

Stockage du froid par chaleur latente

par **Jean-Pierre DUMAS**

Professeur

Directeur du laboratoire de thermodynamique et énergétique (LTE)

Université de Pau et des Pays de l'Adour

1. Définition du stockage de l'énergie thermique.....	BE 9 775 – 3
1.1 Chaleur sensible	— 3
1.2 Chaleur latente.....	— 3
1.3 Stockage thermochimique.....	— 4
2. Avantages et inconvénients du stockage par chaleur latente....	— 4
3. Critères de choix d'un matériau à changement de phases.....	— 4
4. Aspect phénoménologique des transformations liquide-solide.	— 5
4.1 Équilibre de phases	— 5
4.2 Cristallisation et surfusion	— 8
5. Différents processus de stockage par chaleur latente	— 10
5.1 Bacs à glace.....	— 10
5.2 Nodules encapsulés	— 10
5.3 Fluides frigoporteurs diphasiques	— 11
6. Bacs à glace.....	— 11
6.1 Fusion interne	— 11
6.2 Fusion externe	— 12
6.3 Circuit.....	— 12
6.4 Injection d'air	— 13
6.5 Mesure de l'épaisseur de glace	— 13
7. Nodules encapsulés.....	— 13
7.1 Nodules	— 13
7.2 Cuves	— 14
7.3 Drainage	— 15
7.4 Avantages et inconvénients.....	— 15
7.5 Charge	— 15
7.6 Décharge	— 17
8. Fluides frigoporteurs diphasiques	— 18
8.1 Constitution des fluides frigoporteurs.....	— 18
8.2 Fabrication de la glace	— 19
8.3 Circulation du coulis.....	— 20
8.4 Stockage du coulis.....	— 21
8.5 Échangeurs.....	— 21
9. Conclusion	— 22
Pour en savoir plus.....	Doc. BE 9 775

L'électricité, qui est un important vecteur de l'énergie présente de nombreux avantages :

- elle peut être produite à partir de multiples sources primaires fossiles et non fossiles ;
- elle peut être transportable en grande quantité et sur de grandes distances ;

— elle est convertibles dans les principales formes d'énergie mécanique, chimique et thermique.

Par contre, l'un de ses inconvénients majeurs est qu'elle n'est pas stockable, excepté en repassant sous une autre forme d'énergie, notamment chimique (piles), mécanique (centrale de pompage de l'eau) ou thermique (objet du présent article). Des efforts sont donc nécessaires dans le domaine du stockage de l'énergie. C'est ce qu'encouragent les pouvoirs publics dans un rapport sur les Technologies Clés 2005 [1] où le thème du stockage de l'énergie est identifié comme majeur et sur lequel un effort de recherche et développement doit se concentrer. En particulier, les auteurs du rapport demandent « une multiplication, dans des conditions économiques intéressantes, des capacités massiques de stockage par un facteur 10 qui permettrait de modifier considérablement le paysage énergétique ».

Ainsi l'industrie du froid est souvent confrontée à une demande énergétique non constante avec des « pics » et des « creux ». Il est alors intéressant de stocker l'énergie pour une utilisation différée profitant d'une meilleure tarification de l'énergie pour un investissement moindre basé sur une utilisation moyenne.

Après quelques généralités sur le stockage de l'énergie thermique, nous décrivons tous les avantages du stockage par chaleur latente grâce aux transformations solide-liquide (corps purs ou solutions) dont nous rappelons les aspects phénoménologiques en insistant sur le phénomène de surfusion qui, parfois, est une source d'ennuis ou d'incompréhensions.

La majeure partie de cet article est consacrée à la description des trois méthodes principales pour le stockage du froid par chaleur latente :

— les bacs à glace dont la technique est maintenant éprouvée et basée sur une expérience très ancienne ;

— la méthode utilisant les nodules encapsulés qui, depuis quelques années, est opérationnelle ;

— le coulis de glace qui en est encore au stade de la recherche et du développement.

Notations et symboles		
Symbol	Unité	Définition
$c, c(T)$	J/(kg.K)	capacité thermique massique
C		nombre des constituants (règle des phases)
D	m	diamètre
H	J	enthalpie
h	J/mol ou J/kg	enthalpie molaire ou massique
h	W/(m ² .K)	coefficient d'échange
ℓ	m	longueur
L	J/kg	chaleur latente massique
M, m	kg	masse
p	bar	pression
q_v	m ³ /s	débit
r	m	rayon
t	s	temps
T	°C ou K	température
x		fraction massique
y_{glace}		fraction de glace
u_d	m/s	vitesse d'écoulement
w		variance
φ		nombre de phases

Notations et symboles		
Symbol	Unité	Définition
Φ	W/m ²	flux
λ	W/(m.K)	conductivité thermique
ρ	kg/m ³	masse volumique
τ	s	instant de la rupture de surfusion
Indices		
E		eutectique
e		externe ou entrée
i		interne
F		fusion
g		interface eau-glace
0		initial
m		mélange
par		paroi
s		sortie
Exposants		
L		liquide
S		solide
p		enveloppe
*		corps pur
C		cristallisation

1. Définition du stockage de l'énergie thermique

En général, stocker de l'énergie consiste à l'emmagasiner pendant une période où elle est abondante ou moins coûteuse (solaire, tarifs de nuit...) pour l'utiliser pendant une période durant laquelle elle est rare ou plus chère.

Avant de décrire les avantages et les inconvénients du stockage, nous allons présenter les différents types de stockage de l'énergie thermique. Signalons qu'il ne s'agit pas, dans cet article, de stockage de produits chimiques fossiles ou non libérant leur énergie lors de réactions chimiques telles que des combustions.

1.1 Chaleur sensible

Une manière connue depuis toujours (exemple de la bouillotte ou du chauffage par accumulation), pour stocker de l'énergie thermique, est de réchauffer préalablement un corps à haute température et de le mettre ultérieurement en contact avec le système d'utilisation à température plus basse.

Ainsi, à pression constante, si l'on réchauffe un corps (généralement solide ou liquide) de masse M et de capacité thermique massive $c(T)$ de la température initiale, T_1 , à la température finale T_2 , on peut stocker une énergie donnée par sa variation d'enthalpie :

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} Mc(T)dT \quad (1)$$

ou, pour simplifier si $c(T) = \text{cte} = c$

$$H_2 - H_1 = Mc(T_2 - T_1) \quad (2)$$

Si, ultérieurement, on met en contact ce corps en présence d'un système utilisateur à une température $T_1' < T_2$, il pourra récupérer une quantité d'énergie égale à :

$$Mc(T_2 - T_1') - |Q_{\text{perte}}|$$

avec Q_{perte} perte de chaleur au cours du maintien à T_2 ou lors de l'échange, que l'on essaie de minimiser.

D'après les conventions de la thermodynamique, cet échange de chaleur est négatif d'où les signes de valeur absolue.

On dira que l'on a fait un stockage par **chaleur sensible**.

Précisons que si, au cours de l'opération de stockage, on a :

- $T_2 > T_1$ on parlera de **stockage du chaud** ;
- $T_2 < T_1$ on parlera de **stockage du froid** (dans ce cas $T_1' > T_2$ et le système à T_1' cède de l'énergie).

La restitution de l'énergie vers des températures plus basses sera un **déstockage du chaud** dans le premier cas et la restitution de l'énergie vers des températures plus hautes sera un **déstockage du froid** dans le deuxième.

Signalons tout de même que, sauf utilisation particulière, on situe le niveau de température par rapport à l'ambiente. C'est pourquoi il est fort probable que, pour des utilisations au-dessous de l'ambiente (chauffage, par exemple), il s'agira de stockage du chaud et que les utilisations subambiantes seront relatives à du stockage du froid.

Nota : dans de nombreux ouvrages, il est question de stockage de chaleur ou de frigo-ries. C'est, bien entendu, une erreur de langage. On ne peut stocker que de l'énergie, la chaleur n'étant qu'un mode particulier d'échange de l'énergie. Il est d'autant plus facile de faire l'erreur que l'on a évoqué ci-dessus un stockage **par chaleur** sensible.

Les principaux constituants utilisés pour le stockage par chaleur sensible sont des liquides tels que l'eau ou l'eau glycolée (réservoir liquide) ou des solides tels que des pierres (granit, par exemple, pour le stockage dans le sol).

1.2 Chaleur latente

Supposons que le constituant servant au stockage soit, à T_1 , un solide pur ayant une température de fusion T_F telle que $T_1 < T_F < T_2$. L'énergie stockée serait donnée, toujours à pression constante, par la variation d'enthalpie :

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_F} Mc^S(T)dT + ML_F(T_F) + \int_{T_F}^{T_2} Mc^L(T)dT \quad (3)$$

avec $c^S(T)$ et $c^L(T)$ capacités thermiques massiques du corps lorsqu'il est solide ou liquide respectivement.

Si l'on peut considérer constantes ces capacités thermiques et égales à c^S ou c^L , la relation (3) se simplifie en :

$$H_2 - H_1 = Mc^S(T_F - T_1) + ML_F(T_F) + Mc^L(T_2 - T_F) \quad (4)$$

et

$$L_F(T_F) = h^L(T_F) - h^S(T_F) > 0 \quad (5)$$

avec $h^L(T_F)$ et $h^S(T_F)$ respectivement les enthalpies massiques du liquide et du solide à la température d'équilibre T_F .

$L_F(T_F)$, la variation d'enthalpie lors de la fusion, est dite **chaleur latente**.

Le terme de **chaleur latente** est un terme impropre mais il sera utilisé dans la suite de cet article car employé couramment dans la profession.

On remarque que le terme ML_F est, en général, beaucoup plus grand que les autres termes du second membre de l'équation (4). En effet, à masse égale, l'énergie stockée par chaleur latente est beaucoup plus importante que celle stockée par chaleur sensible.

Exemple : si l'on réchauffe de la glace de -1°C à $+1^\circ\text{C}$, sachant que :

$$c^S = 2\ 176 \text{ J/(kg.K)} \text{ soit } 0,60 \text{ kWh/(m}^3\text{.K)}$$

$$c^L = 4\ 185 \text{ J/(kg.K)} \text{ soit } 1,16 \text{ kWh/(m}^3\text{.K)}$$

$$L_F = 334\ 800 \text{ J/kg soit } 93,0 \text{ kWh/m}^3$$

on stocke, pour 1 kg de glace, une énergie de $341\ 161 \text{ J}$ soit $94,8 \text{ kWh}$.

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

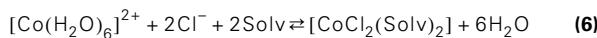
Ainsi, l'avantage de stocker par chaleur latente est très important puisque l'on peut stocker de plus grandes quantités d'énergie avec des masses plus faibles et des variations de température plus faibles. On peut s'attendre toutefois à ce qu'il demande une technologie plus élaborée que le stockage par chaleur sensible.

Cet article sera entièrement consacré au stockage par chaleur latente.

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.

Exemple : le chlorure de cobalt hexahydraté $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ donne dans un solvant alcoolique (isopropanol) :



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.

2. Avantages et inconvénients du stockage par chaleur latente

Pour illustrer les avantages du stockage par chaleur latente, on peut schématiser (figure 1) l'histogramme de consommation d'un système de climatisation suivant les heures de la journée [25]. Bien entendu, il n'y a pratiquement pas de consommation la nuit alors qu'il y a une consommation maximale dans l'après-midi. Sur la figure 2, il est envisagé un stockage la nuit et l'utilisation d'un déstockage le jour en même temps qu'une production directe. On constate sur ce graphique que les principaux avantages sont :

— une consommation d'électricité la nuit pour profiter de tarifs spéciaux pour le stockage et une utilisation du déstockage à des périodes où l'électricité est chère ;

— un investissement pour un groupe frigorifique qui fonctionnera régulièrement à une puissance correspondant à la production réduite du jour ou du stockage la nuit et non pour satisfaire la puissance maximale sur une courte période. Plus généralement, il y aura un écrêtage des demandes de puissance évitant les fonctionnements intempestifs pas toujours recommandés pour les groupes frigorifiques.

Ajoutons une autre fonction qui est :

— la sécurité : en cas de panne il suffit d'un appareillage réduit pour faire fonctionner le déstockage au lieu d'un système comme un groupe électrogène dimensionné pour toute la puissance de pointe.

Même si, théoriquement, ces avantages pourraient être les mêmes avec un stockage par chaleur sensible, l'exemple du calcul du paragraphe 1.2 nous indique qu'il faudrait des volumes de liquides ou de solides beaucoup plus importants ou de trop grandes différences de température incompatibles avec le fonctionnement habituel des groupes frigorifiques.

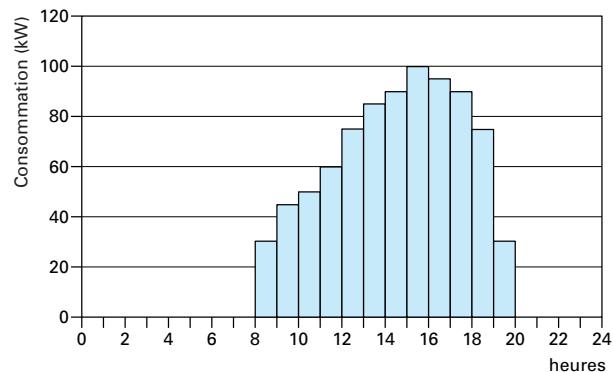


Figure 1 – Histogramme de consommation d'un système de climatisation

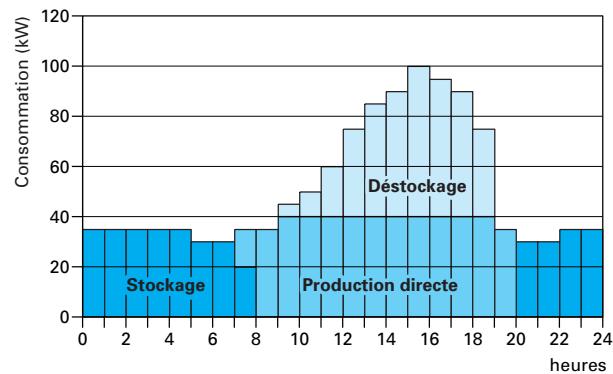


Figure 2 – Histogramme avec stockage et déstockage

3. Critères de choix d'un matériau à changement de phases

Les constituants utilisés pour le stockage par chaleur latente sont appelés **matériau à changement de phases** ou MCP.

Il est bien évident que le premier critère de choix d'un MCP concerne la **température de transformation** puisqu'elle doit être conforme au procédé. Parmi tous les produits ayant une température de fusion acceptable, il est plus judicieux de choisir celui qui présentera la plus grande chaleur latente. D'autres critères très importants dans le choix des MCP sont à considérer tels :

— le **coût** : c'est, bien sûr, un critère déterminant. Le choix ne sera pas le même s'il s'agit de quelques kilogrammes (cas dans des utilisations domestiques) ou de quelques tonnes (utilisations industrielles) ;

— la **densité** : un corps plus dense demandera un volume de stockage plus faible. Il faudra aussi s'intéresser à la variation de densité lors du changement d'état. C'est particulièrement vrai pour les MCP aqueux ;

- la **tension de vapeur** : elle doit être la plus faible possible ;
- la **dangerosité du produit** : il est bien évident que l'utilisation de certains produits est soumise à des réglementations et normalisations qu'il faut respecter ;
- la **stabilité** dans le temps ou au cours de cycles fusion-cristallisation ;
- la **fiabilité des matériaux de confinement** : par exemple, l'utilisation de produits corrosifs doit se faire dans des récipients ou tuyauteries en acier inoxydable ou en matières plastiques ou céramiques. Le coût de ces confinements est aussi à prendre en compte ;
- la **surfusion** devra être de faible importance (cf. § 4.2) : des additifs seront nécessaires. Il faudra en faire le bon choix et se préoccuper de leur coût.

