



Etude du système $\text{MgSO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ pour le stockage de l'énergie thermique par un composite à sorption

Larysa OKHRIMENKO

Loïc FAVERGEON

Michèle PIJOLAT

Frédéric KUZNIK

Kevyn JOHANNES

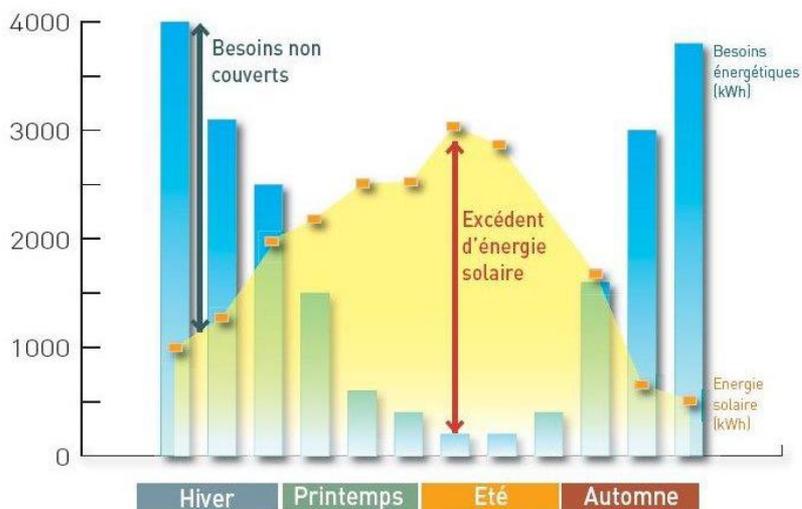
INSPIRING INNOVATION



INNOVANTE PAR TRADITION

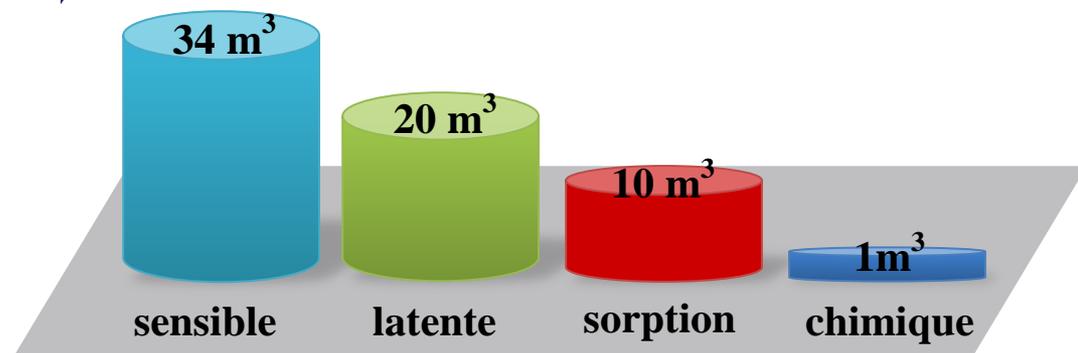
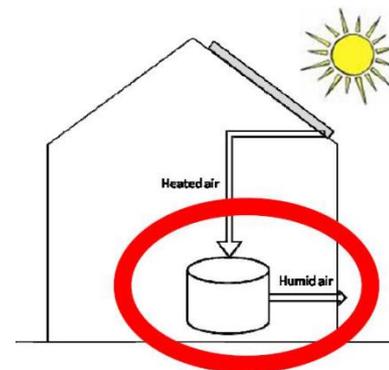
Contexte de l'étude

Décalage entre la fourniture et la consommation d'énergie solaire



Nathalie MAZET – SFT Groupe Thermodynamique

Besoin du stockage intersaisonnier



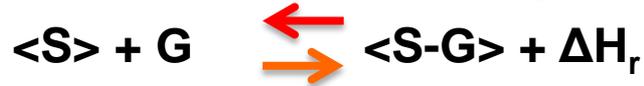
Yu N, Wang R.Z., 2013



Stockage chimique de chaleur

Contexte de l'étude

décomposition endothermique => charge du système



synthèse exothermique => décharge du système

■ Sélection des systèmes:

- densité énergétique élevée (1 GJ/m³)
- stabilité, réversibilité
- prix
- non-toxicité
- non-corrosivité



1st discrimination based on material safety data sheet and past experiences

- Toxicity
- Flammability
- Particular well-known inconvenience

Basic TGA measurements and reversibility check

- Dehydration under 105°C at a heating rate of 1 K·min⁻¹ and preferably of 10 K·min⁻¹, dry N₂
- Rehydration (partially or completely) under a water vapour pressure of about 20 mbar at 25 °C
- Calculations based on data available in the literature and obtained hydrates after the dehydration test under dry air: volume energy storage density, thermal efficiency, etc.

Validation TGA measurements for the promising salts and potentials evaluation

- Dehydration under water vapour pressure of about 20 mbar at 25 °C (wet N₂) and identification of the obtained hydrate
- Suitability for application including DHW supply (discharging temperature above 60 °C): conceivable hydrates (T_{melting} > 60 °C), hydration conditions check at 60 °C
- Calculations based on data available in the literature and obtained hydrates after dehydration under wet N₂: volume energy storage density, thermal efficiency, etc.

K.E. N'Tsoukpoe, 2014

Contexte de l'étude

décomposition endothermique => charge du système



synthèse exothermique => décharge du système

Réaction de dissociation			Densité du stockage énergétique		Température de réaction	Référence
C ↔	A+	B	GJ.m ⁻³	kWh. m ⁻³	°C	
SiO	Si	O ₂	37.9	10500	4065 / +HF :150	(1)
SrBr ₂ ·6H ₂ O	SrBr ₂ ·H ₂ O	H ₂ O	2.3	628	80	(2)
FeCO ₃	FeO	CO ₂	2.6	720	180	(1)
Fe(OH) ₂	FeO	H ₂ O	2.2	610	150	(1)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄	H ₂ O	2.8	780	122	(1)
CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄	H ₂ O	1.4	390	89	(1)
LaCl ₃ ·7H ₂ O	LaCl ₃ ·H ₂ O	H ₂ O	2.1	590	110	(2)

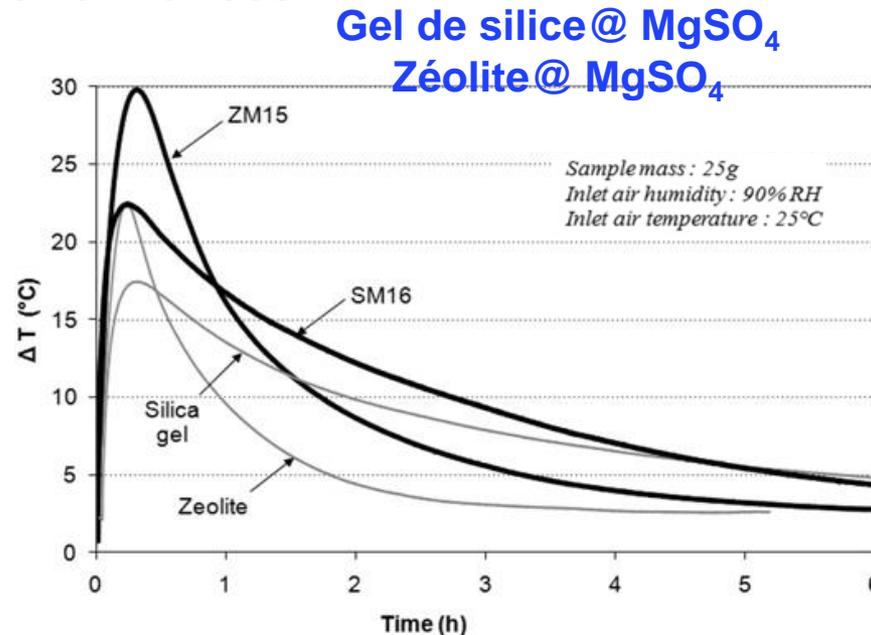
- (1) K. Visscher, 2004
 (2) K.E. N'Tsoukpoe, 2014

Problématique

↪ Réversibilité via l'agglomération des grains au cours de cycle
↪ Faible performance du système

Solution pour irréversibilité du système

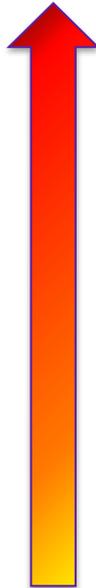
↪ Matrice poreuse + Sel → Composite
↪ Meilleures performances



S. Hongois, 2011.

Problématique du composite

Densité énergétique



$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,8 GJ.m^{-3})
Réaction hydratation totale

Zéolite 13X @ 15% MgSO_4 (0,92 GJ.m^{-3})
Adsorption de vapeur d'eau + réaction hydratation

Zéolite 13X @ 15% MgSO_4 (0,60 GJ.m^{-3}) mesurée
Adsorption de vapeur d'eau + réaction hydratation

Zéolite 13X (0,47 GJ.m^{-3})
Adsorption de vapeur d'eau

Composite zéolite/ MgSO_4 :

- chaleur d'hydratation par rapport de la zéolite ↗
- densité énergétique par rapport de la zéolite ↗
- puissance suffisante pour alimenter un bâtiment à basse consommation
- pas de problème de cyclabilité

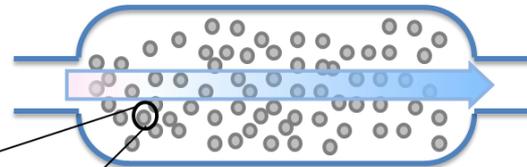
S. Hongois, Ph.D. thesis, INSA of Lyon (2011).

