



**HAL**  
open science

## Cinétique de déshydratation du sulfate de magnésium pour le stockage d'énergie thermique

Larysa Okhrimenko, Loïc Favergeon, Michèle Pijolat, Frederic Kuznik, Kevyn  
Johannes

► **To cite this version:**

Larysa Okhrimenko, Loïc Favergeon, Michèle Pijolat, Frederic Kuznik, Kevyn Johannes. Cinétique de déshydratation du sulfate de magnésium pour le stockage d'énergie thermique. JECH 48 - 48ème édition des Journées d'Etude de la Cinétique Hétérogène, Laboratoire Roberval (UMR UTC-CNRS 7337), Mar 2017, Compiègne, France. hal-01526739

**HAL Id: hal-01526739**

**<https://hal.science/hal-01526739v1>**

Submitted on 23 May 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



MINES  
Saint-Étienne



**INSA**  
LYON

CETHIL   
UMR 5008



COMMUNAUTÉS  
DE RECHERCHE  
ACADÉMIQUE  
Rhône-Alpes



ENERGIES



# Analyse multi-échelle du stockage de chaleur par composite à sorption

Larysa OKHRIMENKO

Loïc FAVERGEON

Michèle PIJOLAT

Frédéric KUZNIK

Kevyn JOHANNES

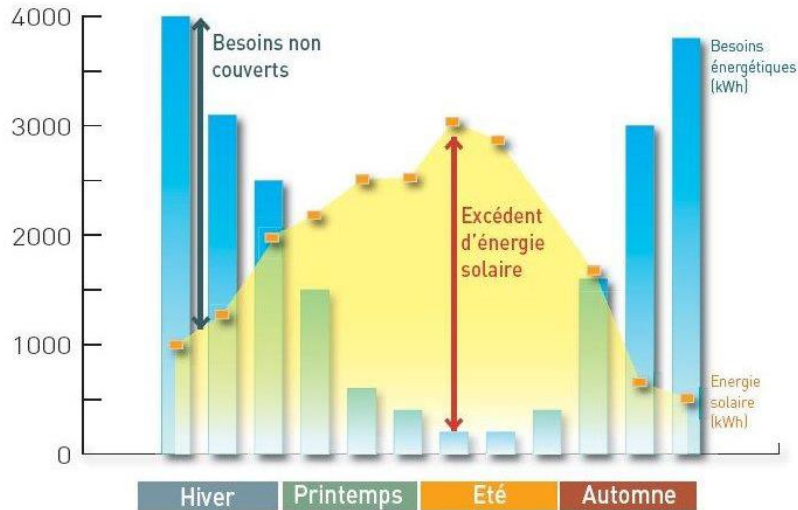
INSPIRING INNOVATION



INNOVANTE PAR TRADITION

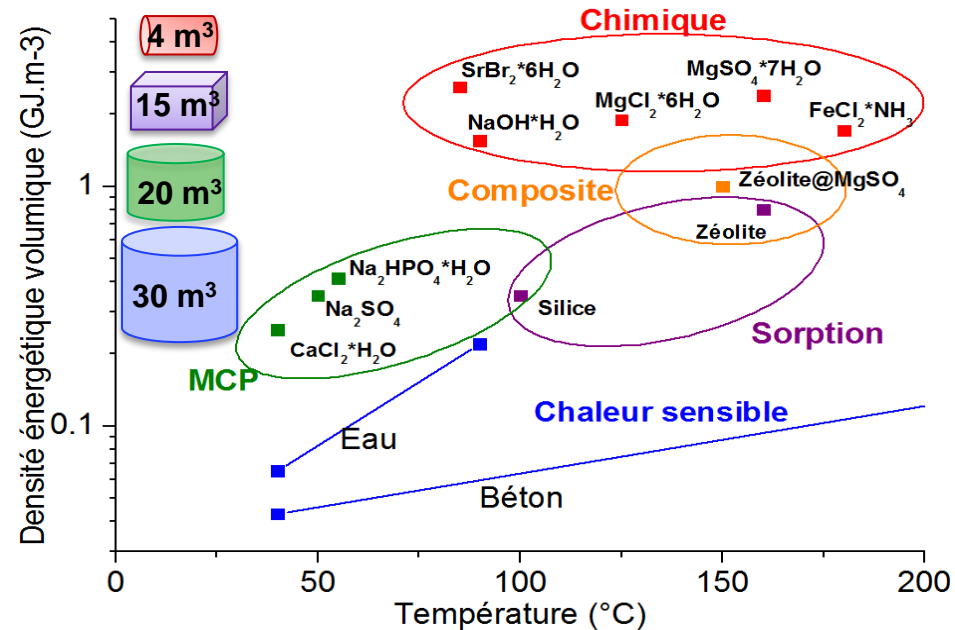
# Contexte

## Décalage entre la fourniture et la consommation d'énergie solaire



Nathalie MAZET – SFT Groupe Thermodynamique

## Besoin du stockage intersaisonnier



### **Solution:** Composite zéolite/MgSO<sub>4</sub><sup>a</sup>

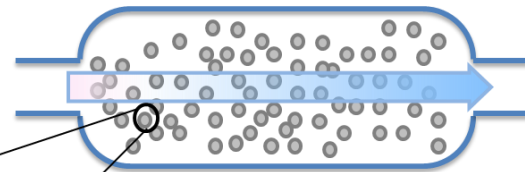
- chaleur d'hydratation
- densité énergétique
- puissance suffisante pour alimenter un bâtiment à basse consommation

a) S. Hongois, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011.

