



Etude de la cristallisation de nodules contenant un matériau à changement de phase en vue du stockage par chaleur latente

J. P. BEDECARRATS et J. P. DUMAS

Laboratoire de Thermodynamique et Energétique, Université de Pau et des Pays de l'Adour,
Avenue de l'Université, 64000 Pau, France

(Reçu 28 janvier 1994 et sous forme finale 26 janvier 1996)

Résumé—Le procédé de stockage d'énergie étudié, rencontré principalement en conditionnement d'air et en froid industriel, utilise la transformation solide-liquide de Matériaux à Changement de Phase encapsulés dans des sphères appelées nodules. Ces nodules remplissent une cuve qui est placée dans une boucle frigorifique. Les expériences menées au laboratoire permettent de connaître le processus de cristallisation des nodules et de préciser la nature et l'importance du phénomène de surfusion. Le caractère stochastique des cristallisations est particulièrement évident. Un modèle, basé sur l'équation classique de la chaleur et sur les théories de la nucléation, est confirmé par les résultats expérimentaux et donne des informations sur la cinétique des transformations de phases permettant ainsi d'optimiser les cycles stockage-déstockage au niveau des installations industrielles. Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd.

1. INTRODUCTION

Le stockage d'énergie à basse température, dit stockage du froid, associé principalement aux installations de conditionnement d'air et de froid industriel, apporte une solution efficace aux investisseurs soucieux d'optimiser leurs équipements. Le stockage par chaleur latente [1, 2] présente divers avantages : une réduction des puissances installées, l'énergie stockée étant restituée lorsque la puissance frigorifique appelée est supérieure à celle installée ; la réalisation de gains d'exploitation sur le coût de l'électricité, la production étant différée de l'utilisation ; une fiabilité de la production frigorifique, l'unité de stockage permettant d'assurer une autonomie de fonctionnement à un système.

Le procédé de stockage étudié utilise le changement de phase d'un matériau encapsulé dans des sphères appelées nodules. Ces nodules remplissent une cuve dans laquelle circule un fluide caloporteur permettant les échanges d'énergie. Au cours d'un refroidissement, la cristallisation du Matériau à Changement de Phase (MCP) permet le stockage de l'énergie qui est restituée durant le réchauffement par sa fusion. Les limites d'efficacité du système sont imposées par la cinétique des transferts thermiques entre le MCP et le fluide caloporteur.

Les phases de stockage et de déstockage ne sont pas symétriques, n'ayant pas lieu à la même température, à cause de la surfusion. En effet, lorsqu'un liquide est refroidi, il ne cristallise pas à la température de fusion T_F (équilibre liquide-solide) mais à une température plus basse.

Une surfusion importante peut conduire, pour stocker, à augmenter la puissance du groupe frigorifique ou le temps de charge. Aussi, afin de réduire le coût de l'installation et de la consommation d'énergie, il est recherché des moyens pour réduire cette surfusion. Pour la caractériser, on définit le degré de surfusion ΔT comme étant la différence entre T_F et la température de cristallisation T . Le volume de l'échantillon influe sur ΔT : plus il est faible, plus ΔT est important [3].

Le caractère stochastique des ruptures de surfusion est particulièrement évident : des échantillons identiques ne cristallisent pas forcément au même instant et à la même température. De plus, un échantillon ne cristallise pas forcément à la même température à chaque refroidissement.

En effet, les liquides ne sont pas parfaitement désordonnés [4]. Les molécules, toujours en mouvement, s'associent pour former des amas appelés agrégats ou germes ayant une structure très proche du cristal apparaissant à la cristallisation.

Ces agrégats se forment et se défendent au gré des fluctuations dans le liquide (phénomène de nucléation). La cristallisation n'est possible que lorsque se forme un agrégat de taille suffisante de manière à ce que le système franchisse une barrière d'énergie ΔA^* due à la tension superficielle entre le liquide et l'agréat.

En réalité, les agrégats peuvent se former soit au sein du liquide (*nucléation homogène*), soit sur un corps étranger insoluble ou la paroi du récipient (*nucléation hétérogène*). La nucléation hétérogène est beaucoup plus efficace, entraînant une diminution de la surfusion, la barrière d'énergie étant inférieure à celle de la

NOMENCLATURE

A	surface de l'échangeur (serpentin) [m ²]	T	température [°C]
c	chaleur spécifique du liquide du bain [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	T_F	température de fusion du MCP [°C]
c_L	chaleur spécifique du MCP liquide [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	T_L	température du MCP liquide [°C]
c_S	chaleur spécifique du MCP solide [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	T_s	température du MCP solide [°C]
h	coefficent d'échange thermique entre le bain et le nodule [W m ⁻² K ⁻¹]	$T_b(t)$	température du bain [°C]
$J_i(T)$	vitesse de nucléation homogène ou hétérogène [m ⁻³ s ⁻¹ ou m ⁻² s ⁻¹]	$T_e(t)$	température de la surface du nodule [°C]
$J(T)$	probabilité de cristallisation d'un nodule par unité de temps [s ⁻¹]	$T_r(t)$	température de régulation imposée [°C]
k_p	conductivité thermique de l'enveloppe du nodule [W m ⁻¹ K ⁻¹]	U_o	coefficent d'échange thermique global bain-régulation [W m ⁻² K ⁻¹]
k_s	conductivité thermique du MCP solide [W m ⁻¹ K ⁻¹]	V	volume du bain [m ³]
L_F	chaleur latente massique de fusion du MCP [J kg ⁻¹]	V_n	volume de MCP à l'intérieur du nodule [m ³].
N	nombre total de nodules		
$n(t)$	nombre de nodules en cours de cristallisation		
\dot{q}	production d'énergie par unité de temps et de volume de bain [W m ⁻³]		
r_o	rayon interne du MCP solide dès la rupture de surfusion [m]		
$r_{c,r}(t)$	rayon interne du MCP solide au cours de la cristallisation [m]		
r_e	rayon extérieur du nodule [m]		
r_i	rayon intérieur du nodule [m]		
$R_{c,i}(t)$	résistance thermique du MCP solide déjà formé [K W ⁻¹]		
R_{env}	résistance thermique de l'enveloppe du nodule [K W ⁻¹]		
R_f	résistance thermique d'échange nodule-bain [K W ⁻¹]		
$t_{f,r}$	instant où la cristallisation est terminée [s]		