Beaucoup de composés peuvent être envisagés pour être un MCP et plusieurs solutions sont souvent a priori possibles mais le fait de ne pas respecter un des critères énumérés ci-dessus peut les faire rayer de la liste. C'est pourquoi, nous ne donnons dans le tableau 1 que les grandes familles de corps généralement envisagées [2].

Tableau 1 – Exemples de MCP		
Famille	Domaine de température	Enthalpie de fusion (ordre de grandeur) (kJ/kg)
Eau ou solutions	Sous-ambiante	300 à 335
Paraffines	Ambiante ou subambiante	200
Composés organiques	Ambiante ou subambiante	200
Hydrates	Ambiante ou subambiante	200 à 250
Solide-solide	60 à 200 °C	150

4. Aspect phénoménologique des transformations liquide-solide

Dans ce paragraphe, nous allons rappeler les différentes lois qui régissent les transformations liquide-solide.

4.1 Équilibre de phases

4.1.1 Variance et règle des phases

■ Rappelons qu'un constituant, pur ou non, peut, suivant les conditions de température, pression ou concentration se trouver sous trois phases :

- la **phase vapeur ou gazeuse** (le constituant est gazeux). C'est un **gaz pur ou un mélange** ;
- la **phase liquide** : il s'agit d'un **liquide pur** ou d'une **solution** ;
- la **phase solide** : il s'agit du constituant sous forme d'un **crystal**. On exclut de cette dénomination les corps amorphes, même s'ils sont rigides, tels les verres. Signalons qu'un même corps peut présenter différentes formes cristallines (différentes répartitions géométriques des molécules dans l'espace) dites **formes polymorphiques**.

Dans le cas du déstockage du froid (ou du stockage du chaud), il s'agira toujours d'un **équilibre de phases**.

Les lois des équilibres de phases font intervenir uniquement les variables **intensives** ou **locales** du système. Ces variables sont typiquement la température, la pression ou les concentrations dans chaque phase. Signalons que d'autres variables sont aussi nécessaires pour caractériser le système. Ce sont les variables **extensives** ou **globales** telles que le volume, la masse, les quantités de chaque produit ou/et de chaque phase... Elles n'interviennent pas pour définir les conditions d'équilibre qui sont locales.

■ La **règle des phases** permet de calculer la variance w qui est le nombre de variables intensives indépendantes (nécessaires et suffisantes) pour définir les conditions d'équilibre. On parle aussi de degrés de liberté. On a :

$$w = C - r + 2 - \varphi \quad (7)$$

avec C nombre de constituants,
 r nombre de réactions chimiques,
 φ nombre de phases.

Nous allons illustrer cette règle pour les corps purs ou pour les solutions. Nous ferons presque toujours l'hypothèse que la pression est constante et égale à la pression atmosphérique. D'après la règle des phases ci-dessus, toute modification de la pression devrait entraîner une modification de la température ou des concentrations d'équilibre. Il faut quand même remarquer que les propriétés physiques des phases condensées varient relativement peu avec la pression. Ainsi, si dans un procédé il apparaît des variations de pression de quelques bars, cela n'entraînera pas de modifications significatives des températures ou des compositions. Il faudrait des variations de quelques centaines de bars pour observer des différences.

4.1.2 Corps pur

Avec un corps pur, à l'équilibre liquide-solide (fusion), la formule (7) donne pour la variance $w = 1$. Les variables intensives à considérer sont seulement la température T et la pression p ; donc une seule de ces variables est indépendante. Comme, en général, la pression est imposée (par exemple, la pression atmosphérique), il en résulte que la valeur de la température d'équilibre est imposée par la nature du corps. Donc tant que les deux phases seront en présence, la température restera rigoureusement constante (c'est la température de fusion $T = T_f$). Tout le déstockage du froid (ou le stockage du chaud) se fera à température fixe.

Signalons que, avec certains constituants, c'est un équilibre polymorphe solide-solide qui est utilisé pour le stockage du chaud. Les lois thermodynamiques de ces équilibres sont les mêmes que pour les équilibres liquide-solide ($w = 1$).

4.1.3 Solutions

Dans le cas d'une solution **binaire** (deux constituants), $w = 2$, si deux phases sont en présence. Si la pression est fixée, on peut encore choisir une variable. Si l'on choisit comme autre variable la concentration dans une phase, on pourra déterminer la température d'équilibre et les autres concentrations. Si, par contre, on modifie cette concentration, la température d'équilibre sera changée ainsi que les autres concentrations. La masse totale des produits étant constante, ce sont les concentrations qui varient et la fusion ne se fait pas à température fixe comme il sera expliqué ci-dessous.

4.1.3.1 Solutions salines

La figure 3 représente le **diagramme de phases** isobare d'un mélange binaire où les phases solides sont immiscibles. C'est, par exemple, le cas des mélanges eau-sel.

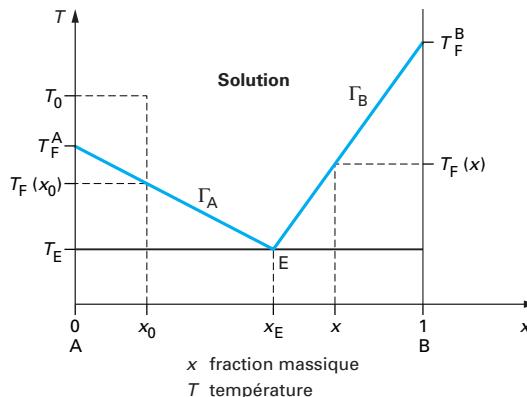


Figure 3 – Diagramme de phases schématique d'un mélange binaire avec phases solides immiscibles

Dans cet article, toutes les concentrations seront exprimées en fractions massiques de la forme :

$$x = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (8)$$

avec x fraction massique du constituant B,
 m_A masse du constituant A (par exemple, l'eau),
 m_B masse du constituant B (par exemple, le sel).

Nota : on peut aussi utiliser les fractions molaires.

La courbe Γ_A représente, pour une fraction massique en constituant B égale à x_0 , la température d'équilibre avec le constituant A solide pur. La courbe Γ_B représente, pour une fraction massique en constituant B égale à x , la température d'équilibre avec le constituant B solide pur. Ces deux courbes sont appelées **liquidus**. Les **solidus**, qui représentent les températures d'équilibre en fonction des concentrations en phase solide, ont ici une forme un peu particulière puisque les phases solides sont pures. Elles sont donc constituées des deux droites verticales à $x = 0$ et $x = 1$, limitées vers le haut par les températures de fusion des corps purs T_F^A et T_F^B .

Il est intéressant de noter l'existence de l'intersection entre les deux liquidus au point E. En effet, à la température T_E , il y a équilibre entre trois phases : le solide A pur, le solide B pur et une solution à la fraction molaire x_E . Nous sommes dans le cas d'un mélange **eutectique**.

Remarquons que, dans ce cas, nous avons $\varphi = 3$ entraînant $w = 1$. Si la pression est fixée, toutes les autres variables intensives sont fixées par la nature conjointe des constituants A et B. Ainsi sont fixées la température T_E et la concentration de la solution x_E . Cela veut dire que, tant qu'on a en présence les trois phases, la température de fusion reste rigoureusement fixe. C'est la **fusion eutectique**. Au cours de cette fusion, il se transforme les quantités de A et de B nécessaires pour que la fraction molaire du liquide soit exactement x_E .

Voilà donc un autre moyen de fabriquer un MCP fondant à température fixe. Il suffit de fabriquer une solution à la concentration eutectique. C'est ce qui est largement utilisé pour des températures d'équilibre inférieures à 0 °C avec des solutions salines. En effet, les températures de fusion de ces sels étant très hautes, on peut imaginer que la concentration eutectique sera relativement faible. Il faut donc assez peu de sel (qui coûte le plus cher) pour avoir ce MCP. De plus, comme on le verra ci-dessous, la chaleur latente de fusion eutectique sera très proche de celle de fusion de la glace (qui est très intéressante par ailleurs). Pour avoir différents MCP à différentes T_E , il suffira de choisir correctement la nature du sel.

Exemple : il suffit de 23 % en masse (8,5 % en moles) de NaCl dans l'eau pour obtenir un MCP fondant à $T_E = -21$ °C.

La description de la fusion est un peu plus compliquée quand il s'agit d'une solution à une concentration de départ x_0 différente de celle de l'eutectique (prenons l'exemple de la figure 3 où $x_0 < x_E$). À l'état cristallisé, deux phases solides immiscibles A et B sont en présence dont les masses respectent les proportions données par x_0 . Si l'on réchauffe ces deux masses, à la température T_E , elles vont fondre simultanément, de manière à donner une solution à la concentration x_E . Rappelons que tant qu'il y aura encore du solide A et du solide B en présence de liquide, la température restera constante et égale à T_E . Il arrivera toutefois un moment où tout le cristal B sera passé dans la solution, alors qu'il restera encore du solide A, puisque $x_0 < x_E$. Dans ce cas, la variance redevient égale à 2 et il est possible d'augmenter la température. C'est possible, mais le constituant A fond de manière que la fraction molaire de la solution soit donnée par le liquidus Γ_A . Nous avons alors une **fusion progressive**. Celle-ci cesse à $T_F(x_0)$ où tout le solide A est passé dans la solution. A partir de cet instant, la variance redevient égale à 3 et il est possible de chauffer la solution sans modification de la concentration.

La figure 4 donne le thermogramme obtenu en calorimétrie au cours du réchauffement d'une solution cristallisée. Sans qu'il soit nécessaire de donner des explications détaillées, indiquons que cette courbe donne « à peu près » la puissance fournie pour obtenir les différentes transformations au cours d'un réchauffement.

Sur ce thermogramme, on peut observer parfaitement la fusion eutectique à la température T_E puis la fusion progressive qui se termine à $T_F(x_0)$. Remarquons que, si la quantité d'énergie en cause à la fusion eutectique est importante (d'autant plus que la concentration est proche de celle de l'eutectique), le reste de l'énergie en cause à la fusion progressive est quantitativement plus importante à la fin lorsque l'on s'approche de la température d'équilibre $T_F(x_0)$. Ainsi, en pratique, le déstockage du froid (ou le stockage du chaud) a lieu sur plusieurs intervalles de températures. Cela est, bien sûr, dommageable pour un stockage (ou déstockage) pratique. C'est pourquoi, pour ce type de solutions, seules les concentrations eutectiques sont vraiment utilisées.

Remarque : sans entrer dans les détails, lorsqu'une température de déstockage (ou de stockage) ne correspond pas à un mélange eutectique connu ou économiquement acceptable, il est possible d'utiliser un mélange ternaire où, sur le même principe, il sera possible de trouver une concentration donnant un équilibre monovariant.

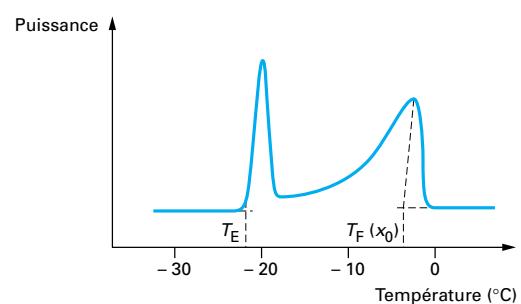


Figure 4 – Thermogramme typique d'une solution

En ce qui concerne l'évaluation de l'énergie mise en cause à l'eutectique par unité de masse $L_E(T_E)$, il faut tenir compte de la fusion de la glace, de celle du sel et de l'énergie de mélange.

$$L_E(T_E) = (1 - x_E)L_{F, \text{eau}}(T_E) + x_E L_{\text{diss}}(T_E) + \Delta H_{\text{dil}}(T_E) \quad (9)$$

avec $L_{F, \text{eau}}(T_E)$ chaleur latente de fusion de la glace si elle avait lieu à T_E ,
 $L_{\text{diss}}(T_E)$ chaleur de dissolution (liquéfaction) du sel à T_E ,
 $\Delta H_{\text{dil}}(T_E)$ variation d'enthalpie due à la dilution (mélange) du sel liquide dans l'eau.

Nota : la notation L_{diss} est celle qui est couramment employée. Il faut se rendre compte que le mot « fusion » n'a pas tout à fait le même sens (même s'il s'agit de la même chose thermodynamiquement). En effet, il est facile, dans ce domaine de température, d'imaginer de la glace devenant de l'eau liquide pure alors que le sel pur ne sera jamais liquide. Il n'est considéré comme liquide que parce qu'il est en solution. C'est pourquoi on parle de « fusion » de la glace et de « liquéfaction » du sel.

En réalité, $\Delta H_{\text{dil}}(T_E)$ est, en pratique, négligeable (de l'ordre de 1 %) et on peut réduire la relation (9) à :

$$L_E(T_E) = (1 - x_E)L_{F, \text{eau}}(T_E) + x_E L_{\text{diss}}(T_E) \quad (10)$$

Il faut, par contre, tenir compte de la variation de la chaleur latente de fusion de la glace avec la température parce que celle-ci est relativement importante du fait de la différence très importante entre les capacités thermiques massiques de l'eau liquide et de la glace. Cette différence est beaucoup moins marquée pour le sel. On peut montrer, en effet que :

$$L_{F, \text{eau}}(T_E) = L_{F, \text{eau}}(T_F) + \int_{T_F}^{T_E} (c_{\text{eau}}^L(T) - c_{\text{eau}}^S(T)) dT \quad (11)$$

avec $c_{\text{eau}}^L(T)$ et $c_{\text{eau}}^S(T)$ capacités thermiques de l'eau pure liquide ou solide respectivement.

Il est bien entendu que $c_{\text{eau}}^L(T)$ ne peut que représenter la capacité thermique massique de l'eau surfondue (ou une extrapolation de ces valeurs pour les basses températures). Si l'on suppose ces grandeurs sensiblement indépendantes de la température et si l'on prend leur valeur à 0 °C, on a :

$$L_{F, \text{eau}}(T_E) = L_{F, \text{eau}}(T_F) + (c_{\text{eau}}^L - c_{\text{eau}}^S)(T_E - T_F) \quad (12)$$

Comme on a déjà remarqué que $c_{\text{eau}}^L - c_{\text{eau}}^S > 0$, la relation (12) indique que la chaleur latente à l'eutectique est inférieure à la chaleur latente de fusion de la glace.

Exemple : à -21 °C, pour l'eutectique eau-NaCl, la chaleur latente de la glace n'est plus que de 291 890 J/kg soit 81,1 kWh/m³ au lieu de 334 800 J/kg soit 92,8 kWh/m³ à 0 °C. La diminution est notable mais ne change pas l'ordre de grandeur qui fait privilégier les solutions aqueuses. Sachant que pour ce sel $L_{\text{diss}}(T_E) = 238$ kJ/kg et $x_E = 0,23$, on obtient $L_E(T_E) = 279 500$ J/kg.

Cette valeur est plus basse que celle pour l'eau pure mais est quand même du même ordre de grandeur, ce qui justifie que l'utilisation de solutions aqueuses eutectiques est toujours intéressante sur le plan énergétique. Par ailleurs, nous avons souligné leur coût relativement faible. C'est encore plus vrai pour tout autre sel donnant un eutectique plus haut en température (donc x_E plus faible).

4.1.3.2 Sels hydratés

Certains sels ont la possibilité de se trouver sous une forme hydratée selon une réaction du type :



Cela indique que, dans le réseau cristallin, chaque molécule de sel est associée à n molécules d'eau. La liaison est fortement énergétique, la réaction (13) étant fortement exothermique.

