'interface solide-liquide

Date (1976) a montré une bonne conformité entre la méthode enthalpique et la méthode intégrale en utilisant un schéma explicite.

Une autre étude expérimentale et analytique sur des différents matériaux considérés comme susceptibles d'être utilisés dans le stockage d'énergie thermique, (**Hale et Viskanta, 1980**) ont déterminé le mouvement de l'interface solide-liquide pendant la solidification et la fusion dans une cellule rectangulaire. De plus, la durée de la solidification et de la fusion d'un MCP soumis à une température constante à la surface a été étudiée. [6]

En appliquant la méthode intégrale dans l'étude des effets de la convection naturelle sur la fusion d'un solide autour d'un cylindre horizontal chaud par (**L.S.Yao et W.Cherney, 1981**), les résultats montrent que le processus de fusion est lié aux cinq paramètres adimensionnels : le sous-refroidissement, les nombres de Rayleigh, de Stefan, de Prandtl et le rapport des diffusivités thermiques. Leurs effets sont déterminés quantitativement. Une comparaison entre la méthode intégrale et la méthode quasi-statique pour des nombres de Stefan faible montre une précision surprenante. [7]

H.Rieger (1981) a étudié la fusion d'un MCP autour d'un cylindre vertical, le transfert de chaleur conductif et convectif ont été mis en considération, les résultats numériques sont obtenus pour des nombres de Stefan très réduites $0.005 < ste < 0.08$.

Les travaux de (**C.Gau, R.Viskanta, 1983**) dont le but d'étudier le rôle de la convection naturelle sur le mouvement de l'interface solide-liquide pendant la fusion et la solidification du métal de Lipowits dans une cavité rectangulaire. Les mesures des distributions et les fluctuations de la température sont utilisées comme une indication qualitative des régimes d'écoulement de convection naturelle. [8]

Beckermann et Viskanta (1988) ont développé un modèle enthalpique basé sur le principe de "moyenne volumique", qui consiste à moyenniser les équations de conservation locales dans un volume élémentaire représentatif (VER) contenant des portions de chaque phase. Les équations moyennées résultantes sont valables dans tout le domaine et semblables en forme à celles du modèle continu. Les auteurs n'ont pas proposé une méthode pour estimer la conductivité thermique effective du milieu ainsi formé. Le modèle a été utilisé pour simuler la fusion et la solidification d'un matériau à changement de phase contenu dans une

matrice poreuse. Les équations de conservation moyennées sont reformulées en terme source pour chaleur latente, et le changement de phase est supposé se dérouler dans une plage de température. Les auteurs ont employé la relation de Weinberg (1967) pour estimer la conductivité thermique effective du milieu poreux. Leur modèle est partialement validé par des séries d'expériences de fusion-solidification sur une enceinte verticale remplie par des géométries sphériques en verre comme matrice et du gallium comme MCP. Un accord raisonnable entre les résultats numériques et expérimentales est rapporté. [9]

Sauzade, en 1985 l'objet de son travail été l'analyse des performances des échangeurs accumulateurs de chaleur qui utilisent des matériaux à changement de phase sur leur puissance à la décharge, en montrant l'influence de la cinétique de croissance cristalline et de la surfusion sur la puissance de décharge de ces systèmes. Le modèle utilise la méthode enthalpique et Il met en évidence les différences observées lorsqu'ils ont utilisées des produits techniques, où des mélanges, dans des conditions purement thermodynamiques. Ces résultats sont comparés et analysés à l'aide des nombres adimensionnels *Ste*, *Bi*, *Fo* et *Sol* (nombre de **solidification** qui gouverne la cinétique de croissance cristalline) [10].

En utilisant la méthode de collocation sur une formulation classique adimensionnelle pour étudier l'effet de la paroi et de la source de chaleur sur la solidification et la fusion d'un matériau à changement de phase confiné entre deux parois semi infinies ;Les auteurs ont conclu que si le flux de chaleur généré par la source interne n'est pas nul, la solidification ne sera jamais complète (**Cheung, 1984**) [11].

Plusieurs expériences ont permis de déterminer le développement instantané de la forme géométrique du noyau solide en cours de fusion par contact à l'intérieur d'un tube cylindrique en cuivre et isotherme (**Beer, 1984**) [12]. Les auteurs ont présenté une solution analytique approchée d'une modèle basé sur un bilan de forces de gravitation du noyau solide et de pression du liquide du dessous. Cette théorie avait négligé la variation de la densité du *MCP* pour supposait que le noyau solide ne bouge pas du centre au cours de la fusion,

La même technique a été utilisée par **(Bahrami, 1987) [13]** et avec une hypothèse qui n'a pas envisagé la fusion du solide d'en haut, l'auteur a proposé une solution analytique approchée du problème de la fusion d'un *MCP* confiné dans une sphère isotherme.

Par la suite, l'œuvre de **Roy (1987)** sert comme modèle pour décrire la fusion à l'intérieur d'une sphère isotherme ; une solution analytique, prévoyant le contrôle de la fraction fondue du *MCP*, est en accord avec l'expérience.

Le problème de *Neumann* de la solidification d'un milieu semi-infini initialement à une température constante $T_i > T_f$ et dont la température de la surface est brusquement maintenue à une certaine température inférieure à celle de la fusion, a été résolu analytiquement par **(Delauny, 1990) [14]**.

La méthode enthalpique est appliquée, encore une fois, sur le phénomène de fusion par contact en remplacement à l'approche quasi stationnaire qui n'était pas commode dans le cas de la dépendance de la température de la surface au temps **(Hiki, 1993) [15]**.

(Bénard, 1990) a montré qu'on peut traiter les problèmes de changement de phase avec l'aide des techniques du traitement du signal en utilisant la méthode inverse [16].

Une analyse du phénomène la convection naturelle dans la phase liquide est présentée par **(Gobin, 1990)**, quand la variation de la température crée des changements de densité dans le milieu les forces de volume permettent l'apparition d'un écoulement naturel [17].

(Watanabe, 1993) a montré que l'utilisation des *MCP* de différentes températures de fusion dans un accumulateur améliore la performance de l'installation.[18]

En utilisant la méthode enthalpique par **(Nehad, 1995)** pour modéliser la conduction thermique accompagnée au changement de phase pour l'étude de plasma d'un arc de soudage, dans le cas de la liaison non linéaire de la température à la conductivité thermique et à la chaleur spécifique, l'auteur a utilisé

un maillage fixe, et il a étudié les effets de l'espace inter-nœuds et le pas temporel sur la méthode. [19]

La méthode enthalpique avec un schéma implicite des volumes finis est rendue permutable pour un phénomène de changement de phase à très haute température (aux environs de 500 °C) dans une sphère de 4 cm de diamètre, avec une petite différence sur la condition à la surface. Ce qui se traduit par un échange convecto-radiatif (Yagi, 1995) [20].

Dans une publication (ESEN, 1995) a développé un modèle basé sur la méthode enthalpique pour le stockage d'énergie solaire dans un cylindre pour différents matériaux à changement de phase, dans son travail ESEN a étudié l'influence du rayon, la température de l'entrée du fluide caloporteur et le débit massique sur le rendement de la cuve de stockage [21].

Des expériences sur la cristallisation des nodules isolés pour expliquer la nature et l'importance de la surfusion et la particularité irrégulière des solidifications (Bédécarrats, 1997). Le modèle, validé par les résultats expérimentaux, est basé sur l'équation de la chaleur et la théorie de la nucléation. [22]

(Binet, 1998) a étudié la fusion avec convection naturelle d'un matériau à changement de phase (MCP) dans une enceinte rectangulaire chauffée à l'aide de sources de chaleur discrètes réparties le long des parois latérales conductrices. Un modèle numérique reposant sur les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie est exposé. Une méthode de volumes de contrôle couplée à une formulation enthalpique (termes sources) pour le changement de phase est adoptée. L'effet de la dimension, de l'espacement, de la puissance et du nombre de sources de chaleur sur le phénomène de fusion est examiné. L'effet du rapport de forme de l'enceinte et des propriétés thermiques des parois est aussi étudié.[23]

(Ismail, 2000) a présenté une étude numérique pour examiner l'influence du rayon intérieur de la capsule, son épaisseur, ainsi que la température externe sur le processus de solidification d'un *MCP* dans une sphère. Le modèle, ne pris en compte que de la phase solide. L'analyse de l'effet de l'épaisseur a conduit à l'introduction du rayon critique défini comme $r_c=k/h$ qui indique une valeur de laquelle la taille de la sphère et le flux seront inversement proportionnels.[24]

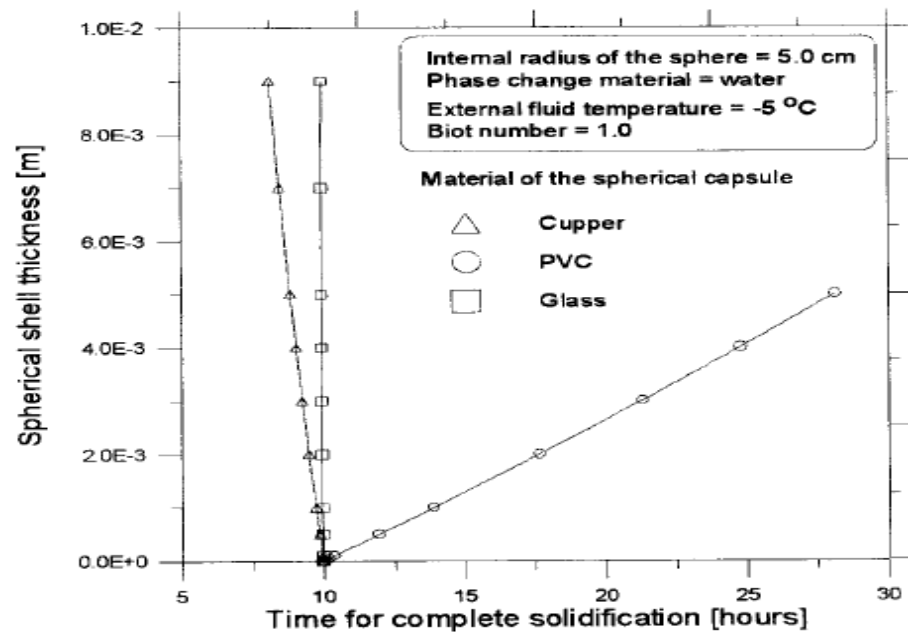


Figure 2.2 : Effet de l'épaisseur de l'enveloppe sur la durée de solidification complète (Ismail, 2000)

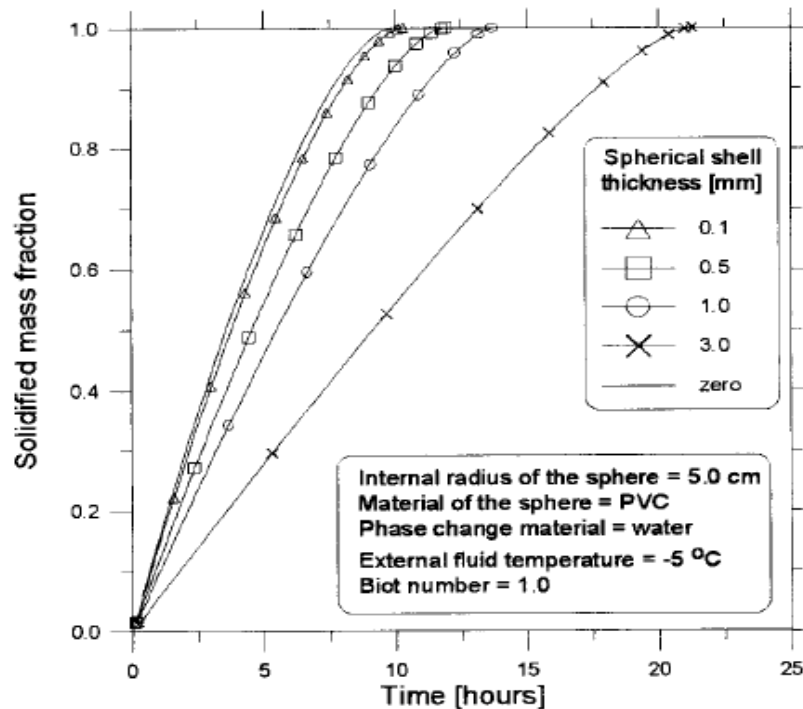


Figure 2.3: Epaisseur d'une enveloppe en verre et la fraction solide en fonction de temps (Ismail, 2000)

Pour résoudre le problème monophasique de Stefan dans une géométrie sphérique (**Cadwell, 2000**) a utilisé la méthode intégrale, cette méthode a été appliquée pour la première fois dans les problèmes de changement de phase par *Goodman* en 1958, en supposant des profils de températures dans des subdivisions du domaine et en intégrant l'équation de la chaleur sur chaque sous-domaine, ce qui donne un système d'équations traitable par la méthode numérique. L'auteur a conclu que l'application de la méthode intégrale à des problèmes biphasiques de Stefan est très difficile contrairement à la méthode enthalpique.

Les performances d'un système de stockage conçu pour le conditionnement d'air utilisant des capsules minces sont analysées théoriquement (**Vakilaltojjar, 2000**), l'auteur a persuadé que l'épaisseur des capsules soit plus petite pour donner des températures de sortie les plus basses. [25]

Une discrétisation de la formulation enthalpique par la méthode des volumes finis était utilisée pour l'étude la solidification dans des capsules minces et cylindriques, validée par des études expérimentales (**Zivkovic, 2001**) [26]. L'expérience a confirmé la validité des hypothèses suivantes :

- La conduction le long de la capsule (direction d'écoulement) est négligeable.
- La résistance thermique des capsules peut être négligée à condition que l'épaisseur ne soit pas importante

L'efficacité des additifs sur la performance d'un système de stockage du froid était examiné par une autre étude expérimentale, (**Bédécarrats, 2002**) [27] l'auteur a conclu que:

- La surfusion n'a lieu que si le déstockage précédent est complet.
- Certains additifs perdent leur efficacité aux cours des cycles.
- Les additifs permettent de diminuer la surfusion mais pas l'annuler.
- La disparition de la surfusion permet d'obtenir une meilleure symétrie entre les phases de stockage et déstockage.

Ismail encore dans une autre publication (2003) a étudié l'influence de quelques paramètres sur la durée de la solidification complète d'un *MCP* dans une sphère. L'auteur a conclu que cette durée est proportionnelle à la taille de la sphère (figure 2.4).

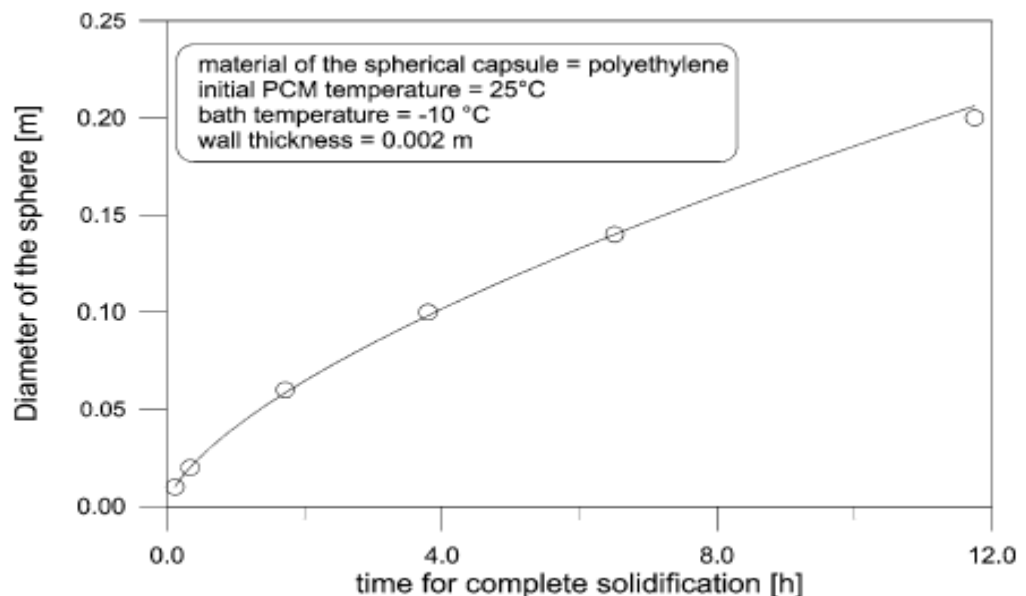


Figure 2.4 : Relation entre la durée de solidification complète et le diamètre de la capsule (Ismail, 2003)

Cette étude a permis aussi de justifier le choix d'une enveloppe non métallique, car bien que la conductivité des métaux est très élevée, son utilisation comme enveloppe ne peut réduire la durée de solidification complète que par 30 minutes environ. [28]

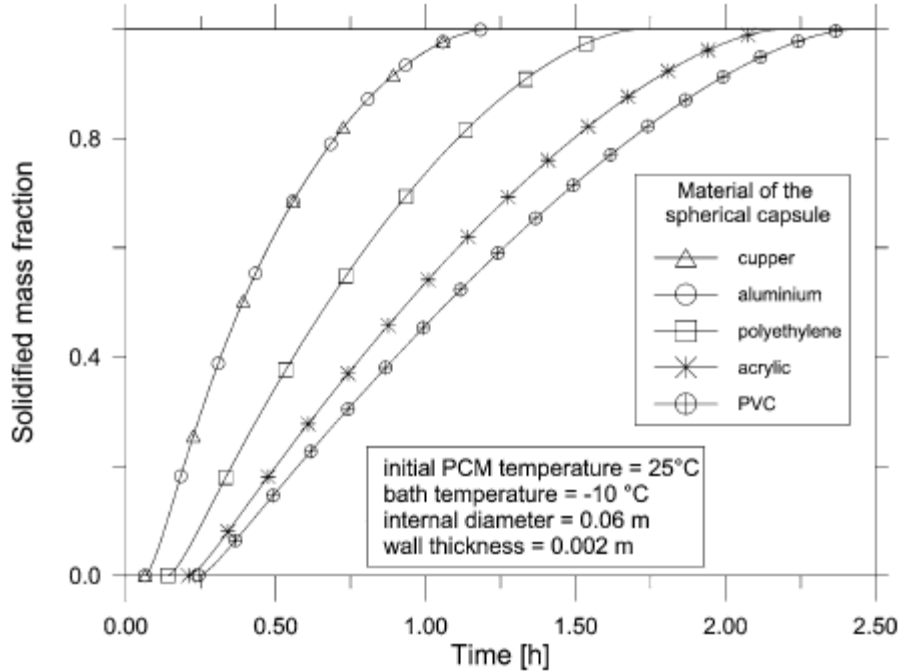


Figure 2.5 : Effet de l'épaisseur de l'enveloppe sur la durée de solidification complète (Ismail, 2000)

(Lamberg, 2004) a présenté une méthode appelée la capacité thermique effective, cette méthode consiste à exprimer la capacité thermique lors du changement de phase, du MCP en fonction du degré de surfusion ΔT :

$$C_{eff} = \frac{L}{\Delta T} + C_p \tag{2.9}$$

Et suivant la valeur de la température, la chaleur spécifique du MCP prendra trois expressions:

$$C_p = \begin{cases} C_s, & T < T^* \\ C_{eff}, & T^* < T < T_f \\ C_l, & T > T_f \end{cases} \tag{2.10}$$

Où T^* est la température du début de nucléation. Cette méthode de capacité thermique est aussi puissante que la méthode enthalpique. [29]

En utilisant la méthode intégrale, (Roday, 2004) a étudié la solidification d'une géométrie plane sous deux conditions initiales (liquide saturé et surfondu). L'effet du nombre de Biot a été examiné. L'auteur a conclu que si les deux phases de le MCP ont différentes conductivités thermiques, même sous des conditions similaires, les deux phénomènes solidification et fusion auront différents comportements [30]

Levent (2005) [31] a utilisé la méthode enthalpique et les volumes finis où il a exploré des gammes de valeurs allant de : 0.01 à 0.5 pour le nombre de Stefan, 1 à 50 pour le nombre de Biot, et de 0.1 à 1 pour le paramètre de surchauffement. Pour tirer des corrélations donnant la durée de solidification complète sphérique et cylindrique en fonction de trois paramètres adimensionnels (nombre de Stefan, nombre de Biot et degré de surchauffement). Deux cas sont présentés :

a) Cas d'un MCP où les propriétés physiques des deux phases liquide et solide sont égales (conductivité thermique et chaleur massique)

- pour une capsule cylindrique

$$\tau_{total} = 0.6496729 \times (Ste)^{-0.9439889} \times (Bi)^{-0.294334} \times (\theta_m)^{-0.9548947}$$

- pour une capsule sphérique

$$\tau_{total} = 0.4527292 \times (Ste)^{-0.9355889} \times (Bi)^{-0.29858} \times (\theta_m)^{-0.9368348}$$

b) Cas de l'eau en tenant compte des propriétés physiques des deux phases

- pour une capsule cylindrique

$$\tau_{total} = 0.7192535 \times (Ste)^{-0.9107597} \times (Bi)^{-0.288035} \times (\theta_m)^{-1.010093}$$

- pour une capsule sphérique

$$\tau_{total} = 0.5012181 \times (Ste)^{-0.9070384} \times (Bi)^{-0.2864788} \times (\theta_m)^{-0.9843633}$$

En utilisant le modèle de Bédécarrats pour étudier le stockage d'énergie par chaleur latente dans des cuves cylindriques et verticaux, l'échange de chaleur par convection à la surface est prise en considération **(Kousksou, 2005)[32]**.

(Mosally, 2005) a utilisé la méthode intégrale de l'auteur a supposé que la variation de la température est linéaire dans le volume de contrôle sachant que Goodman a supposé que cette variation est quadratique **[33]**

(Charles, 2005) [34], a utilisée une approche théorique, l'auteur conclut qu'il est impossible d'obtenir une nucléation homogène pour les corps purs. Cette approche détermine les conditions d'apparition d'une autre phase à savoir :

- la température de changement de phase
- l'existence d'une interface de deux différentes phases.

(Wei, 2005) a fait une étude expérimentale et analytique sur *MCP* encapsulé dans quatre différentes capsules (sphérique, cylindrique, rectangulaire et tubulaire). L'auteur a examiné l'effet thermique de la géométrie et ces dimensions (l'épaisseur, la longueur caractéristique) et il a conclu que la sphère reste la géométrie privilégiée pour les échanges thermiques, puis avec un degré de performance décroissant le cylindre, le rectangle, et la capsule tubulaire. **[35]**

(Latif, 2006) a examiné analytiquement La solidification et la fusion des capsules plates avec une source thermique volumique en utilisant l'approximation quasi-stationnaire où deux exemples sont explorés :

- la fusion de la glace
- la solidification d'un matériau nucléaire

Les auteurs ont utilisé un modèle adimensionnel classique avec une température imposée à la surface, deux paramètres sont alors suffisants pour le contrôle du processus : le nombre de Stefan et le paramètre de source de chaleur.

[36]

(M. Veerappan, 2009) a étudié le changement de phase de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (calcium chloride hexahydrate), n-octadécane, n-hexadécane, et n-eicosane dans

une capsule sphérique, il a développé des modèles analytiques pour la solidification et la fusion avec tenant compte la conduction, la convection naturelle et la génération de chaleur, puis une validation avec les travaux expérimentales. Une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les modèles analytiques. L'effet de la température initiale, la température du fluide externe et le rayon de la capsule sur le temps de changement de phase totale ont été étudiés.

[37]

Le travail de **(Jérôme LOPEZ ,2007) [5]** est une contribution à l'étude de nouveaux matériaux composites graphite/sel pour le stockage de l'énergie thermique à haute température (>200°C), l'objectif étant d'analyser et de comprendre l'influence du graphite et de la microstructure des matériaux graphite/sel sur les propriétés de transition de phase des sels. Les apports majeurs de ce travail sont :

1) Une base de données importante (propriétés de changement de phase solide-liquide) sur six sels et les composites correspondants grâce à l'analyse calorimétrique effectuée.

2) Des modélisations rigoureuses de la fusion de sels en milieu confiné dans plusieurs géométries ont été proposées pour comprendre pourquoi lors de la première fusion des composites mis en forme par compression, des problèmes de fuite de sel ont été observés. Ces modèles montrent que la morphologie de ces matériaux sont à l'origine de ces phénomènes : la matrice de graphite contraint l'expansion volumique du sel lors de la fusion : le sel fond sous pression ce qui aboutit à une fusion sur une large gamme de température et à une perte de densité énergétique. L'analyse de sensibilité aux divers paramètres (géométriques et physiques) montre que le module de rigidité de la matrice est le paramètre sur lequel il faut agir lors de l'élaboration des matériaux pour estomper ce phénomène.

3) Enfin son travail propose une formulation thermodynamique des phénomènes de surface/interface et de présence d'impuretés dissoutes pouvant aboutir à un abaissement de la température de fusion. Il semble que les avancements de fusion observés (~5°C) soient essentiellement dus à la présence d'impuretés dissoutes (apportées par le graphite) dans le liquide, un effet Gibbs Thomson pouvant aussi s'ajouter (~1°C, lié à la taille des amas de cristaux).

Zoubir ACEM, (2007) [38] vise à concevoir et étudier de nouveaux composites graphite/sel destinés au stockage de l'énergie thermique à haute température ($>200^{\circ}\text{C}$). Ces travaux sont scindés en deux parties distinctes.

La première partie détaille les travaux relatifs à l'élaboration et la caractérisation thermique de ces nouveaux composites et présente les différentes voies d'élaboration des composites (dispersion, compression uniaxiale, isostatique) associées aux différents types de graphite (graphite naturel expansé (GNE), graphite synthétique) investigués. Il a trouvé également les résultats liés à la campagne de caractérisation thermique de ces composites permettant de mettre en exergue l'impact du graphite sur les propriétés conductrices des matériaux étudiés. À partir de ces résultats, des études de modélisation de l'évolution de la conductivité thermique ont pu être entrepris afin d'approfondir la compréhension de l'effet du graphite (quantité, taille de particules) sur la conductivité effective des composites.

La deuxième partie présente essentiellement les dispositifs de caractérisation thermique et les modèles thermocinétiques associés qui ont du être développés et adaptés aux spécificités des matériaux nouvellement élaborés. Cela concerne principalement les matériaux élaborés par compression.