Symboles grecs

θ	température de stabilisation [°C]
ΔA_i^*	barrière d'énergie due à la tension superficielle entre le liquide et l'agréagat [J]
Δn_t	nombre de nodules qui cristallisent à l'instant τ
ΔT	degré de surfusion [°C]
$\phi_r(t)$	flux échangé par un nodule qui cristallise à l'instant τ [W]
$\phi_{c,r}(t)$	flux échangé par un nodule en cours de cristallisation [W]
$\phi_L(t)$	flux échangé par un nodule avant cristallisation [W]
$\phi_S(t)$	flux échangé par un nodule après totale cristallisation [W]
ρ	masse volumique du bain [kg m ⁻³]
ρ_L	masse volumique du MCP liquide [kg m ⁻³]
ρ_S	masse volumique du MCP solide [kg m ⁻³]
τ	instant de cristallisation d'un nodule [s].

nucléation homogène. Ainsi, en introduisant dans le liquide un corps étranger dit *additif* ou *agent nucléant*, la cristallisation est favorisée. Suivant leur nature chimique, les additifs sont plus ou moins efficaces [5].

Il est seulement possible de déterminer une fonction $J_{hom}(T)$, la probabilité de cristallisation par unité de temps et de volume dans le cas de la nucléation homogène ou $J_{het}(T)$, la probabilité de cristallisation par unité de temps et unité de surface active dans le cas de la nucléation hétérogène. Nous avons [4] (T est exprimée en K) :

$$J_i(T) = K_i(T) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta A_i^*}{kT}\right) \quad (1)$$

avec $i = hom$ ou het

où $K_i(T)$ est un coefficient pratiquement constant, ΔA_i^* est la barrière d'énergie que doit franchir le système pour qu'il y ait transformation, qui est d'autant plus faible que la température est basse, et E est une barrière d'énergie supplémentaire, dépendant de la viscosité du liquide, qui est d'autant plus forte que la viscosité est grande.

Dans la plupart des cas pour les liquides, la variation du terme $\exp(-\Delta A_i^*/kT)$ est prépondérante. Aussi $J_i(T)$, appelée aussi vitesse du nucléation n'est pas une fonction linéaire de la température (Fig. 1). Pour un volume donné, la vitesse de nucléation est pratiquement nulle jusqu'à une certaine température puis augmente ensuite très rapidement pour les températures inférieures.

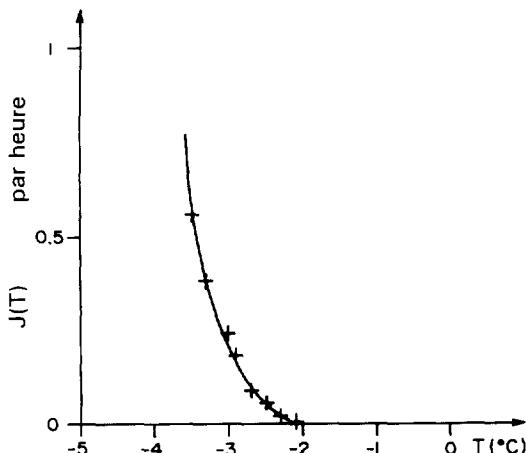


Fig. 1. Vitesse de nucléation des nodules étudiés ($T_F = 0^\circ\text{C}$). Probabilité de cristallisation d'un nodule par heure.

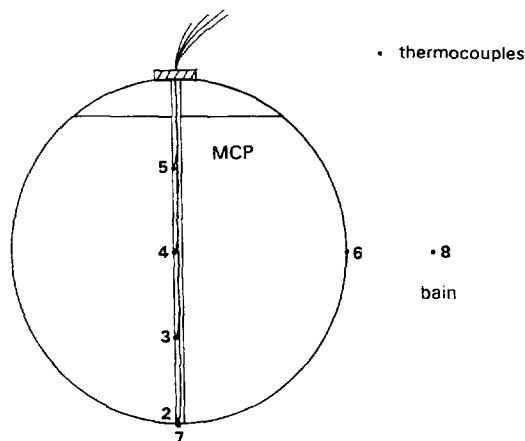


Fig. 2. Positions des thermocouples à l'intérieur et sur le nodule testé.

Signalons qu'il est possible d'obtenir des cristallisations au cours du temps en restant à une température fixe T supérieure à celle de cristallisation rencontrée durant un refroidissement continu mais telle que $T < T_F$ (expérience monotherme).

Pour connaître le comportement des nodules, une méthode expérimentale permettant une étude statistique des changements de phase est appliquée. Un modèle, basé sur les transferts thermiques et les théories de la nucléation, est validé par comparaison avec les résultats expérimentaux.