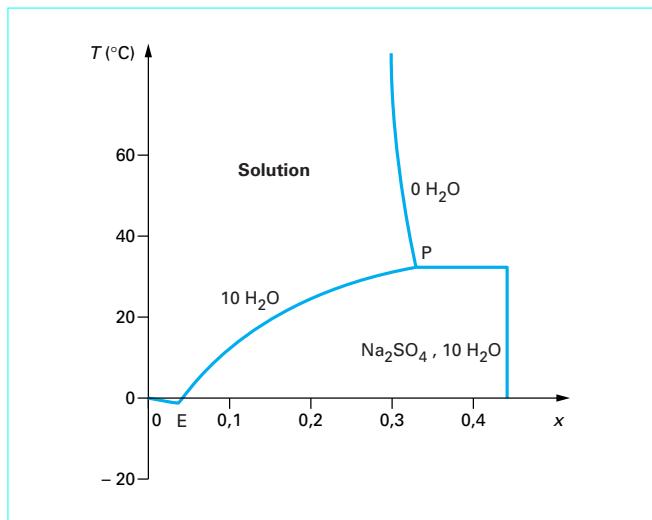
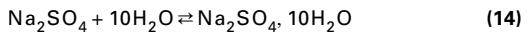


Figure 5 – Diagramme de phases du mélange binaire eau-Na₂SO₄

Lorsqu'il y a une telle possibilité, le diagramme de phases est du type de celui de la figure 5 qui présente le cas du sulfate de sodium dit **sel de Glauber** qui a été le premier MCP proposé pour le stockage de chaleur [2].

La ligne horizontale au point P représente l'équilibre de type (13) ou plus précisément :



Le liquidus EP représente l'équilibre entre la solution liquide et le sel décahydraté Na₂SO₄ · 10H₂O, alors que le liquidus supérieur représente l'équilibre entre la solution liquide et le sel anhydre Na₂SO₄. Un tel équilibre constitue un **péritectique**.

À l'équilibre péritectique (14), la variance (3 constituants, 1 réaction, 3 phases) est $w = 1$ et, on a donc, là aussi, une transformation à température fixe à la pression atmosphérique. Ainsi un sel hydraté peut servir de MCP, d'autant plus que les énergies de transformation sont assez importantes (242 kJ/kg pour le sel de Glauber soit 100 kWh/m³; ce qui est une valeur supérieure à celle de la glace du fait d'une masse volumique plus élevée).

Signalons toutefois un inconvénient. Si l'on part de Na₂SO₄ · 10H₂O, il y théoriquement 10 moles d'eau (180 g) pour une mole de Na₂SO₄ (142 g), soit, a priori, une fraction massique de Na₂SO₄ de 0,44. Mais la fraction massique de la solution en équilibre (point P de la figure 5) n'est que de 0,33. Nous sommes dans le cas d'une **fusion non congruente** indiquant qu'une partie de Na₂SO₄ anhydre reste présente à la fin de la transformation. Cette partie, beaucoup plus dense, se sépare physiquement de la solution et, au refroidissement suivant, cette ségrégation ne sera pas favorable à une bonne diffusion nécessaire pour reconstituer l'hydrate dans sa totalité. Ainsi, au réchauffement suivant, une partie de l'énergie de transformation est perdue. Il y a progressivement une perte de la capacité de stockage au cours des cycles refroidissement-réchauffement. Des solutions à ce problème en modifiant le confinement ont été tentées [3].

4.1.3.3 Solutions solides

Un autre cas de solutions assez différentes pourrait être envisagé. C'est celui où, au contraire, les deux constituants A et B seraient **miscibles en toutes proportions** en phase solide. Rappelons que dans une **solution solide**, les molécules d'un corps se placent dans des positions très précises du réseau cristallin de l'autre corps pour former une seule phase solide.

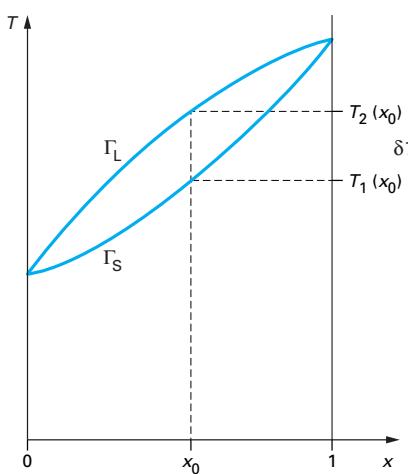


Figure 6 – Diagramme de phases avec solution solide

Sur la figure 6 est représenté le diagramme de phases d'une telle solution.

L'allure de ces courbes ressemble bien sûr aux courbes connues pour les équilibres liquide-vapeur. Ici, par contre, la courbe Γ_S représente le solidus, c'est-à-dire la température d'équilibre en fonction de la fraction molaire en phase solide alors que la courbe Γ_L représente la température d'équilibre en fonction de la fraction molaire en phase liquide.

Pour une solution solide de fraction molaire x_0 , on peut voir que la fusion débute à la température $T_1(x_0)$ pour se terminer à la température $T_2(x_0)$. Il y a donc un intervalle de fusion (par analogie avec les transformations liquide-vapeur on parlera d'un « glissement ») donné par :

$$\delta T = T_2(x_0) - T_1(x_0)$$

Exemple : mélanges de certains composés moléculaires ou de paraffines [4].

Les paraffines qui sont des alcanes ayant un nombre de carbone assez élevé (supérieur à 12), ont une chaleur latente de fusion tout à fait intéressante (de l'ordre de 200 kJ/kg) et ont été proposées pour le stockage du chaud. Leur coût élevé limite toutefois leur utilisation à des applications domestiques (bouteilles thermos, insertion dans des murs ou dans des fibres des vêtements...) ou pour la protection d'éléments électroniques. Il arrive parfois que la valeur du « glissement » soit très faible (1 à quelques K), ce qui fait que le stockage se fait à température pratiquement fixe. Mais l'intérêt principal est que si l'on change la concentration x_0 (cf. figure 6), on change le niveau de température de la fusion. Ainsi, choisissant la concentration, on choisit la température de stockage [5].

4.2 Cristallisation et surfusion

4.2.1 Généralités

Il faut noter que la fusion et la cristallisation ne sont pas deux phénomènes identiques.

On a dit, au paragraphe précédent, qu'au cours d'un réchauffement on observait dans tous les cas l'équilibre liquide-solide. Par contre, lors d'un refroidissement du liquide, lorsque celui-ci atteint la température de fusion T_F , il ne se passe rien. Il est possible d'observer encore le liquide à des températures inférieures à T_F . C'est le phénomène de **surfusion**.

Le liquide est dit **surfondu** ou **métastable** et, comme on va le préciser, cet état peut être maintenu longtemps (des heures ou des jours) et à des températures assez basses.

La cristallisation du liquide surfondu, que l'on nomme aussi **rupture de métastabilité** est possible de deux manières :

— soit **provoquée** par :

- des chocs, des vibrations mécaniques, des ultrasons...
- un ensemencement, c'est-à-dire l'introduction d'un petit morceau de cristal préparé par ailleurs ;

— soit **spontanée** lorsque le refroidissement est suffisant.

On peut imaginer que la rupture de surfusion provoquée ne sera par forcément facile à mettre en œuvre et que, en tout cas, elle entraîne une opération supplémentaire à gérer. C'est pourquoi, nous allons présenter ci-dessous les principales lois des cristallisations spontanées des liquides surfondus.

Signalons tout spécialement le caractère **erratique** ou **stochastique** des ruptures de surfusion. Cela veut dire que, si l'on prend un lot d'échantillons liquides apparemment identiques, ils ne cristallisent pas à la même température au cours d'un même refroidissement ou, si on les conserve à une température fixe inférieure à T_F , ils ne resteront pas en surfusion pendant la même durée.

Exemple : cas de deux échantillons l'un cristallisant au bout de 3 h et l'autre au bout de 10 h.

Chaque échantillon n'est pas prédestiné à cristalliser à telle température ou après telle durée de conservation. En effet, si on fond les échantillons et que l'on recommence, chaque échantillon cristallisera à une autre température ou après autre laps de temps. Les deux échantillons précédents pourraient, par exemple, cristalliser après une fusion, au cours d'une stabilisation à la même température au bout de 7 h et de 4 h respectivement.

Il est possible, cependant, de soumettre les phénomènes à une analyse statistique. Ainsi, au cours d'un refroidissement, il est possible de définir l'**intervalle de température** où ont lieu la majorité des ruptures de surfusion ainsi qu'une température moyenne de cristallisation, T^* , qui sera représentative de l'importance de la surfusion.

Il est aussi possible de définir une **probabilité de cristallisation de l'échantillon par unité de temps** (ramenée à l'unité de volume de l'échantillon ; on parlera de **vitesse de nucléation**). Celle-ci est une fonction de la température notée $J(T)$. Nous donnerons au paragraphe 4.2.3 un exemple de fonction $J(T)$ qui a une allure typique. Au refroidissement, à partir de T_F , la fonction est presque nulle dans un intervalle de température puis augmente considérablement après. La majorité des cristallisations ont lieu dans cette zone où se situe, bien sûr, la température moyenne T^* .

4.2.2 Taux de surfusion

Afin d'évaluer l'importance de la surfusion, on définit le **degré de surfusion** ΔT par :

$$\Delta T = T_F - T^* \quad (15)$$

Il représente donc le retard à la transformation.

Ce degré de surfusion dépend de nombreux paramètres :

- le volume de l'échantillon : plus le volume est petit, plus le degré de surfusion est grand ;
- la vitesse de refroidissement : ce paramètre influe peu sauf dans les cas de trempe où, pour certains liquides, la cristallisation ne peut avoir lieu donnant un constituant amorpho (verre) ;
- le nombre de cycles de refroidissement-réchauffement : d'un cycle à l'autre, il peut y avoir une modification d'ensemble des résultats ;
- la pression : comme pour T_F , il faudrait de très fortes pressions pour détecter une influence notable sur le degré de surfusion. Il augmente alors avec la pression ;
- la concentration dans le cas des solutions (cf. § 4.2.4).

Signalons que, pour certains corps [6], ce n'est pas la phase cristalline habituelle qui apparaît mais une phase cristalline métastable aux propriétés cristallographiques et thermodynamiques différentes.

En réalité, comme il est possible de modifier les volumes d'échantillons dans de très larges proportions, le degré de surfusion est modifié de façon spectaculaire comme le montre le tableau 2.

Tableau 2 – Exemples de degrés de surfusion

Constituants	Volume		
	0,3 L	de l'ordre du mm^3	de l'ordre du cm^3 (1)
Eau	8 K	20 K	36 K
Paraffines		< 0,5 K	12 à 14 K
Composés organiques		20 K	> 100 K
Métaux		1 à 2 K	> 200 K

(1) Des volumes de l'ordre du micromètre cube correspondent à ceux des gouttes dans des nuages ou dans des émulsions.

On constate que, même avec des échantillons macroscopiques, il est possible d'observer des surfusions de plusieurs kelvins. Sans entrer dans la description des procédés, on peut s'attendre à la nécessité, pour le stockage du froid, de refroidissements supplémentaires à des températures plus basses où les rendements des machines frigorifiques sont moins bons. N'oublions pas le caractère erratique qui, s'il s'applique à un échantillon, ne permet pas la prévision de l'instant de la cristallisation.

4.2.3 Théories de la nucléation

Les liquides sont constitués de molécules mobiles qui peuvent, au gré de fluctuations, s'assembler pour former des amas de courtes durée de vie dits **agrégats fluctuants**. Ces agrégats ont la forme cristallographique du cristal qui peut apparaître. On peut néanmoins montrer que, pour les liquides surfondus, ces amas cristallins ne peuvent ensemencer la cristallisation que s'ils ont une taille suffisante dépassant un **rayon critique** dont la valeur dépend de la température. Il y a une barrière d'énergie à franchir.

Le rayon critique ainsi que la barrière d'énergie à franchir diminuent lorsque la température diminue. On comprend aisément que, à suffisamment basse température, 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 des fluctuations dans le liquide.

Ce phénomène de fluctuations, puis d'apparition au hasard d'un agrégat surcritique entraînant la cristallisation de tout l'échantillon est appelé **nucléation**.

Les théories classiques de la nucléation [7] indiquent que la fonction $J(T)$, **probabilité de cristallisation de l'échantillon par unité de temps signalée** au paragraphe 4.2.1, est de la forme :

$$J(T) = A(T) \exp\left(-\frac{B}{T(T_F - T)^2}\right) \quad (16)$$

avec B constante,

$A(T)$ fonction presque constante.

Un exemple de la représentation d'une telle fonction est donné sur la figure 19 au paragraphe 7.5. Schématiquement, on remarque surtout (figure 7) que, sur un certain intervalle de température, $J(T)$ est pratiquement nulle (donc la cristallisation est presque impossible) puis ensuite, à plus basse température, cette probabilité augmente très rapidement.

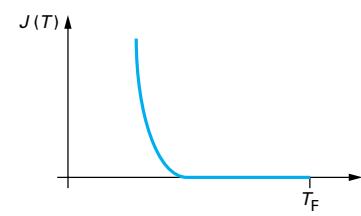


Figure 7 – Probabilité de cristallisation (schéma)

En fait, nous devons envisager deux types de nucléation 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, il s'agira de **nucléation hétérogène**.

Il peut être démontré [7] que, dans le cas d'une nucléation hétérogène, la barrière d'énergie à franchir est plus basse, ce qui facilite la rupture de surfusion qui a lieu alors à une température plus haute. On a toujours :

$$J_{\text{hét}}(T) > J_{\text{hom}}(T) \quad (17)$$

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**. Ainsi, pour l'eau, on peut réduire le degré de surfusion à quelques kelvins pour des échantillons d'un volume supérieur au millimètre cube. Pour des volumes de quelques micromètres cubes (émulsion d'eau), le degré de surfusion a pu être réduit de 36 K à 20 K.

Ces agents nucléants, qui sont souvent des sels insolubles ou des bactéries, sont assez chers et, même s'ils sont utilisés en faible quantité, leur choix est souvent du domaine économique (cf. § 7.1.2).

4.2.4 Cas des solutions

Considérons un schéma identique à celui de la figure 3 donnant le diagramme de phases d'un mélange binaire dont les phases solides sont immiscibles (figure 8a, b, c).

Le phénomène de surfusion des solutions n'est pas très différent de celui observé avec les corps purs. La différence est qu'il peut, dans ce cas, y avoir métastabilité par rapport à l'apparition des deux cristaux, simultanément ou non.

Ainsi la courbe Γ_A^C représente la température **moyenne** de cristallisation (comme définie au paragraphe 4.2.1) du constituant A pour les différentes concentrations alors que la courbe Γ_B^C représente la température **moyenne** de cristallisation du constituant B pour les différentes concentrations.

Prenons, par exemple (figure 8a), une solution de fraction masse que x_0 . Le constituant A cristallise en moyenne à la température $T^*(x_0)$. Apparaît alors à cette température une quantité de constituant A cristallisé telle qu'il reste une solution liquide dont la fraction massique en B est $x(T^*)$. Au fur et à mesure du refroidissement, la quantité de cristal A augmente de manière que la concentration soit représentée par le liquidis Γ_A ou son prolongement métastable EP lorsque la solution devient métastable vis-à-vis de l'apparition de B. Cette métastabilité a bien sûr une limite représentée par le point P où B cristallise, la fraction massique étant x_P .