# Objectif du projet

## Echelle mésoscopique

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



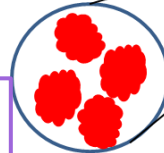
Couplage  
sorption/transfert de  
chaleur

## Echelle macroscopique

Prototype du réacteur

Mécanismes de transfert  
de chaleur et de masse

Etude de réaction  
de déshydratation/  
hydratation



## Echelle microscopique

Poudre: ensemble des grains  
de *sel hygroscopique*

### Objectifs de la thèse:

- Cinétique de la déshydrations/hydratation de  $MgSO_4$
- Détermination du mécanisme réactionnel
- Analyse du phénomène couplé: cinétiques (adsorption + réaction chimique) + transfert de masse et de chaleur par composite

# Plan

## ■ L'état d'art du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$

- Etude du système  $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- Etude expérimentale de la réaction
- Modèle thermodynamique

## ■ Modèle cinétique

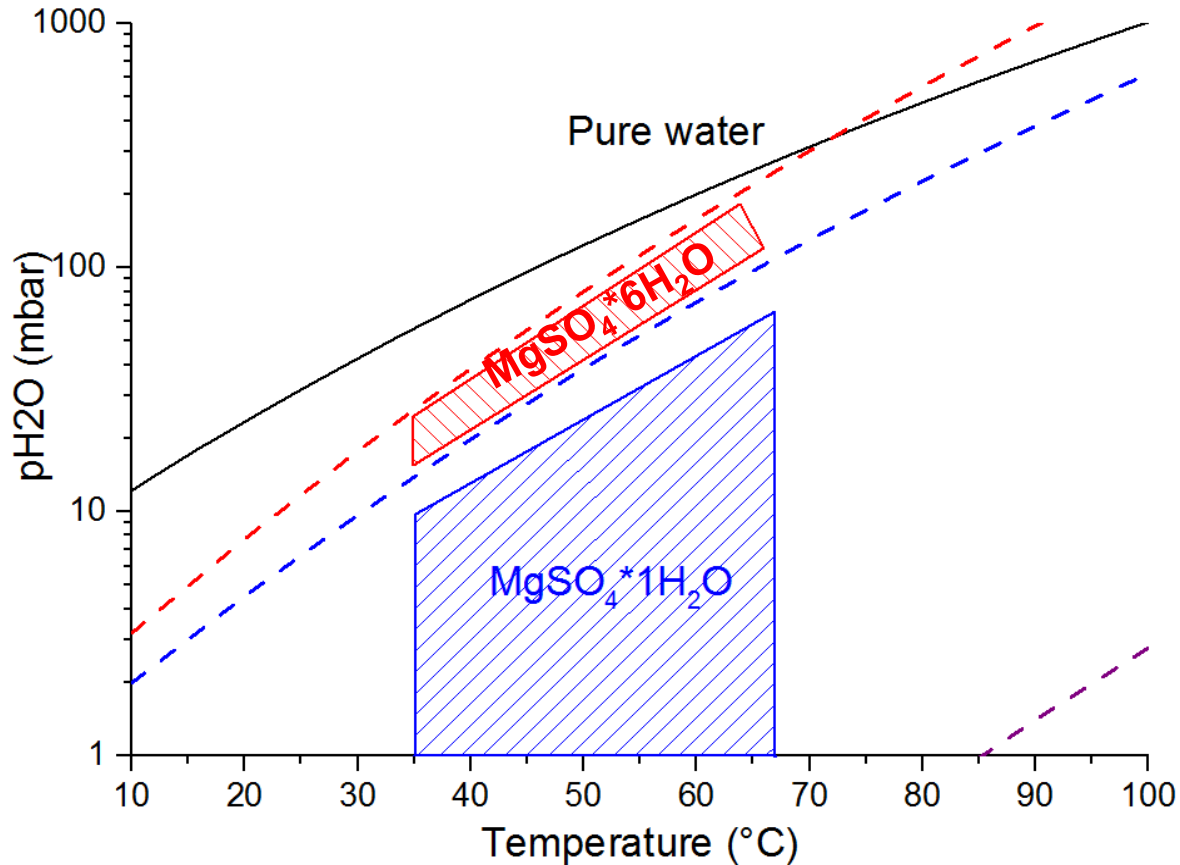
- Etude du modèle cinétique
- Cas: solution non-parfaite
- Modèle de la résistance de la surface

## ■ Conclusions

## ■ Perspectives

# Etude du système MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Etude thermodynamique – choix de zones expérimentales:



Données de littérature D.D. Wagman and al., 1968-1971

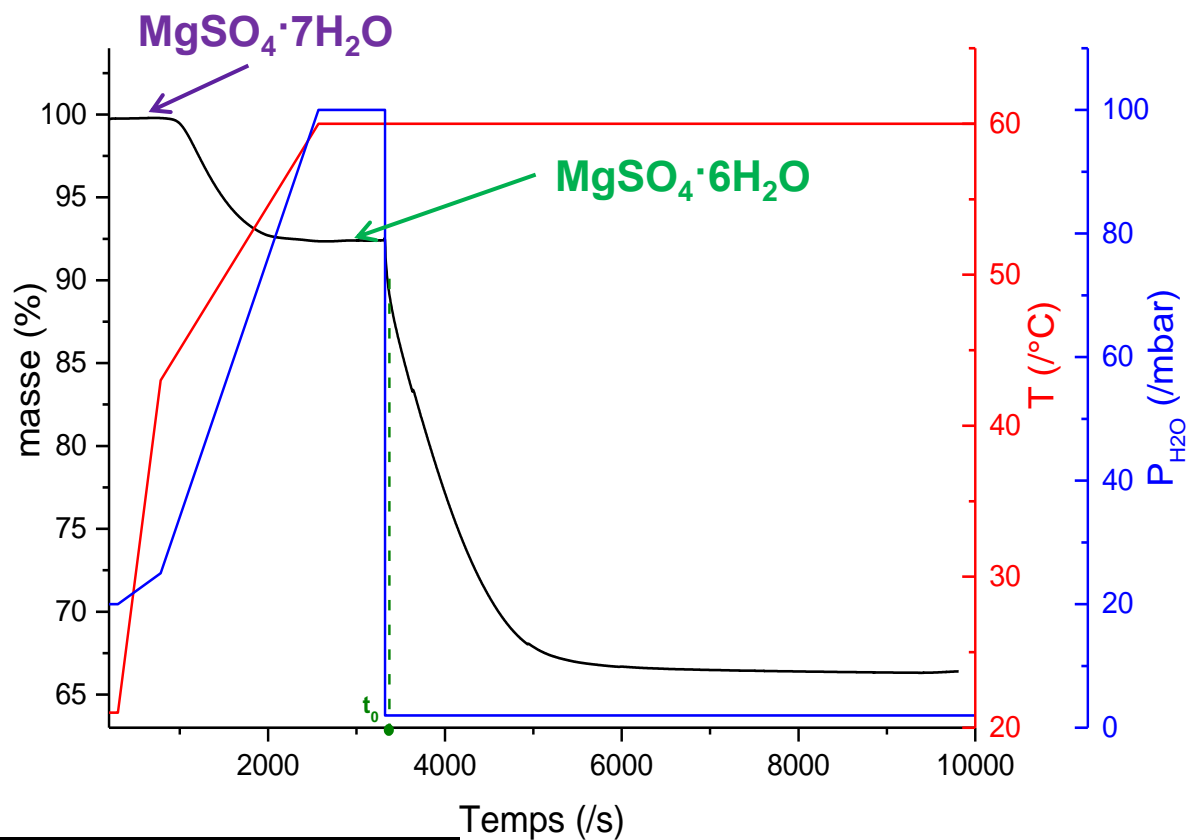
# Etude de la réaction déshydratation du solide

## Protocole opératoire

Les expériences sont réalisées par thermobalance symétrique MTB 10<sup>-8</sup>

Conditions expérimentales d'analyse:

1<sup>ère</sup> étape

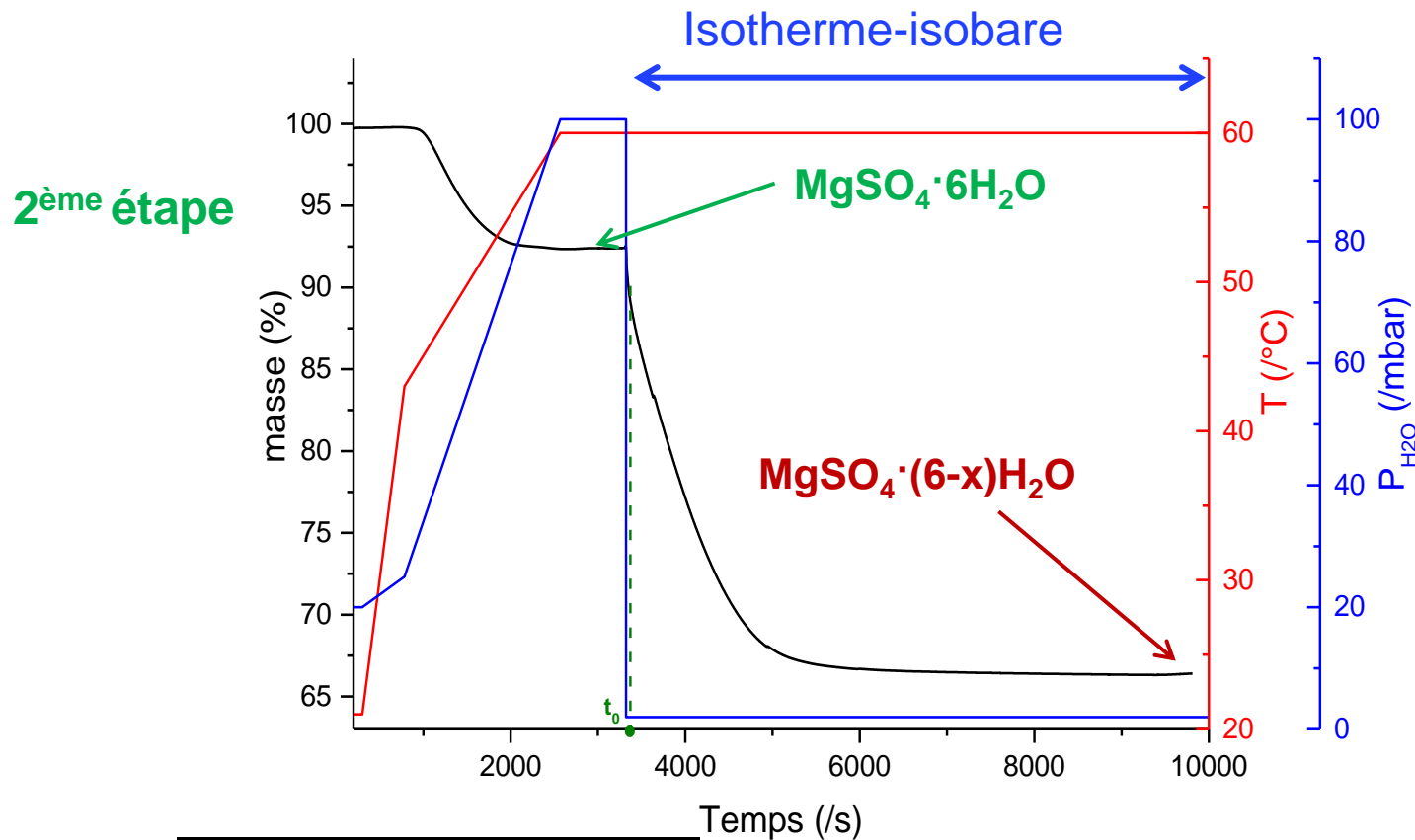


# Etude de la réaction déshydratation du solide

## Protocole opératoire

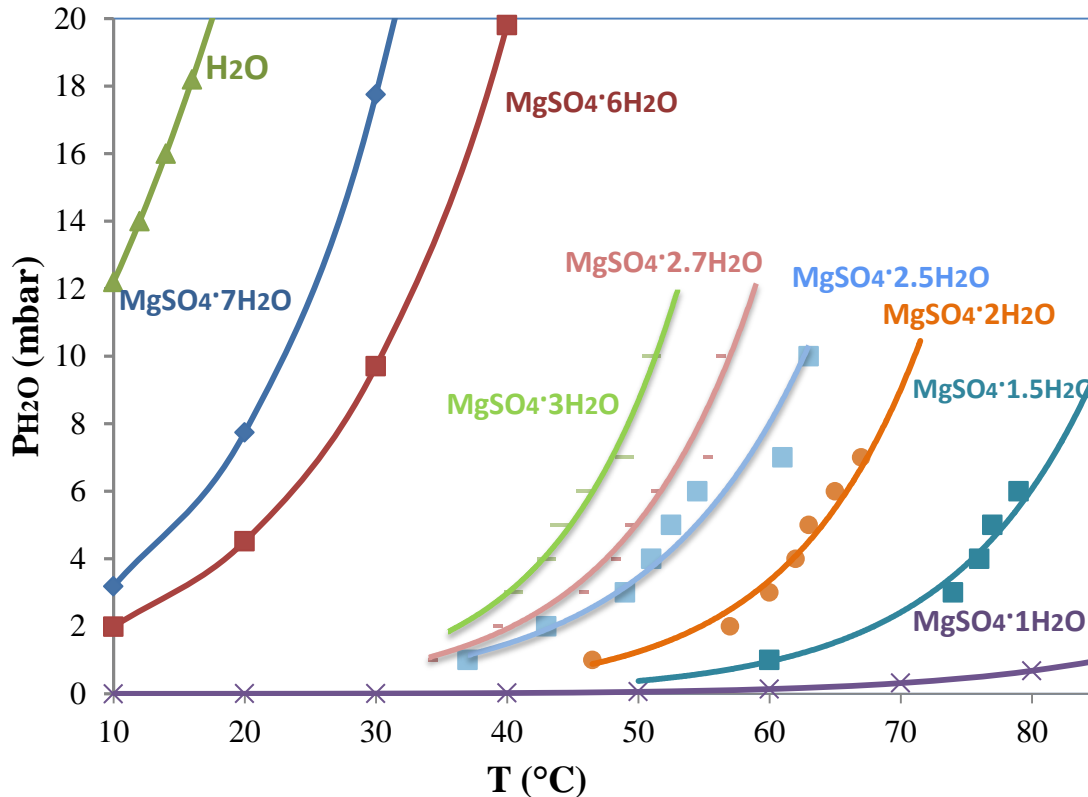
Les expériences sont réalisées par thermobalance symétrique MTB 10<sup>-8</sup>

Conditions expérimentales d'analyse:





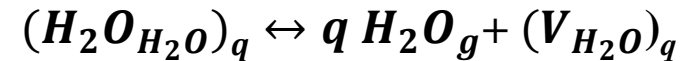
# Modèle thermodynamique



L'hydrate de  $\text{MgSO}_4$  est non-stœchiométrique en eau



L'équation bilan:



Loi d'action de masse relative:

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

Isotherme de molécules d'eau localisées:

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

$\varepsilon$  est teneur en eau dans la phase solide

L.Okhrimenko, to be submitted to Thermochimica Acta

# Plan

## ■ L'état d'art du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$

- Etude du système  $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- Etude expérimentale de la réaction
- Modèle thermodynamique