2. ETUDE EXPÉRIMENTALE

2.1. Montage expérimental

Les nodules utilisés sont des sphères creuses d'un diamètre extérieur de 77 mm contenant des MCP (corps purs ou mélanges eutectiques) [2]. L'enveloppe en polyéthylène haute densité a une épaisseur d'environ 2 mm et吸水 la dilatation du matériau lors du changement de phase et l'augmentation de pression. Malgré cela, les nodules sont remplis à approximativement 96% du volume.

Trente deux nodules sont disposés en deux couches sur un portoir placé dans une cuve parallélépipédique isolée contenant environ 30 litres d'eau glycolée homogénéisée en température par un agitateur mécanique à faible vitesse de rotation. La température de cette cuve peut être modifiée grâce à un échangeur dans lequel circule un fluide caloporteur réglé en température par un système comprenant une source de froid et un programmeur auquel sont reliées une résistance chauffante et une sonde de température.

Un couple thermoélectrique, fixé par un collier de serrage sur la paroi externe de chaque nodule, permet de mesurer l'évolution de la température afin de détecter la cristallisation.

2.2. Résultats de la cristallisation d'un nodule

Un seul nodule, rempli d'eau à 96% du volume libre, est plongé dans le bain. Les températures du MCP sont mesurées le long d'un diamètre du nodule par des couples thermoélectriques placés sur une tige en plastique, et positionnés à 0, $r_i/2$ et r_i de part et d'autre du centre du nodule (r_i étant le rayon interne du nodule). Deux autres couples thermoélectriques sont fixes sur l'enveloppe du nodule (nos. 6 et 7) et un autre est placé dans le bain (no. 8) (voir Fig. 2).

La Fig. 3 indique l'évolution des températures à l'intérieur du nodule, sur l'enveloppe et dans le bain, durant un refroidissement continu à 4°C h^{-1} . Dès la rupture de surfusion, la température du MCP remonte rapidement à la température de fusion. La faible différence entre les températures mesurées à des positions correspondant au même rayon indique que la cristallisation commence sur la paroi interne et se propage concentriquement.

Au fur et à mesure que l'on impose une température du bain inférieure à T_F , la fraction solide augmente jusqu'à la fin de la cristallisation. Le nodule se refroidit par conduction dans la glace. Comme on le constate sur la Fig. 3, la température de la surface du nodule est à nouveau celle du bain au moment où la dernière partie de liquide restant au centre du nodule cristallise.

Le début de la cristallisation est détectée par une remontée brusque de la température de l'enveloppe et la fin de la cristallisation correspond à l'instant où celle-ci atteint de nouveau la température du bain. La mesure de la température externe de l'enveloppe est donc suffisante pour détecter la cristallisation.

2.3. Résultats sur un lot de nodules

La Fig. 4 représente l'évolution de la température en fonction du temps pour huit nodules lors du refroidissement à 4°C h^{-1} suivi d'une stabilisation à une température $\theta = -2.5^\circ\text{C}$. Sur ce simple exemple, on constate que certains nodules restent en surfusion pen-

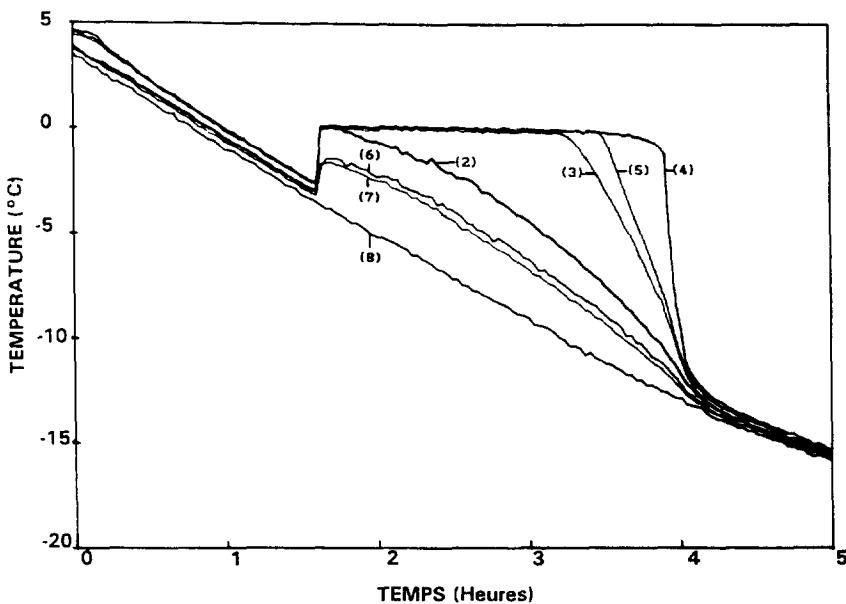


Fig. 3. Températures aux différentes positions du nodule durant un refroidissement continu.

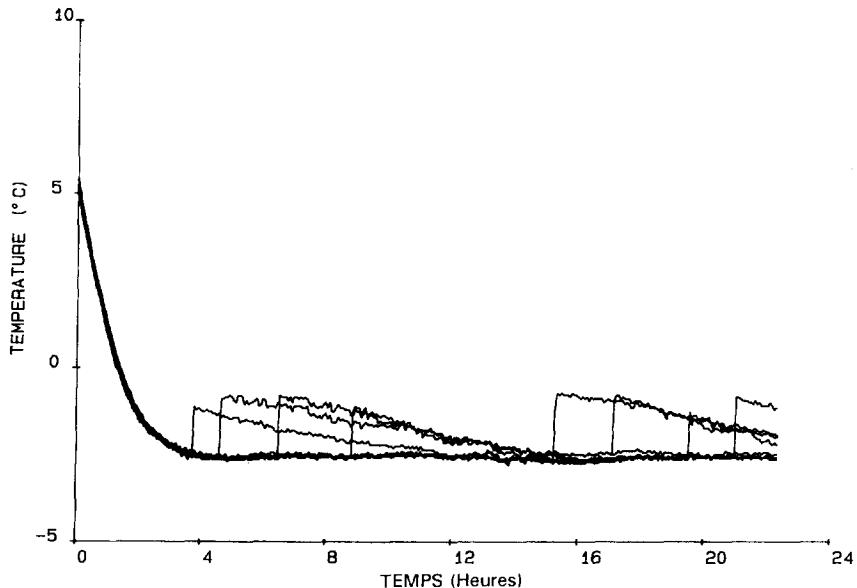


Fig. 4. Températures externes de plusieurs nodules au cours d'une stabilisation à -2.5°C .