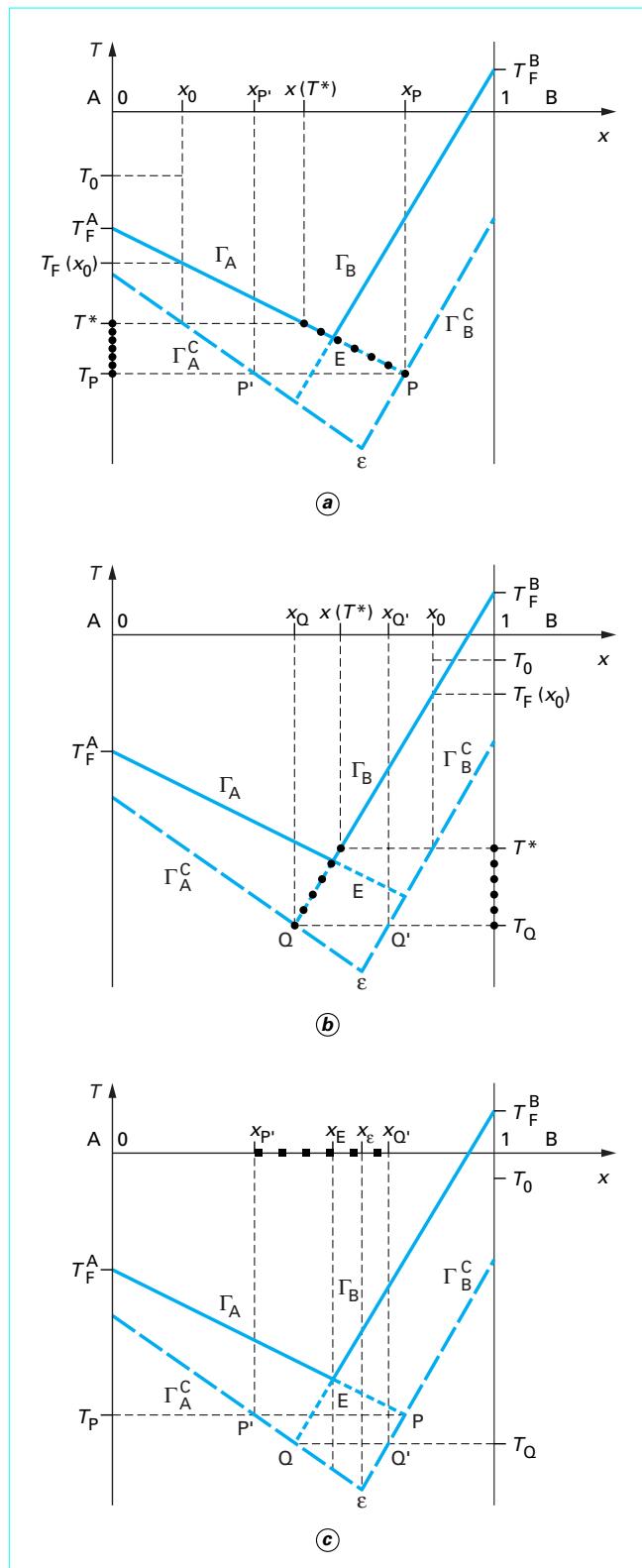


Figure 8 – Cristallisation des solutions

En appliquant des raisonnements similaires (cf. figures 8b et 8c) sur tout l'intervalle de concentrations, on peut récapituler les résultats suivant :

— si $0 < x_0 < x_P$: la cristallisation de A a lieu en premier et il faut refroidir jusqu'à T_P pour faire cristalliser B (et le reste de A encore liquide) (figure 8a) ;

— si $x_P < x_0 < x_e$: à la rupture de surfusion, il y a apparition des cristaux de A entraînant la cristallisation de B puisque $T^* < T_P$ (figure 8c) ;

— si $x_e < x_0 < x_Q$: à la rupture de surfusion, il y a apparition des cristaux de B entraînant la cristallisation de A puisque $T^* < T_Q$ (figure 8c) ;

— si $x_Q < x_0 < 1$: la cristallisation de B a lieu en premier et il faut refroidir jusqu'à T_Q pour faire cristalliser A (et le reste de B encore liquide) (figure 8b).

Si nous considérons les solutions aux concentrations eutectiques utilisées, on remarque qu'en général la fraction massique de E est comprise entre celles des limites P' et Q' (figure 8c). C'est pourquoi, il est fort probable que les deux substances cristallisent pratiquement simultanément. Il est toutefois possible théoriquement, en fonction des positions relatives des courbes Γ_A , Γ_B , Γ_A^C ou Γ_B^C , d'envisager la cristallisation des substances séparément.

5. Différents processus de stockage par chaleur latente

Nous allons présenter dans ce paragraphe les principaux procédures de stockage par chaleur latente que nous étudierons en détail aux paragraphes 6, 7 et 8.

5.1 Bacs à glace

C'est un système qui est actuellement très répandu à cause de sa simplicité et de la très longue expérience des installateurs.

Il s'agit simplement d'une cuve contenant de l'eau en contact direct avec une batterie où circule un liquide froid qui peut être de l'eau glycolée ou le fluide frigorigène lui-même. Autour de ce circuit va se former de la glace emplissant complètement ou partiellement la cuve.

Le déstockage s'effectue soit par pompage de l'eau à 0 °C mélangée à la glace (fusion externe) soit par circulation d'un liquide chaud (fusion interne) [26].

5.2 Nodules encapsulés

Le principe de ce stockage est d'utiliser un MCP confiné dans des récipients étanches de petites dimensions (quelques cm³ à quelques L). Il suffit de les refroidir pour cristalliser leur contenu et de les mettre en contact avec la charge chaude pour le déstockage.

Il existe ainsi, sur le marché, un certain nombre de produits. Ils sont constitués de briques, de poches, de plaques qui sont amovibles. Ils sont généralement refroidis dans des réfrigérateurs ou congélateurs puis disposés à l'endroit où l'on veut récupérer le froid. Il s'agit souvent d'aider au transport frigorifique de marchandises fragiles et d'un coût élevé.

Sur un plan plus industriel, notons principalement l'utilisation de nodules sphériques. De tels nodules remplissent une cuve (figure 9) qui peut être traversée par un fluide frigoporteur tel que de l'eau glycolée. Lorsqu'on fait traverser la cuve par un liquide suffisamment froid, le MCP à l'intérieur des nodules cristallise, stockant l'énergie par chaleur latente. Si la cuve est, plus tard, parcourue par un liquide chaud (température supérieure à la température de fusion), l'énergie est déstockée.

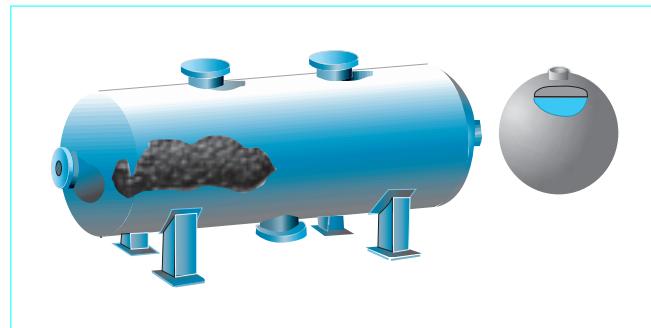


Figure 9 - Cuve et nodule (d'après Cristopia)

5.3 Fluides frigoporteurs diphasiques

Ces fluides sont à comparer avec les fluides frigoporteurs **monophasiques** (tels que l'eau ou l'eau glycolée) constitués d'une solution vraie grâce à laquelle le transport d'énergie se fait par chaleur sensible.

Les fluides frigoporteurs **diphasiques** et leurs applications font encore l'objet de recherche et de développement. Il s'agit de liquides comportant des parties solides en suspension qui peuvent fondre en échangeant de la chaleur latente. Ces fluides sont particulièrement intéressants pour le transport énergétique et la fonction stockage n'est pas l'utilisation première. Toutefois, ils sont utilisés pour leurs transformations de phases, c'est pourquoi leur étude a naturellement sa place dans cet article.

Plusieurs types sont à l'étude [8] :

- les coulis de glace ;
- les microémulsions ;
- les microencapsulations ;
- les clathrates ;
- les billes de gel.

■ Les **coulis de glace** sont constitués d'eau ou de solutions aqueuses contenant des particules de glace. On peut alors transporter l'énergie latente de la glace sur de grandes distances. Compte tenu de la grande valeur de la chaleur latente de la glace, une importante énergie peut être transportée pour un même débit, ou une même énergie a besoin d'un débit plus faible pour être transportée.

■ Les **microémulsions** sont constituées de très fines particules (quelques micromètres de diamètre, voire moins) de MCP obtenues par dispersion et stabilisées par des molécules **tensioactives**. Il s'agit généralement de microémulsions de paraffines dispersées dans de l'eau et stabilisées par des surfactants anioniques ou non ioniques. Il est possible d'inclure jusqu'à 50 % de MCP, mais les viscosités importantes entraînent alors de fortes pertes de charge. De plus, ces dernières sont assez différentes suivant que le MCP est liquide ou solide. La stabilité des microémulsions à long terme dans les circuits pose problème. Enfin signalons que les particules de MCP sont en général assez petites pour entraîner une surfusion gênante.

■ Les **microencapsulations** sont constituées de MCP dispersés dans un liquide inerte, chaque goutte étant individualisée cette fois-ci par un enrobage plastique rigide. Les techniques actuelles permettent d'obtenir des capsules de 1 à 5 µm de diamètre. Les enveloppes, ayant des épaisseurs de 2 à 10 nm, ne présentent pas de résistance thermique importante. Le MCP est souvent constitué de paraffines ayant des températures de fusion autour de la température ambiante. L'utilisation simultanée de capsules contenant des MCP différents et donc de températures de fusion différentes est possible. Un des avantages par rapport aux microémulsions est que les pertes de charge restent comparables à celle de l'eau jusqu'à des teneurs en capsules dans le liquide inerte de 30 %. Ces pertes de charge sont évidemment identiques que le MCP soit liquide ou cristallisés.

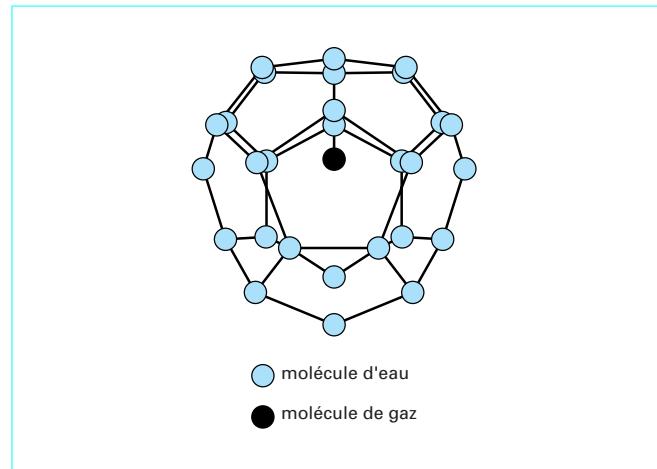


Figure 10 - Structure d'un clathrate (selon [8])

■ Les **clathrates** (hydrates) de gaz sont des solides constitués de molécules de gaz (CFC, HCFC, butane, propane...) emprisonnées dans une « cage » de molécules d'eau (molécule hôte), le tout formant une structure comme celle de la figure 10. L'eau et le gaz peuvent être séparés par réchauffement au-delà d'une certaine température, la chaleur de réaction étant bien plus grande que celle de la fusion de la glace. Le mélange de ces particules solides et d'eau liquide donne un fluide qui peut parfaitement être transporté dans une canalisation.

■ Les **billes de gel** [9] d'un diamètre de l'ordre de 1 mm, sont constituées d'une matrice polymère contenant 90 % d'eau. Elles sont dispersées dans un liquide organique de manière à former une suspension qui peut circuler si la fraction massique de billes ne dépasse pas 36 % environ. Au cours des différents cycles cristallisation-fusion le gel n'est pas détruit. Malgré ce volume d'échantillons, les auteurs ne signalent pas de surfusion.

6. Bacs à glace

Actuellement les systèmes à **accumulation de glace** ou bacs à glace sont conçus avec des batteries constituées de tubes en serpentin de grande longueur permettant une surface d'échange maximale.

Il existe deux possibilités pour le déstockage suivant que la fusion est proche ou non du tube qui constitue le serpentin.

6.1 Fusion interne

Dans ce cas, le tube est parcouru par de l'eau glycolée froide. On peut imaginer alors que tout le bac puisse être cristallisé. Pour faire fondre la glace, il faut alors au déstockage faire circuler un liquide chaud dans le tube (cf. figure 11). Il se forme alors un cylindre d'eau autour du tube (figure 11b).

En simplifiant, si l'on ne se préoccupe pas de la modification de la température le long du tube, on peut dire que le flux consommé pour fondre la glace est, par unité de longueur, de la forme :

$$\Phi = 2\pi\lambda^L \frac{T - T_F}{\ln \frac{r_g}{r_{tube}}} = 2\pi r_g L_F \frac{dr_g}{dt} \quad (18)$$

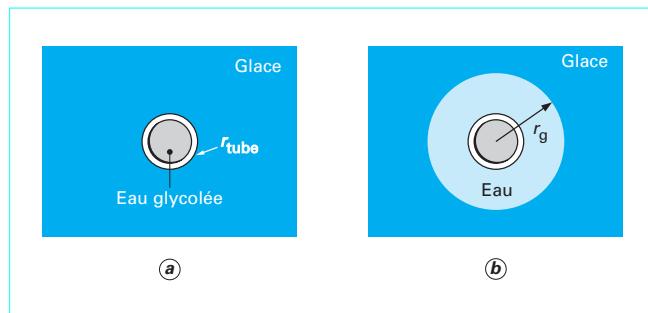


Figure 11 – Fusion interne (schéma de principe)

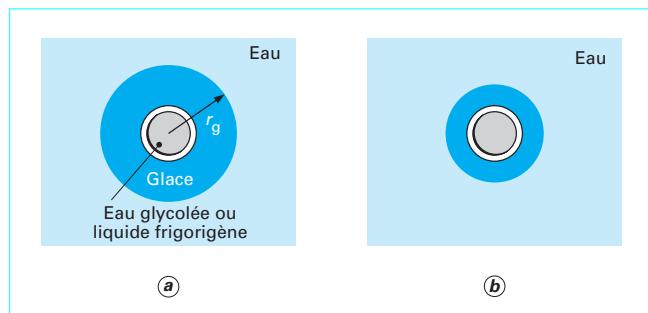


Figure 12 – Fusion externe (schéma de principe)

avec T température à l'intérieur du tube (pour obtenir un ordre de grandeur, on néglige l'épaisseur du métal),
 r_g rayon de l'interface eau-glace qui est à la température d'équilibre $T_F = 0^\circ\text{C}$,
 r_{tube} rayon du tube,
 λ^L conductivité thermique de l'eau liquide.

Selon (18), on remarque que, si l'on veut assurer un flux (la puissance de déstockage) constant, cela ne peut se faire qu'avec une différence de température $T - T_F$ croissante puisque r_g croît. La valeur de λ^L (conductivité thermique de l'eau) n'est pas très bonne [0,6 W/(m.K)] et il peut être nécessaire de chauffer l'eau glycolée du tube jusqu'à des températures pouvant atteindre 10°C pour les grandes valeurs de r_g . Cela n'est pas intéressant si l'on a besoin d'un fluide frigopoiteur proche de 0°C .

6.2 Fusion externe

La solution la plus répandue correspond à une fusion externe représentée sur la figure 12.

Il s'agit dans ce cas de ne pas cristalliser toute l'eau du bac mais de constituer une couche d'épaisseur contrôlée autour du cylindre (en général de l'ordre de 35 mm). L'eau qui reste est **agitée** par un système mécanique ou, ce qui est plus pratique, par une injection d'air par une pompe. En même temps, cette eau est **pompée** et dirigée, directement ou par l'intermédiaire d'un échangeur, vers l'utilisation. Elle revient ensuite sur le mélange eau-glace qui maintient la température à son niveau par la fusion de la glace.

Ainsi l'eau utilisée, aux pertes près, est pratiquement toujours très proche de 0°C (en prenant, bien sûr, la précaution de ne pas tout fondre).

S'il s'agit de reconstituer ou de maintenir l'épaisseur de glace, le flux par unité de longueur de serpentin est donné par une formule similaire à (18) :

$$\Phi' = 2\pi\lambda^S \frac{T - T_F}{r_g} = 2\pi r_g L_F \frac{dr_g}{dt} \quad (19)$$

avec λ^S conductivité thermique de la glace.

Sachant que celle-ci est environ 4 fois plus élevée [2,22 W(m.K)] que celle de l'eau, cela implique une différence de température réduite entre le serpentin et la glace.