## ■ Modèle cinétique

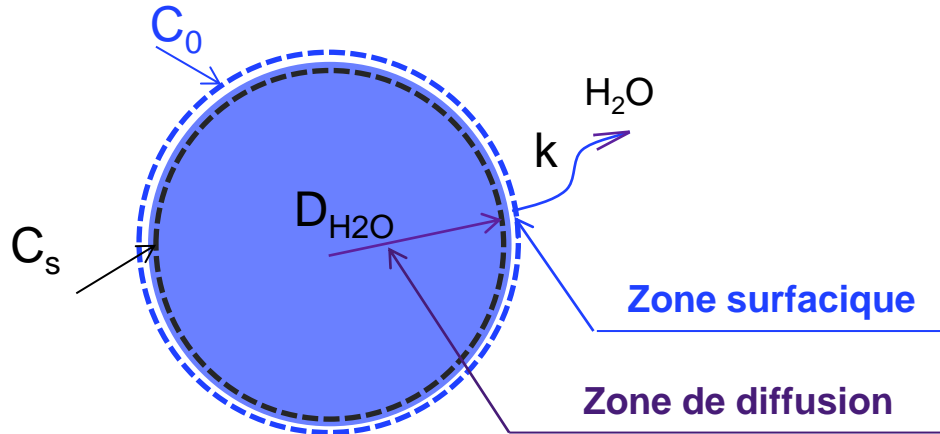
- Etude du modèle cinétique
- Cas: solution non-parfaite
- Modèle de la résistance de la surface

## ■ Conclusions

## ■ Perspectives

# Etude du modèle cinétique

Zones réactionnelles dans la variation de composition d'un solide avec départ de gaz



## Régime mixte: diffusion et volatilisation:

Si la diffusion est radiale, la seconde équation de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

Conditions de surface s'écrit:

$$J_{(H_2O)} = -D_{H_2O} \frac{\partial C}{\partial r} = k(C_s - C_0)$$

Solution d'équation de Fick:

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = \frac{2Lr_0}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\beta_n r}{r_0}}{\sin \beta_n} \frac{\exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{r_0^2}\right)}{(\beta_n^2 + L(L-1))}$$

$C$  est concentration d'eau à l'instant  $t$

$C_0$  est concentration d'eau dans l'atmosphère à la surface

$C_s$  est concentration d'eau à la surface de grain

$D_{H_2O}$  est coefficient de diffusion dans le grain

$k$  est coefficient de vitesse de transfert à la surface où  $k = \frac{D}{\delta}$

Crank J. The mathematics of diffusion, 2003

## Cas: solution non-parfaite

Force de diffusion est le gradient de potentiel chimique:

$$J_{(H_2O)_q} = -D \frac{C}{RT} \overrightarrow{\text{grad}} \mu = -D \frac{C}{RT} \frac{\partial(\mu_0 + RT \ln a)}{\partial r}$$

- En considérant l'équilibre thermodynamique de phase gazeuse, l'activité peut être exprimé par pression partielle

$$J_{(H_2O)_q} = -D \frac{C}{RT} \frac{\partial(\mu_0 + RT \ln P_{H_2O})}{\partial r} = -D \frac{\partial \ln P_{H_2O}}{\partial \ln C} \frac{\partial C}{\partial r}$$



$$D^* = D_0 \frac{\partial \ln P_{H_2O}}{\partial \ln C}$$

Rappel: isotherme d'équilibre est non-linéaire

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

# Modèle de la résistance de la surface

Régime mixte: diffusion et volatilisation:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{2Lr_0}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\beta_n r}{r_0} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{r_0^2}\right)}{\sin \beta_n (\beta_n^2 + L(L-1))}$$

$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L(L-1))} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{r_0^2}\right)$$

Si  $L \rightarrow 0$ ,  $\beta$  est très petit,  $\beta^2 \sim 3L$ ,  $L = kr_0/D$



$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{3kt}{r_0}\right)$$

Modèle de la résistance de la surface

$k$  est le coefficient de vitesse de transfert à la surface

$$k = \frac{D}{\delta}$$

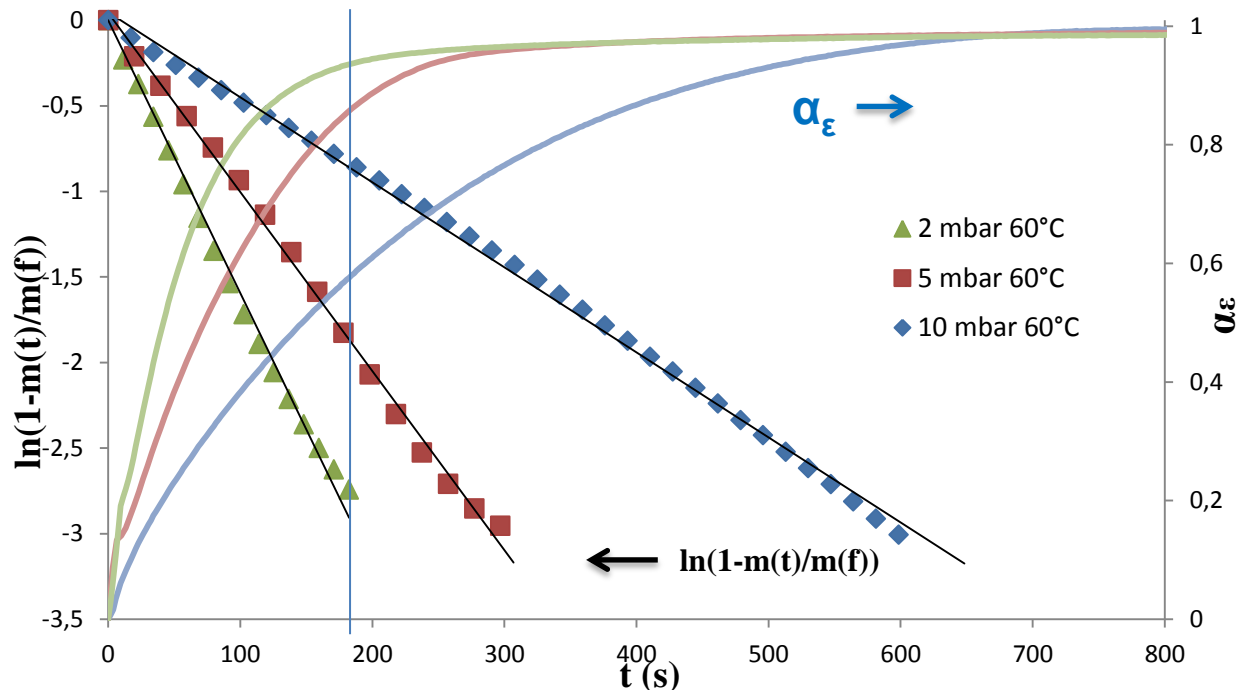
$\delta$  est l'épaisseur de la couche de la surface