Chapitre 3

Présentation du modèle physique

1. Modélisation

Les propriétés caractéristiques d'un système sont d'une variabilité spatiotemporelle rendant toute étude délicate, voire impossible sans le recours à des hypothèses et des considérations simplificatrices. Dans ce contexte est établie la physique mathématique qui considère un élément de volume, infiniment petit d'une vue macroscopique et suffisamment grand d'une vue microscopique pour qu'on puisse négliger les interactions moléculaires. Sous cette configuration, la physique mathématique rend possible la négligence de la variation de quelques propriétés sur un tout petit laps de temps pour simplifier l'étude. Or la relation ainsi tirée est dite équation différentielle qui, intégrée sur tout le domaine spatial étudié et sur un intervalle de temps, deviendra une relation analytique entre les propriétés caractéristiques. Mais cette intégration analytique n'est pas toujours possible, le cas de la plupart des applications pratiques.

A titre d'exemple, nous pouvons citer l'équation de continuité qui traduit le principe de conservation de masse, les équations de Naviers Stokes qui traduisent le principe de conservation de la quantité de mouvement et l'équation de l'énergie qui représente le principe de conservation de l'énergie. Ces équations sont généralement aux différences partielles, couplées et non linéaires. La description d'un problème donné passe aussi par la définition d'un certain nombre de conditions aux frontières et si le processus est non stationnaire par des conditions initiales. **(AZZI Abbès 2003)[39]**

Il convient de présenter une formulation classique pour bien comprendre ce qui se passe physiquement. Dans ce sens la publication d'**Ismail (2002) [40]** constitue un exemple convenable en expliquant le problème de solidification d'un MCP dans une sphère initialement à une température T_i supérieure à sa température de fusion T_f , à l'instant $t=0$ la surface extérieure est exposé à un fluide de température $T_\infty \neq T_f$ ce qui provoque le refroidissement de la sphère

L'équation de l'énergie et les conditions initiales et aux limites sont données par :

pour la région solide
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_s}{\rho_s C_s} \left[\frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (3.1)$$

pour la region liquide
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_l}{\rho_l C_l} \left[\frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (3.2)$$

à l'interface solide liquide
$$-k \frac{\partial T}{\partial r} = \rho L \frac{dr}{dt} \quad (3.3)$$

à la surface
$$-k \frac{\partial T}{\partial r} = h(T - T_\infty) \quad (3.4)$$

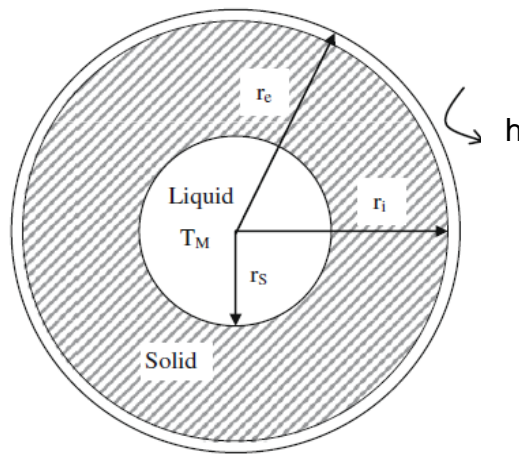


Figure 3.1 : Solidification à l'intérieur d'une capsule sphérique

Les échanges thermiques à la région solide sont régis par l'équation de conduction thermique instationnaire, à l'interface une partie du flux sert au changement de phase alors qu'à la surface il s'agit d'un échange convectif avec l'ambiance (on a supposé que la paroi est d'épaisseur négligeable).

2. Méthode enthalpique et l'équation de la chaleur

La méthode enthalpique supprime les difficultés de repérage de l'interface solide-liquide, où la position de l'interface fait partie de la solution (Ayasoufi, 2004).[41]. cette méthode consiste à définir une fonction appelée **enthalpie** sous forme de chaleur sensible et latente:

$$H = \rho \bar{h} \quad (3.5)$$

\bar{h} est donnée par :

$$\bar{h} = \int_0^T c dT + \varpi \cdot L_f \quad (3.6)$$

Le premier terme représente l'énergie sensible ou "c" est la chaleur spécifique, alors que le second terme est la chaleur latente où ϖ est la fraction liquide pour les liquides $\varpi = 1$, et à 0 pour les solides.

Pour établir l'équation d'énergie il est supposé que :

- 1) la déformation du volume due à la variation de la température est négligeable
- 2) l'absence d'une source de chaleur a l'intérieur de la capsule

donc l'équation de l'énergie est donnée par :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(k \cdot \overrightarrow{\text{grad}T}) = 0 \quad (3.7)$$

Soit :

$$\frac{\partial H}{\partial t} - \text{div}(k \cdot \overrightarrow{\text{grad}T}) = 0 \quad (3.8)$$

3. Position du problème

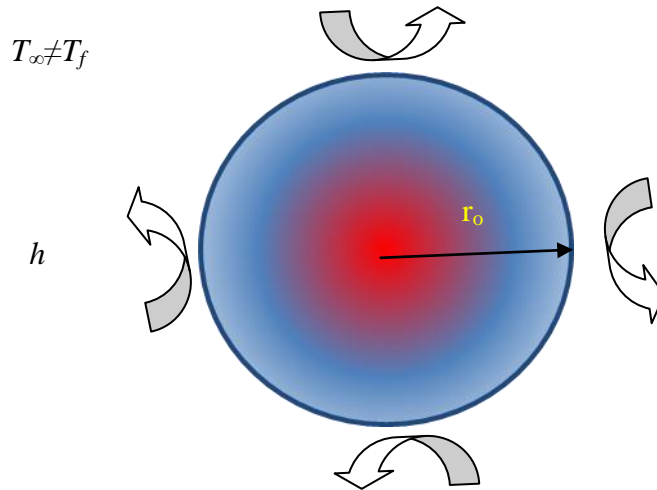


Figure 3.2 : changement de phase à l'intérieure d'une capsule sphérique

On considère une capsule sphérique de rayon r_0 remplie d'un MCP à une température initiale T_i . A l'instant $t=0$ la surface externe de la capsule est exposée à un fluide de température $T_\infty \neq T_i$. Cet écart de température induit automatiquement un flux convectif ente le fluide et le MCP. Le changement de phase commence, donc, de la surface externe pour pousser excentriquement vers le centre. Les échanges thermiques sont unidirectionnels suivant la direction r_0 .

On a ajouté des hypothèses supplémentaires au paragraphe 1 :

- L'enveloppe est de faible épaisseur et d'un matériau de bonne conductivité thermique pour négliger la résistance thermique.
- La température du fluide externe et le coefficient d'échange convectif sont constants.

4. Modèle mathématique

Le transfert de chaleur à l'intérieur de la capsule est gouverné par l'équation ::

$$\frac{\partial H}{\partial t} - \text{div}(k \cdot \overrightarrow{\text{grad}T}) = 0 \quad (3.9)$$

Pour un écoulement unidirectionnel, l'équation ci-dessus se réduit a :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(K \cdot r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.10)$$

La formule de la température pour chaque région est donnée par:

pour la région solide ($H < 0$)
$$T = \frac{H}{\rho_s c_s} + T_f \quad (3.11)$$

à l'interface ($0 \leq H \leq L_f$)
$$T = T_f \quad (3.12)$$

pour la région liquide ($H > L_f$)
$$T = \frac{\frac{H}{\rho_l} - L_f}{c_l} + T_f \quad (3.13)$$

La condition initiale

$$\text{A } t = 0 \quad T = T_{in} \quad 0 \leq r \leq r_0 \quad (3.14)$$

Les conditions aux limites :

$$r=0 \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.15)$$

$$r=r_0 \quad -k \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_0} = h(T - T_\infty) \Big|_{r=r_0} \quad (3.16)$$

5. Forme adimensionnelle du modèle

Pour simplifier le traitement numérique, on pose les grandeurs adimensionnelles suivantes :

$$r^* = \frac{r}{r_0} \quad \text{rayon adimensionnel}$$

$$\tau = \frac{\alpha_s t}{r_0^2} \quad \text{nombre de Fourier}$$

$$Bi = \frac{hr_0}{k_s} \quad \text{nombre de Biot}$$

$$K^* = \frac{k}{k_s} ; C^* = \frac{c}{c_s} \quad \text{conductivité et chaleur spécifique}$$

- Pour la fusion

$$H^* = \frac{H}{c_s(T_\infty - T_{in})} \quad \text{enthalpie adimensionnelle}$$

$$\theta = \frac{T - T_\infty}{T_\infty - T_{in}} \quad \text{température adimensionnelle}$$

$$Ste = \frac{c_s(-T_{in} + T_\infty)}{L} \quad \text{nombre de Stefan (rapport entre les chaleurs sensible et latente)}$$

$$\theta(r^*, 0) = -1 \quad (3.17)$$

- Pour la solidification

$$H^* = \frac{H}{c_s(T_{in} - T_\infty)} \quad \text{enthalpie adimensionnelle}$$

$$\theta = \frac{T - T_\infty}{T_{in} - T_\infty} \quad \text{température adimensionnelle}$$

$$Ste = \frac{c_s(T_{in} - T_\infty)}{L} \quad \text{nombre de Stefan c'est le rapport entre la chaleur sensible et latente}$$

$$\theta(r^*, 0) = 1 \quad (3.18)$$

Ainsi, les équations adimensionnelles du modèle s'expriment par :

$$\frac{\partial H^*}{\partial \tau} = \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(K^* r^{*2} \frac{\partial \theta}{\partial r^*} \right) \quad (3.19)$$

$$K^* \frac{\partial \theta}{\partial r^*} = -Bi \cdot \theta_{r^*=1} \quad (3.20)$$

$$H^*(\theta) = \begin{cases} \theta - \theta_f \\ C^*(\theta - \theta_f) + \frac{1}{Ste} \end{cases} \quad \text{pour} \quad \begin{cases} \theta < \theta_f \\ \theta > \theta_f \end{cases} \quad (3.21)$$

$$\theta = \begin{cases} H^* + \theta_f \\ \theta_f \\ (H^* - 1/Ste)/C^* + \theta_f \end{cases} \quad \text{pour} \quad \begin{cases} H^* < 0 \\ 0 \leq H^* \leq 1/Ste \\ H^* > 1/Ste \end{cases} \quad (3.22)$$

Chapitre 4

Solution numérique et validation du modèle

1. Calcul numérique

Une conséquence du progrès des machines de calcul, les efforts de recherche de ces dernières années ont porté essentiellement sur le développement des méthodes numériques pour résoudre et analyser les phénomènes physiques.

2. Méthode des volumes finis

Au début, la méthode a été développée comme une formulation spéciale de la méthode des différences finies. L'algorithme numérique a les pas suivants :

- Le domaine d'analyse (de calcul) est divisé en volumes finis (génération du maillage) ;
- L'intégration formelle des équations sur tous les volumes de contrôle;
- La discrétisation, qui implique la substitution des différentes approximations de type différences finies pour les termes intégrés en représentant différents processus d'écoulement comme la convection, la diffusion et le terme source. Le résultat est la conversion des intégrales dans un système d'équations algébriques ;
- La résolution du système d'équations algébriques par l'utilisation d'une méthode itérative.

Le nœud "i" représente le centre d'un volume de contrôle dont les faces de gauche et de droite sont notées respectivement w et e , les nœuds adjacents sont W et E .

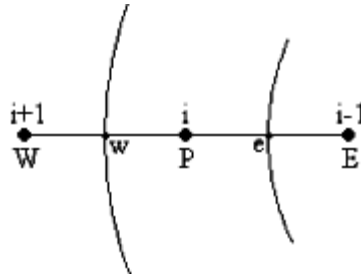


Figure 4.1 : ième nœud

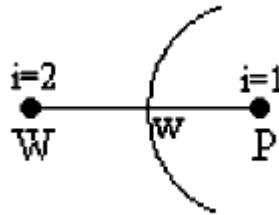


Figure 4.2 : Premier nœud

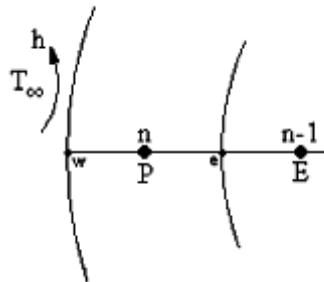


Figure 4.3 : Dernier nœud

Pour le centre de la capsule ($r^*=0$), c'est un demi-volume qui est pris en considération. Et pour la surface qui est sujette d'un échange thermique convectif, c'est une face gauche (w) qui y coïncide.

Après la génération du maillage, procédons à la discrétisation du modèle mathématique à des équations algébriques

De l'équation de la chaleur, on a :

$$\frac{\partial H^*}{\partial \tau} = \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(K^* r^{*2} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right). \quad (4.1)$$

Intégrons sur un volume de contrôle de centre P tel que $dv = r^{*2} \sin \theta . dr . d\theta . d\varphi$ entre les deux instants (adimensionnés) successifs $k\Delta\tau$ et $(k+1) \Delta \tau$

$$\int_k^{k+1} \int_{R_e}^{R_w} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\partial H^*}{\partial \tau} \cdot r^{*2} \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\Phi \cdot dr \cdot d\tau =$$

$$\int_k^{k+1} \int_{R_e}^{R_w} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\partial}{\partial r} \left(K^* r^{*2} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\Phi \cdot dr \cdot d\tau \quad (4.2)$$

D'un nœud à l'autre, on suppose une variation linéaire¹ de la température. Il en résulte :

$$4\pi \cdot \int_k^{k+1} \left(\frac{r_w^3 - r_e^3}{3} \cdot \frac{\partial H^*}{\partial \tau} \right) \cdot d\tau = 4\pi \cdot \int_k^{k+1} \left[\left(K^* r^{*2} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_{R_w} - \left(K^* r^{*2} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_{R_e} \right] \cdot d\tau =$$

$$4\pi \cdot \int_k^{k+1} \left[K_w^* \cdot r_w^{*2} \cdot \left(\frac{\theta_w - \theta_p}{\Delta R} \right) - K_e^* \cdot r_e^{*2} \cdot \left(\frac{\theta_p - \theta_E}{\Delta R} \right) \right] \cdot d\tau \quad (4.3)$$

La conductivité aux interfaces w et e est obtenue en supposant que la conductivité est constante dans chaque volume de contrôle, or la méthode des conductances, basée sur la conservation du flux thermique, ou la variation est linéaire entre E et P (S.V.Patankar1980)[42], donc :

$$f_e = f_e \cdot k_p + (1 - f_e) \cdot k_E \quad (4.5)$$

$$f_e : \text{le rapport de distance} \quad f_e = \frac{\delta r_{e+}}{\delta r_e} \quad (4.6)$$

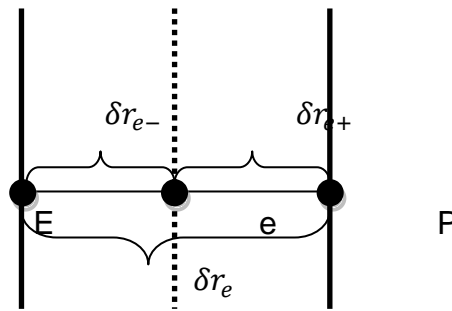


Figure 4.4: la distance associée avec l'interface

Le flux de chaleur à l'interface est :

$$q_e = \frac{k_e(T_P - T_E)}{\delta r_e} \quad (4.7)$$

¹ Il est toute fois possible de supposer un autre profil

Si on considère que les deux volumes de contrôles sont remplis avec des matériaux à des conductivités différentes, donc :

$$q_e = \frac{(T_P - T_E)}{\delta r_{e-}/K_P + \delta r_{e+}/K_E} \quad (4.8)$$

A partir de (4.6) on tire :

$$\delta r_{e+} = f_e \cdot \delta r_e \quad (4.9)$$

$$\delta r_{e-} = (1 - f_e) \cdot \delta r_e \quad (4.10)$$

Remplaçons dans (4.8)

$$q_e = \frac{(T_P - T_E)}{(1-f_e) \cdot \delta r_e / K_P + f_e \cdot \delta r_e / K_E} = \frac{(T_P - T_E)}{\left(\frac{(1-f_e)}{K_P} + \frac{f_e}{K_E} \right) \delta r_e} \quad (4.11)$$

Donc :

$$k_{e-} = \left(\frac{(1 - f_e)}{K_P} + \frac{f_e}{K_E} \right)^{-1} \quad (4.12)$$

Pour le cas où l'interface est située au centre entre E et P, $f_e = 0.5$:

$$k_{e-}^{-1} = 0.5 \cdot (k_P^{-1} + k_E^{-1}) \quad (4.13)$$

« Signalons que dans notre étude dimensionnelle on a les conductivités constantes du liquide et celle du solide »

On intègre sur τ , en supposant qu'à chaque instant $k\Delta\tau$ (adimensionnel) l'enthalpie du centre prévaut sur tout le volume de contrôle considéré, ainsi pour le membre gauche de l'équation :

$$\int_k^{k+1} \left(\frac{r_w^3 - r_e^3}{3} \cdot \frac{\partial H^*}{\partial \tau} \right) \cdot d\tau = \frac{r_w^{*3} - r_e^{*3}}{3} \cdot (H_P^{*k+1} - H_P^{*k}) \quad (4.14)$$

Pour le membre droit, les flux thermiques peuvent être évalués avec les températures prises par les nœuds à l'instant $k\Delta\tau$ ou à $(k+1)\Delta\tau$ ou encore à une température moyenne des deux.

Les trois cas sont exprimés par :

$$\int_k^{k+1} \theta_p d\tau = [\beta \theta_p^{k+1} + (1-\beta) \theta_p^k] \Delta \tau \quad (4.15)$$

Suivant les valeurs de β on aura les schémas temporels :

- $\beta=1$: UN schéma dit implicite, les θ sont évaluées aux nouveaux temps $(k+1) \Delta \tau$, ce schéma est inconditionnellement stable.
- $\beta=0.5$: le schéma de Crank Nickolson est inconditionnellement stable.
- le dernier cas, retenu pour notre étude est ($\beta=0$) qui est un schéma explicite dans lequel les flux aux interfaces sont évalués avec les valeurs de θ au temps $k\Delta\tau$. Ce schéma nécessite une étude de stabilité.

$$H_n^{*k+1} = H_n^{*k} + \frac{3.\Delta\tau}{(r_w^{*3} - r_e^{*3})} \times \left[K_w^* . r_w^2 . \frac{(\theta_w^k - \theta_p^k)}{\Delta R} - K_e^* . r_e^2 . \frac{(\theta_p^k - \theta_e^k)}{\Delta R} \right] \quad (4.16)$$

Cet algorithme est applicable pour l'ensemble des nœuds intérieurs.

Pour le premier nœud (figure 4.2) qui correspond à un flux thermique nul du coté de $P=1$. On écrit alors :

$$H_n^{*k+1} = H_n^{*k} + \frac{6.\Delta\tau}{(\Delta r)^2} \times K_w^* (\theta_2^k - \theta_1^k) \quad (4.17)$$

Et pour le dernier nœud (figure 4.3), le terme flux de la face w est remplacé par la condition convective.

$$H_n^{*k+1} = H_n^{*k} + \frac{3.\Delta\tau}{(r_w^{*3} - R_e^3)} \times \left[-r_w^{*2} Bi \theta_s^2 - K_e^* . \frac{(\theta_n^k - \theta_{n-1}^k)}{\Delta R} \right] \quad (4.18)$$

$$H_n^{*k+1} = H_n^{*k} + \frac{3.\Delta\tau}{(r_w^{*3} - r_e^{*3})} \times \left[-\frac{2Bi.K_n^*}{2K_n^* + Bi.\Delta R} r_w^{*2} \theta_n^k - K_e^* . \frac{(\theta_n^k - \theta_{n-1}^k)}{\Delta R} \right] \quad (4.19)$$

3. Étude de stabilité

Pour le cas du schéma explicite, le flux de chaleur est constant entre (t_{n+1}, t_n) , la discrétisation sur le temps est basé sur la formule standard d'EULER et les valeurs de H_i^{k+1} sont obtenues par évaluation de la coté droite de l'équation (4.16), le grand avantage de cette méthode est sa simplicité, mais un critère de stabilité s'impose sur le pas du temps pour que les résultats soient stables

(Vasilios 1993)[43]. Il faut que les coefficients de θ^k ne sont pas négatifs pour le cas de la solidification (tout à fait le contraire pour le cas de la fusion), si on prend le premier nœud comme exemple :

$$H_1^{*k+1} = H_1^{*k} + \frac{3.\Delta\tau}{(\Delta R)^2} (K_1^* + K_2^*)(\theta_2^k - \theta_1^k) \quad (4.20)$$

Et en remplaçant l'expression de l'enthalpie :

$$H_1^{*k+1} = C^* (\theta_1^k - \theta_f) + \frac{1}{Ste} + \frac{3.\Delta\tau}{(\Delta R)^2} (K_1^* + K_2^*)(\theta_2^k - \theta_1^k) \quad (4.21)$$

$$C^* - \frac{3.\Delta\tau}{(\Delta R)^2} (K_1 + K_2) \geq 0 \quad (4.22)$$

Donc on obtient:

$$\Delta\tau \leq \frac{C^*(\Delta R)^2}{3(K_1^* + K_2^*)} \quad (4.23)$$

4. Enthalpie critique

L'énergie adimensionnelle totale dans un volume de contrôle est :

$$H_i^* V_{e_i}^* = \left[(\theta_i - \theta_m) V_s^* + \left(C^* (\theta_i - \theta_m) + \frac{1}{Ste} \right) V_l^* \right] \quad (4.24)$$

$$H_i^* \frac{4}{3} \pi (r_w^{*3} - r_e^{*3}) = \left[(\theta_i - \theta_m) \frac{4}{3} \pi (r_w^{*3} - r_s^{*3}) + \left(C^* (\theta_i - \theta_m) + \frac{1}{Ste} \right) \frac{4}{3} \pi (r_s^{*3} - r_e^{*3}) \right] \quad (4.25)$$

V_{e_i}, V_s, V_l sont respectivement le volume adimensionnel du volume de contrôle, le volume de la fraction solide et celle liquide.

Pour un volume de contrôle en état de changement de phase on a :

$$r_s^* = \frac{r_w^* + r_e^*}{2}, \quad \theta_i = \theta_f$$

D'où :

$$H_i^* = \left(\frac{1}{Ste} \right) \cdot \frac{(r_s^{*3} - r_e^{*3})}{(r_w^{*3} - r_e^{*3})} \quad (4.26)$$

Au moment où le front de fusion (ou solidification) atteint le nœud i , l'enthalpie volumique adimensionnelle est donné par :

$$H_c^* = \frac{1}{8Ste} \frac{r_w^{*3} + 3r_w^{*2} r_e^* + 3r_w^* r_e^{*2} - 7r_e^{*3}}{r_w^{*3} - r_e^{*3}} \quad (4.27)$$

5. Durée de changement de phase complet

Supposons que H^* varie linéairement avec le temps adimensionnel, et par interpolation on pourra définir l'instant où le nœud i change d'état. Pour éclaircir davantage, effectuons un zoom sur la fonction $H^*(\tau)$ entre deux instants successifs $k\delta\tau$ et $(k+1)\delta\tau$.

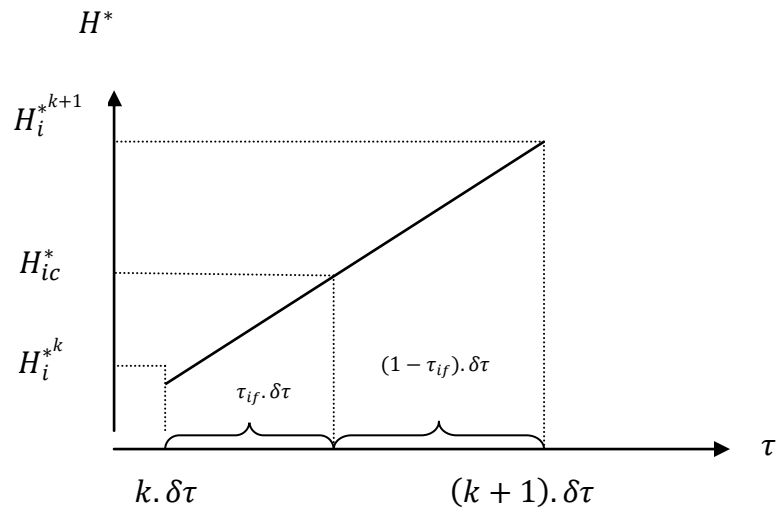


Figure 4.5 : Enthalpie d'un nœud i entre deux instants successifs (fusion)

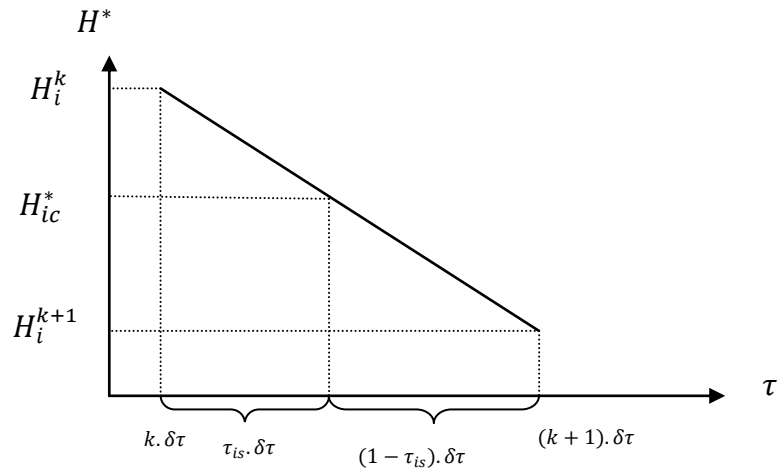


Figure 4.6 : Enthalpie d'un nœud i entre deux instants successifs (solidification)

Le temps adimensionnel nécessaire pour que le nœud change de phase est évalué par :

Solidification :

$$\tau_{is} = \left(k + \frac{H_{ic}^* - H_i^{k+1}}{H_i^k - H_i^{k+1}} \right) \delta\tau \quad (4.12)$$

Fusion :

$$\tau_{if} = \left(k + \frac{H_{ic}^* - H_i^k}{H_i^{k+1} - H_i^k} \right) \delta\tau \quad (4.13)$$

τ_{is} représente la durée de solidification complète du *MCP*.

τ_{if} représente la durée de fusion complète du *MCP*.

6. Algorithme de calcul

La méthode de calcul se résume par :

- 1) Le calcul du champ de l'enthalpie pour chaque pas temporel
- 2) Détermination de la position de l'interface.
- 3) Le calcul de la durée de changement de phase complet.

Chapitre V
Résultats et discussions

5.1. Validation :

Pour connaître le degré de précision de notre modèle, nous avons comparé nos résultats aux quelques travaux de la littérature.