Objectif du projet

Meilleure compréhension du composite

Echelle mésoscopique

Composite: *sel hygroscopique*
dans *une matrice poreuse*

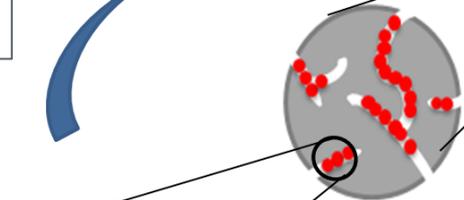


Echelle macroscopique

Prototype du réacteur

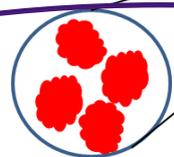
Couplage
sorption/transfert de
chaleur

Mécanismes de transfert
de chaleur et de masse



Echelle microscopique

Poudre: ensemble des grains
de *sel hygroscopique*



Etude de réaction de
déshydratation

Sommaire

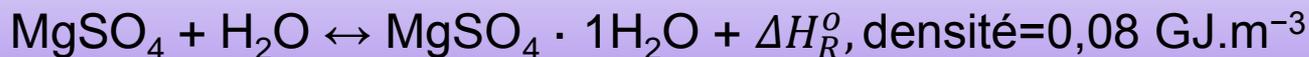
- L'état d'art du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- Etude expérimentale de la réaction
- Modèle thermodynamique
- Conclusions
- Perspectives

Sommaire

- **L'état d'art du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$**
- Etude expérimentale de la réaction
- Modèle thermodynamique
- Conclusions
- Perspectives

Systeme $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$: l'état d'art

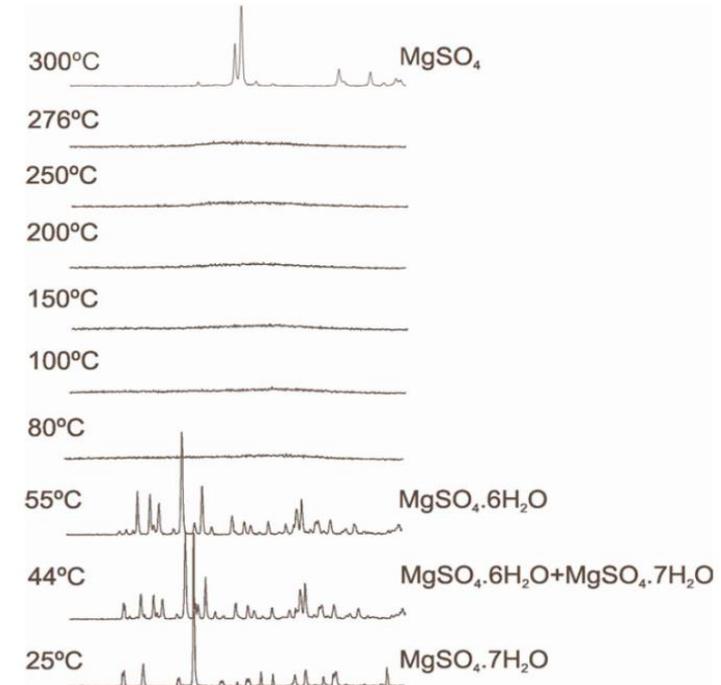
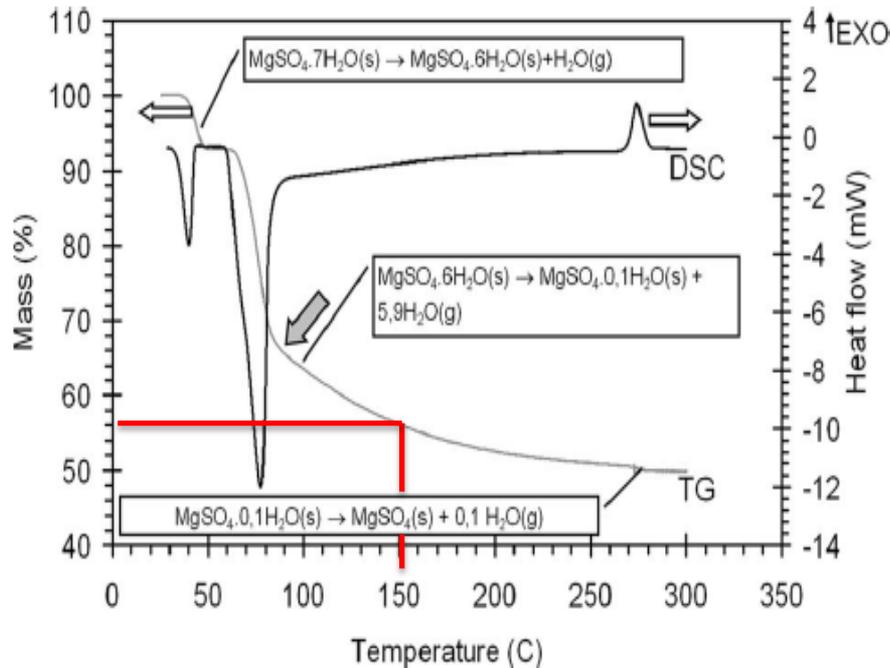
Réaction d'hydratation totale de sulfate de magnésium:



Van Eessen V. M., 2009.

Système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$: l'état d'art

Caractérisation par ATG-DSC et DRX de déshydratation:



Rampe en température à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 13$ mbar

- ✓ Formation de la phase amorphe à partir de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 80°C, et formation de phase cristalline de MgSO_4 à 300°C

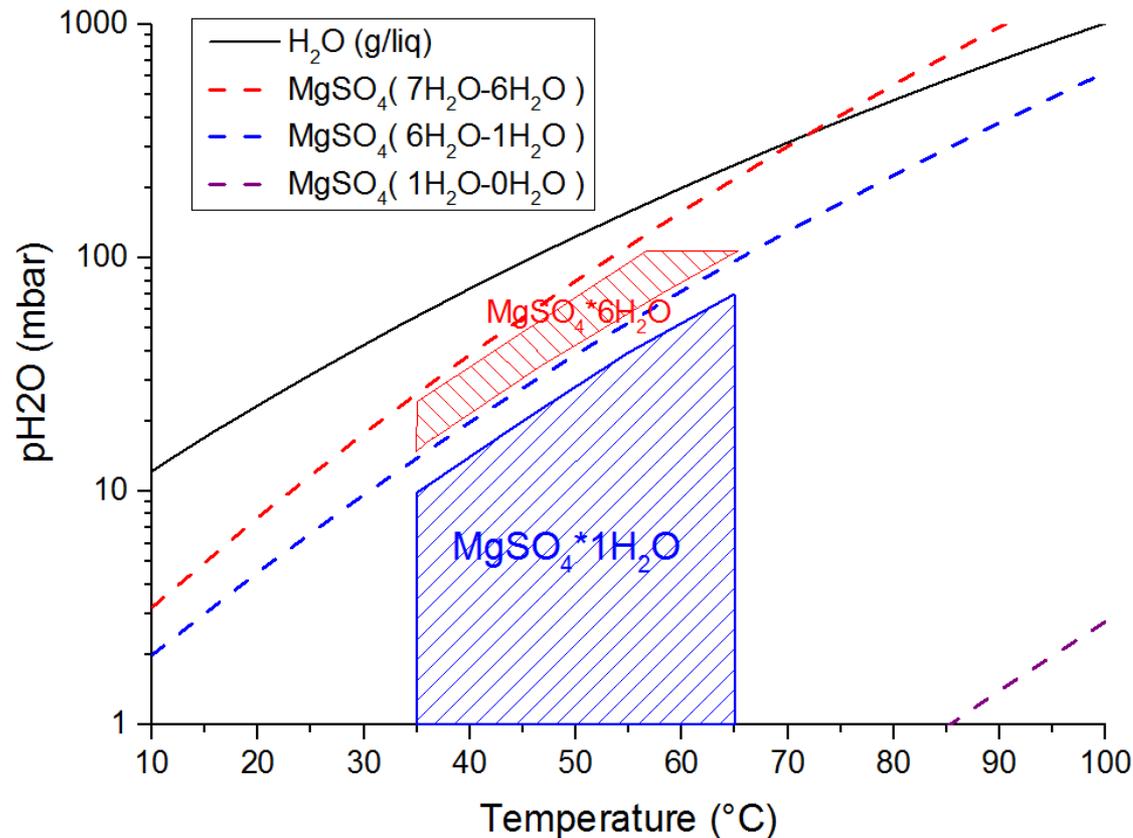
Van Eessen V. M., 2009.