dant plusieurs heures. Ces durées en surfusion n'étant pas reproductibles d'un refroidissement à l'autre, on confirme l'absolue nécessité d'une étude statistique.

La valeur de la température de stabilisation θ est très importante puisque si on l'augmente de 0.5°C , on n'observe plus que 25% du nombre de nodules cristallisés au bout du même laps de temps.

Dans une expérience de refroidissement continu, tous les nodules cristallisent et ces cristallisations sont globalement plus rapides. La Fig. 5 représente l'évolution des températures de quelques nodules et celle du bain. La température du bain reste pratiquement constante pendant l'intervalle de temps où ont lieu les cristallisations. Ces cristallisations dégagent une

énergie considérable compensant en partie la puissance frigorifique. Avec un système de refroidissement plus puissant, la cinétique globale des cristallisations serait évidemment modifiée. Toutefois, il y a un phénomène d'autorégulation de la température à un niveau inférieur à la température de fusion se situant dans l'intervalle de température où la vitesse de nucléation $J(T)$ varie brusquement. En effet, lorsque plusieurs nodules cristallisent, ils augmentent légèrement la température, diminuant la probabilité de cristallisation des autres nodules, ce qui ralentit le processus.

Plusieurs lots de nodules ($T_F = 0^{\circ}\text{C}$) ont été testés avec divers agents nucléants. Un de ces agents nuclé-

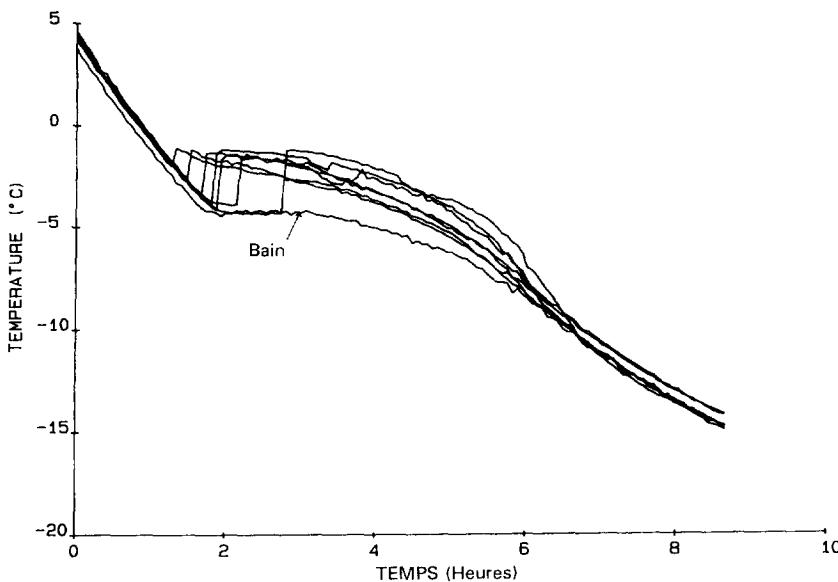


Fig. 5. Températures externes de plusieurs nodules au cours d'un refroidissement continu.

ants a été choisi en tenant compte des résultats (surfusion acceptable inférieure à 2.5°C en moyenne) mais aussi de considérations économiques et pratiques.

2.4. Détermination de $J(T)$

Le nombre de nodules qui cristallisent à une température T durant un intervalle de temps dt est proportionnel à la probabilité de cristallisation d'un nodule pendant dt et au nombre total de nodules susceptibles de cristalliser :

$$dn = n(t+dt) - n(t) = (N - n(t))J(T) dt \quad (2)$$

où N est le nombre total de nodules et $n(t)$ le nombre de nodules qui ont déjà cristallisé à l'instant t et à la température T .

On détermine donc $J(T)$ en comptant le nombre de nodules ayant cristallisé en fonction du temps au cours d'une stabilisation à T (expérience monotherme) [6].

Ainsi, avec plusieurs stabilisations à différentes températures T inférieure à T_F , nous avons déterminé $J(T)$ (Fig. 1).

3. MODÉLISATION

3.1. Principe de la modélisation et hypothèses

La modélisation des transferts thermiques dus à la cristallisation des nodules, en tenant compte de son caractère stochastique, est réalisée.

Le bain, dont la température notée T_b est homogène, est refroidi par un échangeur dont les performances sont caractérisées par un coefficient d'échange global U_o entre le fluide régulateur de température T_r et le bain. U_o tient compte de la conductance thermique à travers l'échangeur et des résistances de contact. La puissance maximale P_{\max} que peut fournir le système de refroidissement au bain est évaluée en mesurant l'évolution des températures T_r et T_b pour des essais

sans les nodules. En écrivant $P_{\max} = U_o A (T_r(t) - T_b(t))$, A étant la surface d'échange échangeur-bain, la variation de U_o en fonction de T_b peut être déterminée. La formulation de la valeur de U_o tient compte donc de la géométrie de cet échangeur et de la puissance de froid disponible. U_o ne dépend pas de la présence ou non des nodules. Lorsque la puissance de refroidissement est trop faible pour refroidir la température de régulation $T_r(t)$ à la vitesse programmée, cette température est recalculée d'après la puissance maximale disponible.