# Modèle de la résistance de la surface

Vérification simple de deux modèles (selon Kärger):

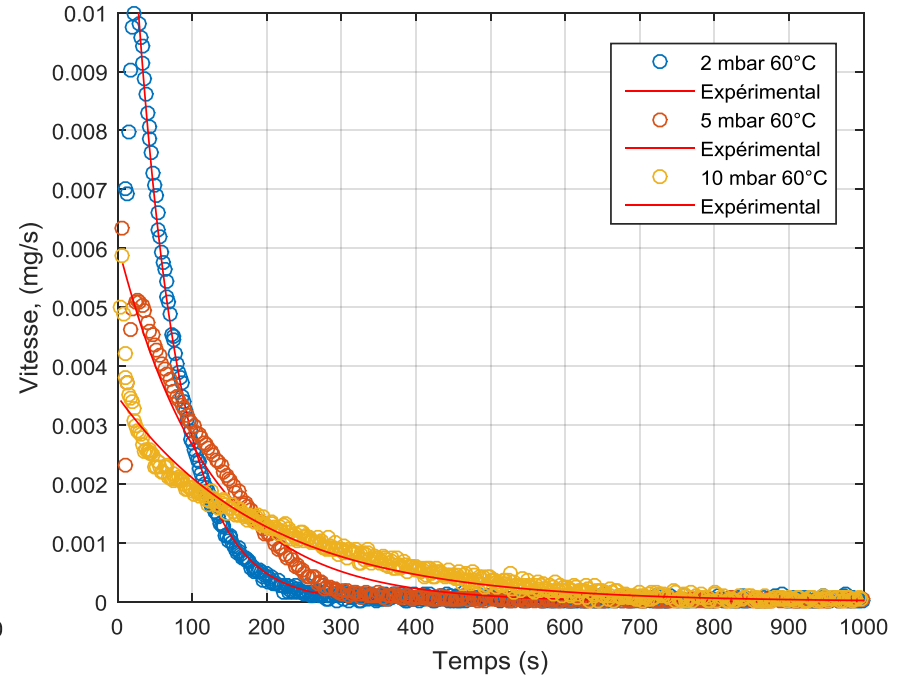
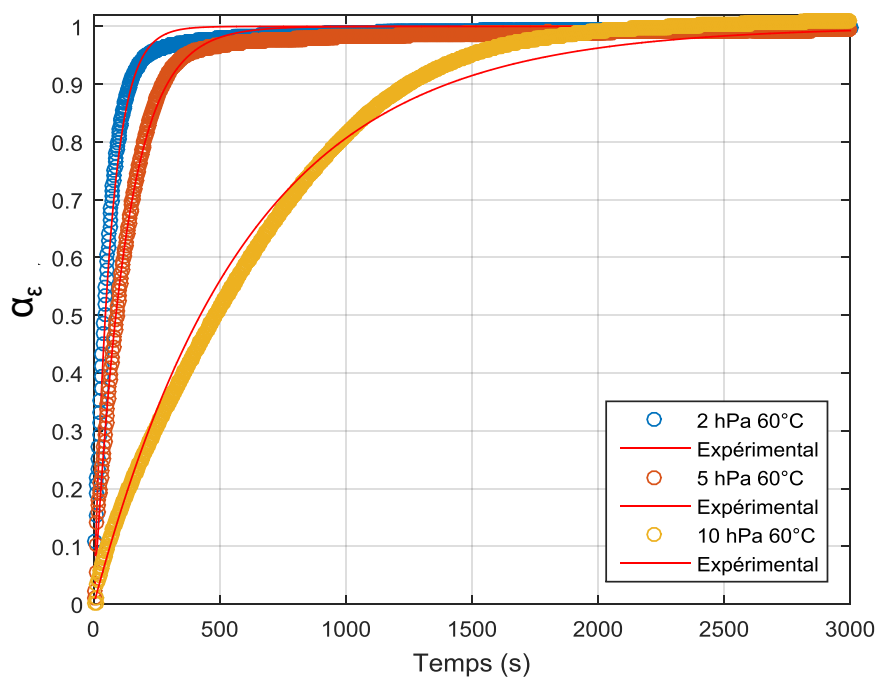
$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L(L-1))} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{r_0^2}\right)$$

$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{3kt}{r_0}\right) \quad \rightarrow \quad \ln\left(1 - \frac{m_t}{m_\infty}\right) = -\frac{3kt}{r_0} \quad \text{est linéaire et passe par l'origine}$$



# Modèle de la résistance de la surface

Courbes de degré d'avancement  $\alpha_\varepsilon$  et de la **vitesse** de la déshydratation de  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à  $60^\circ\text{C}$