Sommaire

- L'état d'art du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- **Etude expérimentale de la réaction**
- Modèle thermodynamique
- Conclusions
- Perspectives

Etude thermodynamique

Choix de la zone d'expérience:

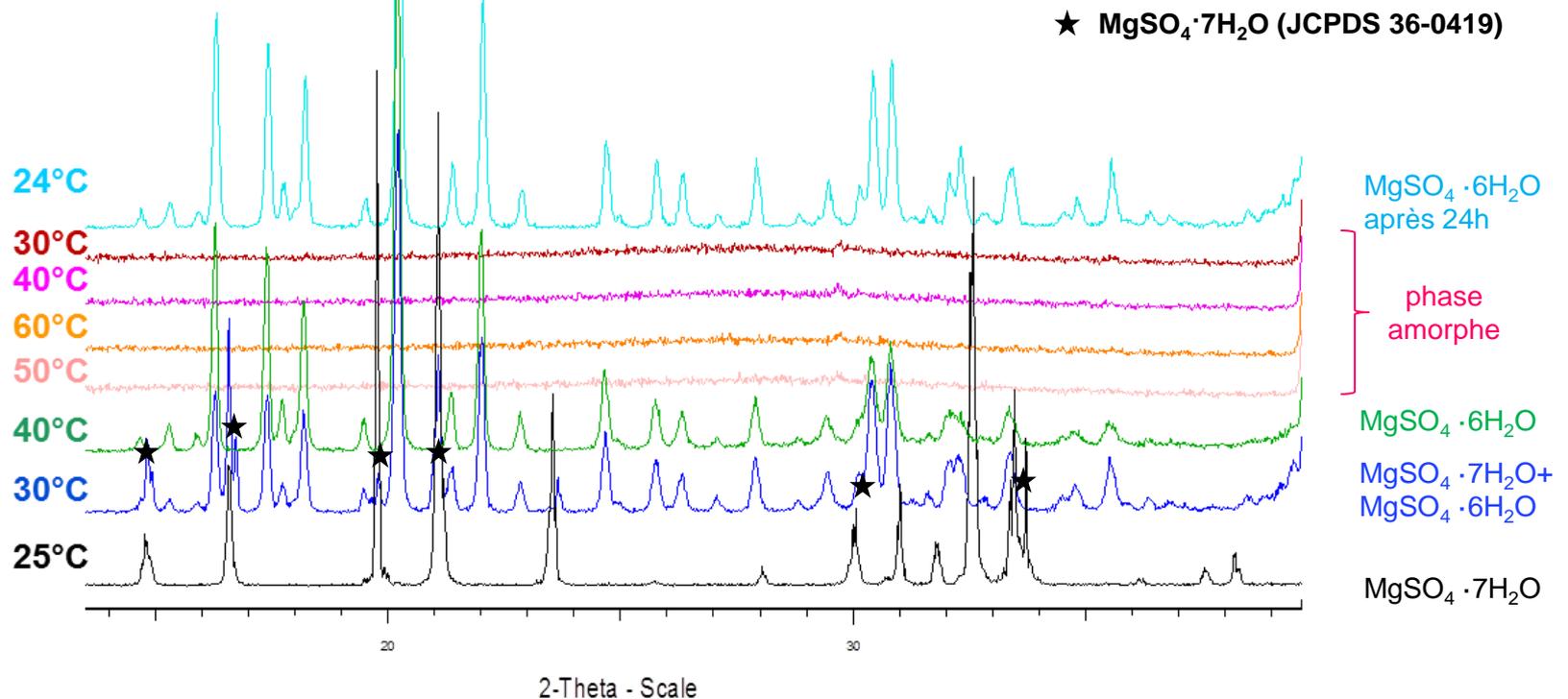


Calcul d'après D.D. Wagman and al., 1968-1971

Caractérisation de déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par DRX



DRX in situ de déshydratation/hydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous flux d'air



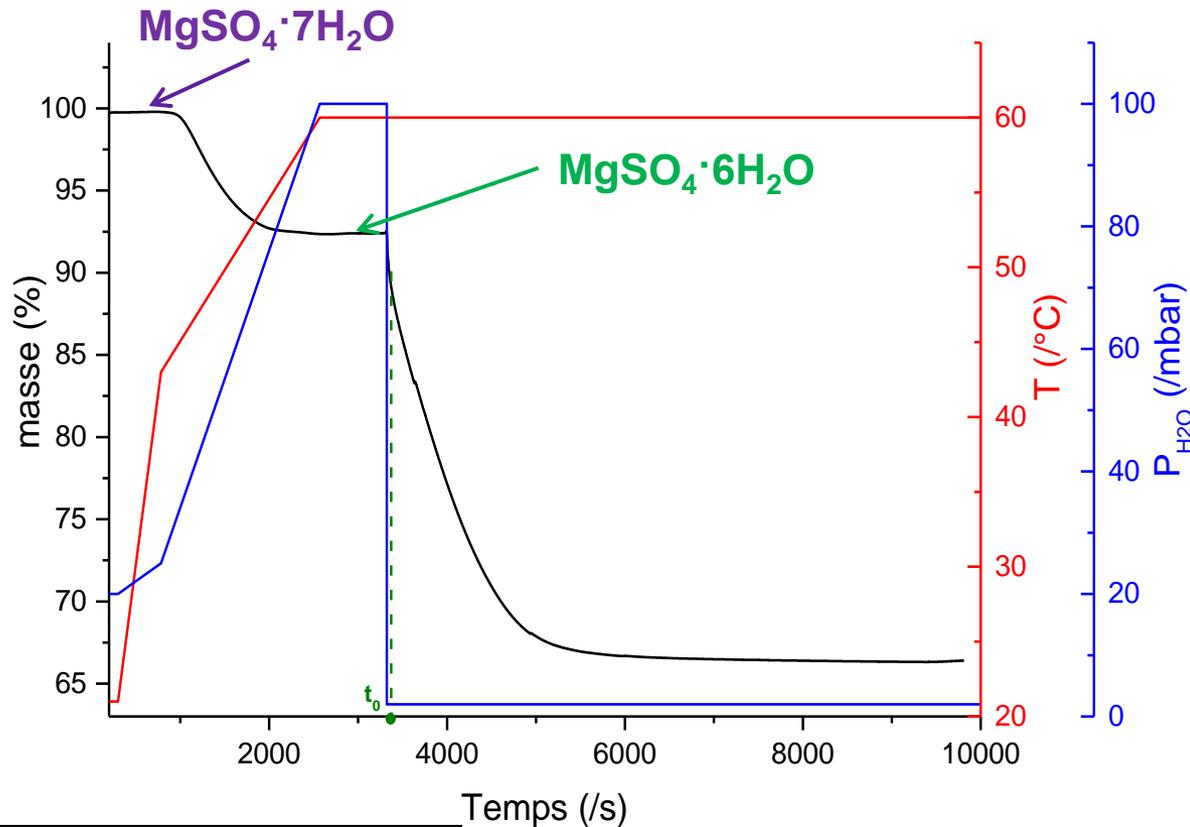
Condition: vitesse de chauffage 1°C/s, temps de balayage 10 min

Etude de la réaction déshydratation du solide

Les expériences sont réalisées par thermobalance symétrique MTB 10⁻⁸

Conditions expérimentales d'analyse:

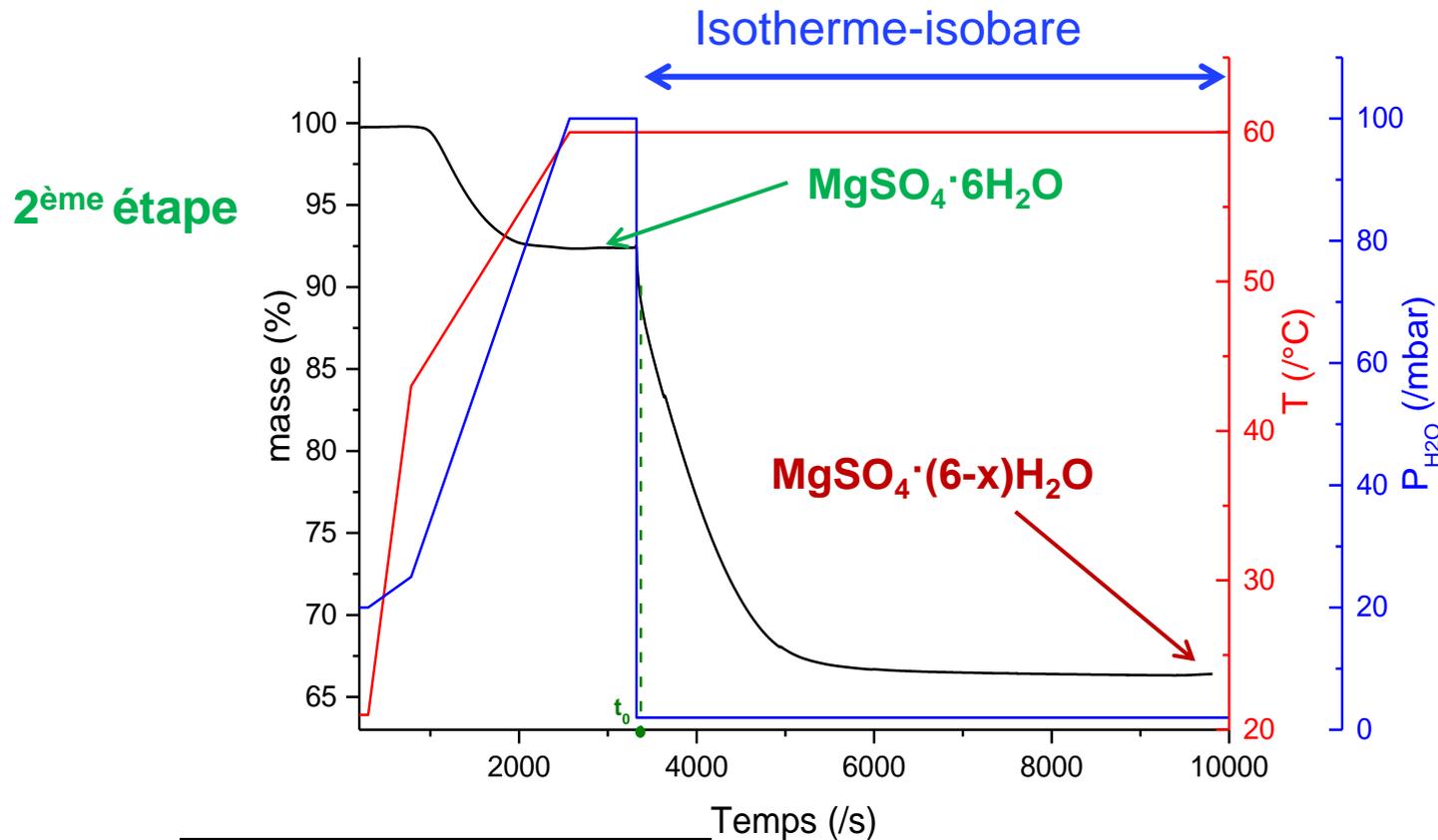
1^{ère} étape



Etude de la réaction déshydratation du solide

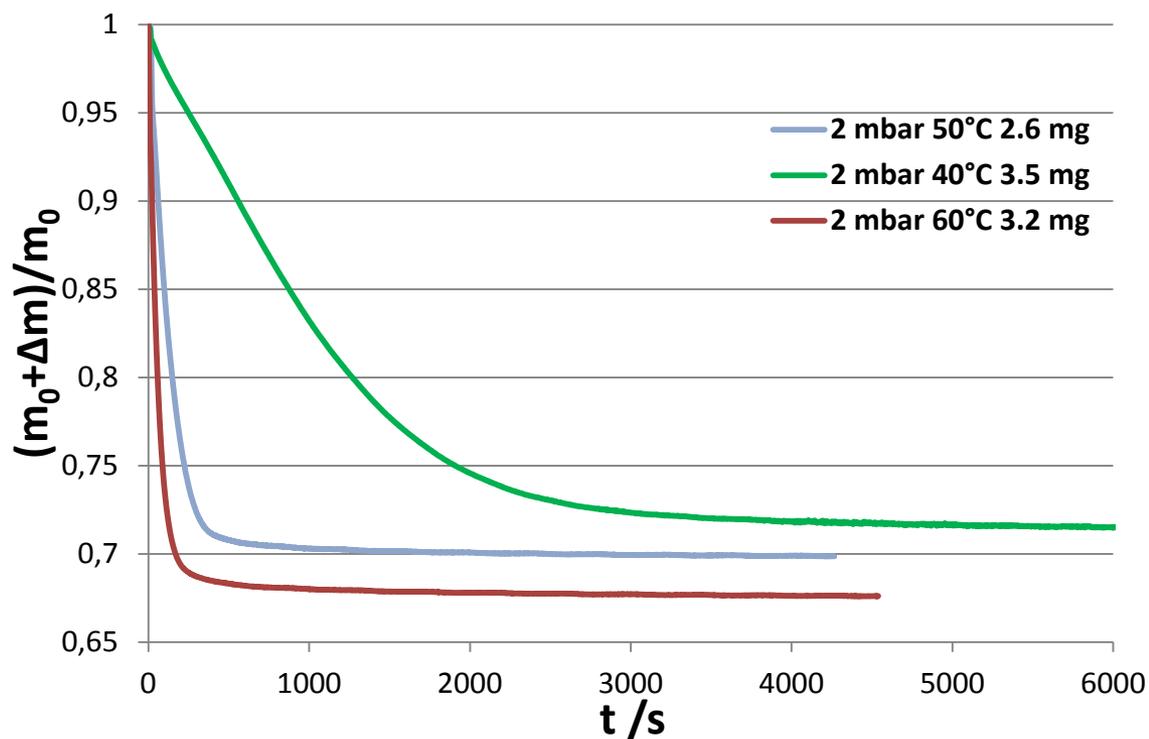
Les expériences sont réalisées par thermobalance symétrique MTB 10⁻⁸

Conditions expérimentales d'analyse:

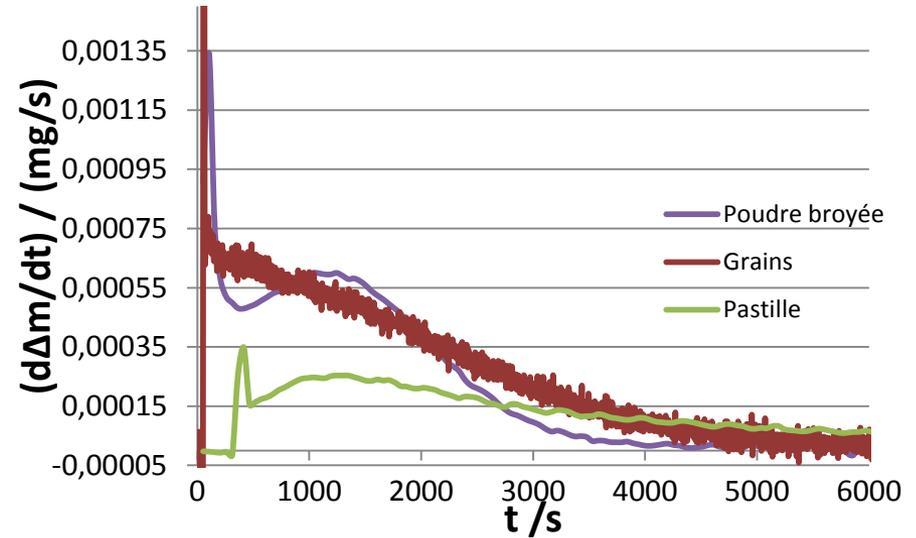
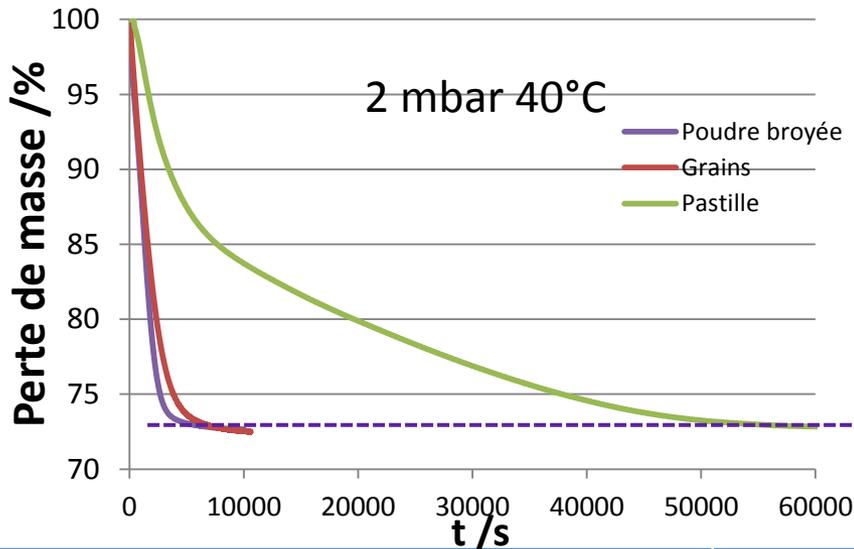


Etude de la réaction déshydratation du solide

Interprétation des résultats de thermogravimétrie



Influence de la surface spécifique



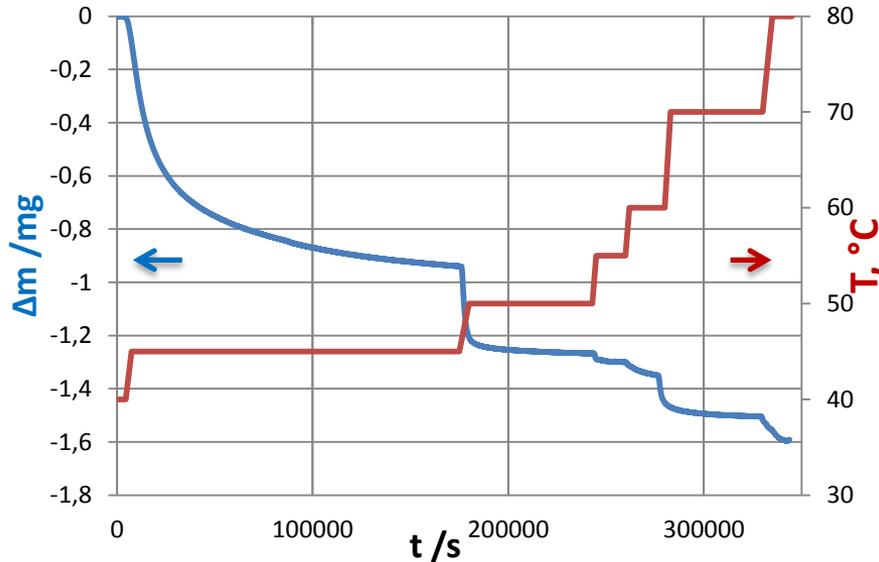
	Perte de masse, %	Surface spécifique, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Poudre broyée ($\sim 5 \mu\text{m}$)	72,53	6,52
Grains (200-500 μm)	72,49	0,59
Pastille	72,84	0,18