5.1.1. La cristallisation :

Pour le cas de la solidification London et Seban ont développés une solution du phénomène de la cristallisation d'un MCP dans une capsule sphérique à l'aide de la méthode quasi-stationnaire, Ismail a utilisé la méthode de différence finis. La figure 4.7 représente l'évolution de l'interface en fonction du temps. Nous constatons une très bonne concordance avec le modèle d'Ismail par contre une légère différence entre nos résultats et ceux de London et Seban à la fin du processus.

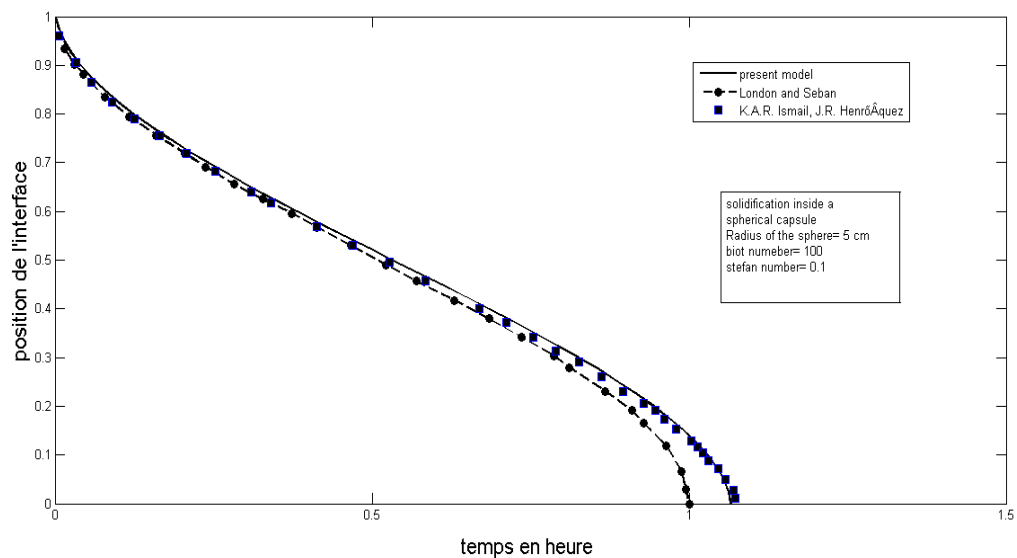
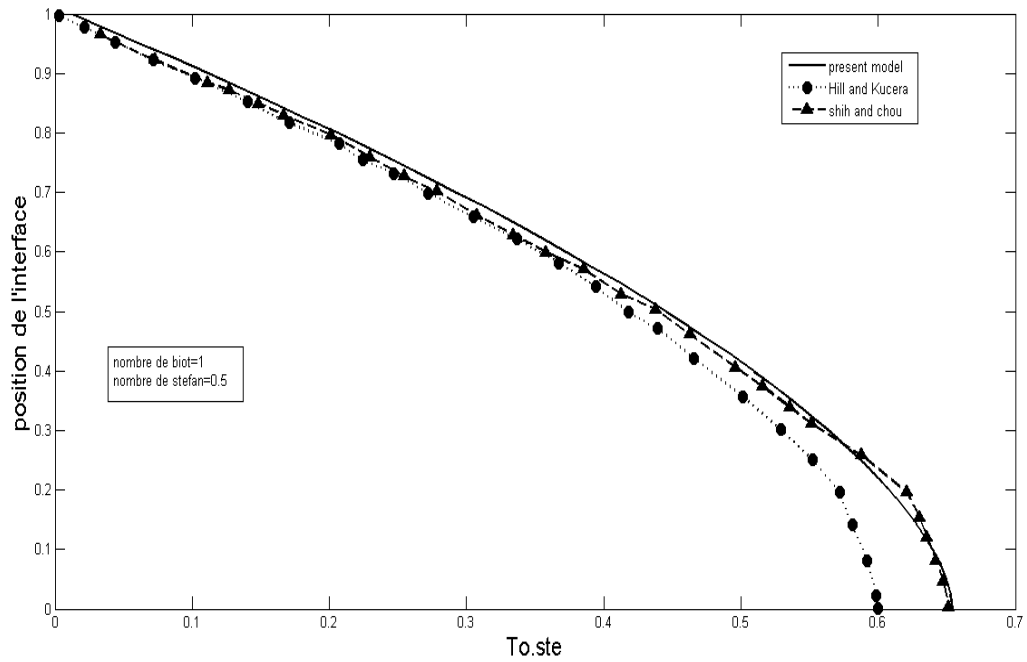


Figure 5.1: Comparaison du présent modèle et ceux d'Ismail (2000) et le modèle de London et Seban

Une deuxième comparaison de nos résultats a été effectuée avec deux autres études, une bonne conformité est relevée en le modèle du Hill et Kucera (1983) celle du Shih et Chou (1971).



Figure

5.2: Comparaison avec d'autres modèles

5.2.1. La fusion :

Pour le cas de la fusion, on a comparé le présent modèle avec les travaux théoriques et expérimentaux de M.Veerappan (2009). L'effet de la convection naturelle est pris en compte dans la cinétique de transfert de chaleur, la température de la surface de la capsule est considérée comme constante. Donc pour cet effet, on a adopté un nombre de Biot suffisamment grand pour que la comparaison soit possible.

Les résultats sont illustrés dans les figures suivantes.

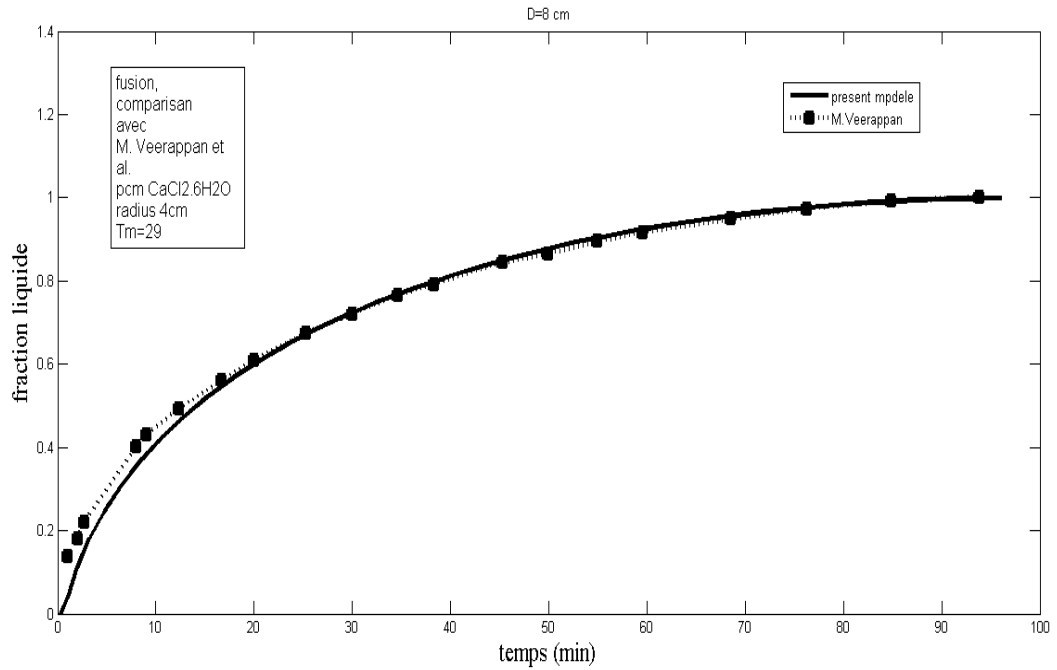


Figure 5.3: Comparaison de la fraction liquide de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une capsule sphérique de 6cm de diamètre

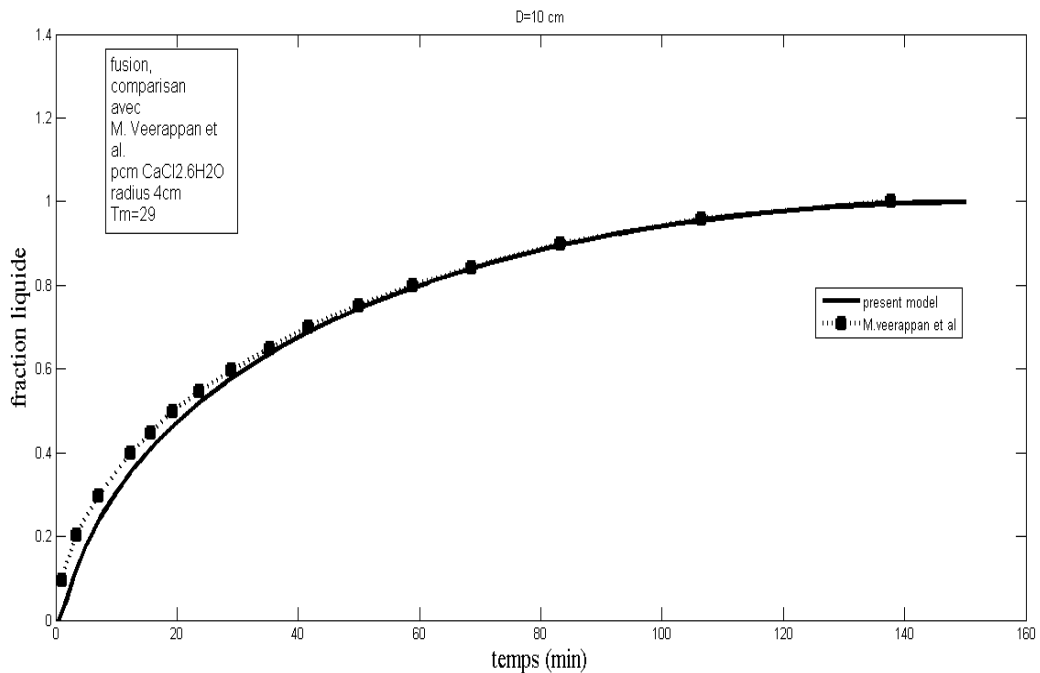


Figure 5.4: Comparaison de la fraction liquide de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une capsule sphérique de 8cm de diamètre

D'après les figures (4.9, 4.10), nous remarquons une bonne concordance entre les deux modèles pour le cas des petites capsules et ce qui est présenté

clairement dans la figure (4.11). Pour les grandes géométries on peut observer une petite différence qui revient d'un part au phénomène de la convection naturelle à l'intérieur de la sphère et d'autre part aux conditions initiales imposées.

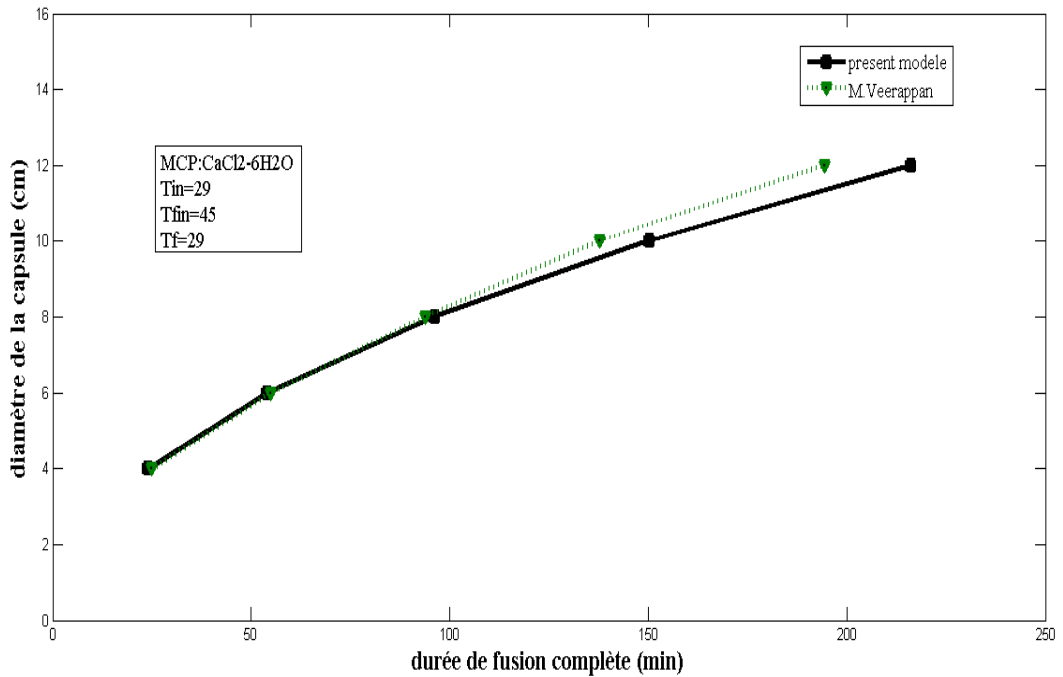


Figure 5.5: Comparaison de la durée de fusion complète pour différents diamètres.

L'erreur est de l'ordre de 10% pour le cas d'une sphère de 12 cm de diamètre et ça est dû à l'effet de la convection naturelle qui joue un rôle dans le transfert de chaleur et dans la vitesse de la fusion dans les grandes géométries.

Après avoir validé notre modèle, on peut l'utiliser pour l'étude d'une capsule sphérique de rayon r^* .

La capsule est remplie d'un *MCP* à une température initiale ($T_i \leq T_f$ ou $T_i \geq T_f$). A l'instant $t=0$ la surface externe de la capsule est exposée à un fluide de température T_∞ , ($T_\infty \neq T_f$). La différence de température provoque automatiquement, un flux thermique convectif entre le fluide et le *MCP*. Le changement de phase du *MCP* commence de la surface externe vers le centre.

Il est supposé:

- la déformation du volume due à la variation de la température est négligeable
- L'enveloppe est supposée de très faible épaisseur et d'un matériau de très bonne conductivité thermique pour qu'on puisse négliger sa résistance thermique.
- Le processus de changement de phase est immédiatement déclenché dès que le *MCP* franchit sa température de fusion.
- Les transferts de chaleur au sein du matériau à changement de phases sont contrôlés par le mécanisme de conduction, la convection jouant un rôle négligeable compte tenu de la viscosité élevée du sel à l'état liquide et de microstructure des composites (Lopez ,2007)

La présente étude thermique portera sur deux volets :

- Étude adimensionnelle générale.
- Étude dimensionnelle d'un nodule sphérique pour le stockage d'énergie à haute température.

2. Étude adimensionnelle

2.1. Etude de la fusion :

2.1.1. Effet de Biot :

Les figures (5.7 et 5.8) présentes l'évolution de la fraction liquide ainsi le front de fusion d'un MCP a sa température de fusion en fonction de temps adimensionnel pour plusieurs valeurs de Biot.

Pour des petits nombres de Biot inférieur à 1 on remarque que les profils sont quasi linéaires. Dans cette plage, il y a une hyper-dépendance entre le nombre de Biot et la durée de la fusion mais a partir de Biot >10 les courbes deviennent peu sensible au nombre de Biot et la durée de la fusion complète ne change pas et demeure quasi constante.

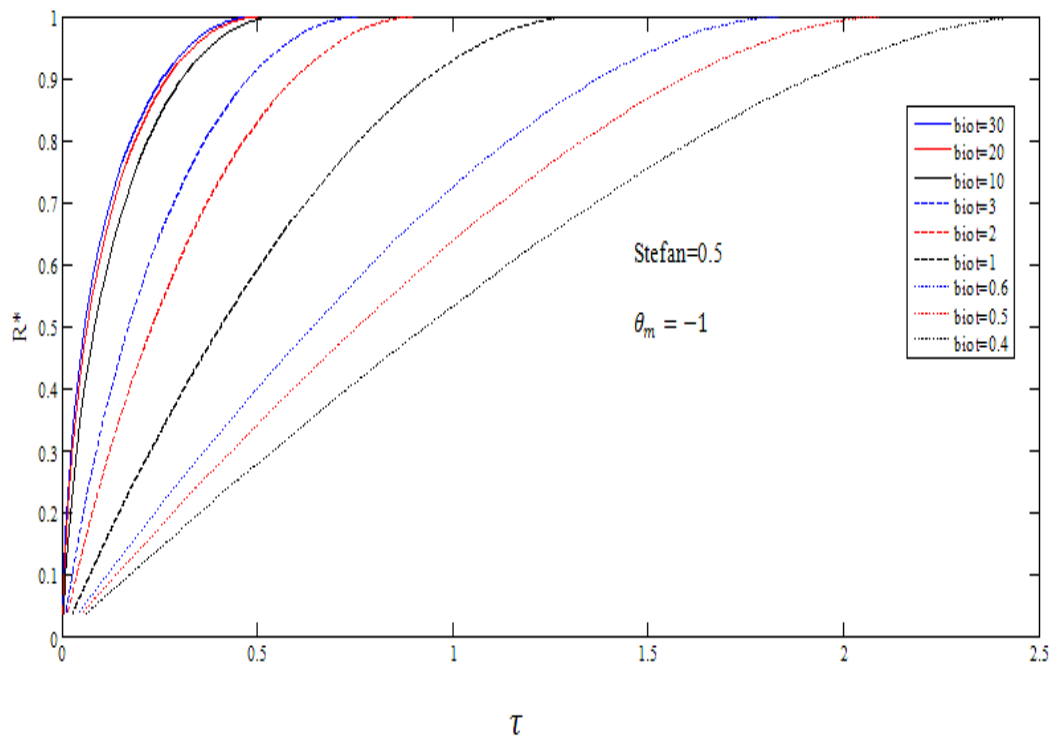


Figure 5.6 : fraction liquide (effet de Biot)

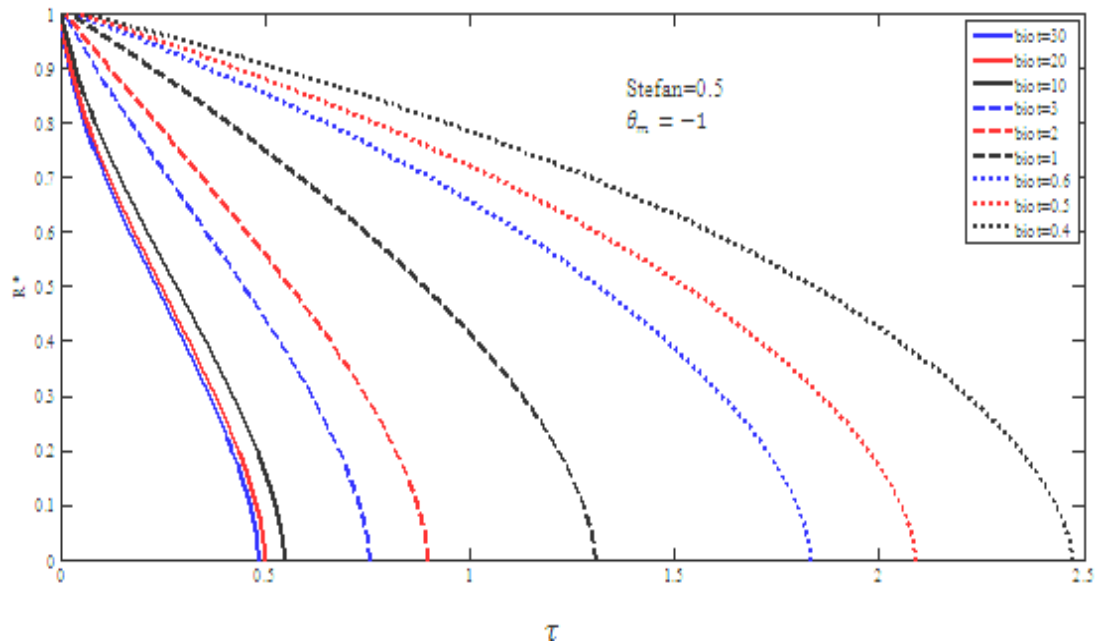


Figure 5.7 : Position d'interface liquide-solide (effet de Biot)

2.1.2. Effet de Stefan :

Pour un nombre de Biot=10, on a étudié l'effet de nombre de Stefan sur le front de fusion et la fraction liquide d'un MCP a sa température de fusion.

Le même comportement qu'on a remarqué dans l'étude précédente (effet de Biot), est constaté vis-à-vis du nombre de Stefan, avec certainement une différence dans les ordres de grandeur :

$Ste < 0.05$: une très forte sensibilité de la durée de fusion complète au nombre de Stefan

$0.05 \leq Ste$: influence peu importante de nombre de Stefan sur la durée de changement de phase.

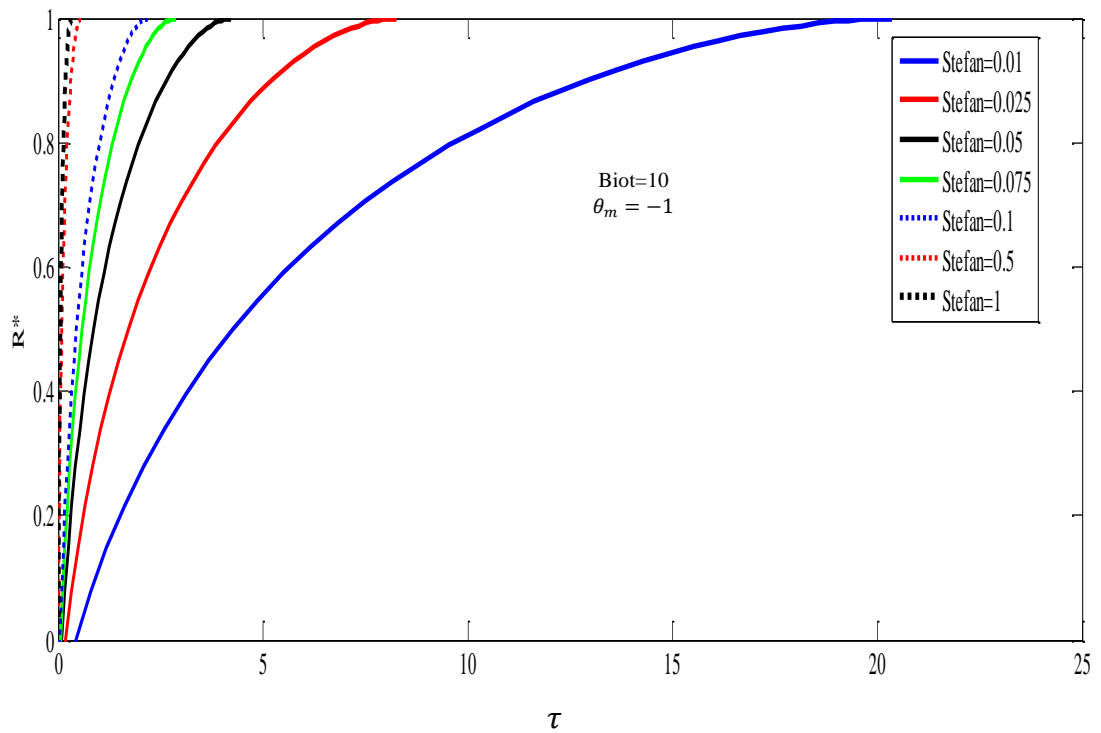


Figure 5.8 : Fraction liquide (effet de Stefan)

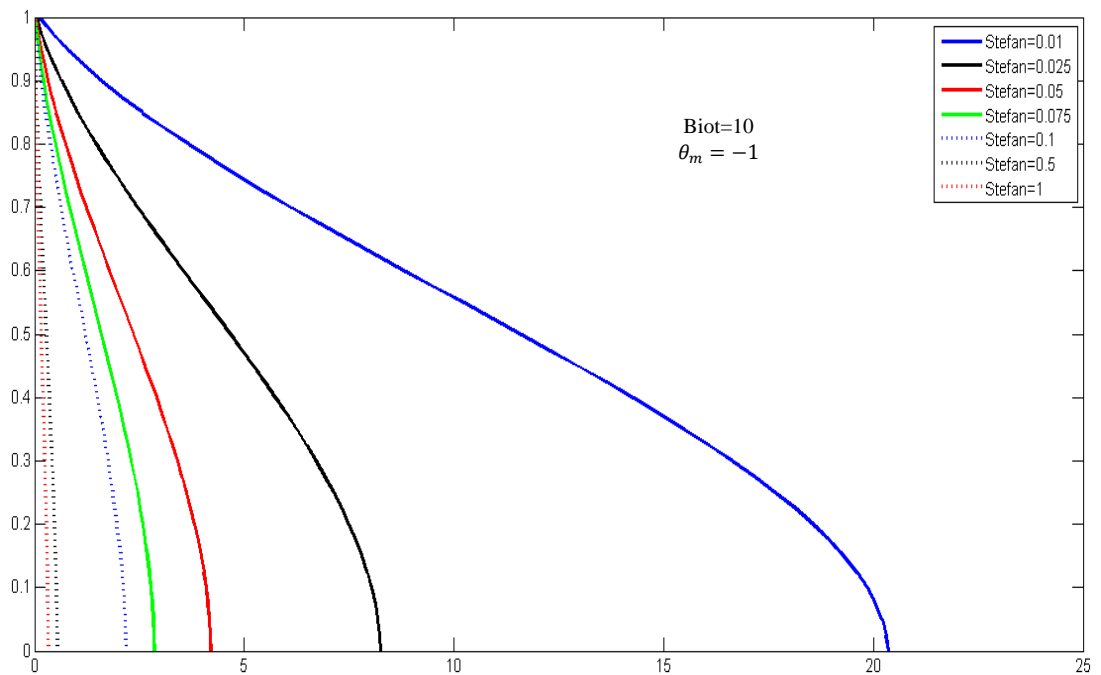


Figure 5.9 : Position d'interface liquide-solide (effet de Stefan)

2.2. Étude de la Solidification :

Comme il est signalé auparavant, notre modèle est purement conductif donc les résultats obtenus pour le cas de la solidification sont les mêmes pour le cas de la fusion.

2.2.1. Effet de Biot

L'effet du nombre de Biot sur la solidification pour $Stefan=1$, il en est tiré trois zones distinctes :

$Bi > 10$: la solidification n'est guère affecté

$0.5 < Bi < 10$: proportionnalité inverse entre le nombre de Biot et le temps de solidification.