Signalons un autre système (par exemple, procédé Quiri de Axima) qui consiste à faire couler de l'eau sur des plaques à doubles parois refroidies de l'intérieur. L'eau se congèle sur les plaques et des gaz chauds (provenant de l'installation frigorifique) sont injectés à l'intérieur des plaques. La glace se décolle et tombe dans un bac contenant de l'eau où elle flotte. L'eau à 0°C est alors aussitôt pompée et envoyée vers le circuit.

6.3 Circuit

Dans le cas, désormais le plus courant, d'une fusion externe, un exemple de circuit est donné sur la figure 13. La géométrie présentée assure un système le plus compact possible avec une surface d'échange maximale. Une représentation de l'ensemble du système d'accumulation est donnée figure 14.

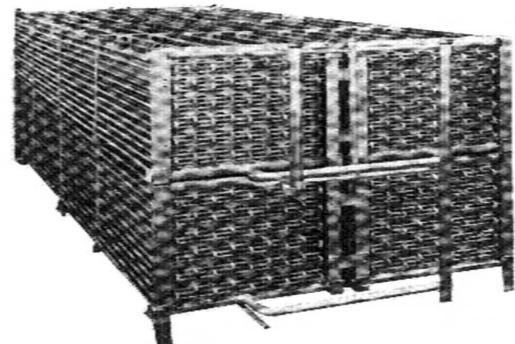


Figure 13 – Bac à glace : batterie (d'après Baltimore)

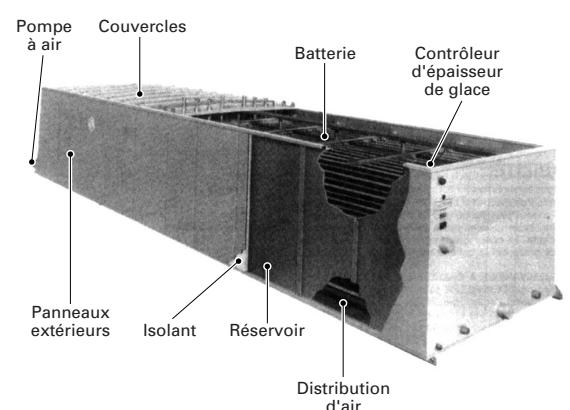


Figure 14 – Bac à glace : unité complète (d'après Baltimore)

On trouve toutes les tailles de batteries pour des puissances allant de 300 à 5 000 kWh de stockage. Il est possible d'associer plusieurs de ces batteries pour modular le stockage suivant les plans de charge. Il est aussi possible d'enterrer les plus grandes et de leur donner une géométrie à la demande.

Dans les relations (18) et (19), nous avons négligé l'effet de la différence de température à l'intérieur du serpentin, le long du tuyau. Mais, bien évidemment, il existe un gradient de température dans le sens de la longueur du fait des échanges thermiques. Il s'ensuit que la glace produite n'est pas complètement cylindrique. Afin d'augmenter la compacité et surtout de ne pas avoir des recouvrements de glace qui nuiraient à l'écoulement, il peut être proposé (Evapco) un double circuit à contre-courant (figure 15). La géométrie peut encore être améliorée en optimisant la position des tubes les uns par rapport aux autres ou en proposant des tubes elliptiques (figure 16).

Nota : dans le cas des tubes elliptiques, le recouvrement est plus important, correspondant à plus de glace, mais seulement dans la direction verticale (sur la figure 16), laissant un passage suffisant d'eau. Avec des tubes ronds, le recouvrement pour avoir plus de glace empêcherait l'eau de passer.

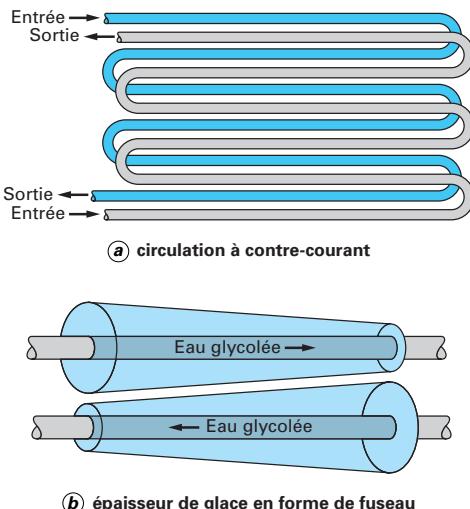


Figure 15 – Double circuit à contre-courant (d'après Evapco)

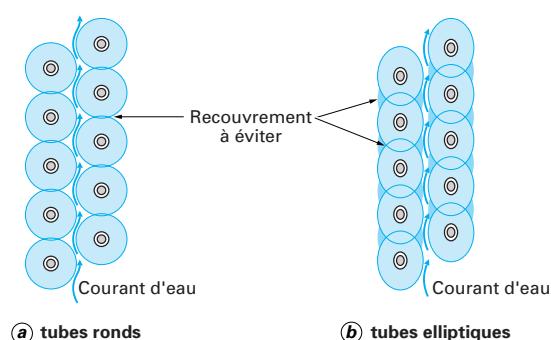


Figure 16 – Disposition et forme particulière du tube (d'après Evapco)

6.4 Injection d'air

Avec de tels systèmes compacts comme ceux présentés ci-dessus, il n'y a pas de place pour un système d'agitation mécanique. C'est pourquoi l'agitation dans le bac se fait par des bulles produites par injection d'air à l'aide d'une pompe. On estime que l'énergie ainsi dépensée est de l'ordre d'un quart de celle qu'il faudrait avec une agitation mécanique.

L'injection d'air semble nécessaire au début de la cristallisation pour homogénéiser la cuve. Elle est moins nécessaire au cours de la cristallisation jusqu'en fin de stockage. Par contre, au déstockage, quand l'eau est puisée, cette injection est absolument nécessaire.

6.5 Mesure de l'épaisseur de glace

La détermination de la quantité de la glace dans le système indique, bien sûr, l'énergie frigorifique stockée.

On pourrait penser qu'il suffit de déterminer le niveau dans la cuve pour connaître la quantité de glace, en se basant sur la différence de densité entre la glace et l'eau liquide. En réalité, cette méthode serait trop imprécise car, compte tenu de la grande surface au sol de l'ensemble et du fait que toute la cuve n'est pas concernée par la transformation, la variation de niveau serait assez faible, de l'ordre de grandeur des imprécisions de mesure. Par ailleurs, le mélange eau-glace étant un point froid pourrait être le siège de condensations de l'humidité de l'air ambiant qui pourraient fausser le résultat.

Les bacs modernes sont étanches et équipés de systèmes électriques mesurant l'épaisseur de la glace en permanence. Le principe de tels appareils est basé sur la différence de conductivité électrique de la glace et de l'eau entre des sondes placées à différents endroits.

Si, au cours du stockage, l'épaisseur de glace est relativement homogène sur les serpentins, il n'en est pas complètement de même au déstockage où, du fait de l'injection d'air, certaines parties de la cuve fondent avant d'autres. Les indications données par les sondes correspondent donc à une valeur approximative. Par contre, la mesure du signal électrique peut permettre de déterminer certains seuils pour actionner des commandes.

Exemple : cette mesure est très utile pour arrêter la production de froid lorsque l'on estime que l'épaisseur de glace est suffisante ou au contraire pour la rétablir si l'on estime le stock insuffisant. On peut aussi, bien sûr, mieux gérer la consommation énergétique si la demande de stockage n'est que partielle.

7. Nodules encapsulés

Nous allons décrire ici plus en détails la méthode utilisant les nodules encapsulés sphériques.

7.1 Nodules

7.1.1 Matériau à changement de phase

Les nodules sphériques étant utilisés en grande quantité, ce sont presque exclusivement des nodules contenant des phases aqueuses qui ont été développés. Ils ont l'avantage de posséder une grande chaleur latente pour un prix modéré. Ainsi, le MCP contenu dans le nodule est soit de l'eau seule soit une solution eutectique dont on a montré plus haut que la température de fusion était constante. D'autres systèmes **monovariants** sont utilisés tels que des systèmes ternaires de concentration bien choisie ou des binaires présentant des **péritectiques** pour des stockages à température supérieure à 0 °C (cf. § 4.1.3.2).

Exemple : la société Cristopia® propose des nodules avec des températures de fusion tous les 3 °C environ entre 0° et – 33 °C (plus une à + 27 °C) (cf. tableau 3, § 7.2).

7.1.2 Nodule type

Les nodules ont un diamètre de 77 mm ou de 98 mm. Leur enveloppe est constituée de polyoléfine d'environ 1 mm d'épaisseur, résistant aux sollicitations mécaniques dans la cuve (écrasement, cycles thermiques...).

La masse volumique de l'eau (1 000 kg/m³) étant plus élevée que celle de la glace (917 kg/m³), il y a augmentation de volume lors de la cristallisation. C'est pourquoi, les nodules ne sont pas complètement remplis (95 % du volume seulement), ce qui représente un peu plus de MCP que les 92 % maximum théoriques. De l'énergie de stockage est gagnée, mais cela entraîne une certaine déformation du nodule que l'on doit contrôler. Des tests ont montré que les enveloppes en polyoléfines pouvaient subir des variations cycliques de pression au-delà de 10 000 refroidissements-réchauffements.

Il a été souligné plus haut la facilité de l'eau à rester surfondue au cours d'un refroidissement. Pour des volumes de l'ordre de grandeur de celui des nodules (cf. tableau 1), un degré de surfusion de 7 à 10 K pourrait être obtenu. En fait, le nodule contient, en quantité suffisante, un agent nucléant adéquat qui permet d'abaisser (mais non d'annuler) le degré de surfusion entre 2 et 3 K.

À l'instant τ qui correspond au moment de la rupture de surfusion du liquide à $T(t) < T_F$, il y a formation de glace mais aussi brusque dégagement de chaleur. On peut considérer que cette première transformation est assez rapide pour être adiabatique. Le bilan de cette transformation adiabatique nous indique que la température à l'intérieur du nodule remonte jusqu'à la température de fusion T_F et que, seule, une épaisseur de glace près de la paroi apparaît. Son rayon est :

$$r_0 = \left[r_i^3 \left(1 - \frac{\rho^L c^L}{\rho^S L_F} \Delta T \right) \right]^{1/3} \quad (20)$$

avec r_i rayon de la paroi interne de l'enveloppe,
 ρ^L et ρ^S masses volumiques du MCP liquide et solide respectivement,
 L_F chaleur latente du MCP,
 $\Delta T = T_F - T(t)$ représente la surfusion.

La température au centre du nodule dans le liquide restant à T_F et la température extérieure étant $T(t) < T_F$, le flux de chaleur $\Phi_{c,\tau}(t)$ vers l'extérieur entraîne la cristallisation progressive du MCP dans le nodule. En faisant l'hypothèse d'une quasi-stationnarité [hypothèse valable compte tenu de la durée de la cristallisation qui peut être très grande (plusieurs heures)], on peut écrire le bilan suivant :

$$\Phi_{c,\tau}(t) = \frac{T_F - T(t)}{R_f + R_{env} + R_{c,\tau}(t)} = -4\pi \left(r_{c,\tau}(t) \right)^2 \rho^L L_F \frac{dr_{c,\tau}}{dt} \quad (21)$$

où R_f , R_{env} , $R_{c,\tau}$ sont les résistances thermiques dont les expressions sont :

$$R_f = \frac{1}{h 4\pi r_e^2} \quad R_{env} = \frac{1}{4\pi \lambda^p} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e} \right) \quad (22)$$

$$R_{c,\tau}(t) = \frac{1}{4\pi \lambda^S} \left(\frac{1}{r_{c,\tau}(t)} - \frac{1}{r_i} \right)$$

avec h coefficient d'échange entre la paroi externe du nodule et le fluide,
 r_e son rayon externe,
 λ^S et λ^p respectivement les conductivités thermiques du MCP cristallisé (glace) et de l'enveloppe.

Pour les indices,

- f correspond à l'interface entre paroi externe du nodule et l'eau glycolée,
- env fait référence à l'enveloppe en polyoléfine,
- c fait référence à la partie cristallisée (glace) du nodule.

Ce calcul de flux se fait entre les instants τ et $t_{f,\tau}$ instant de fin de cristallisation où $r_{c,\tau}(t_{f,\tau}) = 0$.

Pour exprimer le flux échangé à $t < \tau$ lorsque le MCP est liquide (L) ou à $t > t_{f,\tau}$ lorsque le MCP est entièrement cristallisé (S), on peut écrire :

$$\Phi_b(t) = -\frac{4}{3}\pi r_i^3 \rho^b c^b \frac{d T_b(t)}{dt} = \frac{T_b - T(t)}{R_f + R_{env}} \quad (23)$$

avec $b = L$ ou S

en supposant la température du MCP dans le nodule lorsqu'il est entièrement liquide (T_L) ou entièrement solide (T_S) comme uniforme.

7.2 Cuves

Les cuves, fabriquées à la demande, peuvent avoir des dimensions très différentes allant de 2 à 100 m³ dans les cas les plus courants mais on peut signaler des cuves de 500 m³ au Japon. Leurs diamètres vont de 1 à 3 m. Suivant les cas, les cuves peuvent être horizontales ou verticales (cf. § 7.4, remarque sur les cuves horizontales).

L'entrée et la sortie du liquide se font par des grilles entre lesquelles sont placés les nodules (figure 17). Ainsi, le drainage est bien uniforme dans la cuve. La cuve est bien sûr calorifugée.

Le remplissage des nodules est maximal en tassant du mieux possible. Environ 2 500 nodules de 77 mm de diamètre ou 1 200 nodules de diamètre 98 mm peuvent être empilés. Toutefois, le remplissage théorique de 66 % en volume n'est pas complètement atteint car le tassement n'est pas toujours parfait, contrarié, par exemple, par la présence des bouchons des nodules. En moyenne 60 % du volume de la cuve sont occupés par les nodules. Mais, si l'on tient compte de l'épaisseur de l'enveloppe des nodules et du fait que le remplissage n'est pas complet, le MCP n'occupe que 53 % du volume.

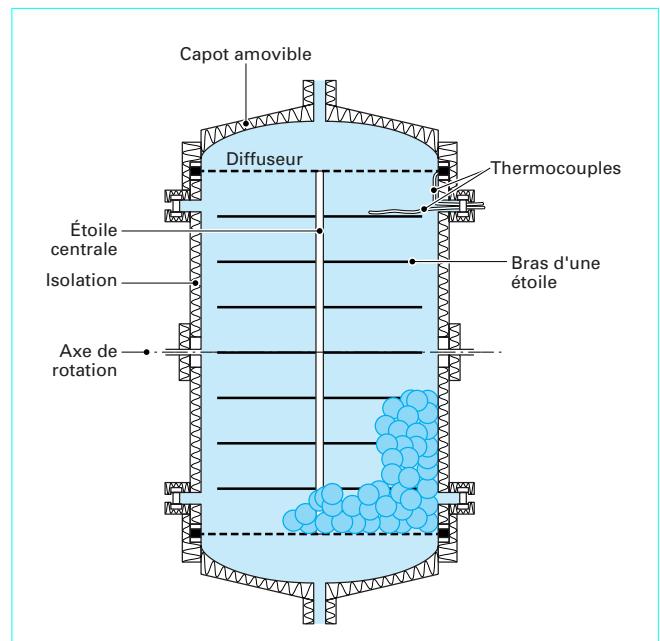


Figure 17 – Schéma d'une cuve verticale (pilote) avec son système interne de mesure de températures [10][11]

Le tableau 3 indique, pour quelques MCP caractérisés par leur température de fusion, l'énergie stockée par mètre cube de cuve.

Tableau 3 – Température et énergie de stockage de quelques nodules encapsulés

Température de déstockage (°C)	Chaleur latente de fusion (kWh/m ³ de cuve)
0	48,4
-2,6	48,3
-5,5	44,6
-11,7	47,7
-15,4	46,4
-21,3	39,4
-26,2	47,6
-33,0	44,6

7.3 Drainage

Le fluide frigoporteur qui traverse la cuve est en général de l'eau glycolée dont la concentration est, bien sûr, calculée pour éviter une cristallisation à la température la plus basse du circuit. Les débits de fluide sont, en moyenne, de l'ordre de 2,5 m³/h par m³ de cuve. L'écoulement est laminaire et les vitesses de circulation de fluide sont alors assez faibles, de l'ordre de 1 mm/s, ce qui entraîne des pertes de charge minimales à l'intérieur de la cuve, de l'ordre de 2 à 3 m de colonne d'eau (20 à 30 kPa environ).