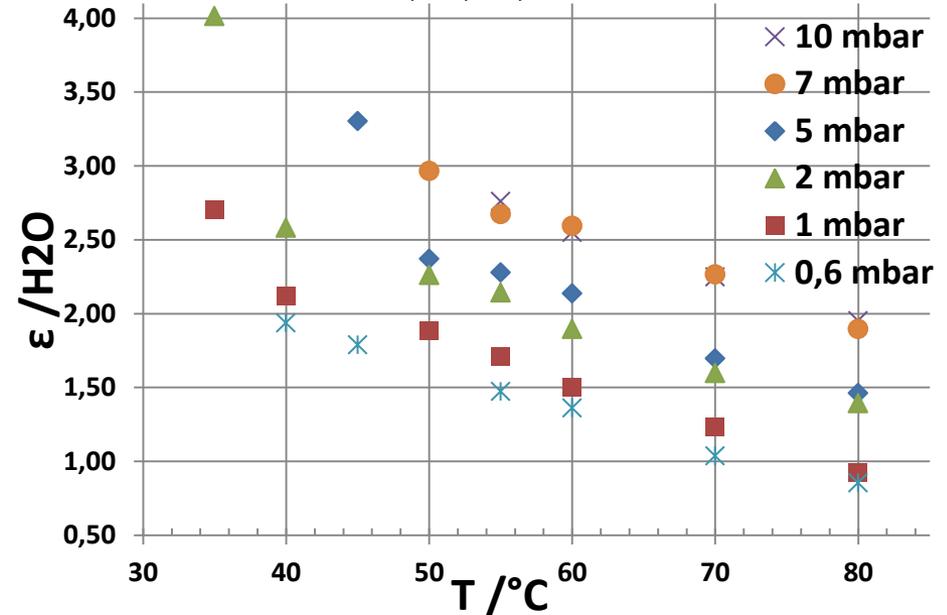
**Vitesses différentes
Même perte de
masse finale**

Etude de la réaction déshydratation du solide

Déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: courbe isobare
 $P(\text{H}_2\text{O})=5 \text{ mbar}$ et programmation de la température



Isobares à 1, 2, 5, et 10 mbar

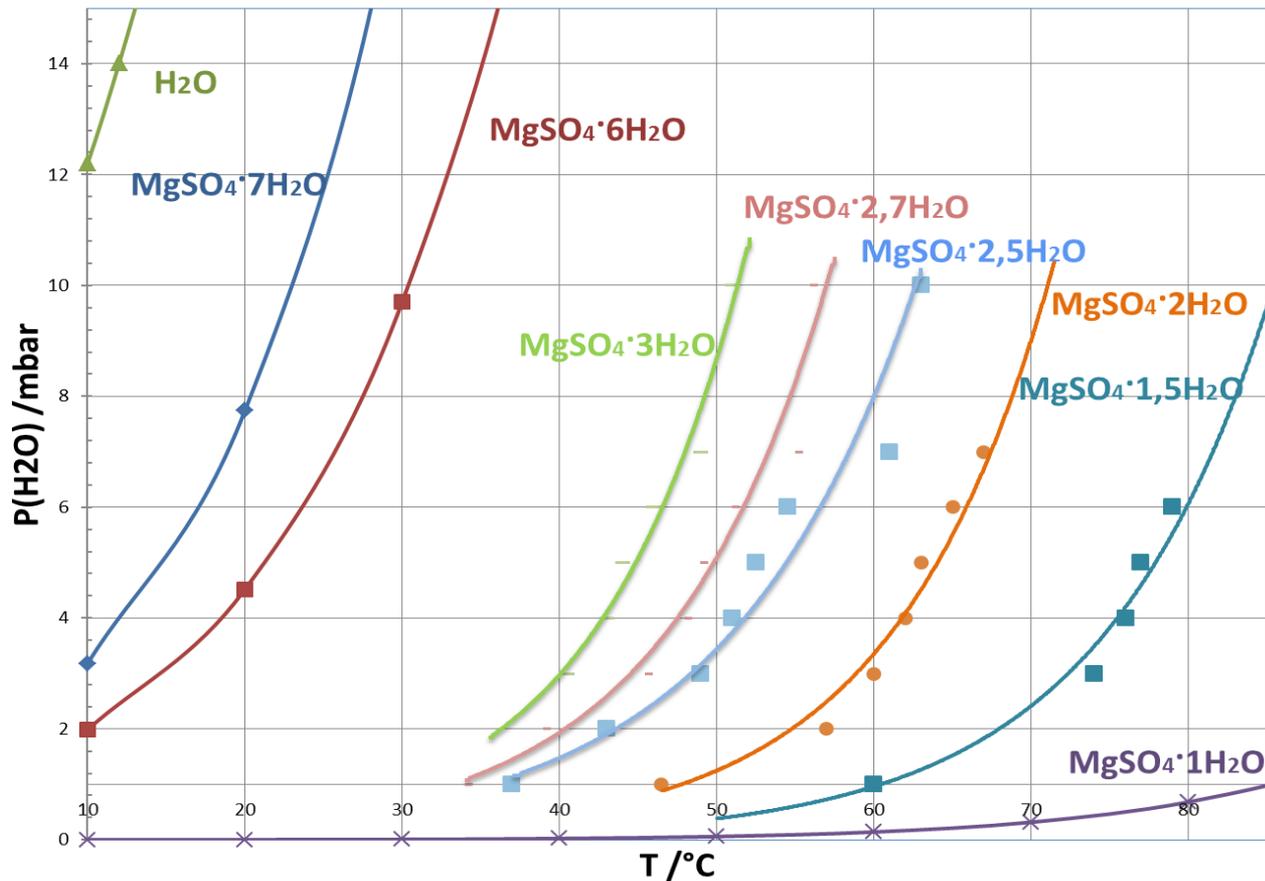


$\varepsilon(\text{H}_2\text{O}) = f(T)$ à P_{const} → Equilibre divariant
 entre la vapeur d'eau et l'eau du solide



Etude de la réaction déshydratation du solide

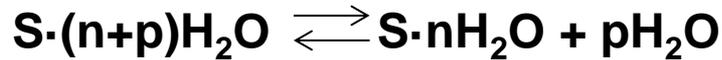
Diagramme d'équilibre P(T)



Sommaire

- L'état d'art du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- Etude expérimentale de la réaction
- **Modèle thermodynamique**
- Conclusions
- Perspectives

Modèle thermodynamique



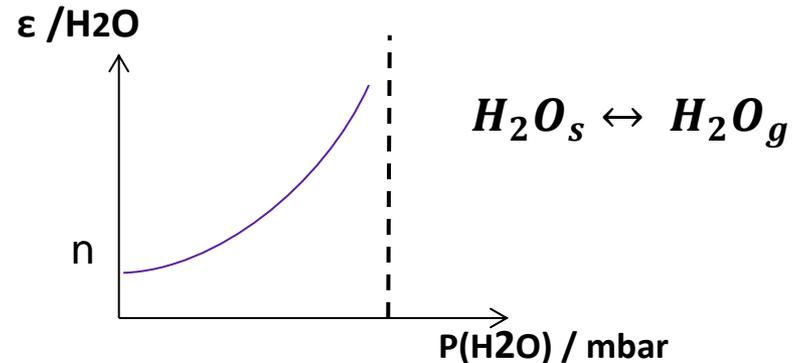
$n+p$ limite haute du domaine
de non-stœchiométrie

p limite basse du domaine
de non-stœchiométrie

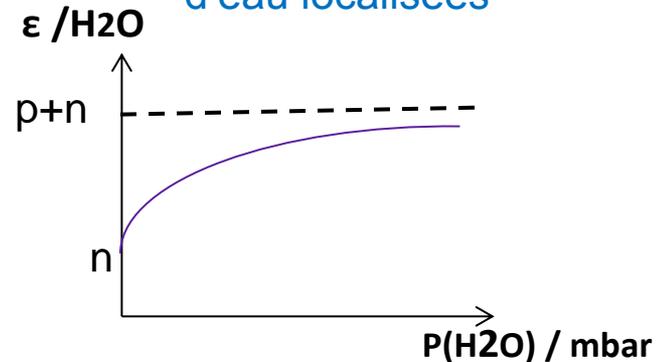
Type d'hydrate non-stœchiométrique:

- à molécules d'eau non-localisées
- à molécules d'eau localisées

Isotherme des molécules
d'eau non-localisées

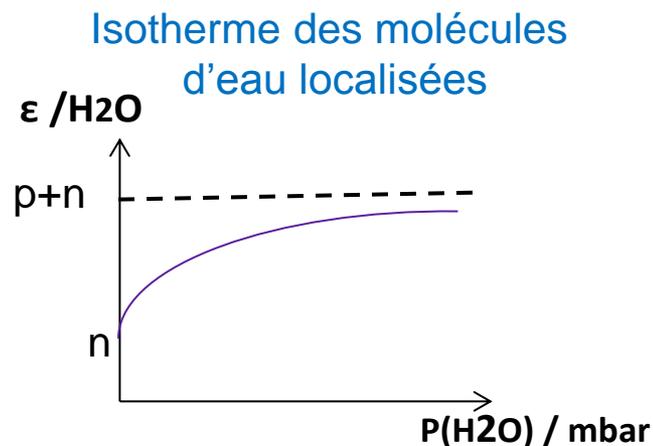
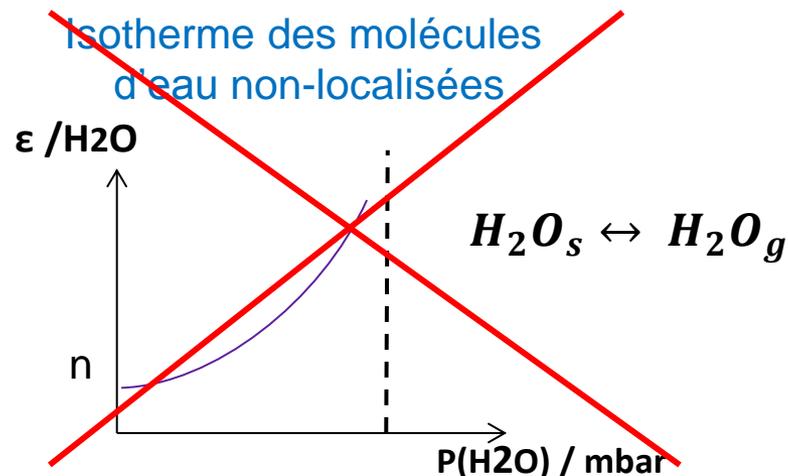
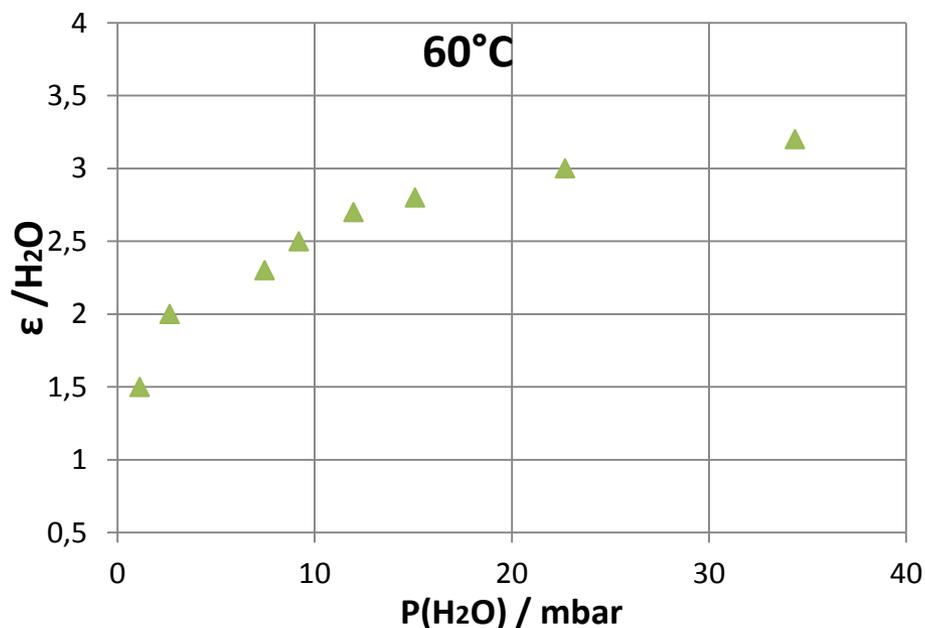
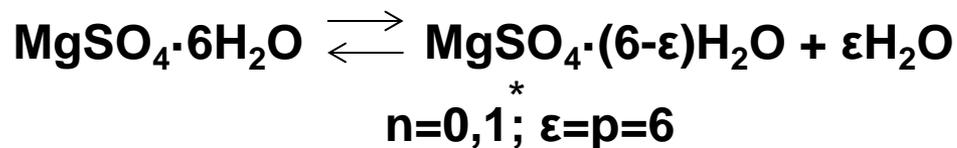


Isotherme des molécules
d'eau localisées



M. Soustelle, B. Guillot, 1972.

Modèle thermodynamique



* données de la littérature: Van Eessen V. M., 2009.

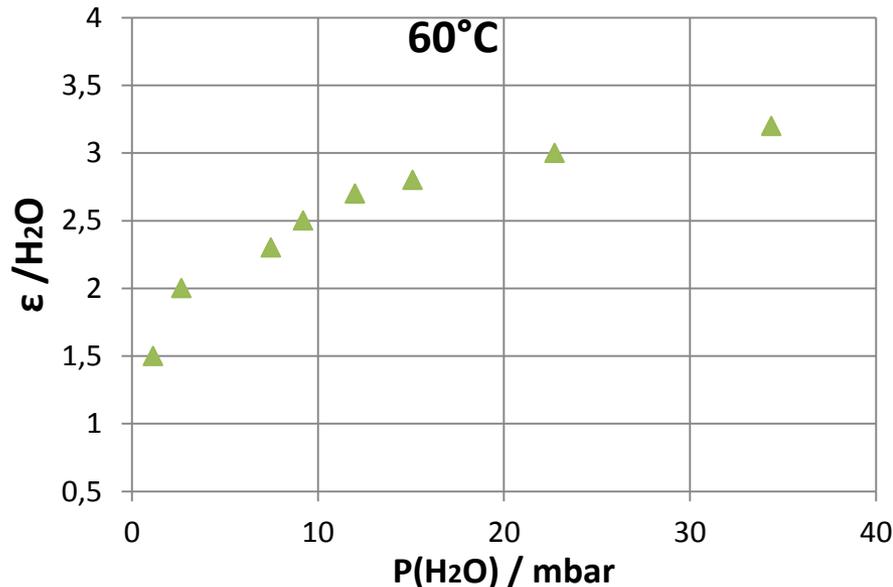
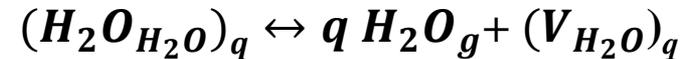
M. Soustelle, B. Guillot, 1972.

Modèle thermodynamique



Hydrate à molécules d'eau localisées

L'équation bilan:



$$x_1 = \frac{n+p-\varepsilon}{p+q} \quad \text{fraction molaire de lacunes}$$

$$x_2 = \frac{\varepsilon-n}{p+q} \quad \text{fraction molaire de molécules d'eau}$$

Loi d'action de masse relative:

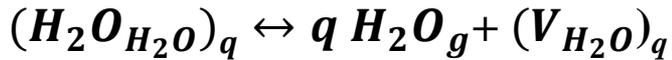
$$K = \frac{x_1 \gamma_1 p^q}{x_2 \gamma_2}$$

Isotherme:

$$\varepsilon = n + \frac{p \frac{\gamma_1 p^q}{\gamma_2}}{K - \frac{\gamma_1 p^q}{\gamma_2}}$$

M. Soustelle, B. Guillot, 1972.

Modèle thermodynamique



Loi d'action de masse relative:

$$K = \frac{x_1 \gamma_1}{x_2 \gamma_2} P^q$$

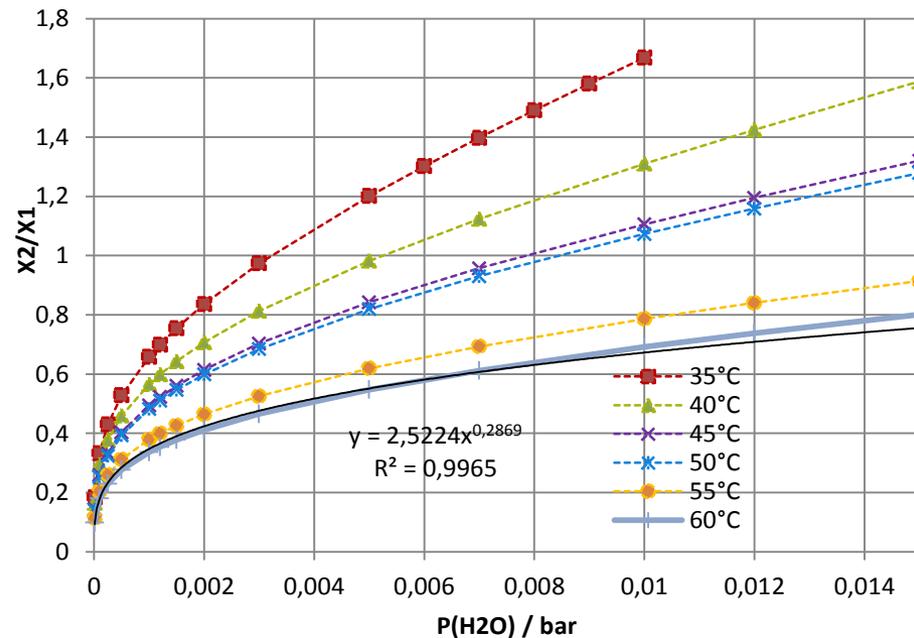
Solution parfaite:

$$\gamma_1 = \gamma_2 = 1$$

$$x_1 = \frac{n+p-\varepsilon}{p+q}; \quad x_2 = \frac{\varepsilon-n}{p+q}$$

$$n = 0,1; p = 6$$

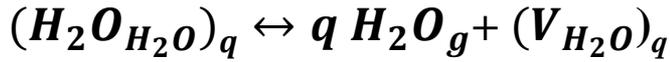
$$\frac{x_2}{x_1} = P^q \frac{1}{K}$$



Calcul de q pour
chaque T



Etude des modèles thermodynamiques



Loi d'action de masse relative:

$$K = \frac{x_1 \gamma_1 p^q}{x_2 \gamma_2}$$

Pour la solution strictement régulière:

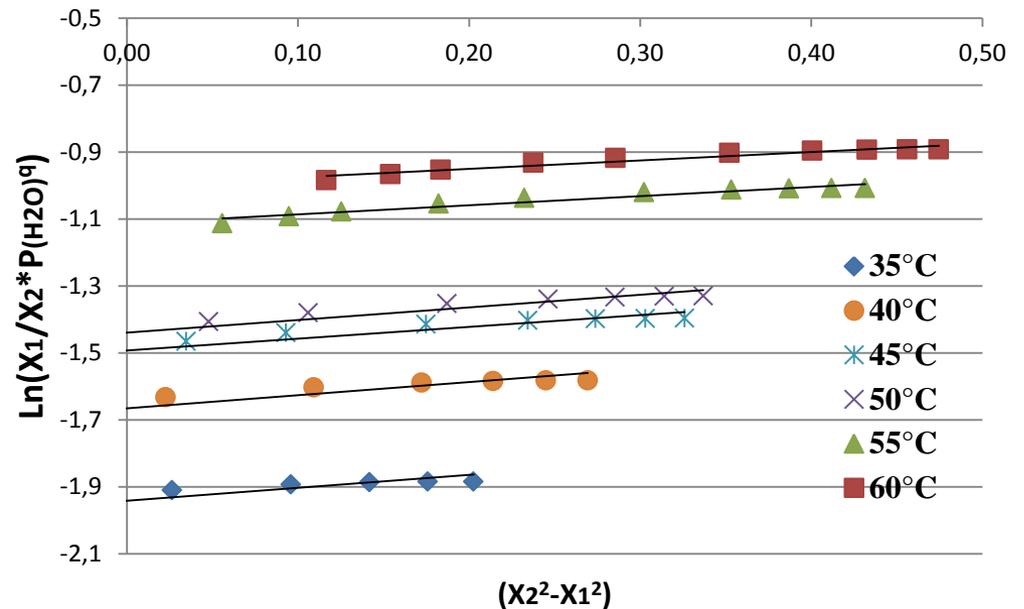
$$\ln \gamma_1 = x_2^2 B$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 B$$

$$x_1 = \frac{n+p-\varepsilon}{p+q}; \quad x_2 = \frac{\varepsilon-n}{p+q}$$

$$n = 0,1; p = 6$$

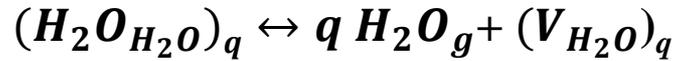
$$\ln \frac{x_2}{x_1} p^q = \ln K + (x_1^2 - x_2^2) B$$



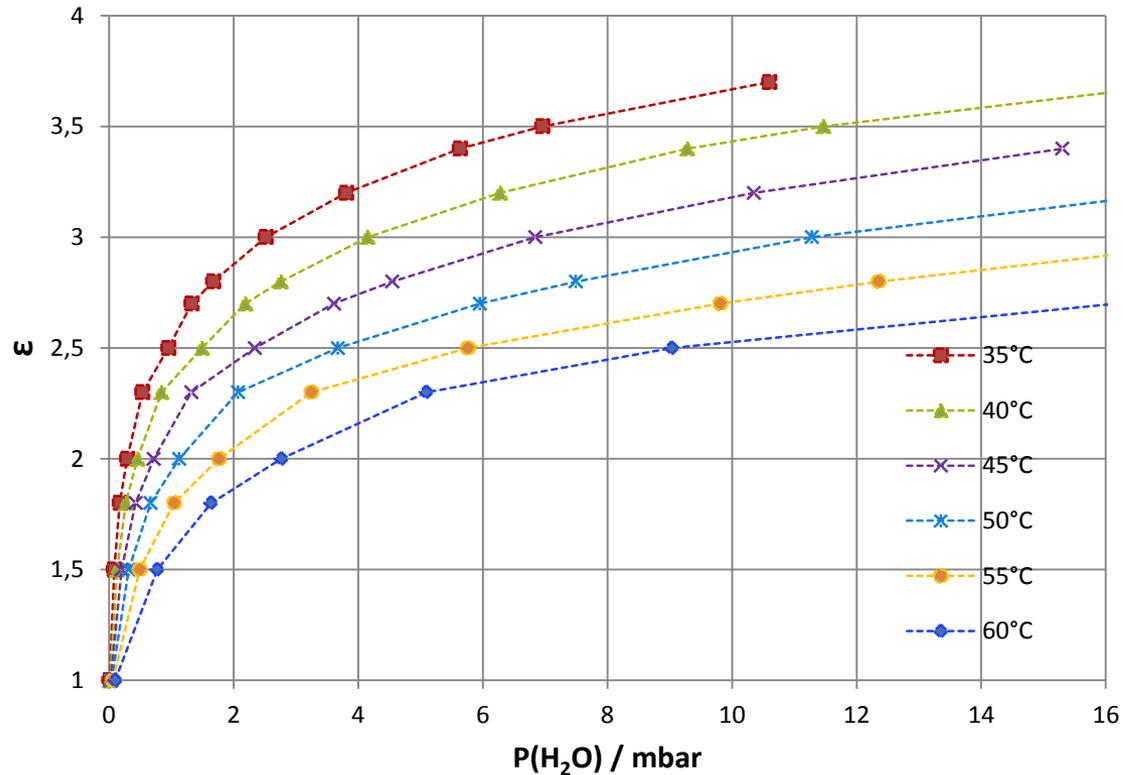
Calcul de K et B
pour chaque T



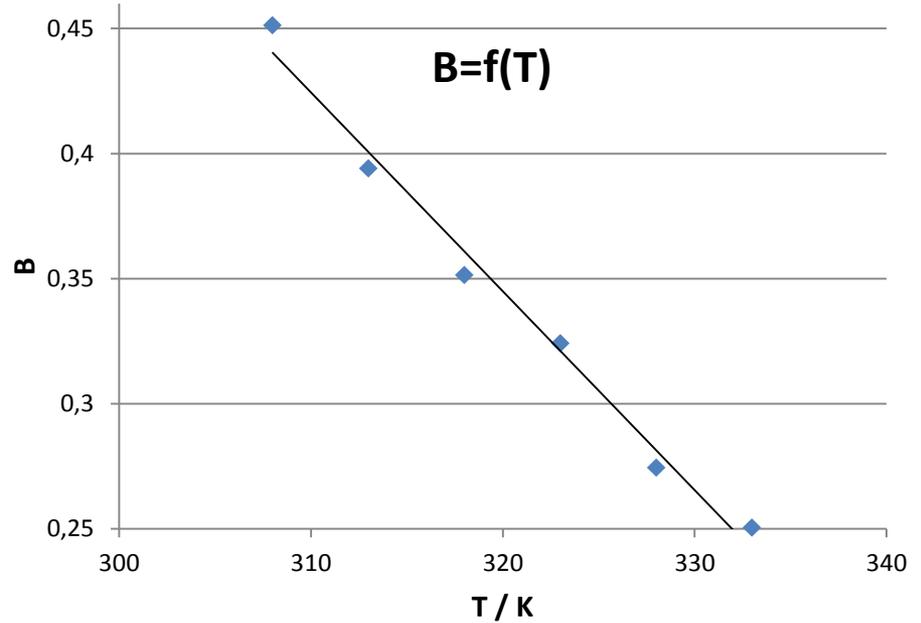
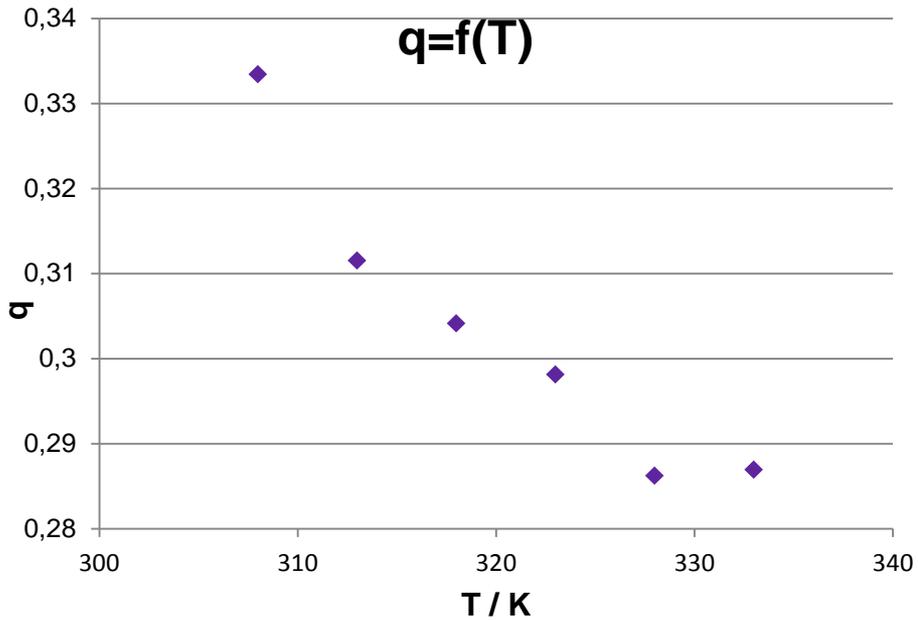
Etude des modèles thermodynamiques



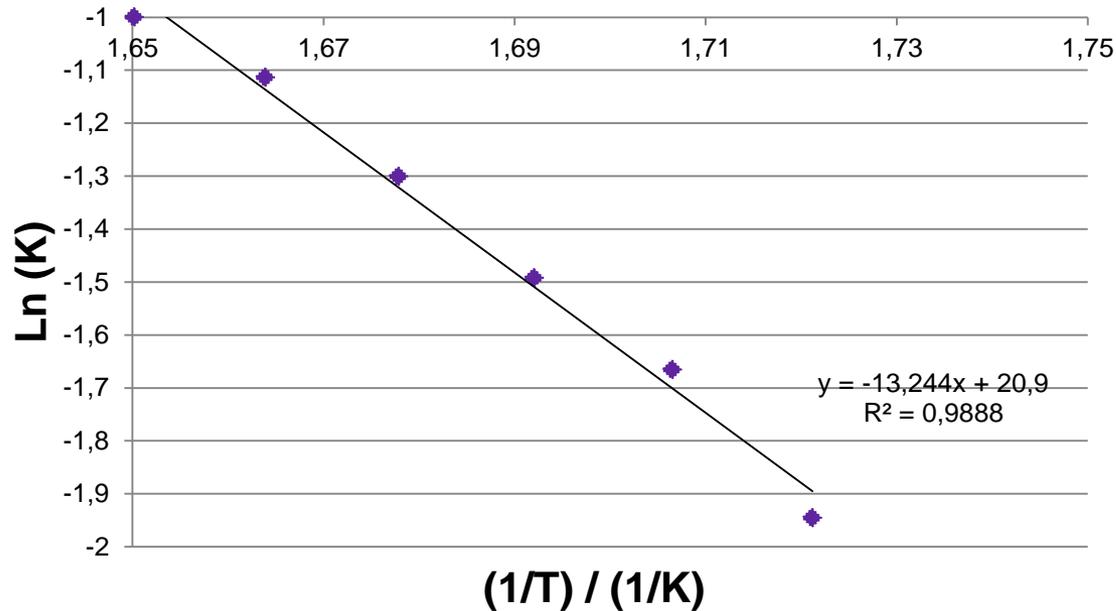
$$\varepsilon = n + \frac{p \frac{\gamma_1 P q}{\gamma_2}}{K - \frac{\gamma_1 P q}{\gamma_2}}$$