On fait l'hypothèse simplificatrice d'un changement d'état sans variation de volume ; les propriétés physiques du solide et du liquide sont différentes mais constantes (caractéristiques prises à T_F). De plus, on considère que tous les nodules avant cristallisation ont le même comportement ; de même, pour tous les nodules qui ont cristallisé complètement.

Un bilan d'énergie supposant la diffusivité du bain infinie donne l'évolution de la température du bain T_b en fonction du temps :

$$\rho c \frac{dT_b(t)}{dt} = \dot{q} + \frac{U_o A}{V} [T_r(t) - T_b(t)] \quad (3)$$

où ρ est la masse volumique du liquide du bain, c sa chaleur spécifique, V son volume et \dot{q} la source d'énergie produite par les nodules par unité de temps et de volume de bain qui peut s'écrire :

$$\dot{q} = \frac{1}{V} \sum_{\tau} \Delta n_{\tau} \phi_{\tau}(t). \quad (4)$$

Δn_{τ} étant le nombre de nodules qui cristallisent à l'instant τ et $\phi_{\tau}(t)$ le flux échangé par chacun des nodules cristallisant à l'instant τ .

3.2. Flux échangé par chaque nodule

Le flux échangé $\phi_i(t)$ dépend de l'état du nodule, c'est-à-dire si le MCP est entièrement liquide, entièrement solide ou si les deux états sont présents.

Le début de la cristallisation du liquide surfondu est très rapide (durée négligée) donc adiabatique. La température du liquide dans le nodule remonte instantanément à T_F et elle est homogène. La cristallisation est supposée se faire concentriquement et débute sur la paroi. On considère donc qu'à l'instant de cristallisation noté τ , une faible épaisseur de MCP solide, caractérisée par le rayon interne r_o , est présente sur la paroi du nodule et le reste du MCP liquide est à T_F . r_o est donné par l'équation suivante :

$$r_o = \left[r_i^3 \left(1 - \frac{\rho_L c_L}{\rho_S L_F} \Delta T \right) \right]^{1/3} \quad (5)$$

où ρ_L , ρ_S sont les masses volumiques respectivement du MCP liquide et solide, c_L la chaleur spécifique du MCP liquide, r_i le rayon intérieur du nodule, L_F la chaleur latente massique de fusion du MCP et $\Delta T = T_F - T$.

La détermination des flux échangés $\phi_i(t)$ se fait donc en considérant le système quasi-stationnaire [7] et en écrivant la conservation des flux.

Le flux libéré par le nodule en cours de cristallisation $\phi_{c,\tau}(t)$ pour $\tau \leq t < t_{f,\tau}$ ($t_{f,\tau}$ est l'instant où la cristallisation est finie), s'écrit donc :

$$\phi_{c,\tau}(t) = \frac{T_F - T_b(t)}{R_f + R_{env} + R_{c,\tau}(t)} \quad (6)$$

où R_f , R_{env} et $R_{c,\tau}$ sont respectivement les résistances thermiques d'échange nodule-bain, de l'enveloppe du nodule et du solide déjà formé.

$$\begin{aligned} R_f &= \frac{1}{4\pi r_e^2 h} & R_{env} &= \frac{1}{4\pi k_p} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e} \right) \\ R_{c,\tau}(t) &= \frac{1}{4\pi k_S} \left(\frac{1}{r_{c,\tau}(t)} - \frac{1}{r_i} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

où h est le coefficient d'échange thermique entre le bain et le nodule, r_e le rayon extérieur du nodule, r_i son rayon intérieur, $r_{c,\tau}(t)$ le rayon interne du MCP solide, k_S et k_p les conductivités thermiques du MCP solide et de l'enveloppe du nodule.

Pour calculer l'évolution du rayon $r_{c,\tau}(t)$ du MCP solide ($t > \tau$), nous écrivons le bilan d'énergie à l'interface solide-liquide en supposant que toute l'énergie dégagée à la cristallisation est échangée avec le fluide caloporteur. Nous avons :

$$4\pi r_{c,\tau}^2(t) \rho_S L_F \frac{dr_{c,\tau}(t)}{dt} = -\phi_{c,\tau}(t) \quad (8)$$

Après $t = \tau$, où nous avons $r_{c,\tau}(\tau) = r_o$, nous utilisons les équations (6) (7) et (8) jusqu'à l'instant $t_{f,\tau}$ où la cristallisation est terminée ($r_{c,\tau}(t_{f,\tau}) = 0$).