Deux types de drainage sont à considérer lorsqu'il s'agit de cuves verticales :

— le **mode normal** lorsque, au cours du stockage du froid, l'entrée du liquide frigoporteur se fait par le bas et lorsque, au cours du déstockage, l'entrée du liquide se fait par le haut ;

— le **mode inverse** lorsque, au cours du stockage du froid, l'entrée du liquide frigoporteur se fait par le haut et lorsque, au cours du déstockage, l'entrée du liquide se fait par le bas.

On peut bien imaginer que le mode normal fonctionnera mieux (stockage ou déstockage plus rapide et mieux contrôlé) puisqu'il s'agit d'un écoulement « piston » dans le sens du gradient de température. La vitesse de drainage imposée étant, comme précisé plus haut, très faible, la convection naturelle peut aussi s'établir. Quand la convection naturelle est en sens inverse de la convection forcée, comme dans le mode inverse, il y a des courants de recirculation qui s'établissent perturbant l'écoulement.

Cela a été vérifié expérimentalement [10].

Remarque : dans le cas des cuves horizontales, la convection naturelle est « perpendiculaire » à la convection forcée. Ainsi, si le débit n'est pas suffisant, il s'établit une stratification dans la cuve qui peut aller jusqu'à empêcher le changement de phase des nodules supérieurs.

C'est pourquoi, lorsqu'une cuve horizontale est nécessaire (par exemple, faute de place), il est proposé une « fausse » cuve verticale suivant le schéma de la figure 18 où l'arrivée ou le départ du liquide se font par des tubes horizontaux percés raccordés en position haute et basse. Il a pu être montré que la cuve se comportait alors comme une cuve verticale [10]. En fait, c'est le volume de la cuve qui compte et non sa forme.

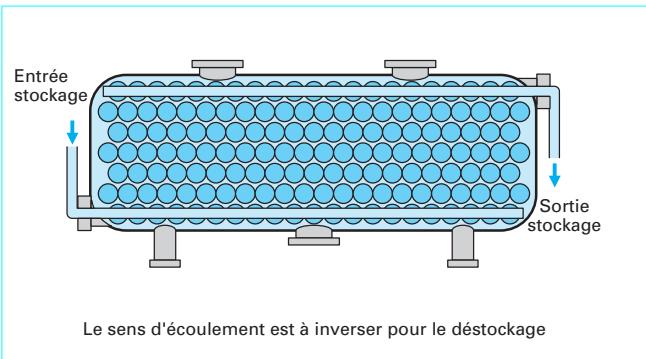


Figure 18 – Cuve horizontale avec drainage vertical

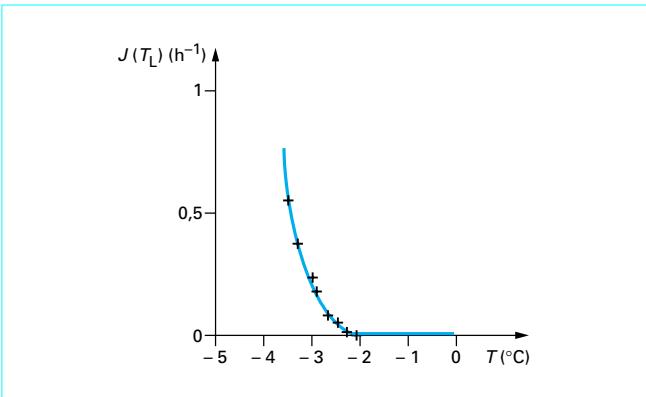


Figure 19 – Probabilité de cristallisation des nodules encapsulés (MCP = eau)

7.4 Avantages et inconvénients

Les nodules encapsulés présentent quelques avantages par rapport au système à bac à glace :

— il est possible d'avoir une température de déstockage différente de 0 °C voire très différente de 0 °C grâce à l'utilisation, par exemple, d'eutectiques ;

— la glace est divisée et la surface d'échange est maximale ;

— l'épaisseur de la glace ou de l'eau n'est jamais supérieure au diamètre du nodule limitant la conduction thermique dans le nodule ;

— le système est entièrement confiné, ce qui peut, par exemple, assurer l'hygiène du procédé.

Les inconvénients principaux sont :

— à priori, il est difficile, en tout cas de visu, de connaître la quantité de glace encore dans la cuve et ainsi d'évaluer l'énergie en stock ;

— il faut tenir compte de la surfusion qu'il est impossible de réduire complètement.

7.5 Charge

À priori, le problème du stockage du froid, c'est-à-dire de la cristallisation du MCP des nodules, va dépendre de la surfusion. Comme indiqué précédemment la présence d'un agent nucléant limite la surfusion à 2 ou 3 K, ce qui est acceptable. Mais il est clair qu'il faudra refroidir suffisamment. La figure 19 représente la probabilité de cristallisation de nodules contenant de l'eau seule (en dehors de l'agent nucléant). On voit nettement qu'elle n'est différente de 0 °C qu'entre -2 °C et -3 °C [12].

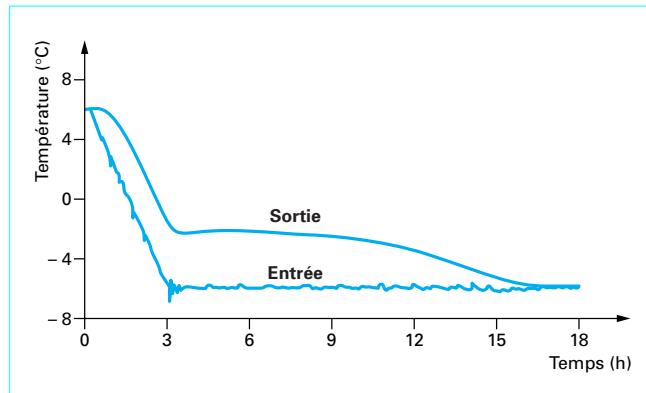


Figure 20 – Températures d'entrée et de sortie de la cuve au cours du stockage

Des expériences ont été réalisées sur un pilote de 1 m^3 [10] et la figure 20 représente, en fonction du temps, les températures du fluide frigoporteur en entrée et en sortie de la cuve. Le débit q_v est de $1,3 \text{ m}^3/\text{h}$, correspondant à une vitesse de fluide de $0,5 \text{ mm/s}$. Il a été imposé à l'entrée un refroidissement jusqu'à une température de -6°C puis une stabilisation à cette température. À la sortie, on observe naturellement tout d'abord un refroidissement différé, ensuite une quasi-stabilisation de la température de sortie à $-2,5^\circ\text{C}$ bien différente de la température d'équilibre thermodynamique à 0°C . En fin de stockage, la température de sortie est pratiquement égale à la température d'entrée du fait d'une bonne isolation des cuves.

La quasi-stabilisation de la température n'est pas à relier à l'équilibre thermodynamique mais s'explique par le caractère aléatoire de la cristallisation des liquides surfondus. En effet, lorsque plusieurs nodules sont surfondus, seuls quelques-uns vont cristalliser lorsque la probabilité de cristallisation est différente de zéro et pas encore très grande. Mais la cristallisation du nodule surfondu entraîne un dégagement de chaleur qui, localement, entraîne une augmentation de la température entraînant elle-même une diminution de la probabilité de cristallisation (cf. figure 19), ce qui diffère la cristallisation des nodules aux alentours. Il y a donc un phénomène **d'autorégulation** dû aux lois de cristallisation des liquides surfondus.

Dans le cas du mode direct d'une cuve verticale, un modèle a été établi [11] qui permet de déterminer la température de sortie en fonction de la température d'entrée.

On écrit par exemple que, sur une « tranche » (figure 21) de cuve contenant N nodules, avec une température d'entrée du liquide frigoporteur égale à T_m et une température de sortie égale à T_{m+1} :

$$\rho c V \frac{dT}{dt} = \rho c q_v (T_m - T_{m+1}) + \sum_{i=1}^N \Phi_i \quad (24)$$

avec V volume de la « tranche »,
 ρ masse volumique du frigoporteur,
 c capacité thermique massique du frigoporteur,
 Φ_i flux échangé par le nodule i ,
 q_v débit du fluide frigoporteur.

Ce modèle tient compte du caractère aléatoire de la surfusion et prévoit donc la présence à l'intérieur de la cuve de nodules complètement surfondus, de nodules complètement cristallisés et de nodules qui sont en train de cristalliser à différents stades d'avancement. Ainsi, suivant le cas,

$$\Phi_i = \Phi_L \text{ ou } \Phi_S \text{ ou } \Phi_{c, \tau}$$

données par les formules (23) ou (21).

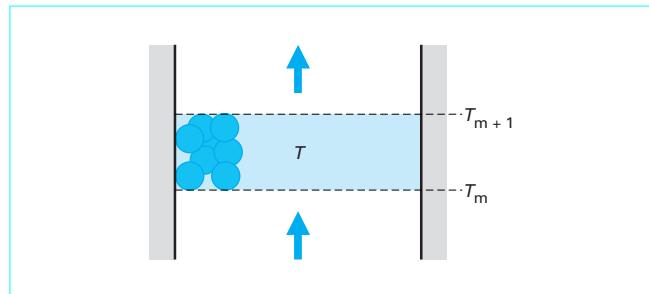


Figure 21 – Maillage de la cuve

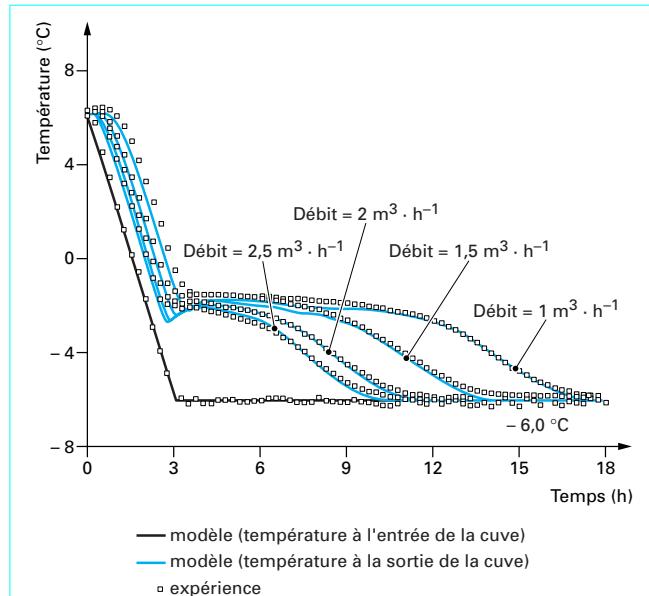


Figure 22 – Influence du débit sur la cinétique de stockage (expérimentale et théorique)

À chaque intervalle de temps Δt , on calcule Δn_τ le nombre de nodules qui débutent leur cristallisation par l'équation cinétique qui tient compte de la probabilité de cristallisation :

$$\Delta n_\tau = J(T_L)[N - n(t)]\Delta t \quad (25)$$

avec $n(t)$ nombre total de nodules qui ont déjà commencé à cristalliser à l'instant t .

Sur les figures 22 et 23, nous pouvons constater l'excellent accord entre les courbes expérimentales et les courbes issues de la modélisation.

La figure 22 montre que l'augmentation du débit permet un stockage plus rapide et la figure 23 que la température finale d'entrée a une grande importance. Plus elle est proche de la température du palier, plus la durée du stockage est grande.

Outre que le modèle permet de déterminer la température en chaque point de la cuve, ce qui est d'un intérêt pratique relatif, il permet de déterminer la quantité de glace et donc l'énergie stockée à chaque instant (figure 24). Ainsi, s'il n'est pas facile de déterminer le stock d'énergie directement comme avec un bac à glace, une utilisation en ligne de ce modèle peut le faire.

Bien entendu, ce modèle permet de gérer des conditions d'entrée bien différentes et, en particulier, celles correspondant à la puissance imposée par la machine frigorifique.

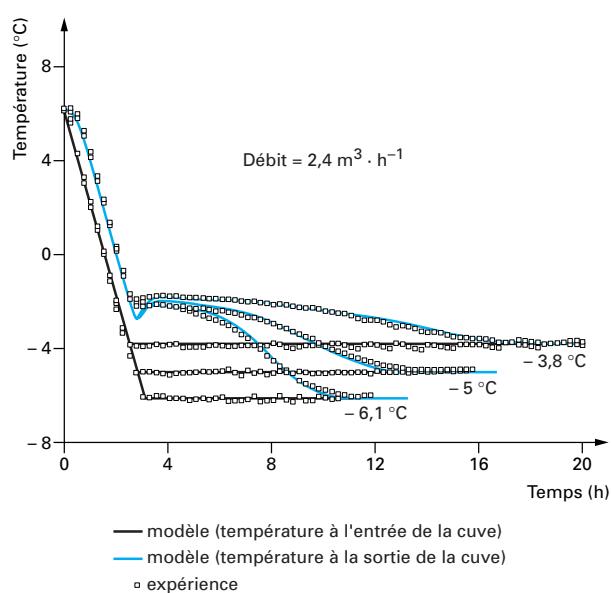


Figure 23 – Influence de la température minimale d'entrée sur la cinétique de stockage (expérimentale et théorique)

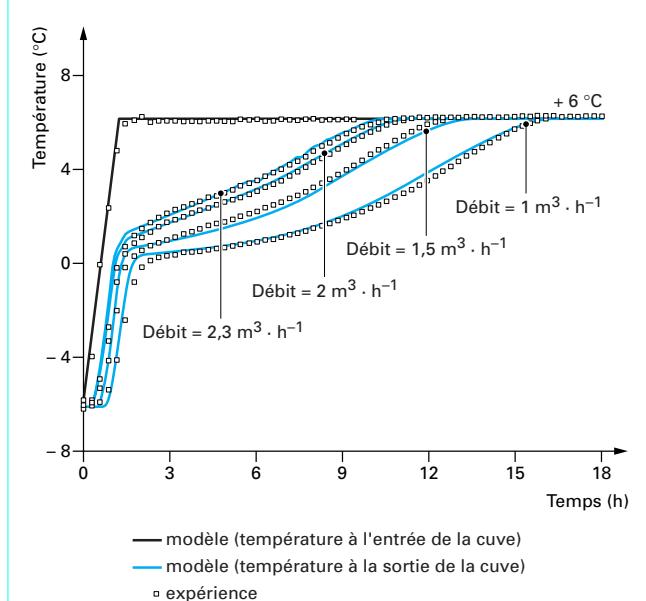


Figure 25 – Influence du débit sur la cinétique de déstockage (expérimentale et théorique)

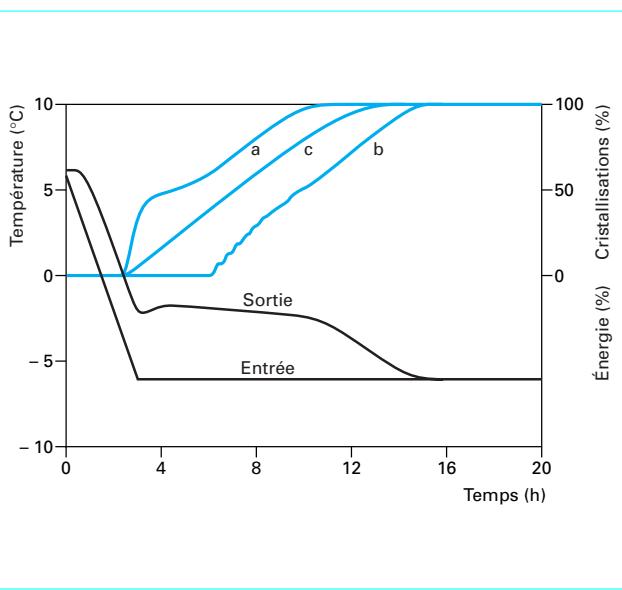


Figure 24 – Proportion de nodules ayant commencé une cristallisation (a), ayant fini leur cristallisation (b) et proportion d'énergie stockée (c) en fonction du temps (débit 1 m³/h, température finale -6 °C)

7.6 Décharge

Comme on peut s'y attendre, le déstockage ne se fait pas avec la même cinétique que le stockage. En effet, à l'intérieur des nodules, la transformation de phase se fait à l'équilibre thermodynamique et donc débute pour tous les nodules d'une même « tranche » en même temps.