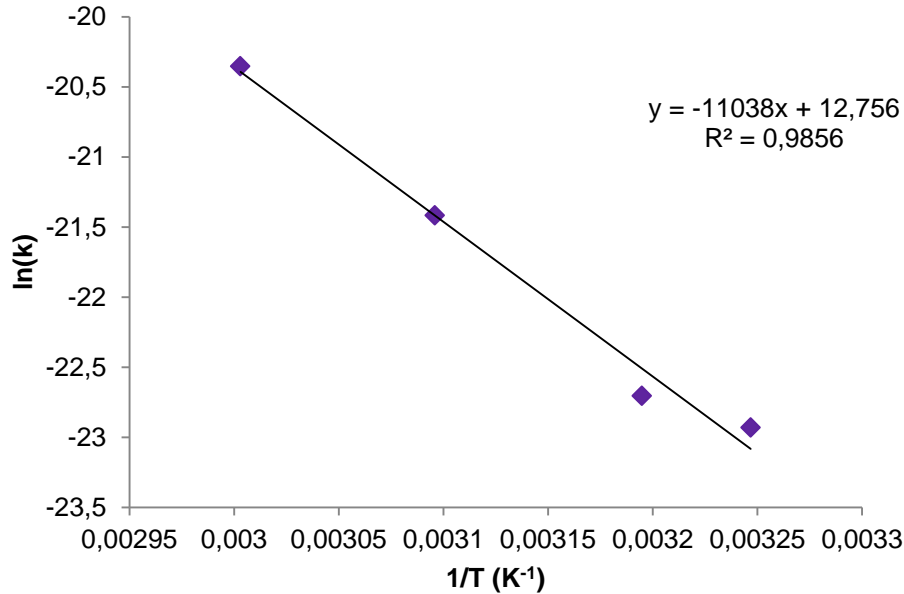


$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{3kt}{r_0}\right)$$

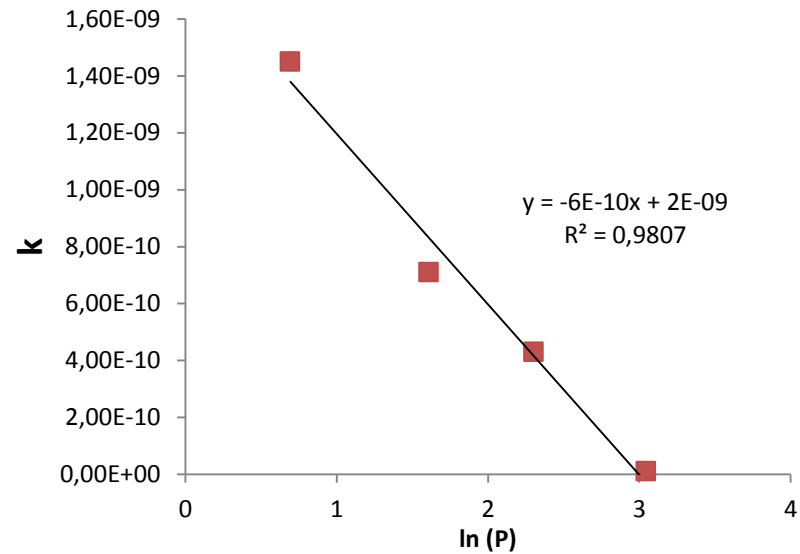
$$\frac{d\Delta m}{dt} = 3 \frac{m_0}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \varepsilon M_{\text{H}_2\text{O}} \frac{k}{r_0} \exp\left(-\frac{3kt}{r_0}\right)$$

# Résultats

2 mbar



60°C



La loi d'Arrhenius:  $\ln(k) = \ln(k_0) - E_a/RT$

$$E_A = 91,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

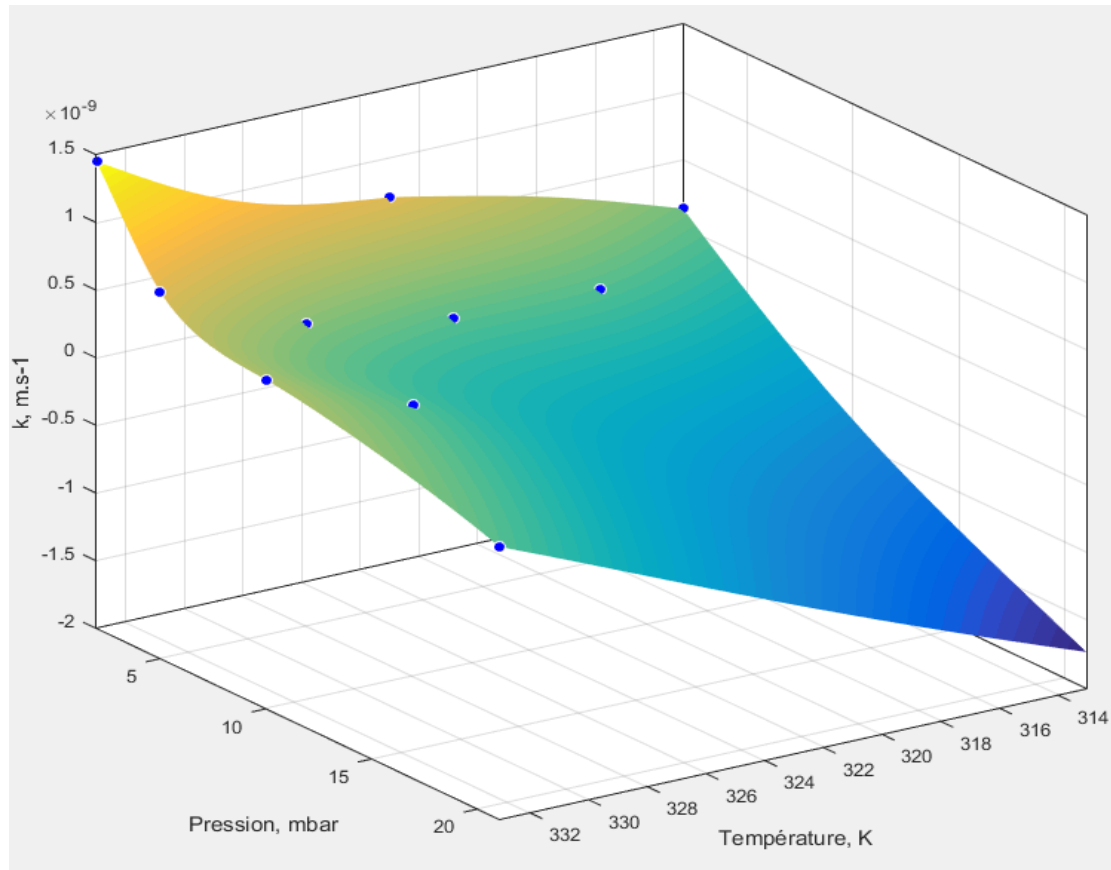
$$k_0 = 8,9 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