$Bi < 0.5$: hyper dépendance

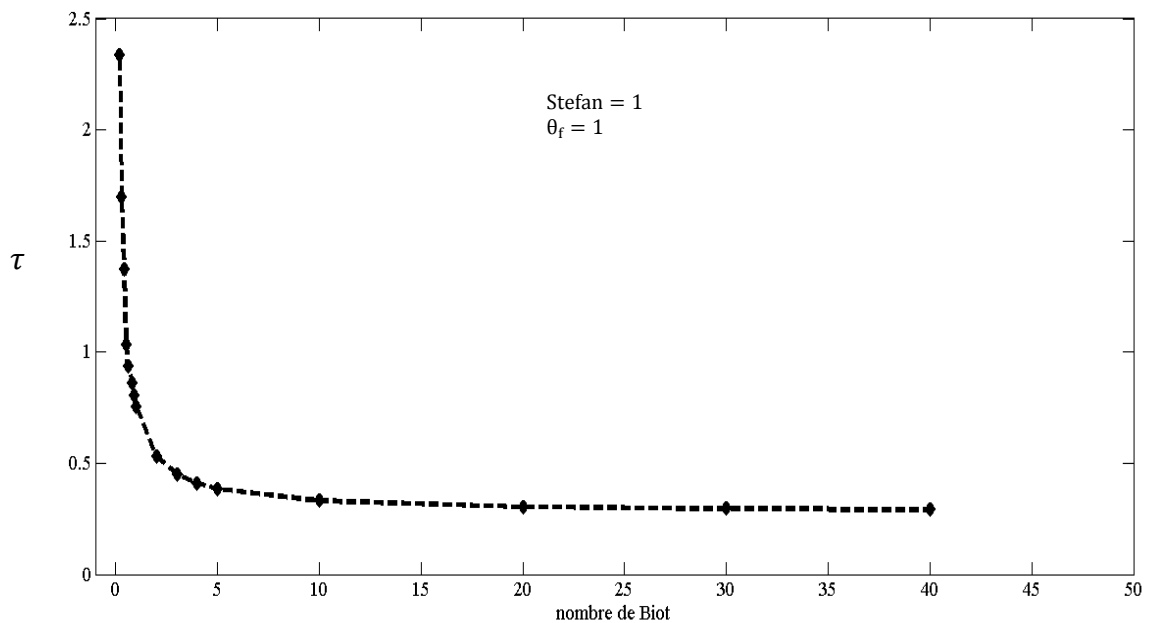


Figure 5.10 : Durée de la solidification complète (effet de Biot)

2.2.2. Effet de Stefan

La figure 5.12 montre que le temps de la solidification complète devient sensible au nombre de Stefan s'il franchit le seuil $Ste < 0.4$ au-delà de cette valeur la durée de changement de phase augmente progressivement jusqu'à $Ste = 0.1$ avant d'aller aux valeurs très grandes pour $Ste < 0.1$.

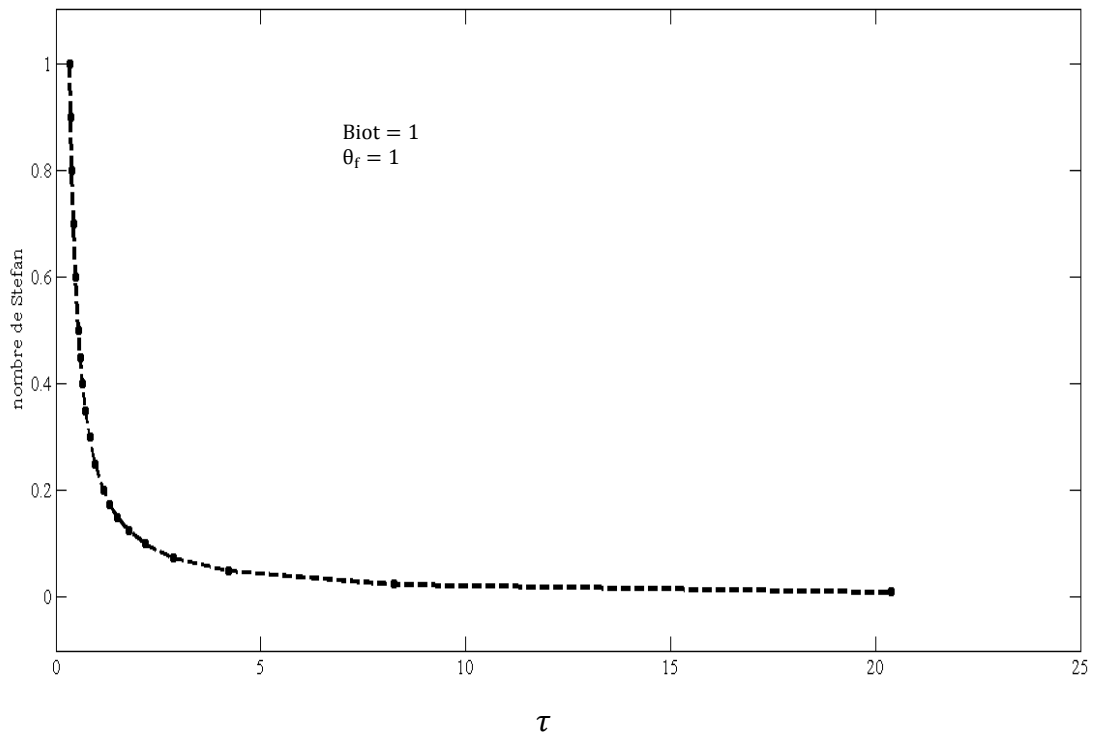


Figure 5.11 : Durée de la solidification complète (effet de Stefan)

2.3. Étude d'un MCP initialement à sa température de fusion

2.3.1. Champs d'enthalpie d'un MCP à sa température de fusion

Chaque point du *MCP* est à un niveau thermique constant avant de voir ce niveau change instantanément (changement adiabatique), ceci correspondant à une charge ou décharge thermique en faveur d'un changement de phase liquide solide suivi d'un échange de chaleur sensible jusqu'au niveau thermique où le *MCP* occupe ces conditions.

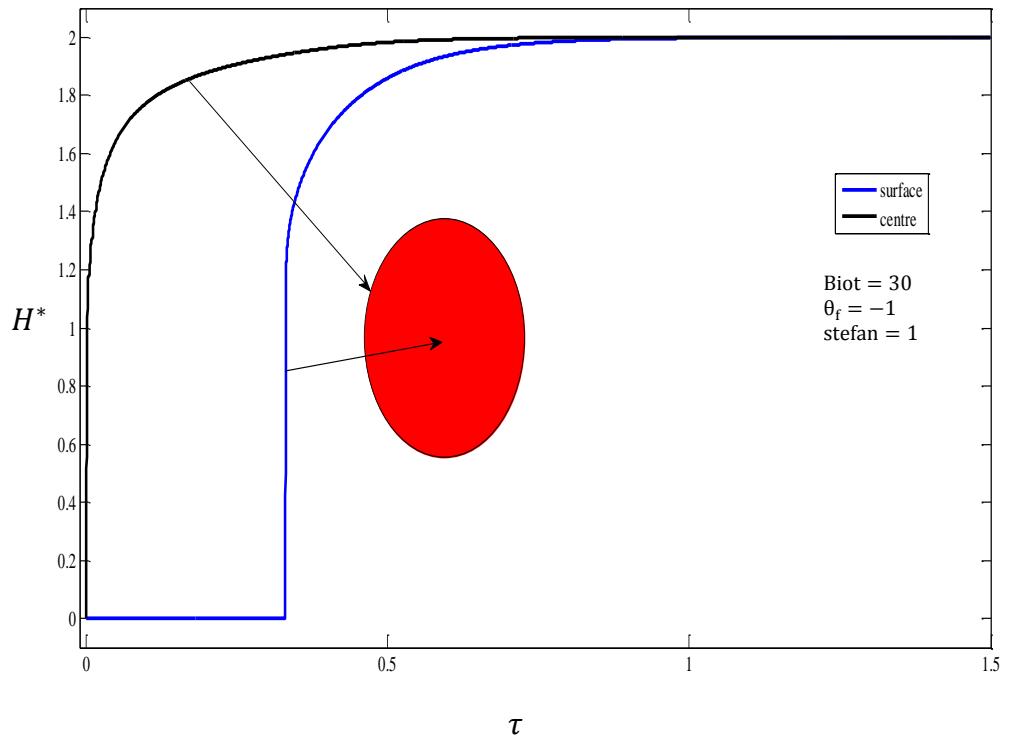


Figure 5.12 : Champs d'enthalpie (fusion)

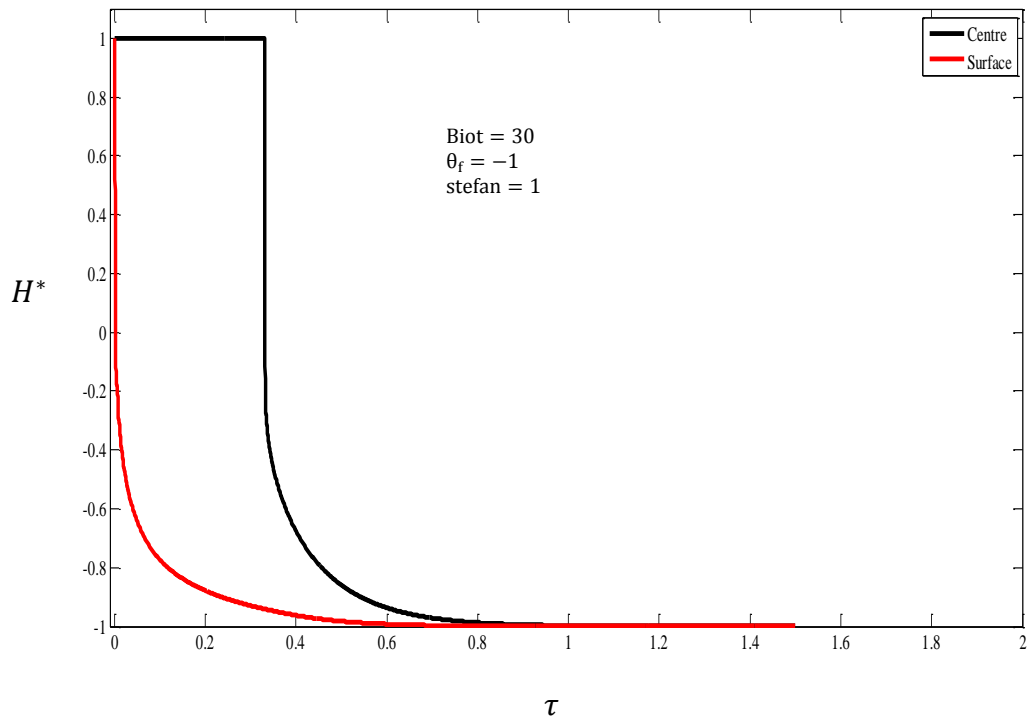


Figure 5.1 : Champs d'enthalpie (solidification)

2.3.2. Champs de température

Les figures suivantes présentent l'évolution de la température adimensionnelle au cours du temps du centre et la surface de la capsule pour le centre il garde sa température de fusion, puis subit un changement brusque qui correspond au changement de phase liquide-solide avant de converger exponentiellement vers la température du fluide externe. Pour la surface, la température change rapidement son valeur pour prendre la valeur de la température extérieure.

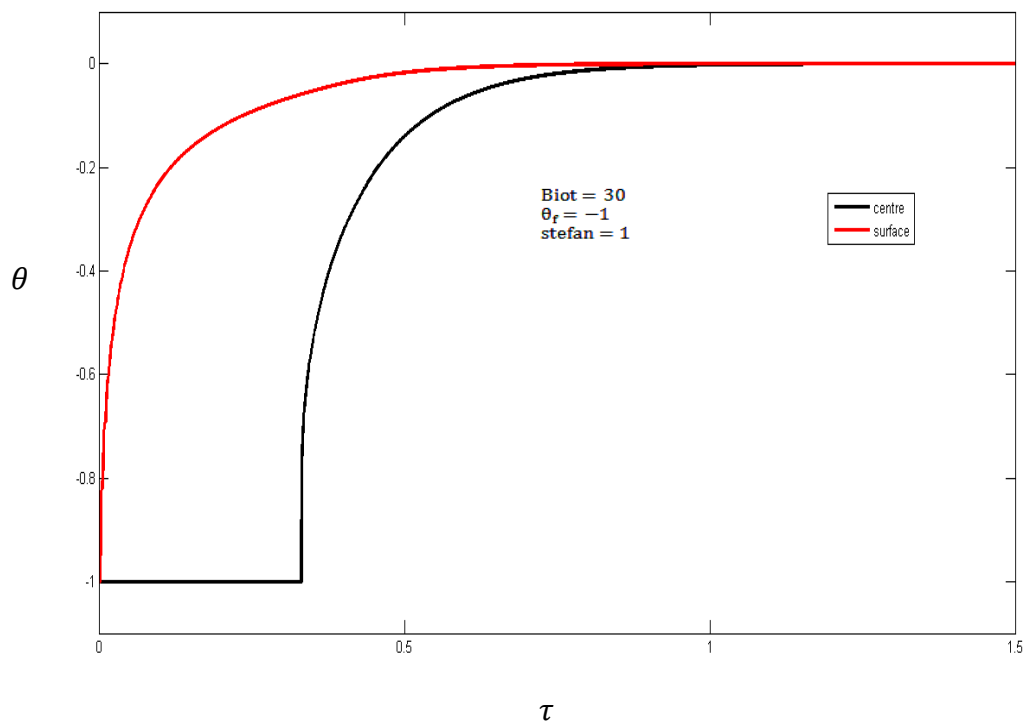


Figure 5.14 : Champs de température (fusion)

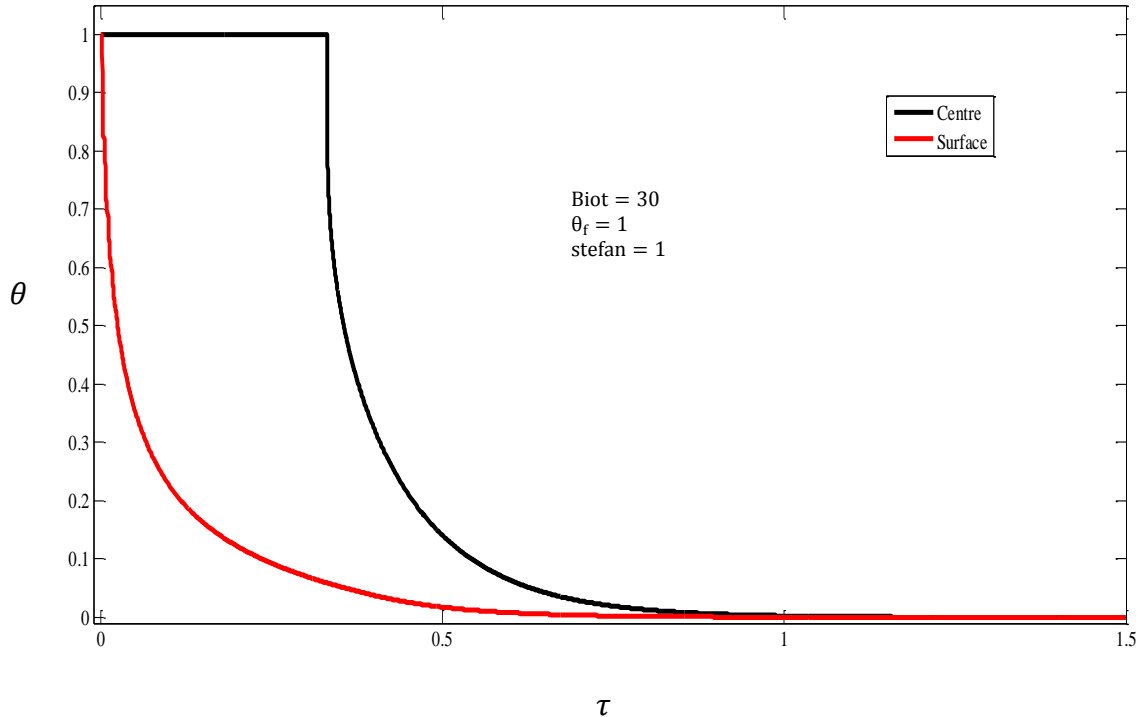


Figure 5.15 : Champs de température (solidification)

2.4. Étude d'un MCP initialement liquide ou solide

2.4.1. Évolution du champ de température

Dans ce qui précède et par mesure de simplification, on a fait séparation d'une phase très importante précédant l'instant où le changement de phase commence à avoir lieu.

Dans cette section, on prend en attention cette phase bien éclaircie par les figures (5.17 et 5.18), cela correspond à l'échange de la chaleur sensible qui fait passer le *MCP* de l'état initial considéré à un état de changement de phase où le matériau n'a besoin que de la chaleur latente ni plus ni moins pour devenir change de phase. la courbe se traduit par :

- une phase d'échange de la chaleur sensible amenant le *MCP* de la température initiale à la température de fusion. il s'agit d'un problème de conduction thermique pure. Ensuite le maintien de cette température jusqu'à ce que le *MCP* devienne solide ou liquide. Enfin la dernière phase qui garantit l'équilibre thermique entre la nouvelle phase aussitôt formée et les conditions thermiques imposées par échange de la chaleur sensible.

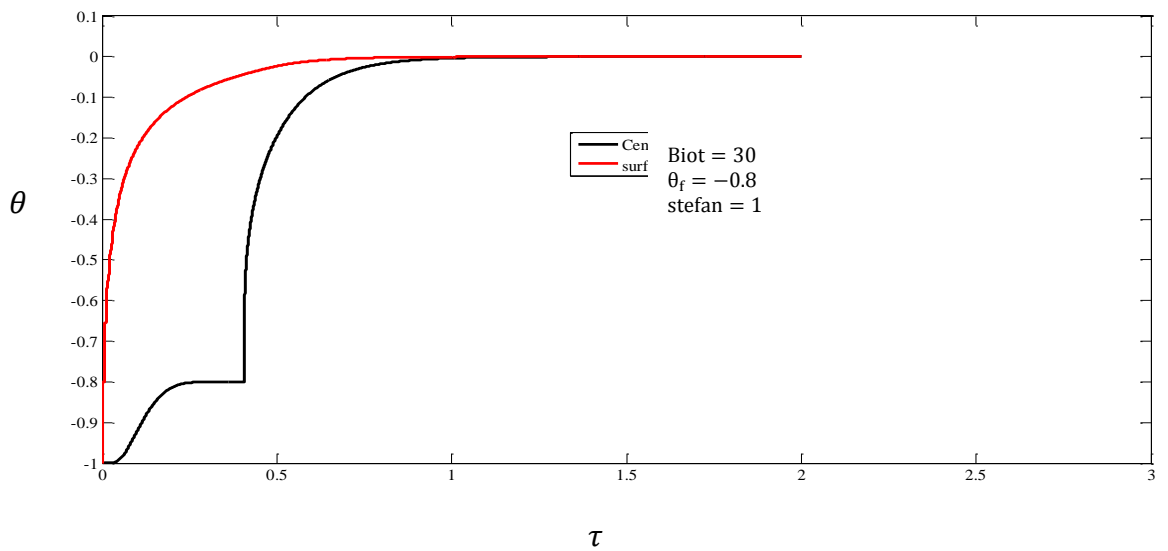


Figure 5.16 : Champs de température d'un MCP initialement solide (fusion)

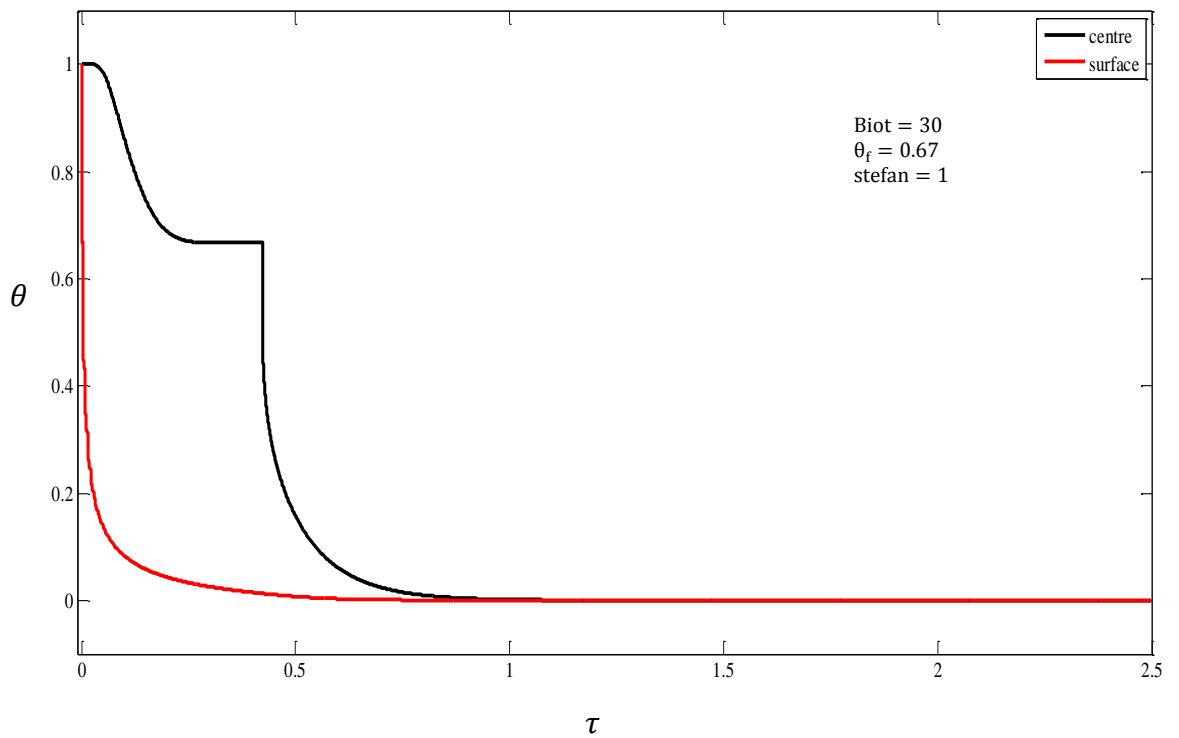


Figure 5.17 : Champs de température d'un MCP initialement liquide (solidification)

2.4.2. Champ d'enthalpie

le même profil est observé pour le champ de l'enthalpie avec la présence d'une chute instantanée de l'enthalpie en faveur d'un changement de phase liquide solide qui sépare les deux phases d'échange thermique sensible (liquide et solide),

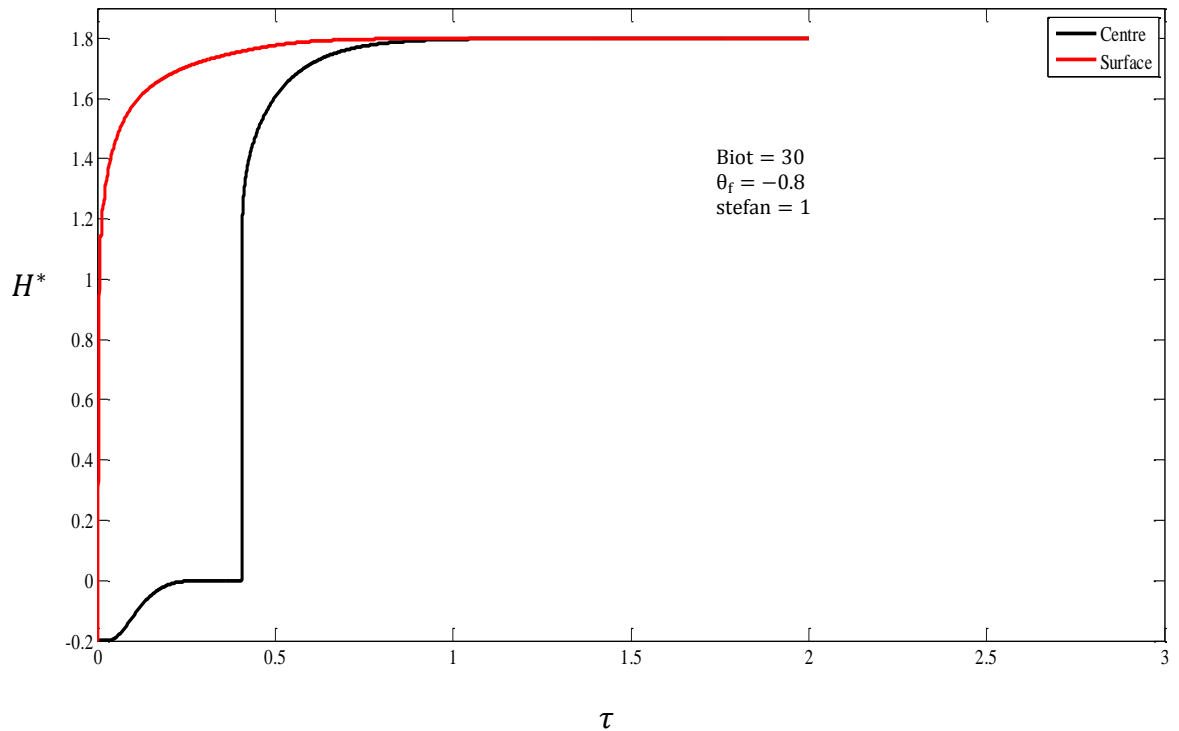


Figure 5.18 : Champs d'enthalpie d'un MCP initialement solide (fusion)

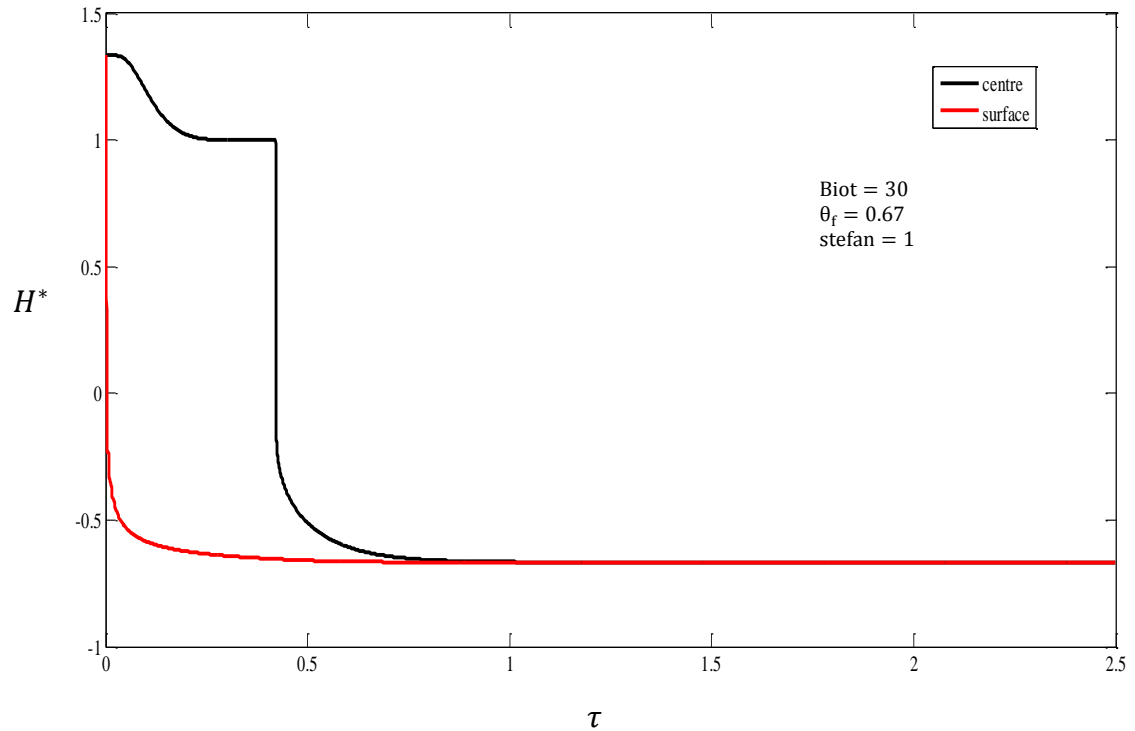


Figure 5.19 : Champs d'enthalpie d'un MCP initialement liquide (solidification)

3. Etude dimensionnel

3.1. Étude de KNO_3 comme MCP

Pour plus de particularité et afin de répondre aux objectifs de cette étude. Prenons une sphère remplie de KNO_3 . Ce matériau est caractérisé par une grande chaleur latente et le faible cout, le KNO_3 représente un bon choix comme un matériau à changement de phase pour le stockage d'énergie à haute température (Chaxiu 2008)[44]. Autour de la surface du nodule circule un fluide frigoporteur ou bien caloporteur, le coefficient d'échange thermique est considéré constant, l'effet de la convection naturelle à l'intérieur de la capsule est négligeable.