Pour calculer le flux d'énergie échangé par le nodule avant cristallisation $\phi_L(t)$ pour $t < \tau$, et après la fin de celle-ci $\phi_S(t)$ pour $t \geq t_{f,\tau}$, le températures du MCP

liquide, T_L , avant cristallisation ou du MCP solide, T_S , après cristallisation complète, étant homogènes, nous écrivons que la variation d'énergie interne dans le MCP est égale au flux sortant du nodule. Ces flux sont donnés par :

$$\rho_i c_i V_n \frac{dT_i(t)}{dt} = -\phi_i(t) \quad (9)$$

où V_n est le volume de MCP à l'intérieur du nodule et :

$$\phi_i(t) = \frac{T_i - T_b(t)}{R_f + R_{env}} \quad \text{avec } i = L \text{ ou } i = S. \quad (10)$$

En écrivant la conservation des flux, nous pouvons obtenir la température du cristal à un rayon r , $T(r, t)$, donnée par :

$$T_F - T(r, t) = \frac{\frac{1}{4\pi k_S} \left(\frac{1}{r_{c,\tau}(t)} - \frac{1}{r} \right)}{R_f + R_{env} + R_{c,\tau}(t)} (T_F - T_b(t)) \quad (11)$$

et la température de l'enveloppe du nodule $T_e(t)$ donnée, par exemple, par : avant la cristallisation ou après la fin de celle-ci :

$$\frac{T_e(t) - T_b(t)}{R_f} = \frac{T_i(t) - T_b(t)}{R_f + R_{env}} \quad \text{avec } i = L \text{ ou } S \quad (12)$$

pendant la cristallisation

$$\frac{T_e(t) - T_b(t)}{R_f} = \frac{T_F - T_b(t)}{R_f + R_{env} + R_{c,\tau}(t)}. \quad (13)$$

3.3. Détermination du début de la cristallisation

En appliquant les lois de la nucléation, le nombre de nodules qui cristallisent à l'instant τ noté Δn_τ , est proportionnel à la probabilité de cristallisation d'un nodule par unité de temps $J[T_L(\tau)]$ ($T_L(\tau)$ étant la température du MCP à l'instant τ), au nombre de nodules susceptibles de cristalliser ($N - n(\tau)$) (N étant le nombre total de nodules et $n(\tau)$ le nombre de nodules qui ont déjà commencé à cristalliser à τ) et à l'intervalle de temps $\Delta\tau$ [8].

$$\Delta n_\tau = J[T_L(\tau)][N - n(\tau)]\Delta\tau. \quad (14)$$

Δn_τ , étant rarement un entier, le nombre de cristallisation est déterminé par la partie entière de Δn_τ (qui peut être zéro) à laquelle peut être ajoutée une cristallisation supplémentaire. Si on note X la partie non entière de Δn_τ , X représente alors une probabilité d'avoir une cristallisation pendant l'intervalle $\Delta\tau$. On a donc une chance sur $1/X$ d'avoir une cristallisation. Pour en tenir compte, un tirage aléatoire d'un nombre compris entre 0 et 1 (fonction RND en basic) est effectué. Si ce nombre est compris entre 0 et X , il y a une cristallisation supplémentaire. Dans le cas contraire, pas de cristallisation supplémentaire.

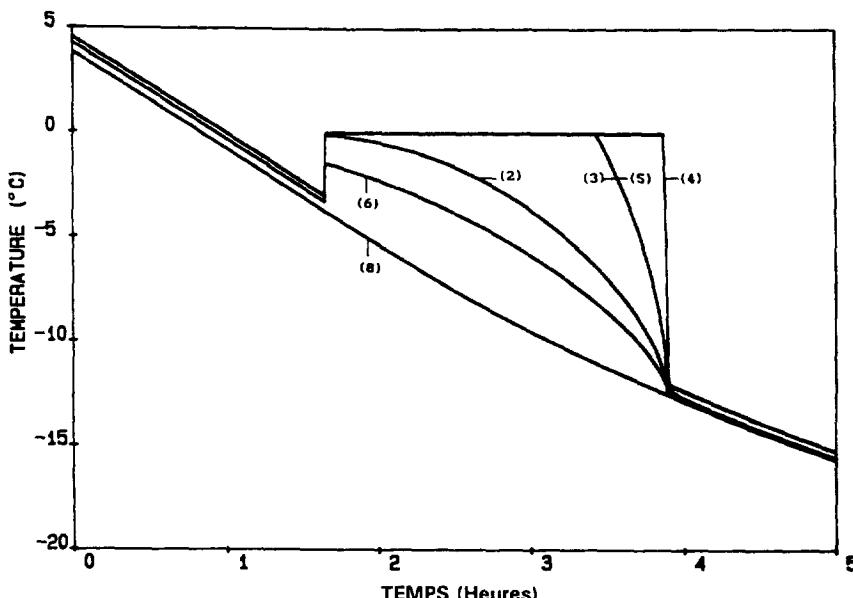


Fig. 6. Températures calculées aux différentes positions du nodule durant un refroidissement continu.

Si $\Delta\tau$ et N sont faibles, Δn_τ est presque toujours inférieur à 1. Ainsi, le caractère stochastique de la cristallisation des liquides surfondus impose pratiquement de gérer dans le calcul les nodules individuellement.

3.4. Résultats du modèle

La Fig. 6 montre les températures calculées correspondant aux mêmes positions que sur la Fig. 3, pour un nodule qui cristallise. Nous trouvons un bon accord entre les courbes calculées et les courbes expérimentales.

Sur la Fig. 7, sont représentées les températures des nodules ayant cristallisé et celle du bain obtenues par

le modèle pour une stabilisation programmée à -2.5°C . Le résultat expérimental a été présenté sur la Fig. 4. Nous pouvons conclure que le modèle est en accord avec l'expérience. Nous avons une légère remontée de la température du bain lorsque de nombreuses cristallisations se succèdent rapidement. Ce léger réchauffement, retrouvé au cours de certaines expériences, retarde les cristallisations suivantes.