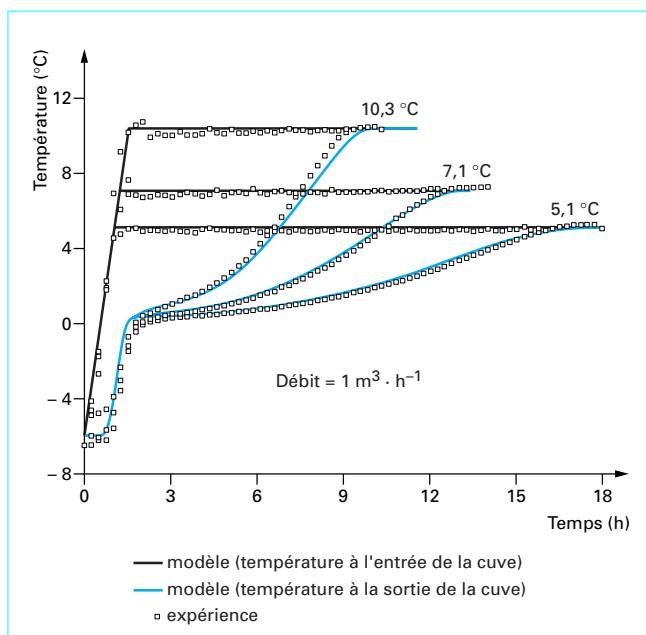


Figure 26 – Influence de la température maximale d'entrée sur la cinétique de déstockage (expérimentale et théorique)

Les figures 25 et 26 montrent des résultats indiquant la température de sortie en fonction du temps lorsque la température d'entrée augmente régulièrement puis est stabilisée quelques degrés au-dessus de la température de fusion. On constate bien le déstockage de l'énergie mais, en fait, il n'est pas observé une stabilisation de la température aussi marquée qu'au stockage bien que le MCP se trouve à l'équilibre de phase à T_F .

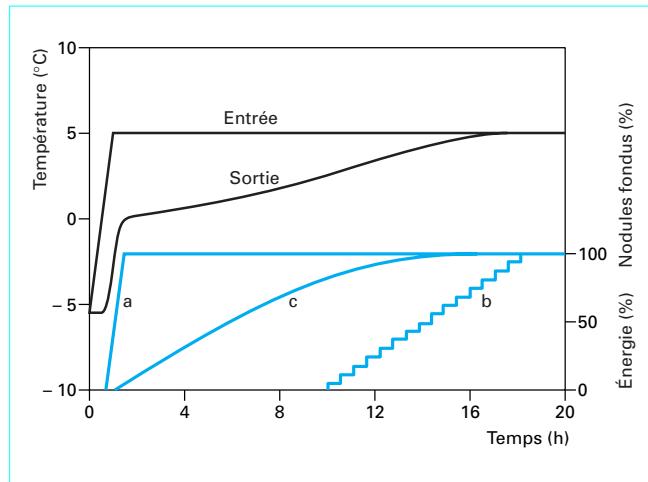


Figure 27 – Proportion de nodules ayant commencé leur fusion (a), ayant fini leur fusion (b) et proportion d'énergie déstockée (c) en fonction du temps (débit 1 m³/h, température finale 5 °C)

Le modèle de déstockage est facile à obtenir à partir du modèle de stockage. Il suffit, en intervertissant bien sûr l'ordre d'apparition des phases, de ne pas tenir compte d'une surfusion et de considérer que tous les nodules d'une même « tranche » donnent un flux Φ_i identique. On tient compte de phénomènes de convection naturelle dans le nodule en remplaçant la conductivité du liquide par une conductivité λ_{eff} plus grande [10][11].

Comme on le constate sur les courbes de la figure 25, le modèle est bien validé par les expériences. On y observe l'influence du débit qui augmente la durée du déstockage lorsqu'il diminue.

La figure 26 montre l'influence de la température maximale à l'entrée qui augmente la durée de déstockage lorsqu'elle est plus basse en se rapprochant de T_f .

De plus, le modèle permet d'obtenir la quantité de glace qui a fondu ou, plus exactement, celle qui reste et donc la capacité de stockage restante (figure 27). Ainsi, comme pour le stockage, s'il n'est pas facile de déterminer directement le stock d'énergie restant comme dans le cas d'un bac à glace, une utilisation en ligne de ce modèle peut le faire.

Avec ce modèle, on est aussi capable de gérer des conditions de sortie bien différentes et, en particulier, celles correspondant à une puissance non régulière absorbée par l'utilisation.

Remarque : le modèle de déstockage pourrait s'appliquer à l'envers s'il n'y avait pas de surfusion. Ce serait le cas s'il restait un peu de glace dans le nodule avant de refroidir. En fait, ce cas est assez fréquent lors d'un **déstockage partiel** où tout le stock d'énergie n'est pas entamé lors de l'utilisation précédant la période de stockage. Certains nodules seulement sont fondus entièrement et devront subir la surfusion mais d'autres vont recristalliser le liquide restant en présence d'une fraction solide. Le modèle est capable de gérer une telle situation en donnant, en particulier à chaque instant, la quantité d'énergie en stock.

8. Fluides frigoporteurs diphasiques

Ce type de fluide n'est pas encore très répandu et il n'y a que de très rares installations. Cette technique reste encore du domaine de la recherche et du développement [13].

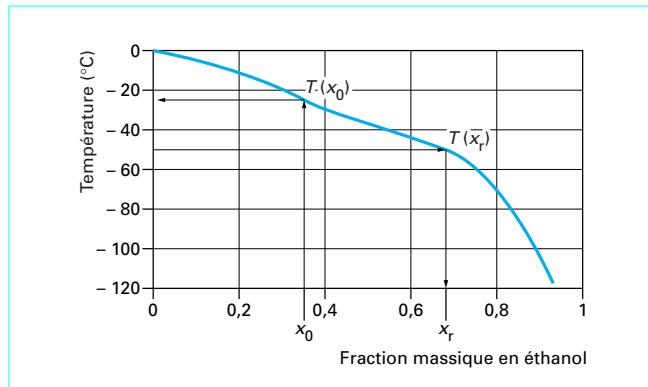


Figure 28 – Diagramme de phase du mélange binaire eau-éthanol

Comme évoqué plus haut (cf. § 5.3), l'idée d'un fluide frigoporteur véhiculant un solide qui peut échanger sa chaleur latente au cours de son changement de phase est très séduisante et apparemment simple. Toutefois, la mise en œuvre pose quelques problèmes.

Prenons l'exemple du coulis de glace qui est celui qui fait l'objet de l'essentiel des études [26]. Il faut, en effet :

- fabriquer de la glace sous forme de grains ou de paillettes en grande quantité ;
- faire circuler ce coulis sachant que la différence de densité entre la glace et le liquide risque de perturber l'écoulement, les parties solides ayant tendance à s'accumuler vers le haut. Il est aussi nécessaire d'avoir des tuyauteries, des pompes, des coudes voire des débitmètres ou capteurs de pression adaptés ;
- prévoir une cuve de stockage ;
- considérer les nouveaux types d'échange avec les parois des échangeurs pour ces mélanges liquide-solide.

8.1 Constitution des fluides frigoporteurs

Il est bien évident que le fluide auquel on peut penser tout de suite est le mélange eau-glace. Il ne satisfait pas toujours à ce qui est demandé. En effet, la température de 0 °C correspond à l'équilibre eau-glace est souvent trop haute pour l'utilisation envisagée. De plus, nous sommes dans le cas d'un état indifférent (variance $w = 1$), ce qui induit que, à pression atmosphérique, la température reste constante et que la quantité de glace peut être quelconque.

C'est pourquoi il est envisagé d'utiliser des solutions binaires. Dans ce cas, la variance est $w = 2$. À la pression atmosphérique, il y a une relation entre la température et la concentration de la solution. Ainsi, pour une concentration de solution de départ donnée, le taux de glace sera directement fonction de la température. Des exemples de tels calculs sont donnés par [14][15].

Pour expliquer cela, nous allons prendre l'exemple du mélange binaire eau-éthanol plus particulièrement étudié ([16] à [22]) dont le diagramme de phase est donné sur la figure 28. Il donne la température d'équilibre en fonction de la concentration en soluté (éthanol) exprimée en fraction massique suivant (8) :

$$x = \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse totale}} = \frac{\text{masse éthanol}}{\text{masse totale}} \quad (26)$$

Si, au départ, on prépare avec une masse de soluté $m_{s\text{lt}}$ et une masse d'eau m_{eau}^0 , une solution liquide de fraction massique :

$$x_0 = \frac{m_{s\text{lt}}}{m_{\text{eau}}^0 + m_{s\text{lt}}} = \frac{m_{s\text{lt}}}{m_{\text{t}}^0} \quad (27)$$

donc la température d'équilibre est $T(x_0)$, à la température $T = T(x_r)$, la fraction massique de la solution est :

$$x_r = \frac{m_{\text{slt}}}{m_{\text{eau}}^L + m_{\text{slt}}} \quad (28)$$

Sachant que la masse d'eau liquide m_{eau}^L et la masse de glace m_{eau}^S sont reliées par :

$$m_{\text{eau}}^0 = m_{\text{eau}}^L + m_{\text{eau}}^S \quad (29)$$

on déduit la fraction de glace à T :

$$y_{\text{glace}} = \frac{m_{\text{eau}}^S}{m_{\text{t}}^0} = 1 - \frac{x_0}{x_r} \quad (30)$$

Ainsi entre deux températures T_1 et T_2 telles que $T(x_0) \geq T_1 > T_2$, on a une variation de la fraction de glace de :

$$y_{\text{glace}}(T_2) - y_{\text{glace}}(T_1) = x_0 \left[\frac{1}{x_r(T_1)} - \frac{1}{x_r(T_2)} \right] \quad (31)$$

On constate qu'on a donc intérêt à choisir un soluté donnant un diagramme de phase avec un liquidus à pente faible. C'est le cas, par exemple, de constituants qui ne s'ionisent pas, tels les alcools.

Les figures 29 et 30 donnent d'après [16][17] les courbes isotrites initiales indiquant la fraction de glace d'une part ou l'enthalpie massique d'autre part. La figure 30, en particulier, indique quelle est, à partir d'une solution donnée, l'énergie qui se stocke ou se déstocke en fonction des températures T_1 et T_2 choisies. On peut constater que cette énergie n'est pas échangée régulièrement dans tout l'intervalle.

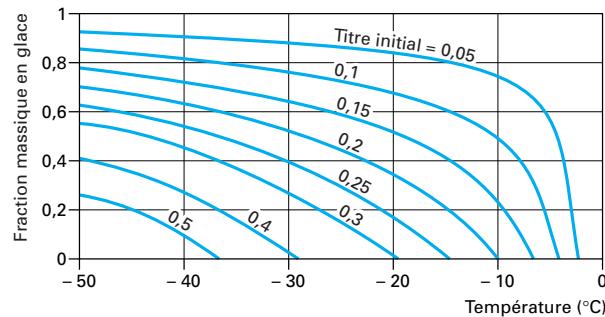


Figure 29 – Courbes isotrites initiales de variation de la fraction de glace en fonction de la température

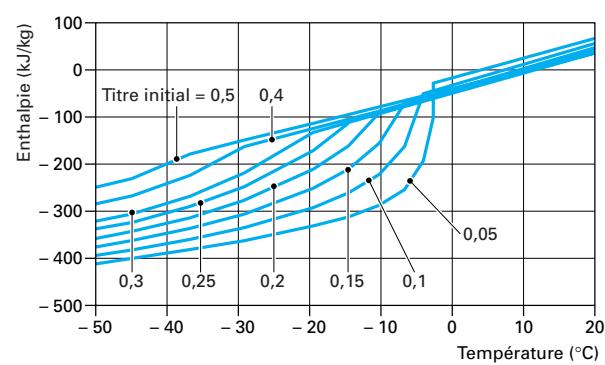


Figure 30 – Courbes isotrites initiales de variation de l'enthalpie massique en fonction de la température

Exemple : il y a toujours plus d'énergie échangée lorsque l'on se rapproche de la température haute T_1 et d'autant plus que T_1 est proche de l'équilibre $T(x_0)$ (c'est la même constatation que celle donnée au paragraphe 4.1.3.1 et illustrée par une expérience de calorimétrie).

Remarquons que si la concentration de départ de la solution est bien connue, il suffit a priori de mesurer la température pour connaître le taux de glace.

8.2 Fabrication de la glace

Un des points importants pour fabriquer le coulis de glace est qu'il faut, bien sûr, fabriquer de la glace à basse température mais que, de plus, cette glace doit être divisée pour permettre l'écoulement.

Systèmes mécaniques

S'il suffit de refroidir l'eau ou la solution pour obtenir de la glace, sa division pose problème. Les systèmes qui ont été expérimentés sont de **type mécanique** [23] où la glace est raclée par des **racloirs** rigides ou des **brosses** [16].

La figure 31 en donne un schéma de principe [16]. L'échangeur est constitué d'un cylindre refroidi de l'extérieur dans lequel circule l'eau ou la solution aqueuse. Une couche de glace se forme sur la surface interne du tube qui est racléée.

L'inconvénient d'un tel système est qu'il est mécanique d'où :

- difficulté de réalisation du fait d'une exigence de concentricité parfaite entre les racloirs et le tube ;
- utilisation d'énergie électrique supplémentaire ;
- usure ;
- obligation de démontage pour entretien.

De plus, il faut obligatoirement utiliser des solutions. Même si l'utilisation de brosses permet un entretien plus facile, c'est une méthode d'obtention de la glace qui coûte cher.

Un autre système mécanique a été proposé consistant à faire tourner un cylindre excentré provoquant le détachement de la glace qui s'est formée sur le cylindre extérieur.

Fluide tombant

Des systèmes de production de glace comme ceux évoqués au paragraphe 6.2, où l'on faisait couler de l'eau sur des plaques refroidies puis réchauffées pour faire décoller la glace, ont été proposés. Celle-ci est parfois suffisamment divisée pour former un coulis qui peut être pompé.

Point triple

Une méthode de fabrication de la glace [23] a été proposée en utilisant le **point triple** de l'eau. Au point triple, il y a l'équilibre entre les trois phases (liquide, solide et vapeur) à une température de 0,01 °C sous une pression de 610 Pa. Ces valeurs sont imposées puisque la variance est $w = 0$.

Sous vide, le mélange liquide-vapeur va se refroidir jusqu'au point triple puis il y aura formation de glace. Si le vide est poussé au maximum, il ne restera que de la glace. La quantité de glace obtenue est relativement importante par rapport à la quantité d'eau nécessaire à l'évaporation du fait de la grande différence entre la chaleur latente d'évaporation à 0 °C, $L_{\text{éb}}^0 = 2500 \text{ kJ/kg}$ et la chaleur latente de fusion à 0 °C $L_F^0 = 333 \text{ kJ/kg}$. Ainsi, si l'on évapore une masse m_V^L d'eau liquide, on obtient une masse de glace m_{glace} donnée par :

$$m_{\text{glace}} = m_V^L \frac{L_{\text{éb}}^0}{L_F^0} = m_V^L \frac{2500}{333} \quad (32)$$

Ainsi l'évaporation d'un kilogramme d'eau liquide permet l'obtention de 7,5 kg de glace. Ce principe semble énergétiquement valable mais son inconvénient est qu'il faut des pompes à vide de grande capacité. De plus, il s'agit d'utiliser de l'eau pure, ce qui implique une utilisation à 0 °C seulement.