3.1.1. Le processus de cristallisation et la surfusion

La plupart des solides sont cristallins de particules arrangées sous forme de mailles répétitifs. De ce fait la formation d'une telle maille demande la pénétration des atomes et molécules qui prend généralement du temps ou

encore un supplément d'énergie extraite ce qui explique l'état métastable dite surfusion qui est le maintien de l'état liquide même à des températures inférieures à celle de la fusion. La surfusion qui accompagne la cristallisation est rarement observée lors du processus de la fusion ou l'état liquide ne demande pas de structures pour se former (Akyurt, 2002)[45].

3.1.2. Les paramètres physiques constants dans l'étude

Dans le tableau 5.1, sont présentés les paramètres utilisés dans la présente étude.

Tableau 5.1 : propriétés physiques de KNO_3

masse volumique	$\rho = 1870 \text{ kg/m}^3$
conductivité thermique	$K = 0.5 \text{ W/m.k}$
chaleur spécifique	$C = 1850 \text{ J/kg.}^\circ\text{C}$
chaleur latente	$L = 115000 \text{ J/kg}$
température de fusion	$T_f = 337^\circ\text{C}$

3.1.3. Effet du coefficient d'échange thermique

Le premier facteur proposé est le coefficient d'échange thermique. Indiquons que ce paramètre n'est pas tout à fait constant, il est en variation continue dépendant de plusieurs paramètres comme la nature du fluide et ses propriétés, la vitesse de l'écoulement du fluide.

Pour des coefficients allant de (100 à 500 $\text{W/m}^2\text{C}$), il s'est avéré que la durée de changement de phase complet d'un nodule sphérique est inversement proportionnelle au coefficient d'échange thermique.

Sur les figures (5.21, 5.22), on a l'évolution de la fraction liquide et le front de fusion d'un nodule de ($\varnothing = 40 \text{ mm}$) rempli de KNO_3 , une différence de 40°C entre la température initiale du MCP et la température du fluide extérieur.

Nous remarquons que pour $h = 500 \text{ W/m}^2\text{C}$, le MCP prend environ 2 heures 13 minutes pour un changement de phase complet ; alors que pour $h = 100$

$W/m^2\text{C}$, cette durée s'accroît à 2 heures 41 minutes, soit une différence de 28 minutes environ.

Les mêmes constatations pour le cas de la solidification.

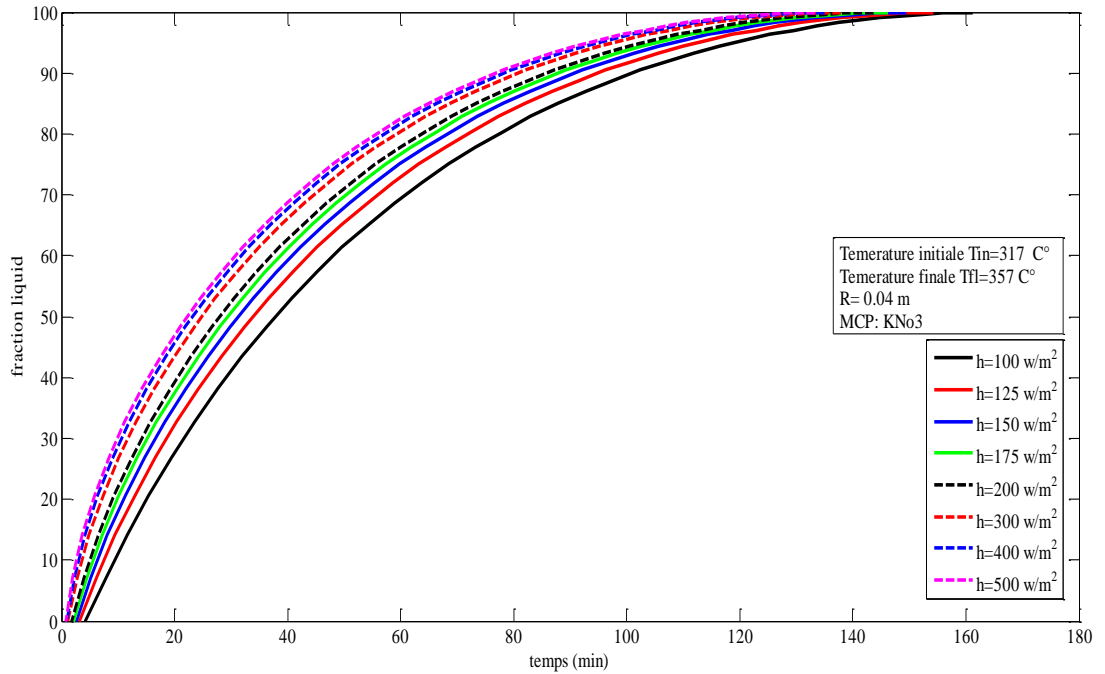


Figure 5.20 : Fraction liquide, effet du coefficient d'échange thermique (fusion)

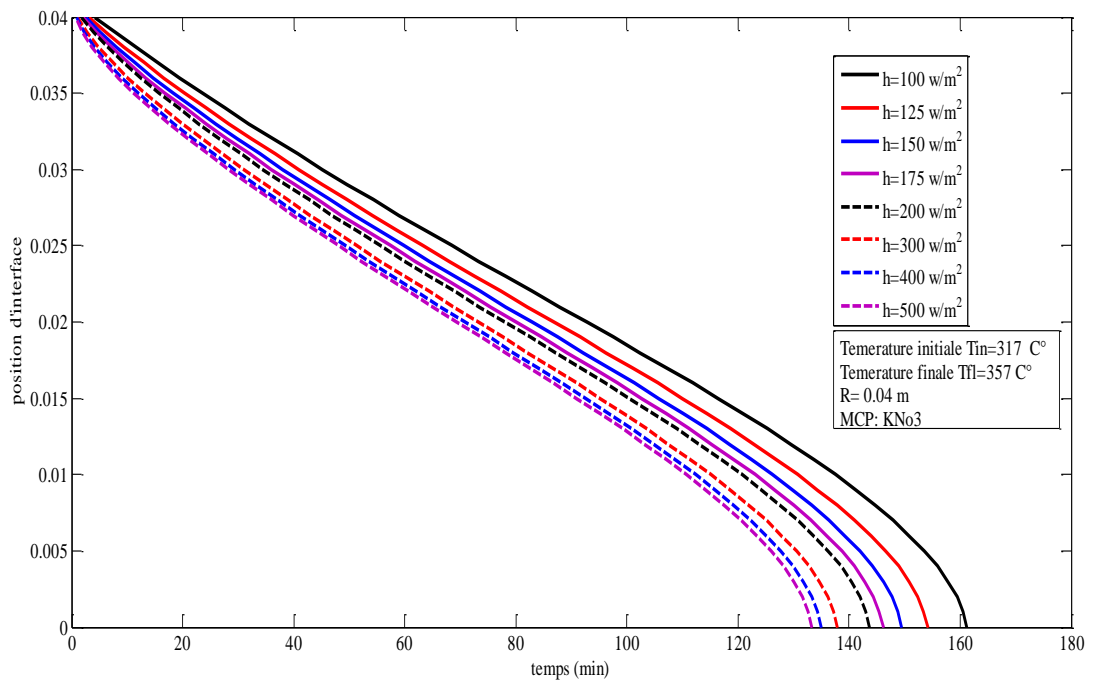


Figure 5.21 : Front de fusion, effet du coefficient d'échange thermique

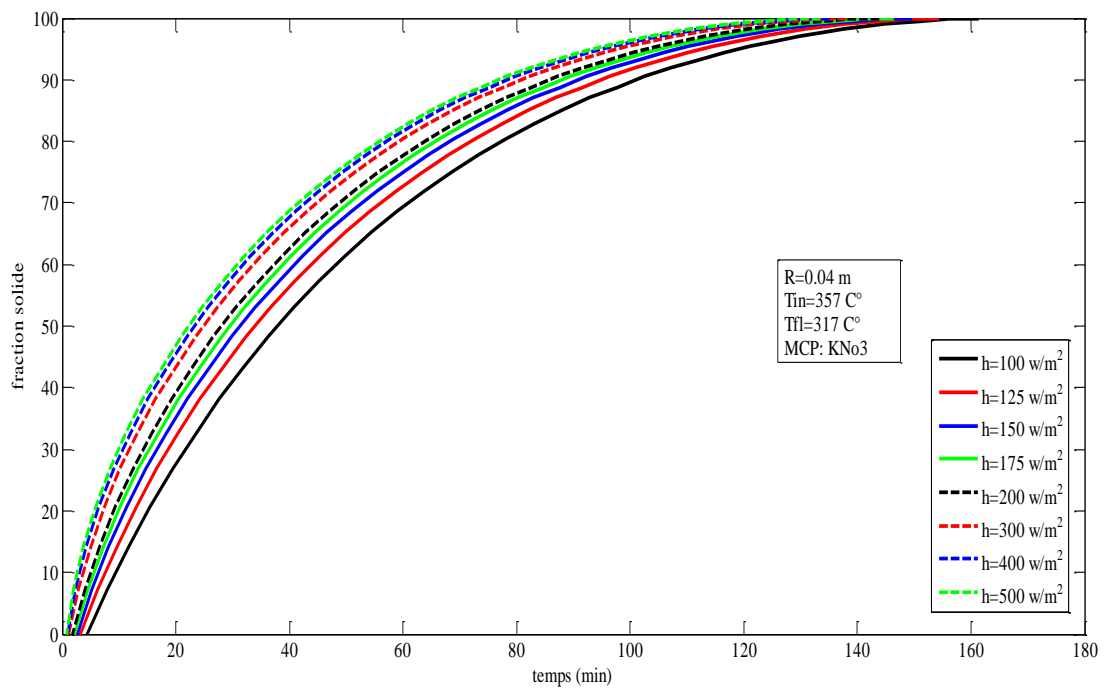


Figure 5.22 : Fraction solide, effet du coefficient d'échange thermique

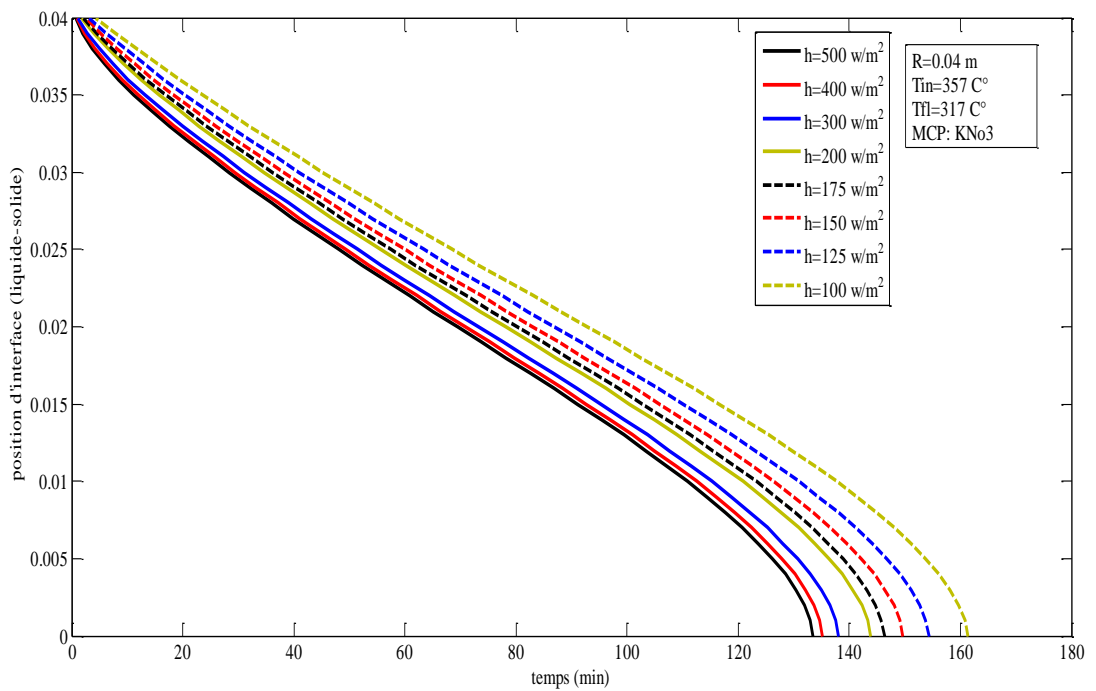


Figure 5.23 : Front de solidification, effet du coefficient d'échange thermique

Il est conclu qu'on a gain à augmenter le coefficient d'échange thermique pour diminuer la durée du processus de changement de phase.

3.1.4. Effet de la température du fluide

Pour étudier l'effet de la température du fluide extérieur qui garantis l'apport de la quantité de chaleur nécessaire au changement de phase du MCP. Pour un laps allant de 350°C à 390°C pour le cas de la fusion et de 280°C à 327°C pour la solidification, les résultats de la simulation sont apportés dans les figures ci-dessous.

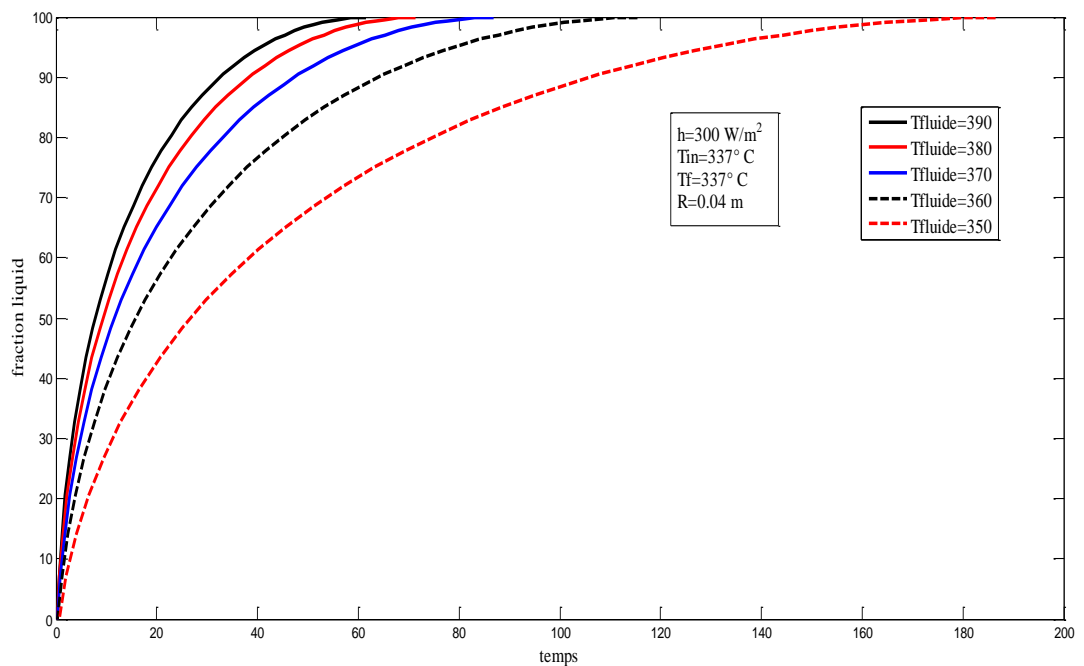


Figure 5.24 : Fraction liquide, effet de la température du fluide

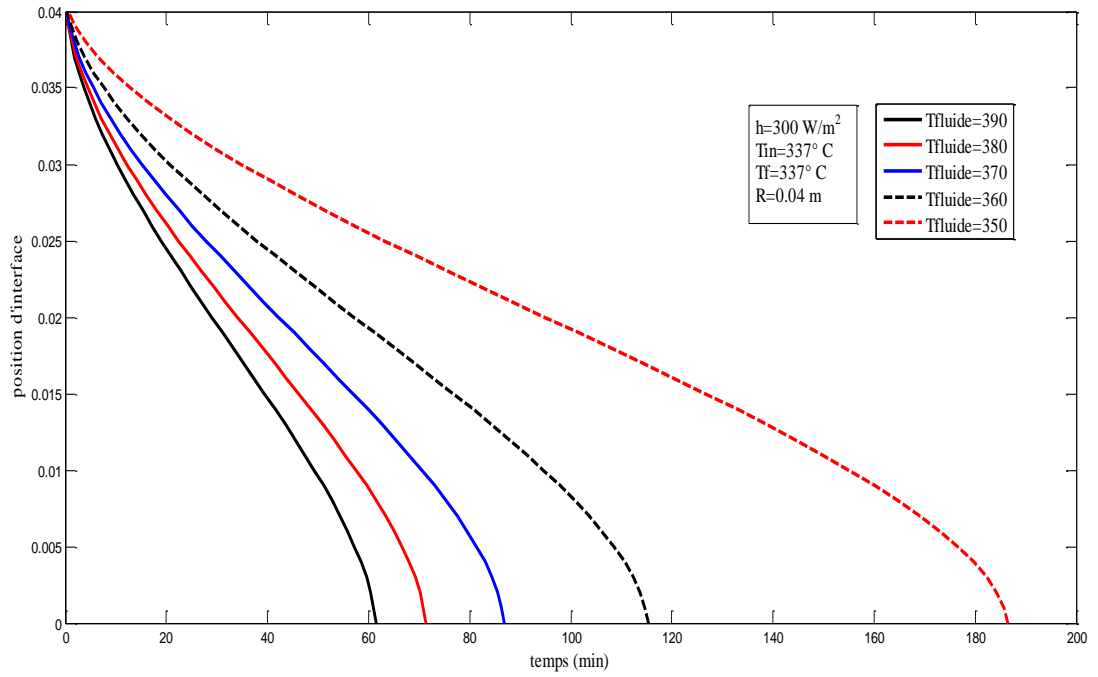


Figure 5.25 : Front de fusion, effet de la température du fluide

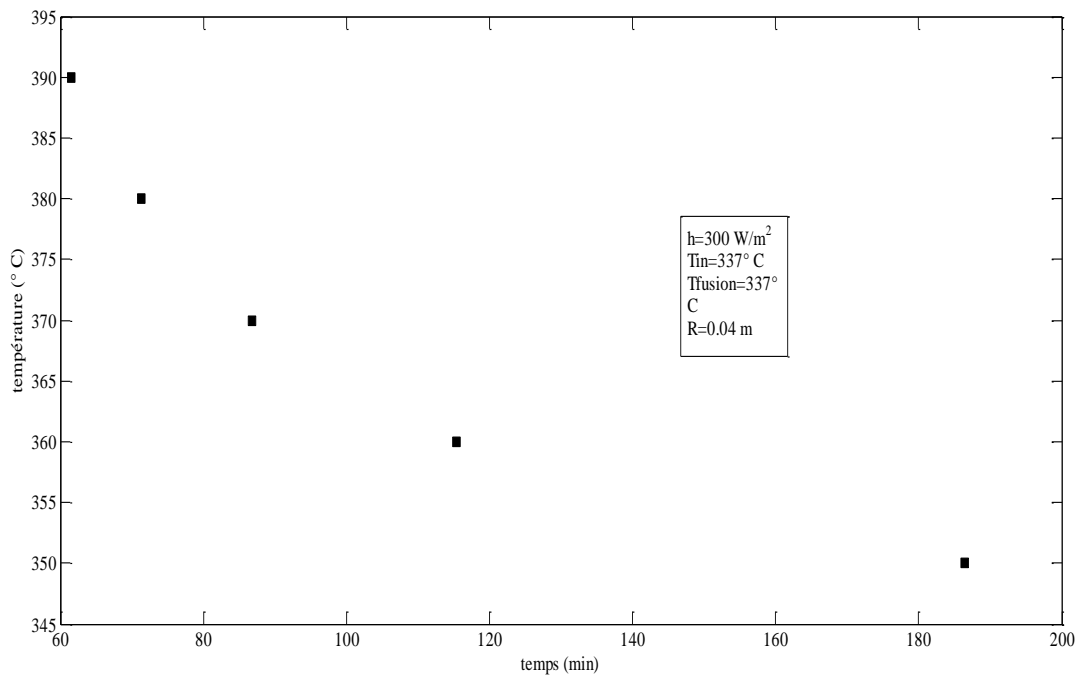


Figure 5.26 : Durée de fusion complète, effet de la température du fluide extérieur

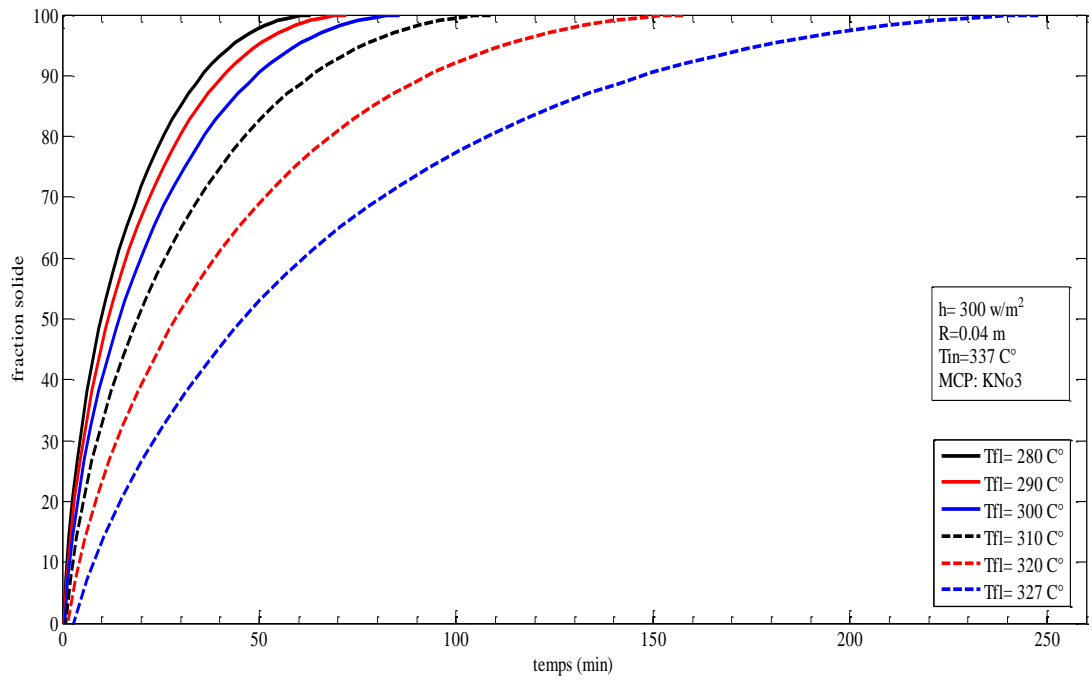


Figure 5.27 : Fraction solide, effet de la température du fluide

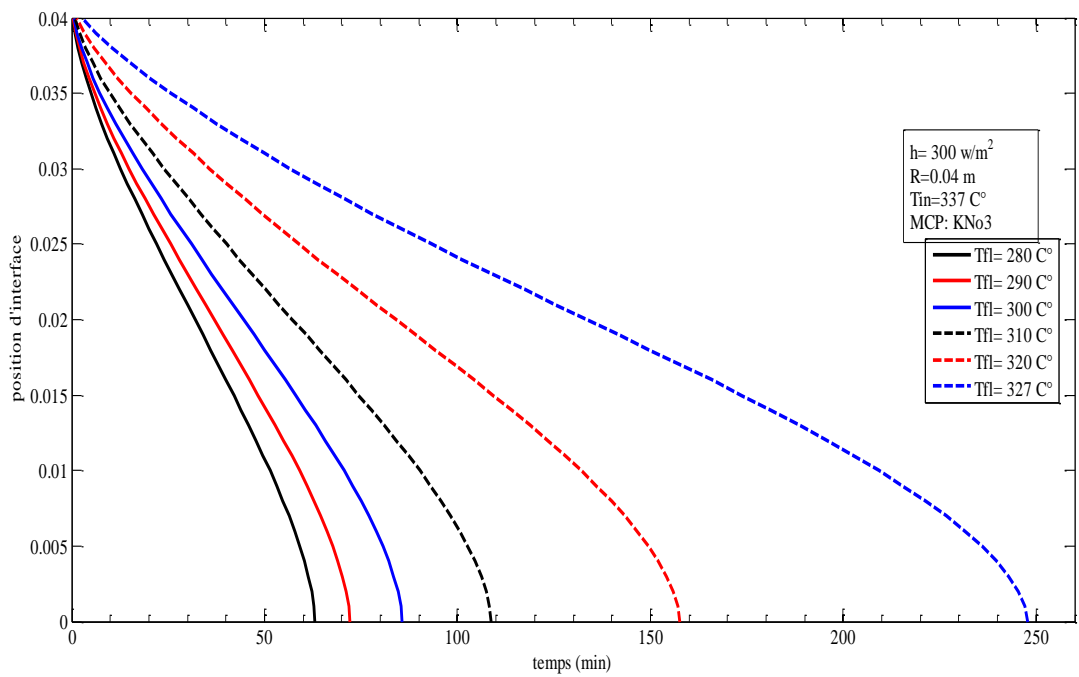


Figure 5.28 : Front de solidification, effet de la température du fluide

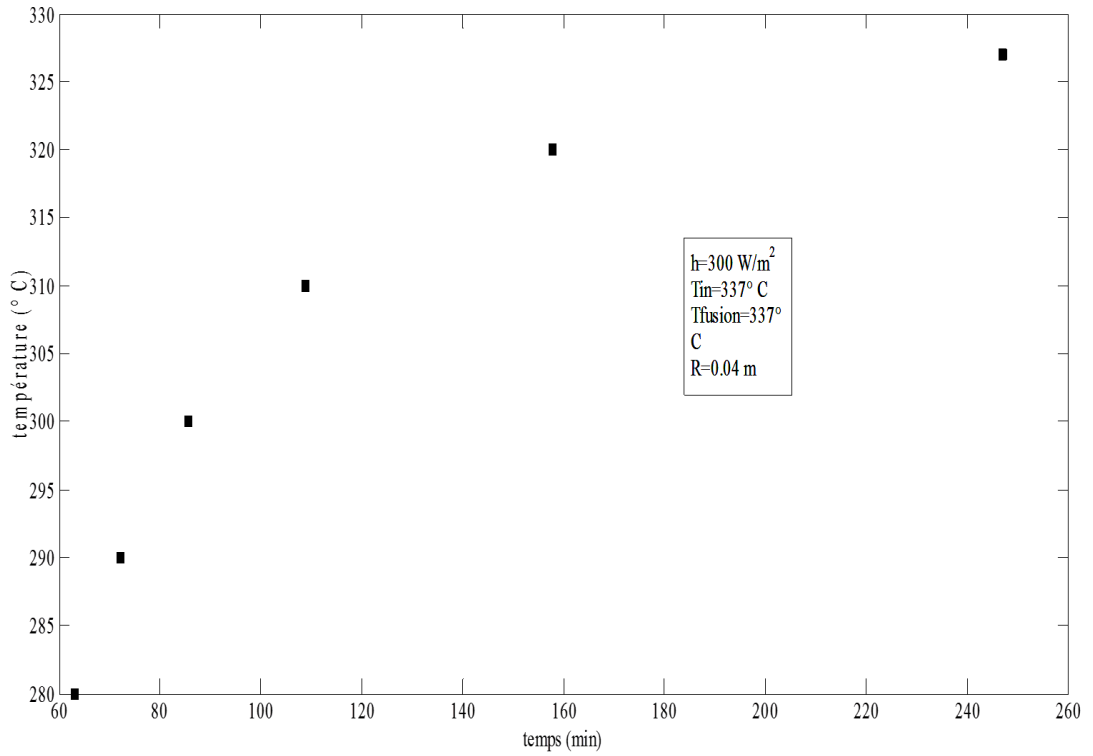


Figure 5.29 : Durée de solidification complète, effet de la température du fluide