Le caractère stochastique des cristallisations est bien simulé. Même si les cristallisations dans le modèle ne se font pas exactement aux mêmes instants que l'expérience, le nombre de cristallisations dans un temps donné est approximativement le même. Un tirage aléatoire différent peut changer les instants de

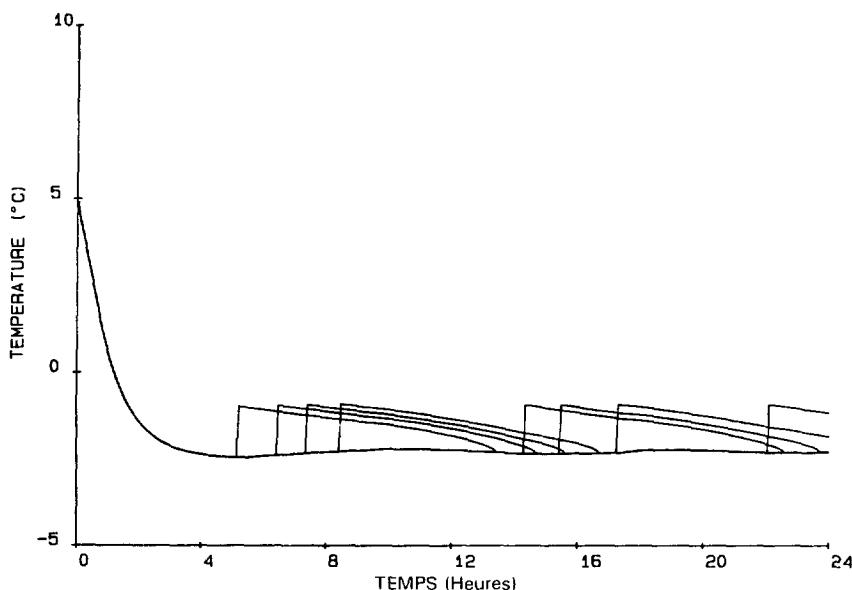


Fig. 7. Températures externes calculées de plusieurs nodules au cours d'une stabilisation à -2.5°C .

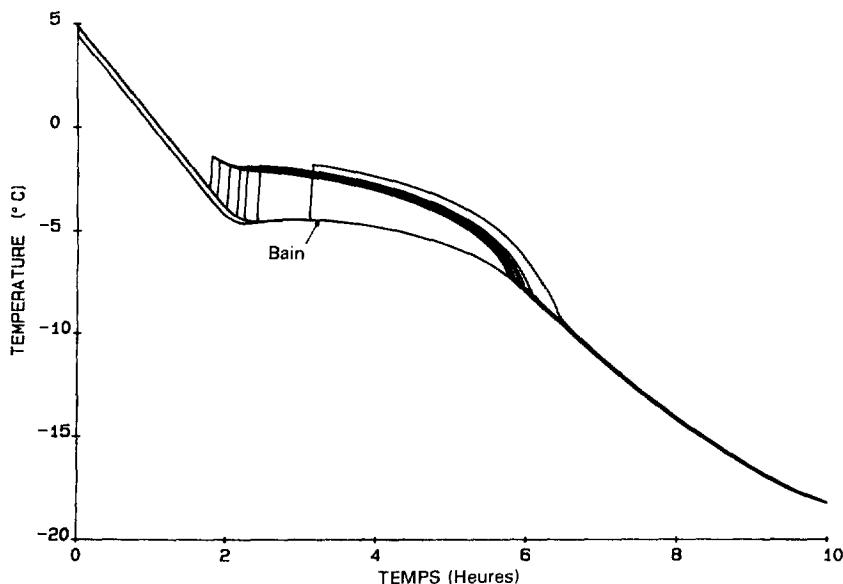


Fig. 8. Températures externes calculées de plusieurs nodules au cours d'un refroidissement continu.

cristallisation des nodules mais on retrouve pratiquement à chaque fois le même nombre de cristallisations conformément aux expériences.

Pour les refroidissements continus, les courbes ont une allure similaire comme l'indiquent les Figs. 8 pour le modèle et 5 pour l'expérience. La cristallisation des nodules dégage une énergie considérable compensant la puissance frigorifique créant ainsi un palier de température. Signalons que cette quasi-stabilisation de la température a été trouvée pour la cristallisation d'émulsion et a été justifiée par une analyse théorique [8]. Quel que soit le tirage aléatoire effectué, bien que les instants de cristallisations puissent être différents, nous trouvons rigoureusement la même évolution de la température du bain. Seulement quelques températures de nodules et celle du bain sont représentées sur les figures. Ces tracés correspondent au même ordre de cristallisation.

La bonne coïncidence des résultats obtenus par le calcul et par l'expérience montre que le modèle traduit de façon qualitative les phénomènes de transferts entre le MCP contenu dans les nodules et le fluide caloporteur et rend compte parfaitement du caractère aléatoire des ruptures de surfusion.

3.5. Exploitation du modèle

Le coefficient d'échange bain-nodule h est en fait une valeur moyenne sur la totalité de la surface du nodule et est déterminé par ajustement par rapport à une expérience sur un nodule, en contrôlant la durée de cristallisation. Plus h est grand, plus la durée de cristallisation est faible, mais son influence entre 100 et $200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ est limitée. h est évalué à $130 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. L'ordre de grandeur est retrouvé avec des corrélations calculées pour des cas proches du nôtre [9, 10].

Plus la température de stabilisation est basse, plus

la durée de cristallisation est faible (Tableau 1). Pour un stockage efficace, il faut cristalliser le nodule entièrement afin d'éviter de perdre une partie de l'énergie au déstockage.

Pour un refroidissement continu, plus la température finale programmée est basse, plus la durée de palier est faible et les nodules cristallisent rapidement.