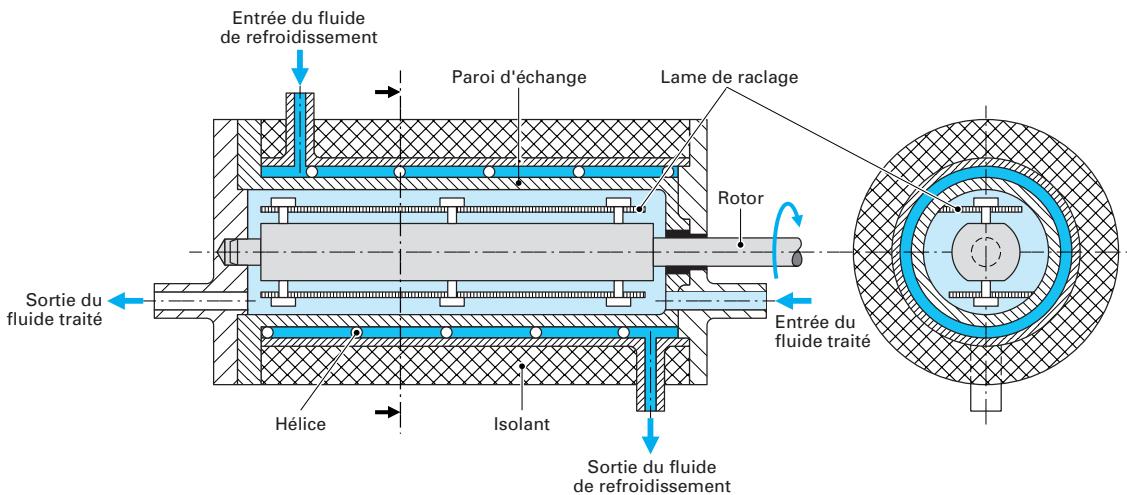


Figure 31 – Exemple d'un échangeur à surface raclée

Nota : si l'on avait une solution à la place d'eau pure, la température du point triple serait plus basse mais la pression aussi. Il faudrait donc une pompe à vide plus puissante tout en ayant une production de glace plus faible. L'apparition de sel cristallisé serait aussi gênante.

Eau surfondue

Afin d'éviter l'intervention de système mécanique, il est possible de former de la glace en continu à partir d'eau surfondue. Il suffit de refroidir l'eau ou la solution en circulation par un échangeur jusqu'à une température inférieure à la température d'équilibre. Il est à noter que c'est possible mais avec un degré de surfusion assez faible de l'ordre de 2 K [24]. Lorsque le liquide surfondue rencontre brusquement un obstacle, en général il cristallise sous forme de très petits morceaux.

En fait, on peut montrer qu'il n'est possible que de former au maximum 1,25 % de masse de glace par kelvin de surfusion. En effet, en admettant qu'une masse m_{eau}^L d'eau liquide cristallise avec un degré de surfusion ΔT si rapidement que le phénomène puisse être considéré comme adiabatique, on obtient une masse de glace à 0 °C de :

$$m_{\text{glace}} = m_{\text{eau}}^L \frac{c_{\text{eau}}^L \Delta T}{L_F} \quad (33)$$

soit, pour l'eau, un pourcentage par degré de surfusion :

$$\frac{1}{\Delta T} \frac{m_{\text{glace}}}{m_{\text{eau}}^L} \times 100 = \frac{c_{\text{eau}}^L}{L_F} \times 100 = 1,25 \quad (34)$$

La quantité de glace étant donc assez faible, il est nécessaire de refaire passer plusieurs fois le liquide dans l'échangeur froid en prenant des précautions pour ne pas entraîner des germes de glace qui provoqueraient la cristallisation trop tôt (filtres, réchauffement local...).

Il est bien évident, que des solutions techniques doivent être apportées pour n'avoir la cristallisation du liquide surfondu qu'à l'endroit prévu à cet effet et non dans les parties du circuit où la glace serait indésirable provoquant des bouchons. Divers systèmes sont en cours d'étude. Il est à noter que, de toute façon, une régulation très fine de l'ensemble du fonctionnement de l'appareil est nécessaire puisqu'il s'agit d'un léger refroidissement supplémentaire pour augmenter très sensiblement la probabilité de cristallisation (cf. figures 7 ou 19).

8.3 Circulation du coulis

Comme il a été envisagé, dans certaines applications, de faire circuler le coulis sur de grandes distances (projets de « distribution de froid urbain ») [26], les caractéristiques de l'écoulement sont importantes à déterminer. En effet, il faut tenir compte :

— du fait que la densité de la glace est d'environ 10 % inférieure à celle de l'eau et donc que les glaçons ont tendance à se regrouper vers le haut des canalisations. Bien évidemment, l'effet est d'autant plus sensible que la tuyauterie est longue. Par contre, cet effet est atténué en augmentant la vitesse de circulation ;

— de l'augmentation de la viscosité du fluide diphasique lorsque la fraction massique de glace augmente. Jusqu'à environ 30 % en glace, la circulation est possible mais, au-delà, elle est pratiquement impossible.

En réalité, les deux phénomènes sont liés car, si les glaçons montent dans les parties hautes du circuit, la fraction massique de glace risque de franchir en ces endroits la limite de 30 % et de ralentir nettement, voire empêcher, l'écoulement.

Sur la figure 32 [18][21] on donne le résultat d'une expérience de laboratoire indiquant la perte de charge sur un tube lisse pour différentes fractions massiques de glace. On remarque un facteur 10 entre les pertes de charge d'un fluide monophasique et d'un fluide diphasique à 28 % en glace. Il faut toutefois remarquer que la vitesse de fluide utilisée en monophasique est deux à trois fois plus grande, ce qui minimise l'effet de la fraction massique de glace. Les références [18][21] indiquent une même perte de charge pour un fluide frigoporteur monophasique à 1,5 m/s et un coulis à 15 % de glace à 0,5 m/s.

Signalons aussi qu'il n'est pas facile de connaître la fraction massique de glace en ligne bien que, avec des solutions, comme expliquée au paragraphe 8.1, connaissant sa concentration de départ, il suffit de mesurer la température pour connaître la fraction massique. Des tentatives de détermination de la fraction massique de glace par des méthodes électromagnétiques [18] n'ont pas été très probantes du fait que les propriétés diélectriques du coulis varient simultanément, et souvent en sens inverse, en fonction des paramètres (température, concentration, nature du soluté, % de glace, vitesse...).

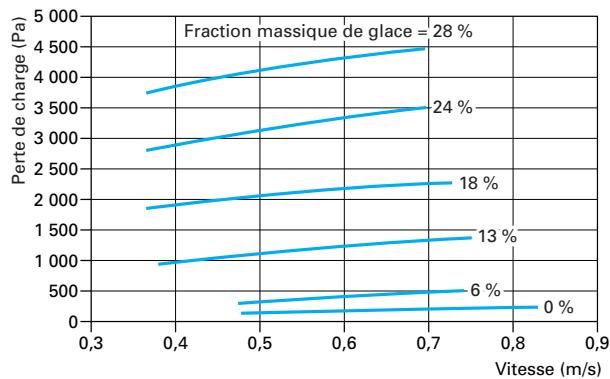
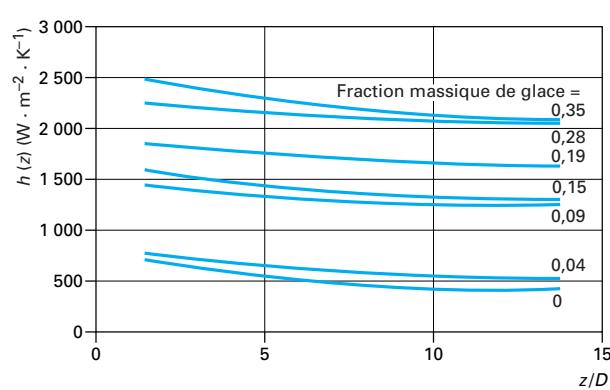


Figure 32 – Perte de charge dans un tube lisse, pour différentes fractions massiques de glace



Les différentes notations sont celles de l'équation (35)

Figure 33 – Coefficient d'échange $h(z)$ en fonction de la fraction massique de glace

Remarque : puisque le fluide frigoporteur diphasique transporte une grande quantité d'énergie sous forme de chaleur latente, pour une même puissance d'utilisation, il faudrait mettre en œuvre une quantité de fluide frigoporteur monophasique beaucoup plus importante. Ainsi, l'utilisation d'un coulis de glace permet d'avoir des installations avec des tuyauteries de plus petit diamètre, ce qui en diminue leur coût et aussi le poids et donc leur encombrement et simplifie les problèmes de fixation.

8.4 Stockage du coulis

Il serait très étonnant que la consommation de froid par chaleur latente corresponde exactement à chaque instant à la production de glace. Il est nécessaire de stocker le coulis et bien sûr de bénéficier des avantages du stockage décrits au paragraphe 1.

Mais stocker directement dans une grande cuve présente l'inconvénient déjà signalé § 8.3, dû à la différence de densité entre l'eau ou la solution et la glace. C'est même un problème plus aigu puisque le coulis est alors statique. Ainsi suivant l'endroit où se fera le prélèvement du coulis, on peut avoir presque pas de glace ou bien trop (au-delà du seuil de 30 %), ce qui empêche la circulation. Bien sûr, on peut toujours procéder à une agitation mécanique mais avec tous les inconvénients d'un système mécanique et de son coût énergétique. D'autres solutions sont en cours d'essais comme l'injection d'air ou une compartimentation.

8.5 Échangeurs

Très peu d'études concernent l'efficacité des échangeurs utilisant des coulis de glace.

Pour le moment, il est naturel de n'envisager que l'utilisation d'échangeurs tubulaires, les distances entre les plaques des échangeurs à plaques étant de l'ordre de grandeur de la dimension des paillettes de glace. Citons le travail de M.A. Ben Lakhdar [18] sur un tube lisse avec échauffement pariétal et parcouru par un mélange eau-éthanol à 11 %. Comme on le voit sur la figure 33, la présence des cristaux de glace a pour effet d'augmenter les transferts thermiques par rapport à ceux d'un fluide monophasique.

Cette intensification augmente avec la teneur en glace et est beaucoup plus influencée par cette dernière que par le débit. Ainsi, avec le coulis, les transferts thermiques sont multipliés par un facteur allant jusqu'à 5 pour des fractions massiques de glace allant de zéro à 0,28 mais n'augmente plus de 0,28 à 0,35. Il y a donc un effet de saturation qui coïncide avec la zone de fraction massique où la circulation est difficile. Cet auteur trouve une corrélation du type :

$$Nu = AGz^\alpha y_{\text{glace}}^\beta \quad (35)$$

avec	$Nu = \frac{hD}{\lambda}$	nombre de Nusselt ,
	$h = \frac{\Phi_{\text{par}}}{T_{\text{par}} - T_m}$	coefficient d'échange ,
	Φ_{par}	flux imposé à la paroi ,
	T_{par}	température de cette paroi ,
	T_m	température du mélange ,
	D	diamètre de la canalisation ,
	λ	conductivité thermique du coulis (fonction elle aussi de y_{glace}),
	$Gz = \frac{\dot{M}c}{\lambda z} = \frac{\pi Re Pr}{4 z/D}$	nombre de Graetz ,
	\dot{M}	débit ,
	c	capacité thermique massique du coulis ,
	z	distance sur l'axe à partir de l'entrée ,
	$Re = \frac{\rho u_d D}{\mu}$	nombre de Reynolds ,
	ρ	masse volumique du coulis ,
	u_d	vitesse du coulis ,
	μ	viscosité du coulis ,
	$Pr = \frac{\mu c}{\lambda}$	nombre de Prandtl .

Le coefficient A est de l'ordre de 40, le coefficient α de l'ordre de 0,15 et le coefficient β de l'ordre de 0,50.

Il faut aussi remarquer que par comparaison avec un fluide monophasique échangeant de la chaleur sensible, la température varie beaucoup moins rapidement le long de l'échangeur du fait du changement de phase. C'est bien l'intérêt des coulis. En effet, dans le cas

d'un fluide monophasique de capacité thermique c , le bilan enthalpique donne une température de sortie T_s d'un échangeur de longueur ℓ et de diamètre D en fonction de la température d'entrée T_e :

$$T_s = T_e + \frac{\pi D \phi_{\text{par}} \ell}{\dot{M} c} \quad (36)$$

Par contre, pour le fluide diphasique, il faut déterminer les variations de température à partir de la modification de la fraction de glace due à la fusion et en se reportant au diagramme de phases (figure 29).

$$y_{\text{glace, s}} = y_{\text{glace, e}} - \frac{\pi D \phi_{\text{par}} \ell}{\dot{M} L_f} \quad (37)$$

avec $y_{\text{glace, s}}$ fraction de glace à la sortie,

$y_{\text{glace, e}}$ fraction de glace à l'entrée.

Cette étude devra être reprise pour d'autres types d'échangeurs ayant des formes géométriques différentes. Des échangeurs avec des formes spéciales pourraient être mis au point dans les années futures.

Celle-ci obéit alors aux lois probabilistes des ruptures de surfusion qui entraînent des cinétiques particulières de transformation.

Nous avons décrit succinctement les différents systèmes utilisés : les bacs à glace, les nodules encapsulés et les coulis de glace en précisant leurs avantages et leurs inconvénients ainsi que leurs domaines d'applications. Les deux premiers sont déjà largement utilisés et mériteraient d'autres monographies plus détaillées. Par contre, l'utilisation du coulis de glace est encore au stade de la recherche et du développement et il y a encore très peu de réalisations. Il sera bien sûr intéressant de faire le point dans quelque temps.

Dans le cas du bac à glace, le procédé par fusion externe est le plus répandu du fait de l'épaisseur réduite et contrôlée de la glace. Les circuits sont géométriquement optimisés et les transferts thermiques facilités par une injection d'air. La température de stockage est toutefois fixée à 0 °C.

Par la méthode des nodules encapsulés, il est possible d'utiliser des matériaux à changement de phase donnant un déstockage à des températures choisies (eau, eutectiques, péritectiques, paraffines...). Toutefois, le volume réduit de chaque nodule entraîne une surfusion. Elle peut être réduite par l'ajout d'agents nucléaires sans toutefois être annulée. Il faut alors tenir compte des lois probabilistes de la cristallisation pour déterminer la cinétique du stockage comme cela a été montré par la description d'un modèle, validé par des expériences.

Le principe de l'utilisation des fluides frigoporteurs diphasiques est, a priori, simple. Pourtant un certain nombre de problèmes ne sont pas encore résolus de façon satisfaisante, surtout en ce qui concerne les coulis de glace : la fabrication de la glace par voie mécanique, les écoulements à cause de la différence de densité entre le solide et le liquide, le stockage du coulis et les échanges thermiques. De nombreuses recherches sont en cours.

Remerciements

Je remercie vivement tous mes collègues du laboratoire de thermodynamique et énergétique de l'université de Pau et des Pays de l'Adour pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour ce travail et, tout particulièrement, M. Jean-Pierre Bedecarrats et Mme Françoise Strub.

9. Conclusion

Dans cet article, nous avons présenté quelques éléments sur le stockage du froid par chaleur latente. Nous avons donné les bases fondamentales sur les transformations liquide-solide tant pour les corps purs que pour les solutions binaires. L'étude de l'équilibre thermodynamique toujours présent au réchauffement, c'est-à-dire au cours du déstockage a été présentée. Mais nous avons aussi donné une description du phénomène de surfusion souvent observé au refroidissement, c'est-à-dire au cours du stockage. Il s'agit d'un retard plus ou moins important à la cristallisation.