Interprétation des résultats



Interprétation des résultats



$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\Delta H = 110,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
$$\Delta S = 173,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Sommaire

- L'état d'art du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- Etude expérimentale de la réaction
- Modèle thermodynamique
- **Conclusions**
- **Perspectives**

Conclusions

- ✓ Le stockage de chaleur par sorption sur composite: une option envisageable
 - Densités de stockage élevées possibles, durée de stockage modulable
 - Puissance de restitution élevée
- ✓ L'étude du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$:
 - Equilibre divariant entre la vapeur d'eau et l'eau du solide
 - Les molécules d'eau sont localisées, l'équilibre eau – sulfate de magnésium suit une loi de solution strictement régulière
 - L'enthalpie de la réaction $\Delta H = 110,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Perspectives

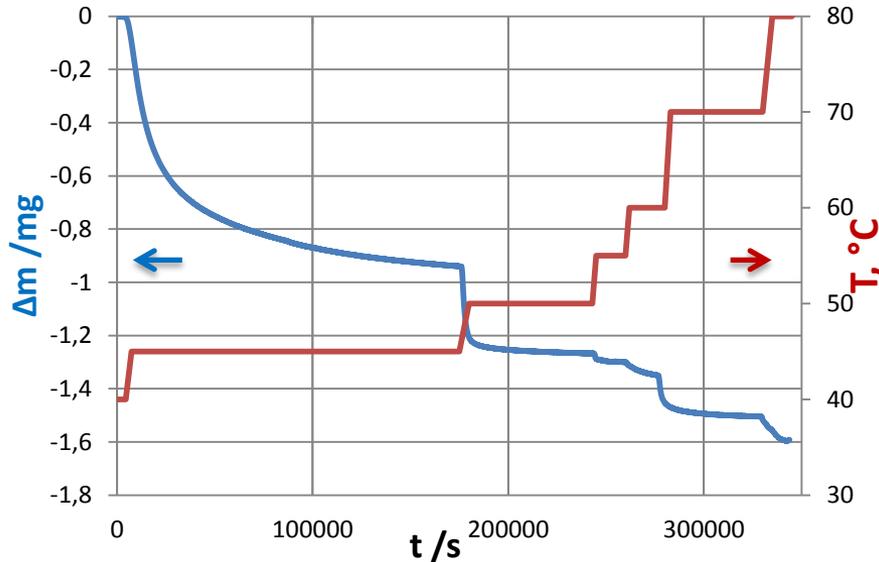
- ✓ **Modélisation cinétique des réactions de déshydratation/ hydratation de sulfate de magnésium**
- ✓ **Etude de différentes zéolites**
- ✓ **Caractérisations physico-chimiques du composite**
- ✓ **Modélisation des phénomènes couplés :**
 - **Cinétique (adsorption + réaction chimique)**
 - **Transferts de masse et de chaleur**



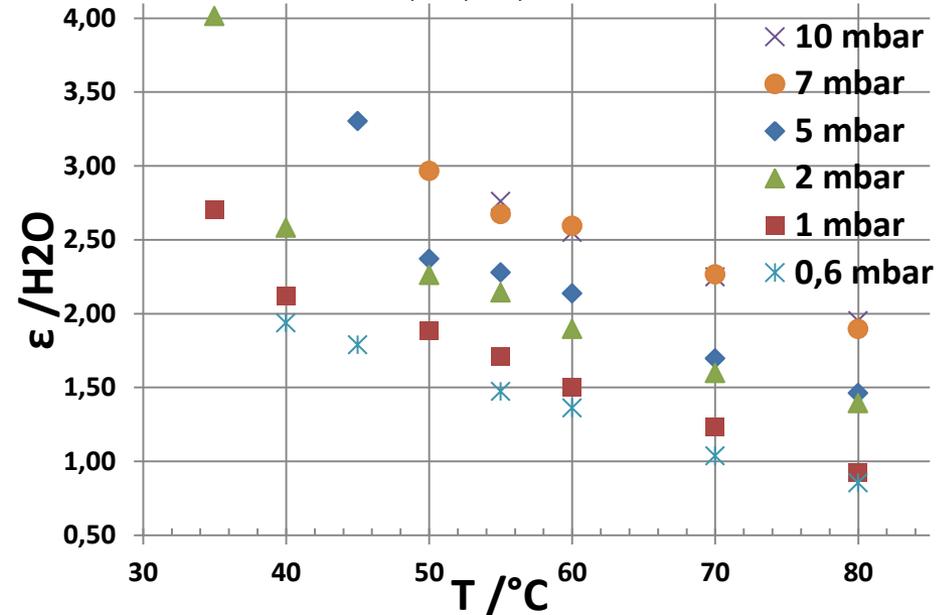
Merci de votre attention

Etude de la réaction déshydratation du solide

Déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: courbe isobare
 $P(\text{H}_2\text{O})=5 \text{ mbar}$ et programmation de la température



Isobares à 1, 2, 5, et 10 mbar



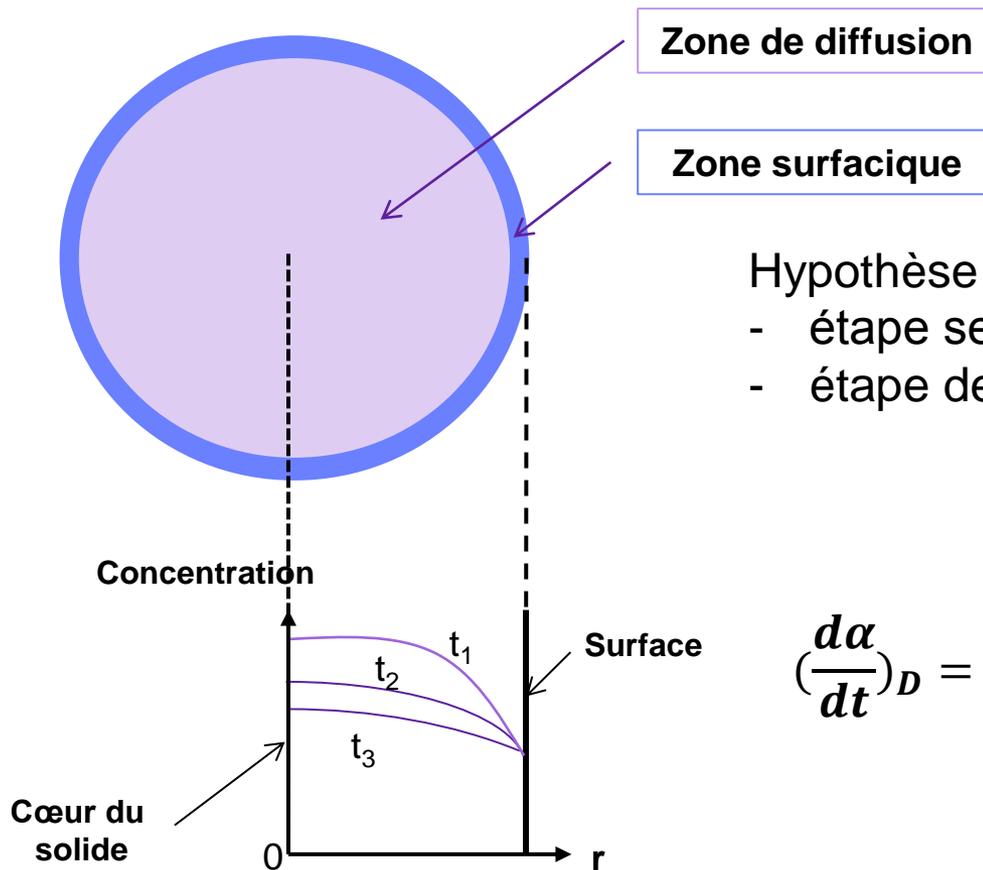
$$\mathcal{V} = N^{\text{bre}} \text{ const. Ind.} + (P, T) - \phi = 2$$

$\varepsilon(\text{H}_2\text{O}) = f(T)$ à P_{const} → Equilibre divariant
 entre la vapeur d'eau et l'eau du solide



Perspectives

Modélisation cinétique de réaction de déshydratation de sulfate de magnésium



- Hypothèse de régimes purs limitant la vitesse:
- étape se déroulant à l'interface gaz-solide
 - étape de diffusion dans le solide

Régime de diffusion pur

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_D = \frac{6DV_m}{r_0^2} (a_0 - a_\infty) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right)$$

Crank J., 2003