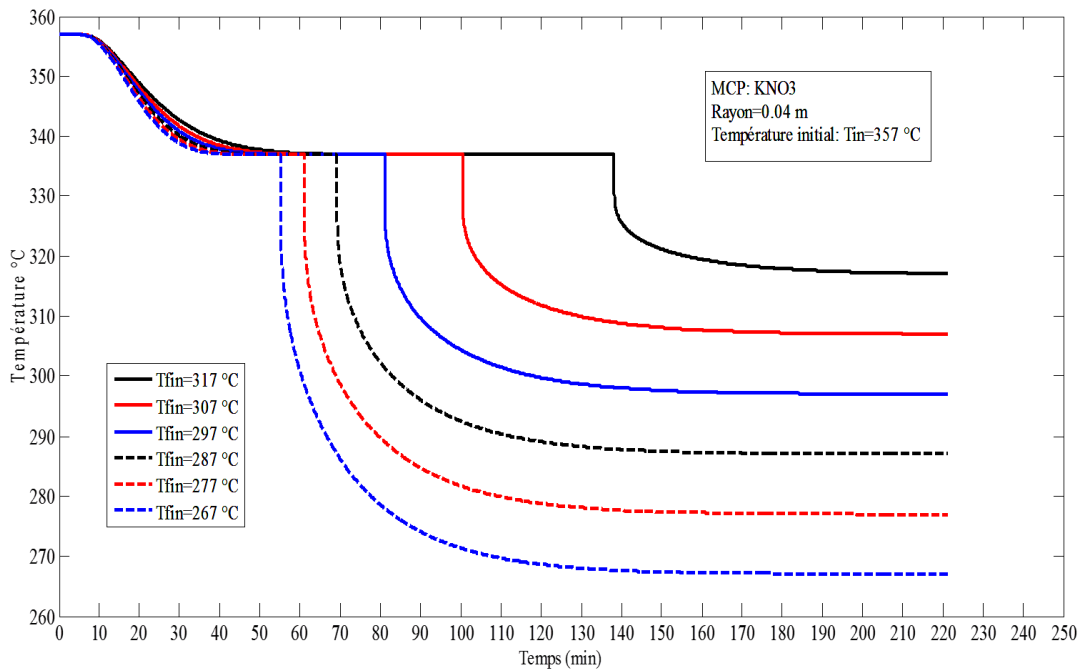


Figure 5.30: Champs de température

On remarque que la température du fluide influence fortement le processus de changement de phase. Prenons par exemple le cas de la

solidification, on peut en suggérer que pour un fluide de température au-dessus de 320°C, la durée de solidification complète du nodule va au prohibitif. Alors qu'au-dessous de la barre de 300°C, on n'aura pas une grande diminution de la durée de solidification complète.

Par conséquent, cette fourchette 300 à 320 °C qui mérite l'attention. Or, il faut 2 h 38 min pour qu'un nodule de rayon $\varnothing=40\text{ mm}$ se solidifie complètement avec un fluide sous température de 320 °C, cette durée est réduite à 1 h 48 min pour une température de 310 °C et à 1 h 25 min pour 300 °C.

Les mêmes remarques sont tirées pour les cas de la fusion. Pour des températures supérieures à 380 °C, le recours à un supplément d'énergie pour mais on aura un effet négligeable sur la durée de la fusion.

3.1.5. Effet de la température initiale du MCP

Pour étudier l'effet de la température initiale sur l'évolution du front de solidification et de fusion, on a simulé une gamme allant de 200°C à 327°C pour la fusion et de 337°C à 390°C pour la solidification, en gardant les autres paramètres figés aux valeurs nominales. Le graphe issu de cette simulation rend compte de l'effet peu important de la température initiale: les courbes sont juxtaposées.

On constate que un MCP à une température proche de sa température de fusion a une durée de changement de phase petite.

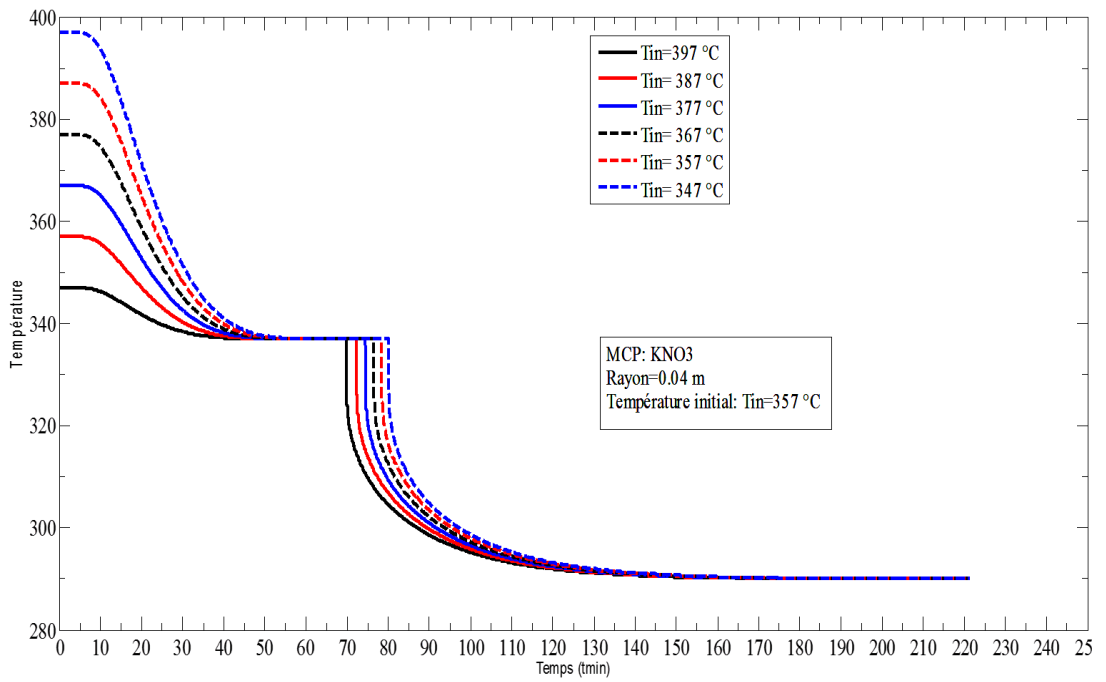


Figure 5.31: Champs de température

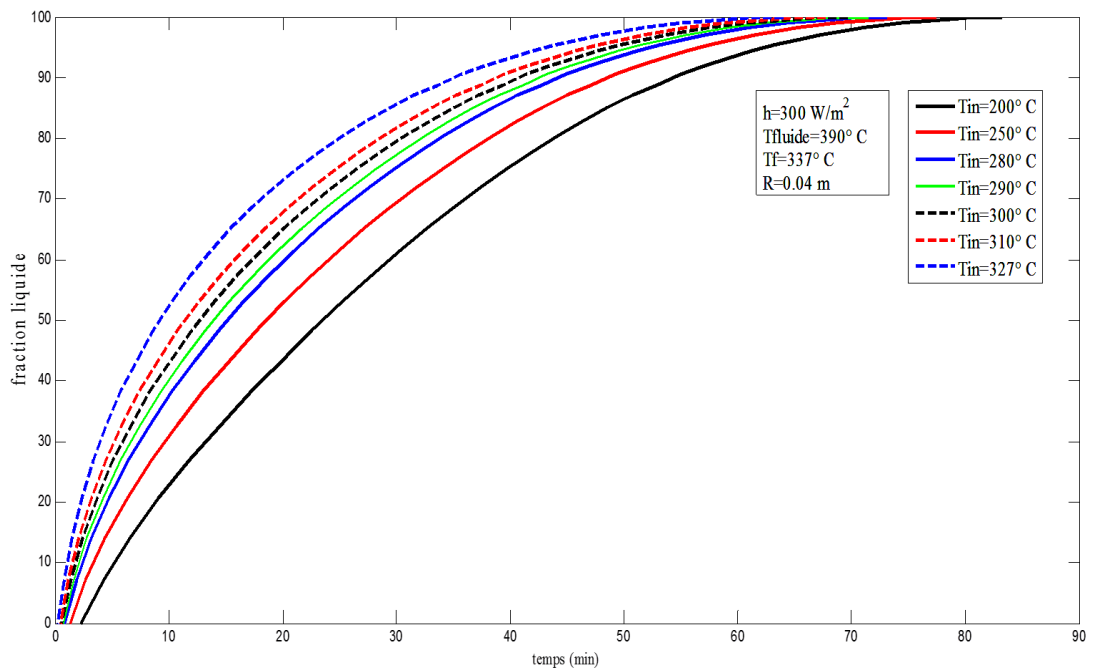


Figure 5.32 : Fraction liquide, effet de la température initiale

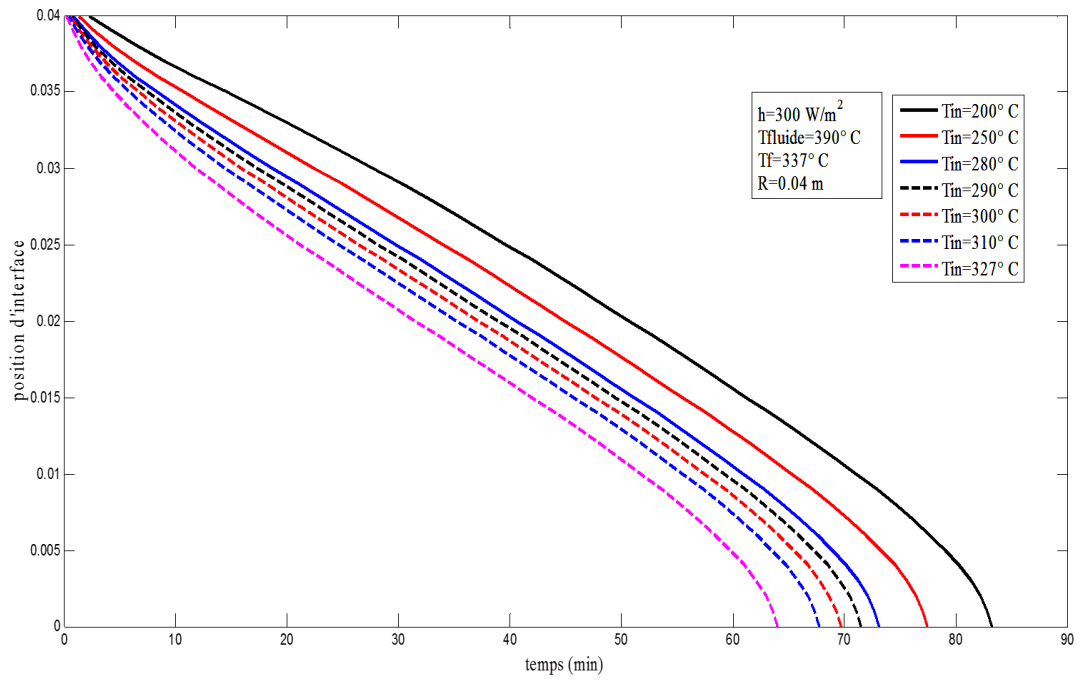


Figure 5.33 : Front de fusion (position d'interface), effet de la température initiale du MCP

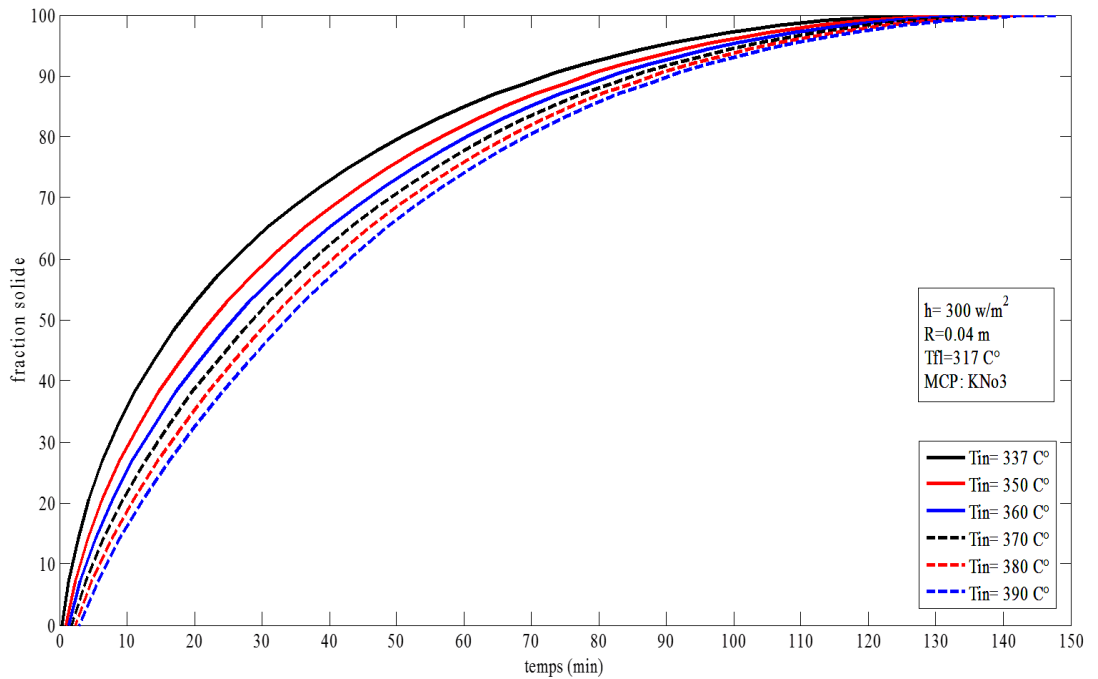


Figure 5.34 : Fraction solide, effet de la température initiale du MCP

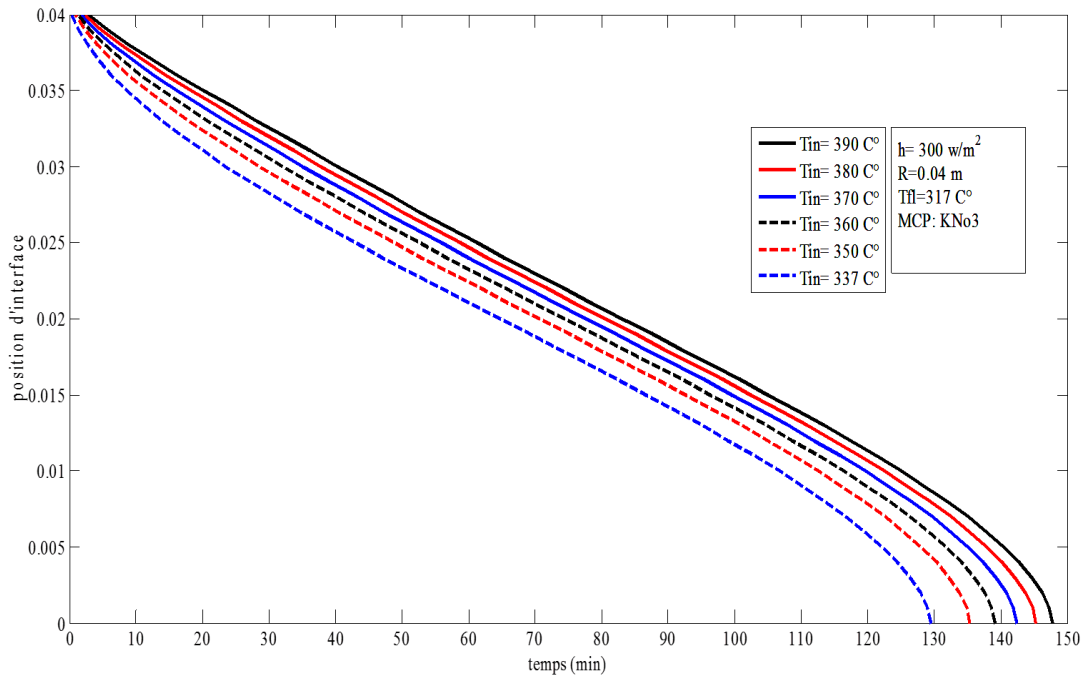


Figure 5.35 : Front de solidification, effet de la température initiale

3.1.6. Effet du rayon

L'effet de la taille de la capsule sur la durée de changement de phase est examiné et illustré dans les figures qui suivent.

Dans la figure 5.31 pour le cas de solidification, la température initiale du MCP est 357°C et la température du fluide est 357°C ainsi que le coefficient d'échange convectif $h=300 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$, on peut remarquer que la durée de la solidification varie linéairement en fonction de rayon, pour une capsule de 3 mm de rayon il faut 1hr 17 min pour se solidifie complètement or une capsule de 6 mm nécessite 4hr 30 min pour change de phase.

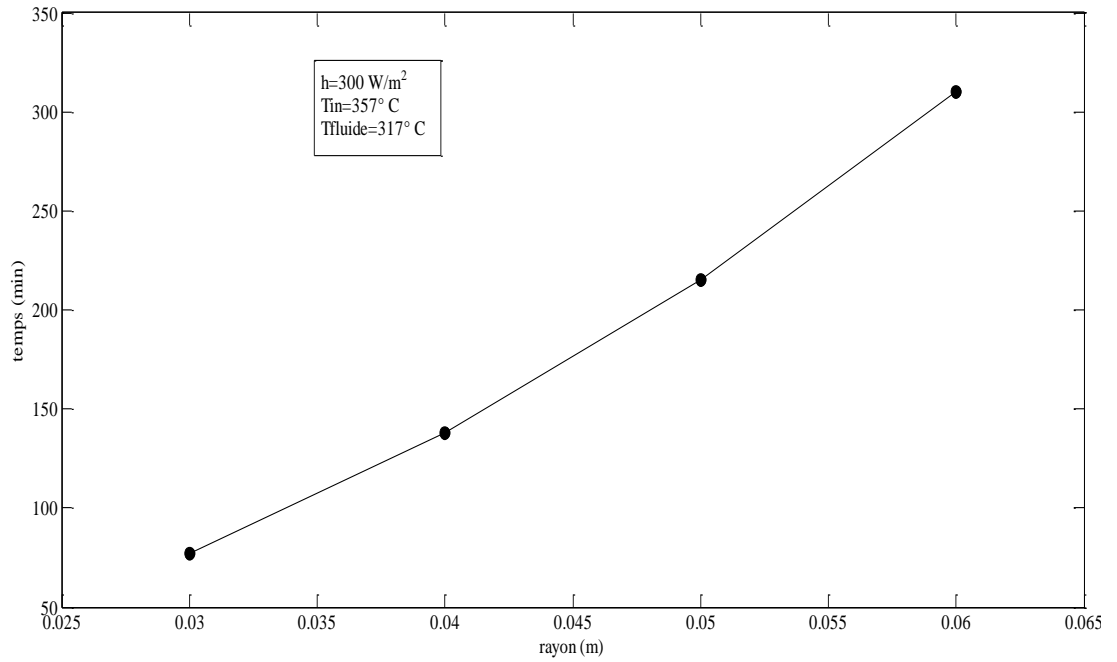


Figure 5.36 : Durée de changement de phase, effet du rayon de la capsule (Solidification)

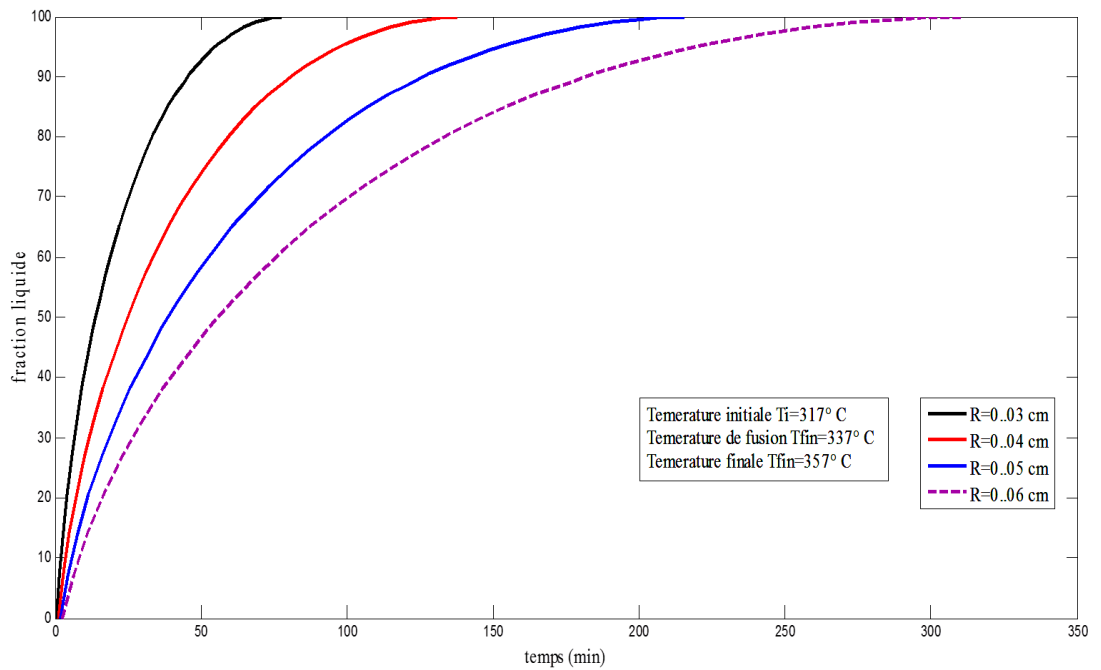


Figure 5.37 : Fraction liquide, effet du rayon de la capsule

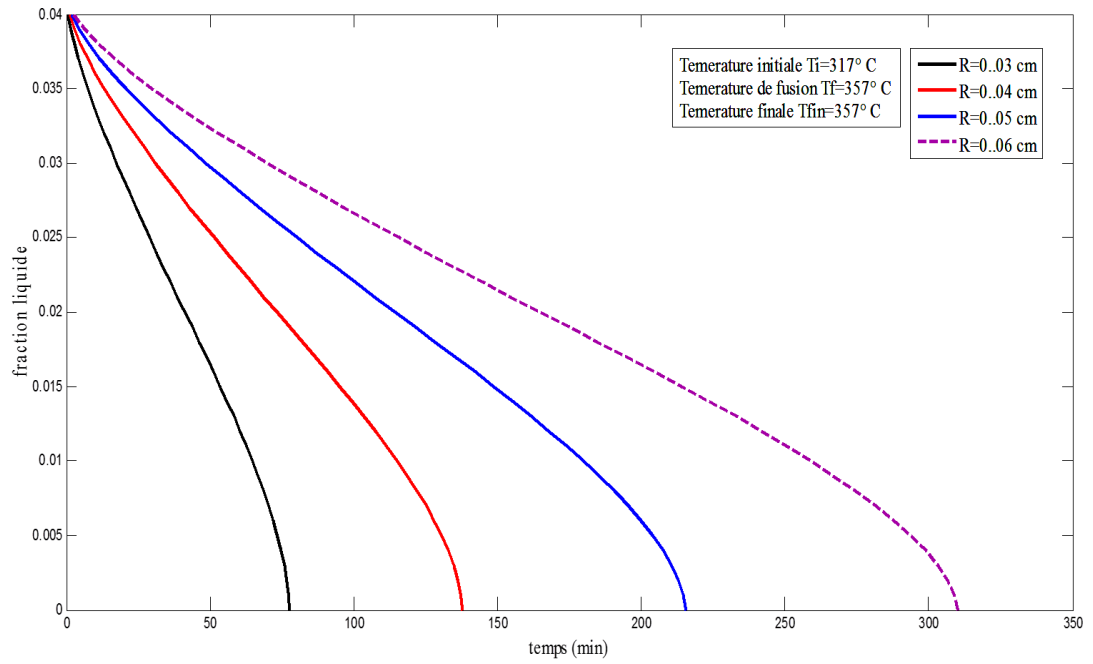


Figure 5.38 : Front de fusion, effet du rayon de la capsule

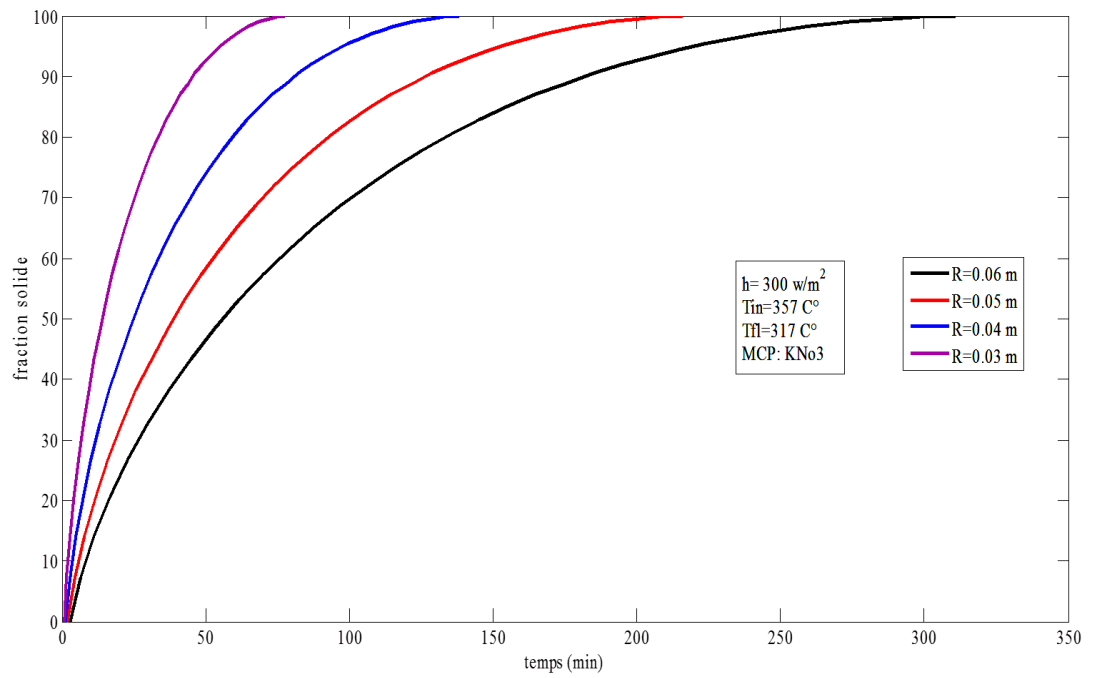


Figure 5.39 : Fraction solide, effet du rayon de la capsule

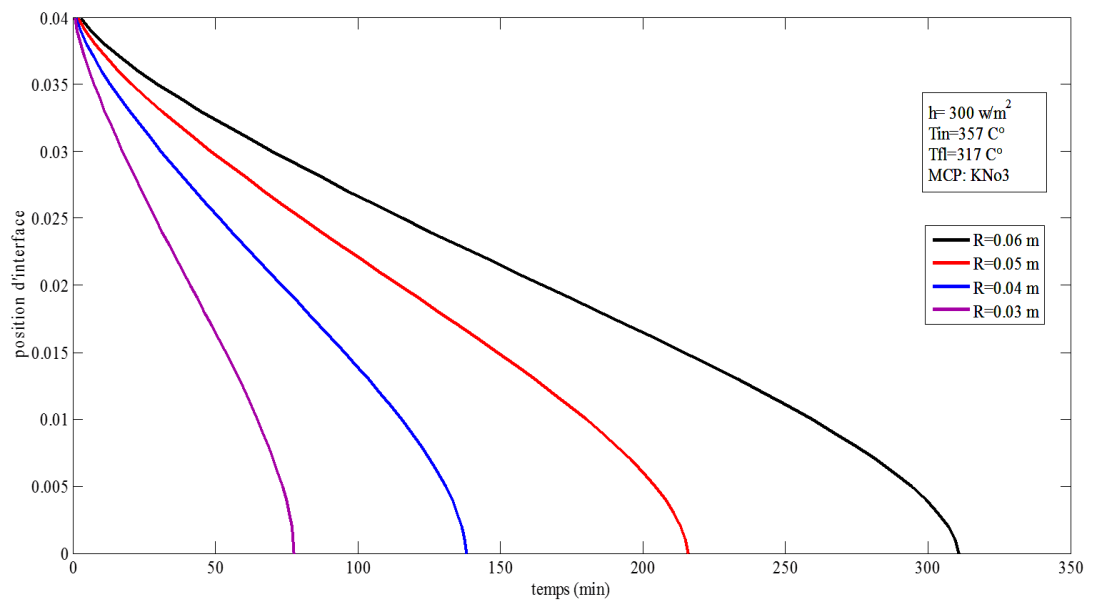


Figure 5.40 : Front de solidification, effet du rayon de la capsule

Les capsules de grandes tailles prennent plus de temps pour se changer de phase que pour les petites capsules, car le flux de chaleur traverse rapidement les petites géométries, ainsi que le taux de la fraction liquide et solide est plus grand pour les petites sphères.

3.1.7. Distribution de la température

Les deux figures suivantes présentent la distribution de la température à l'intérieur de la capsule dans deux instants différents.

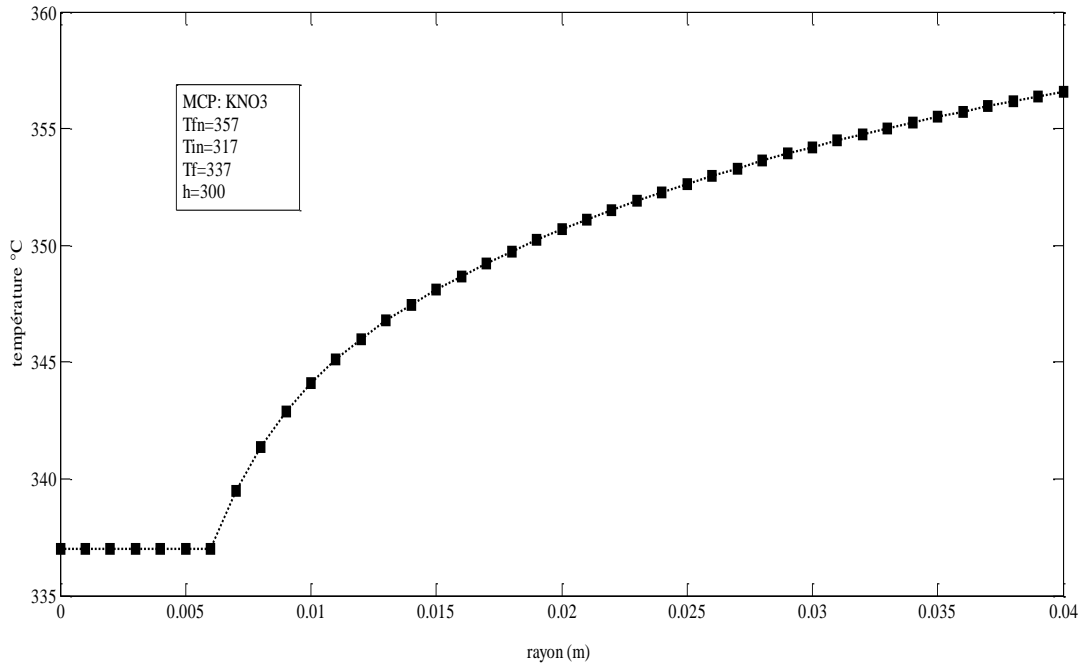


Figure 5.41: Distribution de la température a t= 55 min

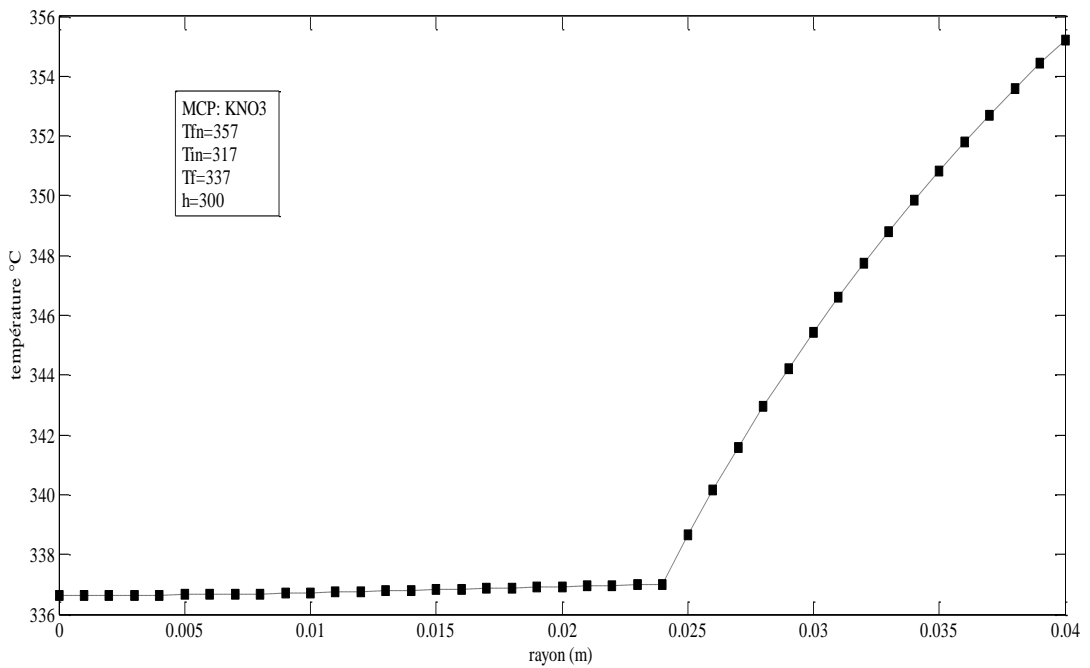


Figure 5.42: Distribution de la température a t= 130 min

3.2. Étude des composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ et l'influence de graphite

Les sels s'avèrent aujourd'hui le meilleur compromis entre coût et densité énergétique. Cependant ils souffrent d'une faible conductivité thermique qui pourrait limiter leur utilisation dans des applications demandant des fortes puissances. C'est pourquoi des nouveaux matériaux alliant la capacité de stockage des sels à la forte conductivité thermique du graphite ont été proposés (composites graphite/sel).

Pour cet effet, cette partie est pour le but d'étudier l'influence des graphites sur la durée de changement de phase (charge/décharge) ainsi que la puissance énergétique des sels après l'addition des graphites.

Le système binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ a déjà été utilisé par le passé pour stocker de l'énergie thermique à haute température, surtout dans des applications concernant la production d'électricité par des technologies solaires de concentration (U. HERRMANN 2004)[46]. Le diagramme de phases du $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ est donné dans la figure 38. On constate la présence d'un point eutectique correspondant à un mélange des deux sels en proportion 50%_{molaire} (Zoubir 2007)[39]. La température de fusion et l'enthalpie de changement de phase au point eutectique sont 220°C et 105 J/g respectivement.

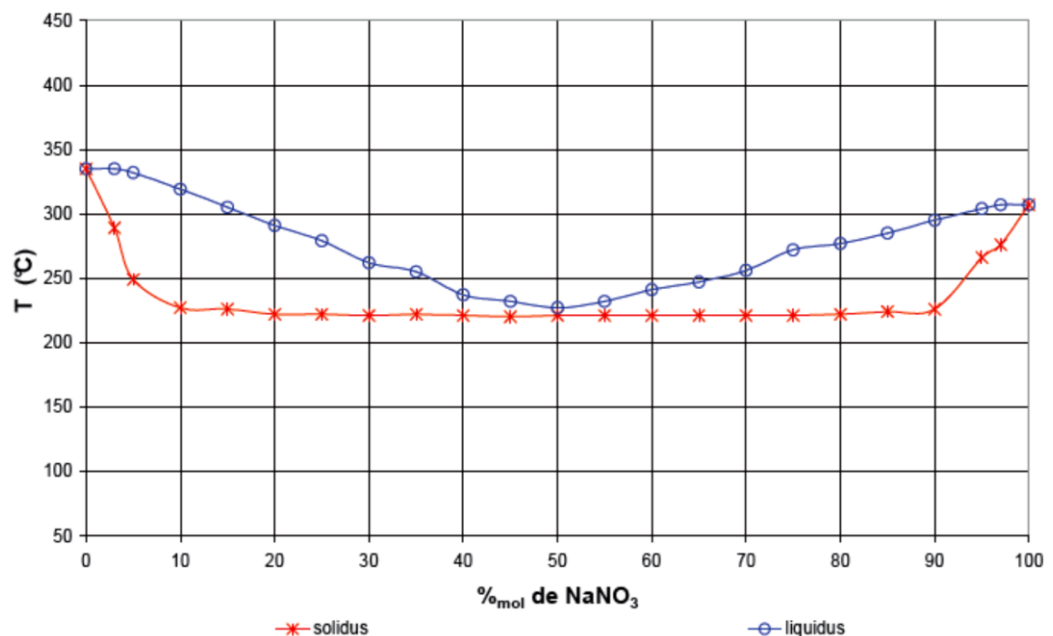


Figure 5.43 : Diagramme de phase du binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$

Pour notre étude, on a simulé le phénomène du changement de phase d'un nodule sphérique de 40 mm de diamètre rempli de graphite/ KNO_3 - NaNO_3 initialement solide (ou liquide, selon le cas), autour de cette sphère circule un fluide de température différente à celle du MCP avec un coefficient d'échange convectif constant, $h=300 \text{ W/m}^2$

Les propriétés physiques et thermodynamiques du graphite/ KNO_3 - NaNO_3 sont présentées dans le tableau 5.2

Tableau 5.2 : propriétés physiques et thermodynamiques du graphite/ KNO_3 - NaNO_3

Graphites (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Densité (kg/m^3)	Chaleur massique (J/kg.K)	Chaleur latente (J/g)	Température de fusion ($^\circ\text{C}$)
0 %	0.91	2138	1436	105	220
5 %	1.5	1931	1334	101	220
10 %	2.23	1869	1300	95.6	220
15 %	2.56	1496	1296	87.8	220

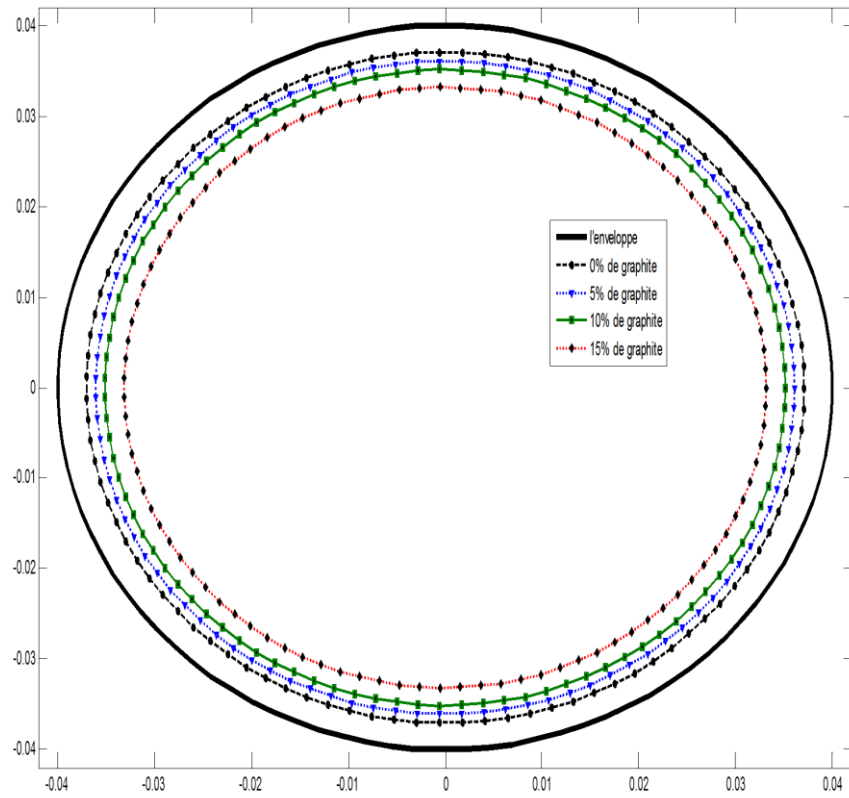


Figure 5.44: Position d'interface à l'instant t=2 min

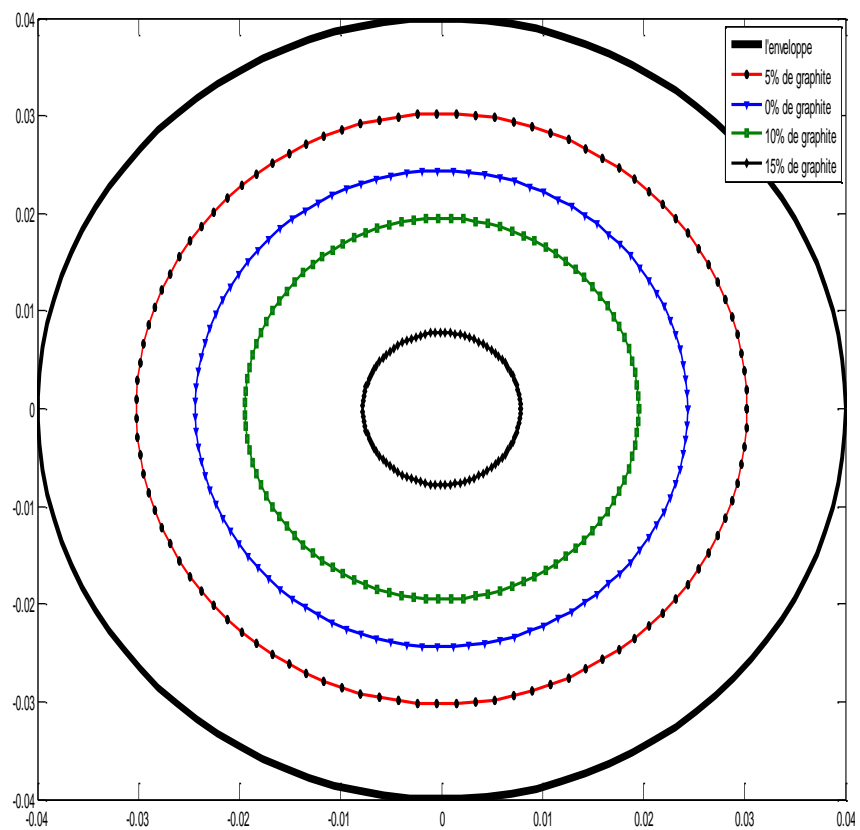


Figure 5.45: Position d'interface à l'instant t=20 min

Les figures (5.39 et 5.40) présente l'évolution de l'interface liquide-solide à l'instant $t=120$ s, on remarque que la position de l'interface du sel avec 15% de graphite s'avance plus rapide, plus que le pourcentage des graphites augmente plus que la durée de changement de phase diminuée, ce qui est éclairé dans les figures suivantes

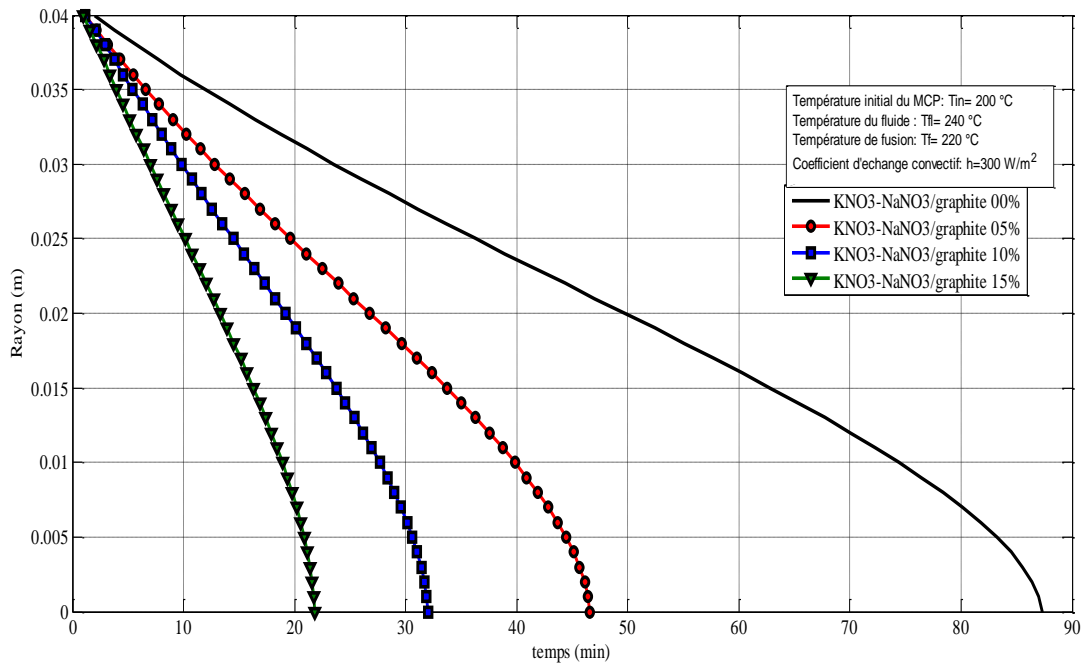


Figure 5.46: Position d'interface (fusion)

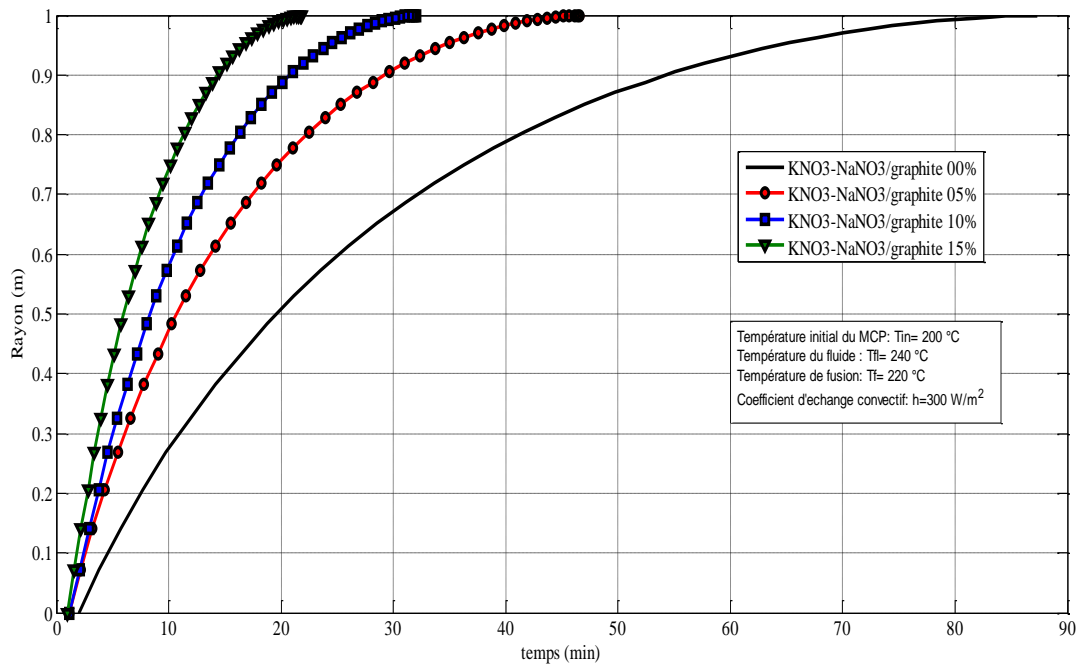


Figure 5.47: Fraction liquide (fusion)

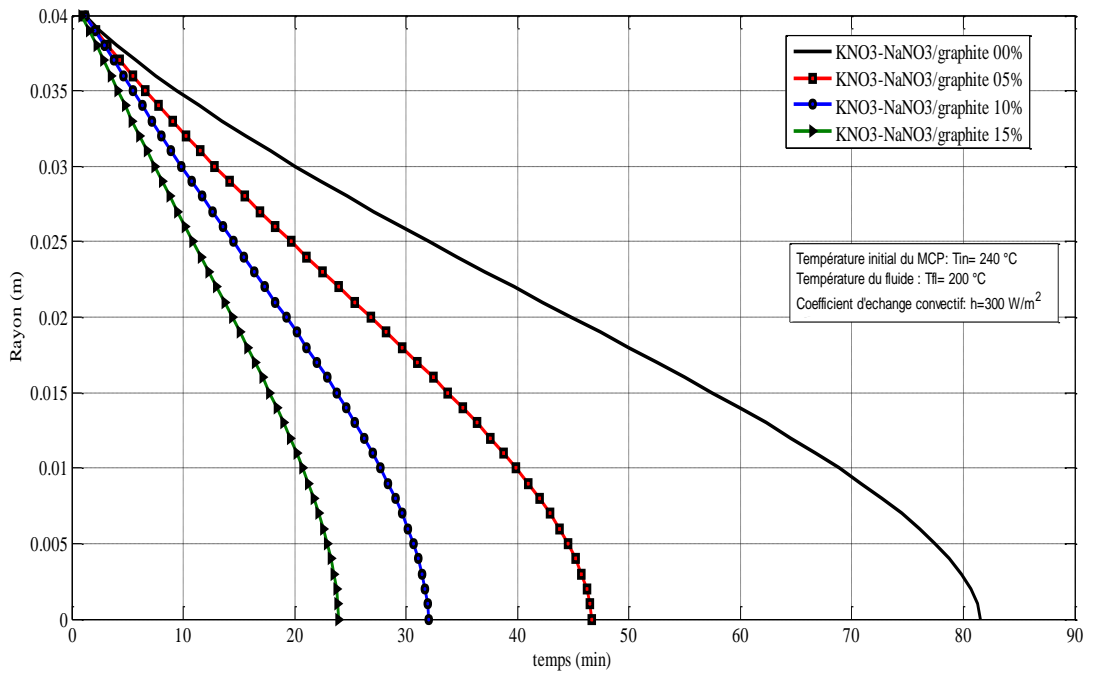


Figure 5.48: Position d'interface (solidification)

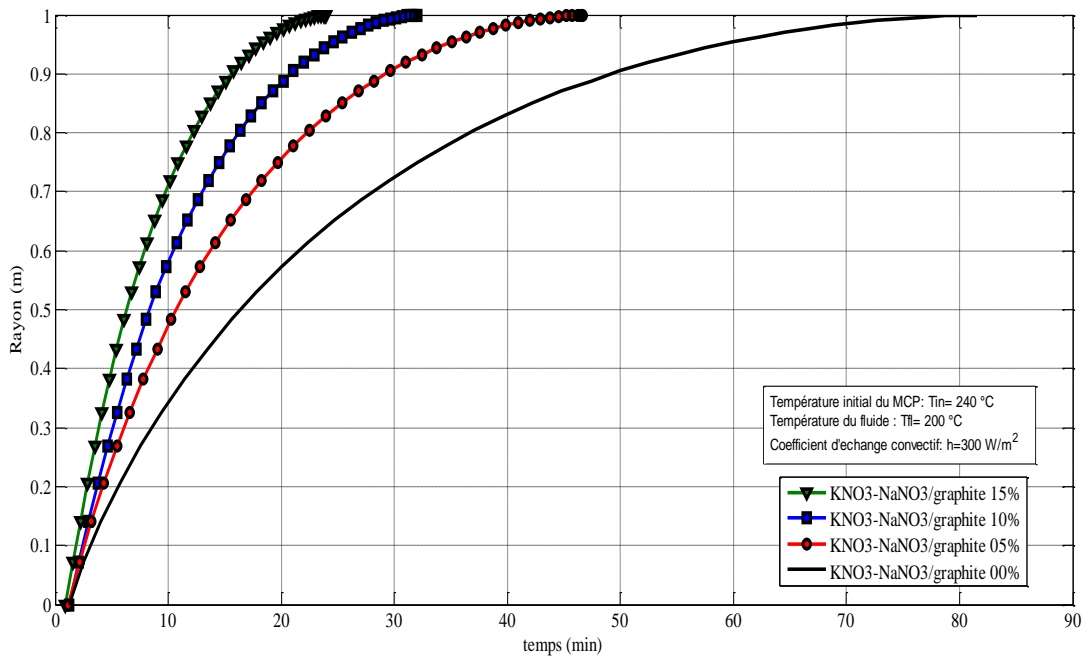


Figure 5.49: Fraction solide

Le $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ sans addition de graphite nécessite 87 min pour changer de phase alors en ajoutant 5% de graphite la durée de changement de phase baisse de 46 min , ainsi que les sels avec 15% se change de phase en 22 min.

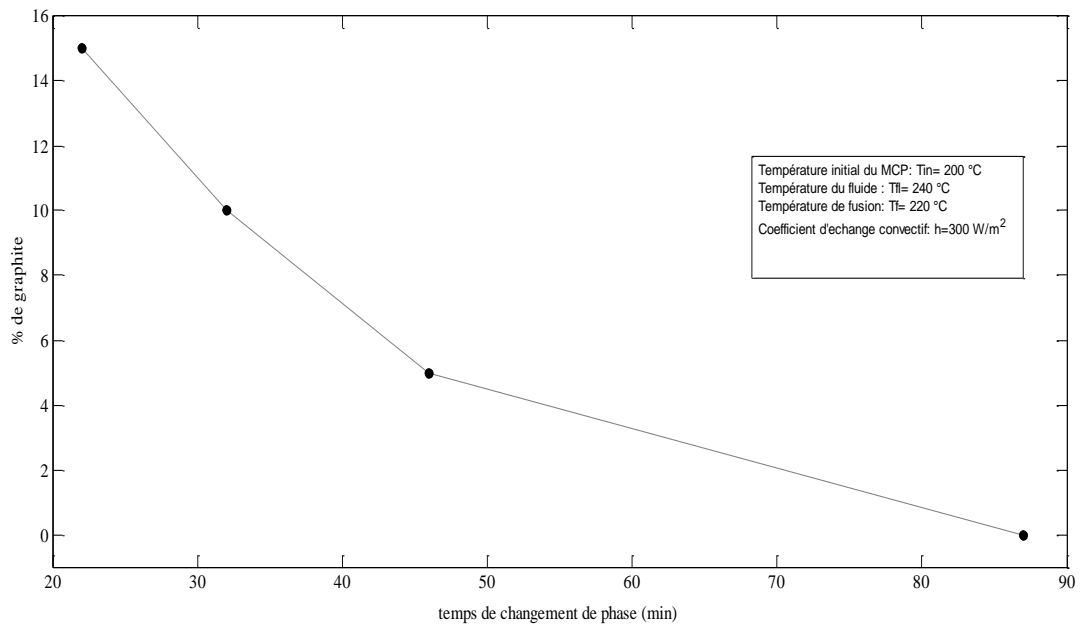


Figure 5.50: Influence des graphites sur la durée de changement de phase

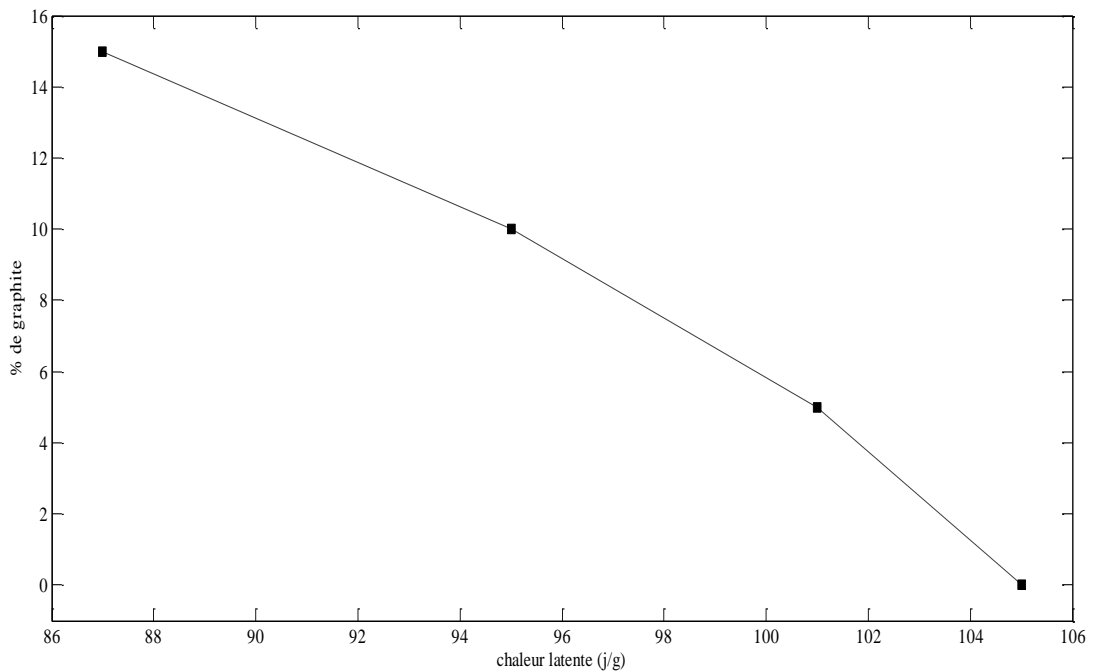


Figure 5.51: Influence des graphites sur la chaleur latente du matériau

L'addition du graphite aux sels est pour le but essentiel d'augmenter la conductivité thermique et améliorer le transfert de chaleur lors le changement de phase , cependant un quantité d'énergie sera perdu. en ajoutant 15% de graphite, l'énergie libérée lors du changement de phase diminuera de 16%,

néanmoins le processus de changement de phase s'accélère d'une façon remarquable.

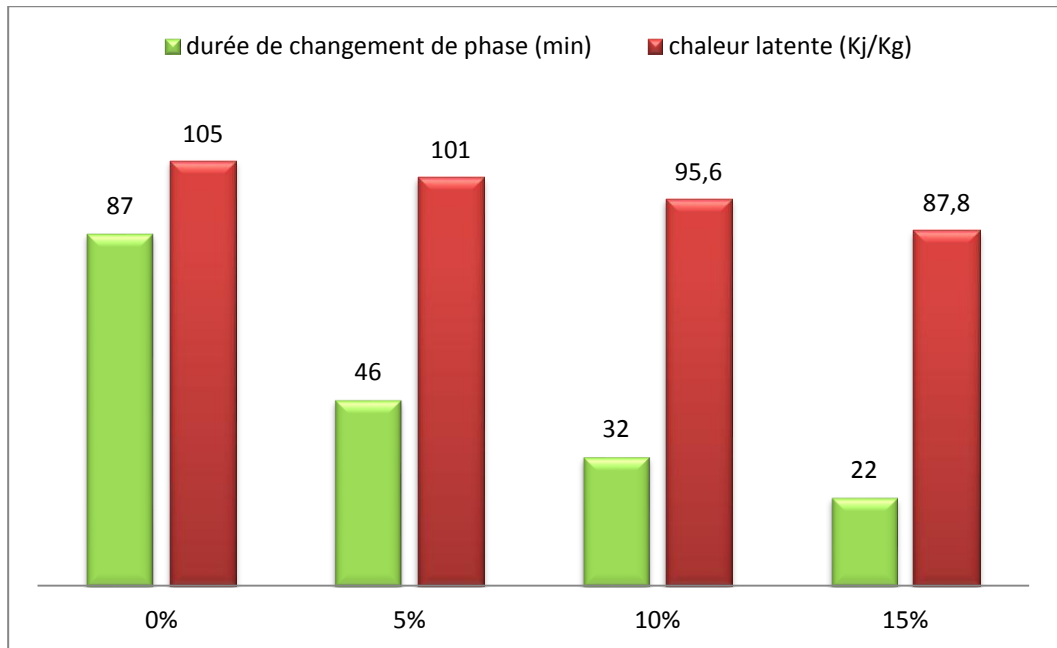


Figure 5.52: Influence des graphites

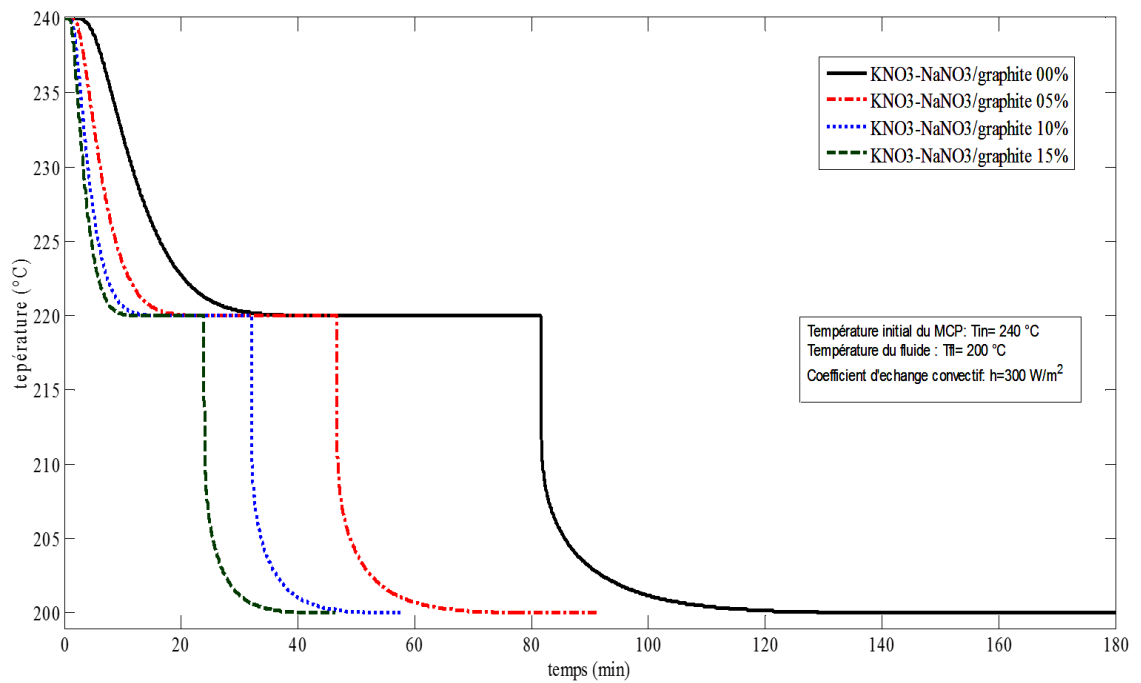


Figure 5.53 : Champs de température lors la solidification

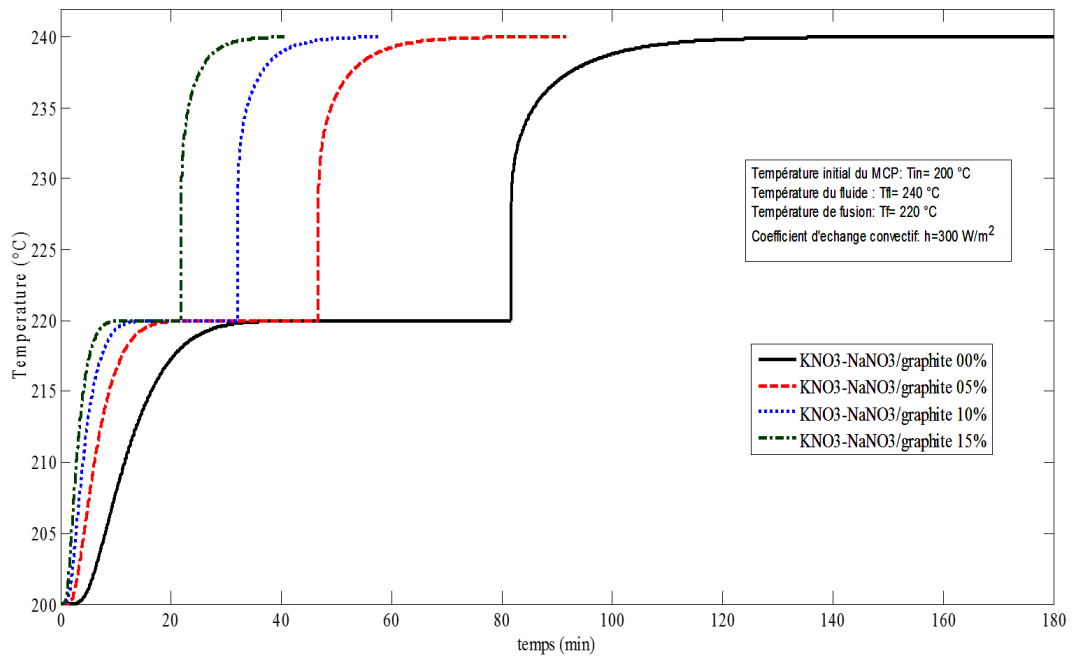


Figure 5.55 : Champs de température lors la solidification

Les figures 5.54 et 5.55 présentent l'évolution de la température du centre d'une capsule remplie avec des sels/ graphites, le même profil est obtenu pour tous les cas avec une différence dans le temps de changement de phase.

Conclusion

Dans le présent travail, on a d'étudier la solidification et la fusion d'un matériau à changement de phase dans une capsule sphérique à l'aide de la méthode des volumes finis.

L'étude adimensionnelle porte sur l'effet du nombre de Stefan, du nombre de Biot sur le champ de température, de l'enthalpie et l'évolution spatio-temporelle de l'interface solide-liquide, et également l'influence des paramètres opérationnel en prenant le cas d'un nodule rempli d'un matériau à changement de phase utilisé dans le stockage d'énergie à haute température SETHT. En effet, le problème de changement de phase est fortement non linéaire vu la mobilité du front de changement de phase et la dépendance des propriétés thermophysiques de la température. Cependant, la formulation enthalpique, discrétisée à l'aide de la méthode des volumes finis (MVF), permet à vaincre cette difficulté avec une grande conformité entre les prédictions numériques et le phénomène physique.

Un nombre élevé de Biot semble accélérer le processus de changement de phase et diminuer la durée relative à un cycle complet de solidification. Idem pour le nombre de Stefan.

Alors que sur le plan pratique, il s'est avéré que plus que l'écart entre la température du fluide extérieur et la température du MCP est grand plus que la durée d'un changement de phase complet est courte. Par contre la température initiale du MCP est d'un effet insignifiant sur la durée de fusion ou solidification complète.

Parmi les matériaux à changement de phase potentiellement utilisables dans le stockage d'énergie à haute température, due à leur densité énergétique, les sels s'avèrent aujourd'hui le meilleur. Cependant ils souffrent d'une faible conductivité thermique qui pourrait limiter leur utilisation dans des applications demandant des fortes puissances. C'est pourquoi des nouveaux matériaux alliant la capacité de stockage des sels à la forte conductivité thermique du graphite ont été proposés (composites graphite/sel), dans ce travail on étudie l'influence des graphites principalement sur la durée de changement de phase on a constaté plus que en ajoutant les graphites plus le processus de changement de phase s'accélère. Cependant, une baisse de la quantité d'énergie stockée accompagne la modification de la structure du MCP.

D'un point de vue fondamental que pratique, cette étude nous a aidé à mieux comprendre le phénomène de changement de phase. Elle servira comme contribution pour la conception des installations de stockage d'énergie à haute température et d'un ordre plus général pour tous les systèmes utilisant un matériau à changement de phase liquide-solide encapsulé.

Il conviendrait pour la suite d'approfondir sur la compréhension de phénomène de changement de phase et les cinétiques de cristallisation et la fusion des composites graphite/sel dans d'autres géométries et de poursuivre les travaux concernant le stockage d'énergie à haute température

Références

- [1] **Soulimando R., L. Schuffeneker, J. Jaubert**, "*Propriétés thermodynamiques du corps pur*", Techniques de l'ingénieur, traité sciences fondamentales, AF 4 050, pp.1-28, 1995
- [2] **Michel Dupeux.**, aide-mémoire science des matériaux, DUNOD, Paris, 2004
- [3] **Teggar.M.**, "Etude des transferts de chaleur dans des nodules contenant un matériau à changement de phase (MCP) liquide-solide dans un fluide frigopporteur" thèse magistère, Université de Skikda, 2007
- [4] **Mehling .H , L. F. cabeza**, Phase change materials and their basic properties, Thermal energy storage for sustainable energy consumption, NATO Science Series, Volume 234, 257-277, (2007).
- [5] **Lopez Jérôme.**, "Nouveaux matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température. Étude des propriétés de changement de phase", thèse doctorale, université de Bordeaux I, 2007
- [6] **Hale N., R. Viskanta**, " *Solid-liquid phase change heat transfer and interface motion in materials cooled or heated from above or below* ", Int. J. Heat and Mass Transfer, 23(3), pp. 283-292, 1980
- [7] **L.S.Yao., W.Cherney.**, transient phase change around a horizontal cylinder, Int. J. Heat and Mass Transfer, 12, pp. 1971-1981, 1981
- [8] **C.Gau., R.Viskanta.**, melting and solidification of a metal system in rectangular cavity, Int. J. Heat and Mass Transfer, 1, pp. 113-123, 1984
- [9] **Beckermann C. et Viskanta R.** , Natural Convection Solid/Liquid Phase Change in Porous Media, Int. J. Heat and Mass Transfer, Vol. 31. No. 1, pp. 35-46.1988
- [10] **Sauzade J., J. Guion**, "*Mono-dimensional model analysis of solidification phenomena with subcooling using the enthalpy method* ", Int. J. Heat and Mass Transfer, 28(10), pp.1859-1868, 1985
- [11] **Cheung F., T. Chawla, P. Pederson**, "*the effect of heat generation and wall interaction on freezing and melting in a finite slab* ", Int. J. Heat and Mass Transfer, 27, pp. 29-37, 1984

- [12] **Beer H., M. Bareiss**, "*An analytical solution of the heat transfer process during melting of unfixed solid phase change material inside a horizontal tube*", Int. J. Heat and Mass Transfer , 27, pp.739-746, 1984
- [13] **Bahrami P., T. Wang**, "*Analysis of gravity and conduction driven melting in a sphere*", Transactions of the ASME, 109, pp. 809-809, 1987
- [14] **Delaunay D.**, "*Transfert de chaleur par conduction associée à un changement de phase*", in 4° GUT, pp. 326-372, Pont à Mousson, 1992
- [15] **Hiki Hong, A. Saito**, "*Numerical method for direct contact melting in transient process* ", Int. J. Heat and Mass Transfer 36(8), pp. 2093-2103, 1993
- [16] **Bénard C.**, "*Problèmes inverses dans les processus à changement de phase*", in 4° GUT, pp. 443-474, Pont à Mousson, 1992
- [17] **Gobin D.**, "*Convection naturelle et changement de phase solide liquide*", in 4° GUT, pp. 374-428, Pont à Mousson, 1992
- [18] **Watanabe T., K. Hisasi, K. Atsushi**, "*Enhancement of charging and discharging rates in a latent heat storage system by use of PCM with different melting temperatures*", 13, pp.57-66, 1993
- [19] **Nehad K.**, "*Enthalpy technique for solution of Stefan problems* ", Int. Communications in Heat Mass Transfer, 22, pp. 779-790, 1995
- [20] **Yagi J., T. Akiyama**, "*Storage of thermal energy for effective use of waste heat from industries*", Journal of Materials Processing Technology, 48, pp. 793-804, 1995
- [21] **Esen Mehemet.**, Development of a model compatible with solar assisted cylindrical energy storage tank and variation of stored energy with time for different phase change materials, Energy convers, 12, pp. 1775-1785, 1996
- [22] **Bédécarrats J., J. Dumas**, "*Etude de la cristallisation de nodules contenant un matériau à changement de phase en vue du stockage par chaleur latente* ", Int. J. Heat and Mass Transfer 40, pp.149-157, 1997
- [23] **Binet Bruno.**, étude de la fusion dans des enceintes munies de sources de chaleur discrète, thèse doctorale, université de Sherbrooke (Québec), Canada, 1998

- [24] **Ismail K., J. R. Henriquez**, "Solidification of pcm inside a spherical capsule", *Energy Conversion & Management*, 41, pp. 173-187, 2000
- [25] **Vakalaltojjar S., W. Saman**, "Analysis and modeling of a phase change storage system for air conditioning applications ", *Applied Thermal Engineering*, 21, pp. 341-349, 2001
- [26] **Zivkovic B., I. Fujii**, "An analysis of isothermal phase change PCM within rectangular and cylindrical container", *Solar Energy*, 70 (1), pp. 51-61, 2001
- [27] **Bédécarrats J., T. Kousksou, J. P Dumas, A. Mimet**, "Effet de la surfusion sur un stockage par chaleur latente ", in *FIER*, Tétouan, Maroc, 2002
- [28] **Ismail K., J. R. Henríquez, T.M. Da Silva**, "A parametric study on ice formation inside a spherical capsule", *Int. J. of Thermal Sciences*, 42, pp. 881–887, 2003
- [29] **Lamberg L., R. Lehtiniemi, A. Henell**, "Numerical and experimental investigation of melting and freezing processes in phase change material storage", *Int. J. of Thermal Sciences*, 43, pp. 277-287, 2004
- [30] **Roday P.**, "Mathematical Analysis Of One-Dimensional Melting-Freezing in Finite Slabs Subjected to Convective Boundary Conditions Using the Heat Balance Integral Technique", thesis: Master of Science, University of Cincinnati-India, 2004
- [31] **Levent B., I. Zazfer**, "Total solidification time of a liquid phase change material enclosed in cylindrical/spherical containers ", *Applied Thermal Engineering*, 25, pp. 1488-1502, 2005
- [32] **Kousksou T., J. Bédécarrats, J. Dumas, A. Mimet**, "Dynamic modelling of the storage of an encapsulated ice tank ", *Applied Thermal Engineering*, 25, pp. 534-548, 2005
- [33] **Mosally F., A. Wood, A. Al-Fhaid**, "On the convergence of the heat balance integral method", *Applied Mathematical Modelling*, 29, pp. 903-912, 2005
- [34] **Charles C., R. Viskanta**, "On the hypothesis of internal phase change", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 32, pp. 1267-1272, 2005
- [35] **Wei J., K. Yasuo, H. Satoshi, T. Hiromi**, "Study on a PCM heat storage system for rapid heat supply", *Applied Thermal Engineering*, 25, pp. 2903-2920, 2005

- [36] **Latif M., J. S. Gaye**, "*Analysis of solidification and melting of PCM with energy generation*", Applied Thermal Engineering, 26, pp. 568-575, 2006
- [37] **M. Veerappan. S. Kalaiselvam. S. Iniyar. Ranko Goic**, Experimental and analytical investigation of solidification and melting characteristics of PCMs inside cylindrical encapsulation, International Journal of Thermal Sciences 47 858–874, 2008
- [38] **Zoubir Acem.**, "Nouveaux composites graphite/sel destinés au stockage de l'énergie thermique à haute température : De l'élaboration au développement de méthodes de caractérisation thermique de matériaux conducteurs orthotropes", thèse doctorale, université de Bordeaux I, 2007
- [39] **Azzi Abbès.**, méthode numérique appliquées au calcul des écoulements et du transfert de chaleur, université d'Oran, 2003
- [40] **Ismail K., J. R. Henriquez**, "*Numerical and experimental study of spherical capsules packed bed latent heat storage system* ", Applied Thermal Engineering, 22, pp. 1705-1716, 2002
- [41] **Ayasoufi A.**, "*Numerical simulation of heat conduction with melting and/or freezing by space time conservation element and solution element method* ", thèse doctorale, Université de Toledo, 2004
- [42] **Suhas V. Patankar**, "Numerical heat transfer and fluid flow", Taylor and Francis, U.S.A, 1980
- [43] **Vasilios Alexiades, Alan D. Solomon**, "Mathematical modeling of melting and freezing processes", Hemisphere Publishing Corporation, U.S.A, 1993+
- [44] **Chaxiu Guo ., Wujun Zhang**, "Numerical simulation and parametric study on new type of high temperature latent heat thermal energy storage system" Energy Conversion and Management, 49, pp. 919–927, (2008)
- [45] **Akyurt M., G. Zaki, B. Habeebullah**, "*Freezing phenomena in ice–water systems* ", Energy Conversion & Management 43, pp. 1773-1789, 2002
- [46] **U. HERRMANN, B. KELLY, H. PRICE**, "Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants". Energy 29 (5-6), pp. 883-893, 2004.

- [47] **Bédécarrats J. P., F. Strub, B. Falcon and J. P. Dumas**, "Phase change thermal energy storage using spherical capsules performance of a test plan", *International Journal of Refrigeration*, 19, pp. 187-196, 1996
- [48] **Ismail K., J. R. Henriquez**, "A numerical and experimental study on a parallel plate ice bank", *Applied Thermal Engineering*, 19, pp. 163-193, 1999
- [49] **M. Veerappan.**, Phase change characteristic study of spherical PCMs in solar energy storage, *Solar Energy* 83 1245–1252, 2009