$$D^* = D_0 \frac{\partial \ln P_{H_2O}}{\partial \ln C}$$



# Résultats

Coefficient de la vitesse du transfert à surface =  $f(T, P_{H_2O})$



# Conclusions

## Cinétique de déshydratation:

- étape limitante est le transfert à la surface
- coefficient du transfert dépend de  $P_{H_2O}$  et  $T$
- énergie d'activation est de  $91,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

## Perspectives

- ✓ **Etude de sorption de vapeur d'eau par composites**
- ✓ **Modélisation des phénomènes couplés :**
  - **Cinétique (adsorption + réaction chimique)**
  - **Transferts de masse et de chaleur**

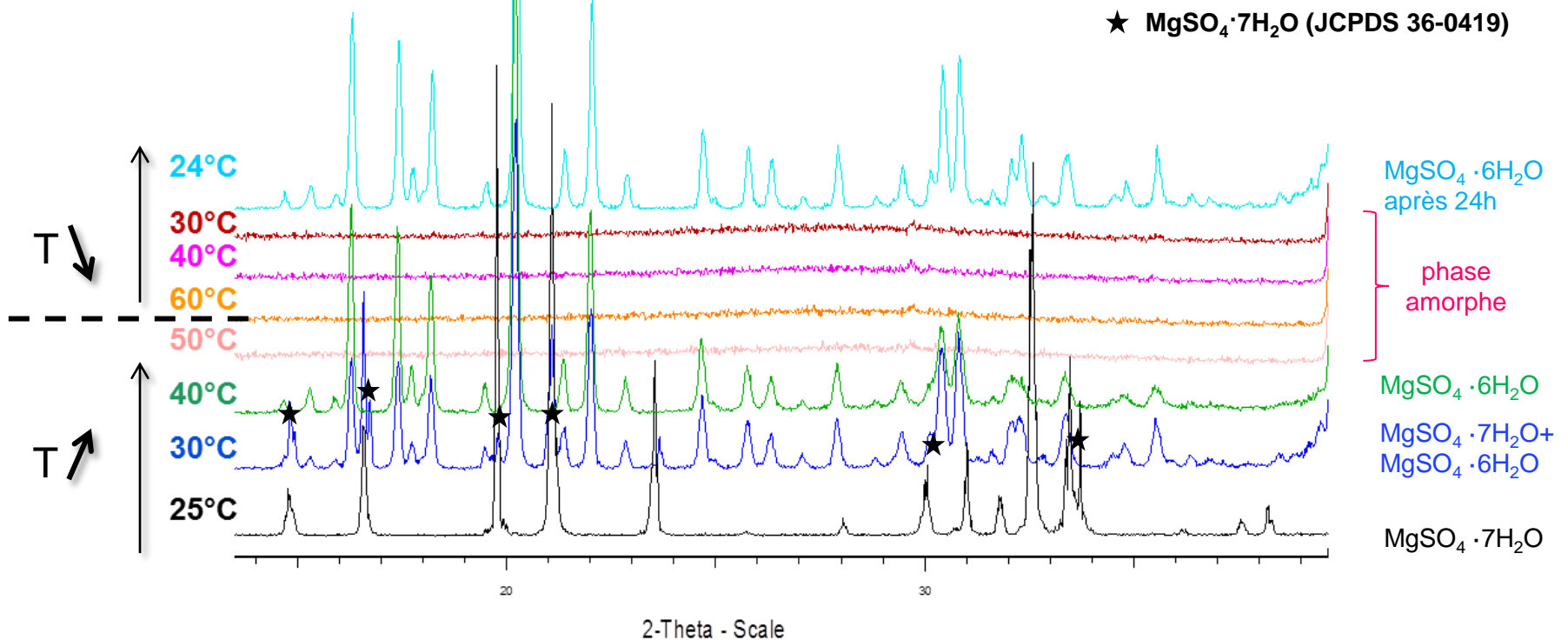


Merci de votre attention

# 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