Nous pouvons faire varier la puissance de refroidissement par l'intermédiaire du coefficient U_o . Avec une puissance de refroidissement assez importante pour refroidir la température régulée à 4°C h^{-1} jusqu'à -20°C , un ralentissement du refroidissement du bain est quand même observé dès la même température que lors des autres refroidissements.

La vitesse de refroidissement n'influence pas la température des premières cristallisations, le MCP cristallisant évidemment aux mêmes températures. A des vitesses de l'ordre de 20°C h^{-1} , les cristallisations sont détectées légèrement plus bas car l'écart de température entre l'enveloppe et le MCP est plus important.

Lors d'une stabilisation en température, plus on a de nodules, plus le nombre de cristallisations est

Tableau 1. Durée de cristallisation en fonction de la température (début de cristallisation à la température de stabilisation)

Température de stabilisation [°C]	Durée de cristallisation [h]
-2.0	9.8
-2.5	7.9
-3.0	6.6
-3.5	5.7
-4.0	5.0
-4.5	4.5
-5.0	4.1

important durant le même intervalle de temps. Pour un refroidissement continu, plus les nodules sont nombreux, plus la chaleur dégagée par les cristallisations est grande allongeant le palier de température.

Les limites du modèle résident principalement dans la détermination de $J(T)$. Ainsi, la taille des nodules ne peut pas être modifiée car la surfusion dépend du volume et la fonction $J(T)$ a été déterminée seulement pour les nodules expérimentés.

Donc, le modèle est transposable à n'importe quel MCP et n'importe quelle dimension de nodules à condition de bien connaître les caractéristiques thermophysiques et la probabilité de cristallisation par unité de temps.

4. CONCLUSION

Notre travail a consisté à étudier le comportement de matériaux à changement de phases encapsulés dans des nodules, plus particulièrement au cours d'un refroidissement avec le phénomène de surfusion. Il est très important de connaître et de maîtriser la surfusion et d'analyser la cristallisation du MCP afin d'effectuer un stockage par chaleur latente des plus efficaces.

Plusieurs lots de nodules contenant divers agents nucléants ont été testés nous permettant de sélectionner un de ces lots, la surfusion étant de l'ordre de 2.5°C.

Un modèle déterminant les transferts thermiques lors de refroidissements de nodules dans un bain statique permet de retrouver les résultats expérimentaux avec la formation d'un palier de température au cours des refroidissements continus et le phénomène stochastique des ruptures de surfusion. Des informations importantes pour le stockage telles que la durée de cristallisation des nodules, la durée du palier de température et le temps nécessaire pour cristalliser totalement tous les nodules sont obtenues rapidement. Il

montre en particulier que pour simuler le stockage d'énergie lors de la cristallisation de liquides surfondus, des considérations énergétiques ne sont pas suffisantes, il faut tenir compte des lois probabilistes de la nucléation.

Remerciements—Ce travail a été réalisé avec le soutien de la société CRISTOPIA et de l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).

REFERENCES

1. G. A. Lane, *Solar Heat Storage: Latent Heat Material*, Vol. 1, pp. 1-56. CRC Press, New York (1983).
2. D. Chagot-Thebault and A. Polizzi, Le stockage de froid en chaleur latente par mélanges eutectiques, *Colloque du comité Français de l'électricité*, Lyon (1989).
3. D. Clausse, J. P. Dumas, P. H. E. Meijer and F. Broto, Phases transformations in emulsions—I. Effects of thermal treatments on nucleation phenomena, *J. Dispersion Sci. Technol.* **8**(1), 1-28 (1987).
4. D. Turnbull, Phases change. In *Solid State Physics*, Vol. 2, pp. 226-306. Academic Press, New York (1956).
5. I. Sano, Y. Maena and Y. Fujitani, An experimental investigation on ice-nucleating properties of some chemical substances, *J. Met. Soc. Japan* **34**(2), 54-60 (1956).
6. J. P. Bédécarrats, Etude des transformations des matériaux à changement de phases encapsulés destinés au stockage du froid. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau (1993).
7. U. Grigull and H. Sandner, *Heat Conduction*, pp. 150-156. Int. Series in Heat and Mass Transfer, Hemisphere, Washington DC (1984).
8. J. P. Dumas, M. Krichi, M. Strub and Y. Zeraouli, Models for the heat transfers during the transformations inside an emulsion—I. Crystallizations of the under-cooled droplets, *Int. J. Heat Mass Transfer* **37**(5), 737-746 (1994).
9. G. D. Raithby and K. G. T. Hollands, A general method of obtaining approximate solutions to laminar and turbulent free convection problems. In *Advances in Heat Transfer* (Edited by T.F. Irvine and J.P. Hartnett), Vol. 11, pp. 266-315, Academic, New York (1975).
10. G. D. Raithby, A. Pollard, K. G. T. Hollands and M. M. Yovanovich, Free convection heat transfer from spheroids, *J. Heat Transfer* **98**, 737-746 (1976).

STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF NODULES CONTAINING A PHASE CHANGE MATERIAL FOR COOL THERMAL STORAGE

Abstract—Air conditioning and refrigeration have an increasing technological importance and the use of storage process is economically a good solution. The presented cool thermal storage process consists in the use of the solid-liquid transformation of Phase Change Materials (PCM) encapsulated in spherical nodules. These nodules fill a tank placed in the refrigeration loop. Laboratory experiments allow to know exactly the crystallization process of one nodule or of a small number of nodules and to specify the nature and the importance of the undercooling phenomenon (delay of crystallization). The erratic character of the crystallizations is particularly in evidence. A model, based on a combination of the energy equation and nucleation theories, is validated by the experiments and gives information on the kinetics of phase transformations. Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd.