



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-01526739>

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

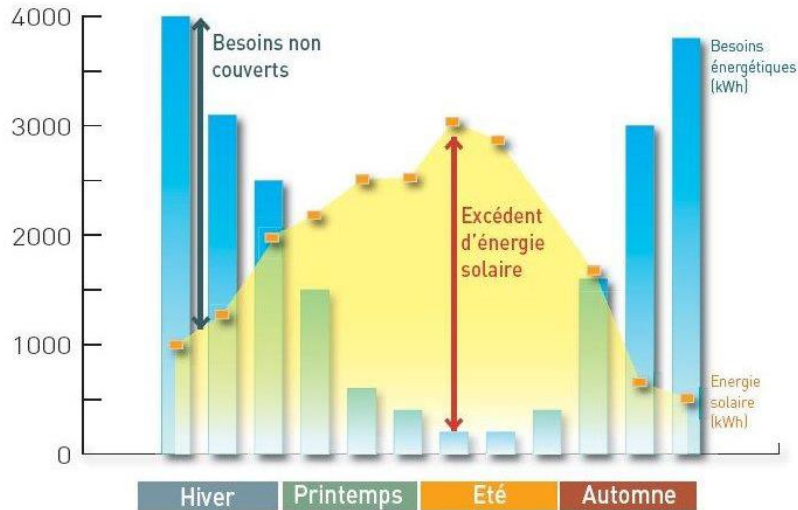
INSPIRING INNOVATION



INNOVANTE PAR TRADITION

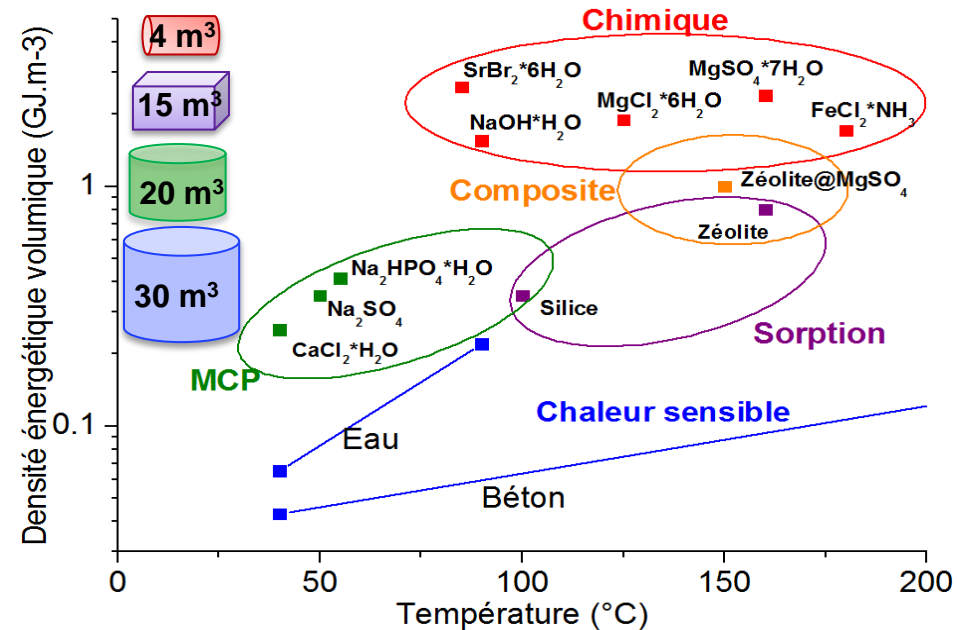
Contexte

Décalage entre la fourniture et la consommation d'énergie solaire



Nathalie MAZET – SFT Groupe Thermodynamique

Besoin du stockage intersaisonnier



Solution: Composite zéolite/MgSO₄^a

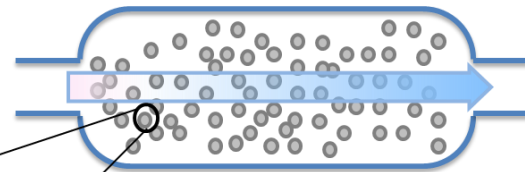
- chaleur d'hydratation
- densité énergétique
- puissance suffisante pour alimenter un bâtiment à basse consommation

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

Objectif du projet

Echelle mésoscopique

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



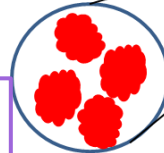
Couplage
sorption/transfert de
chaleur

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

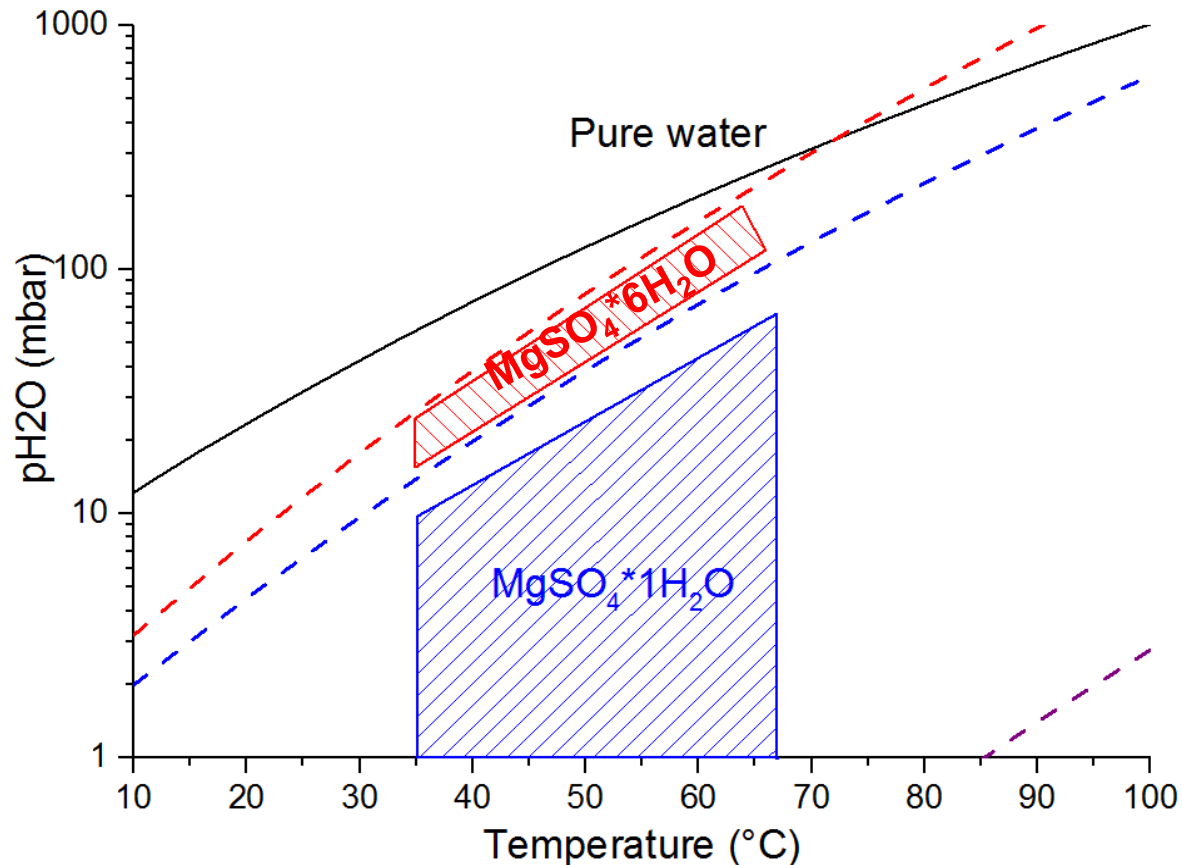
- Etude du modèle cinétique
- Cas: solution non-parfaite
- Modèle de la résistance de la surface

■ Conclusions

■ Perspectives

Etude du système MgSO₄-H₂O

Etude thermodynamique – choix de zones expérimentales:



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

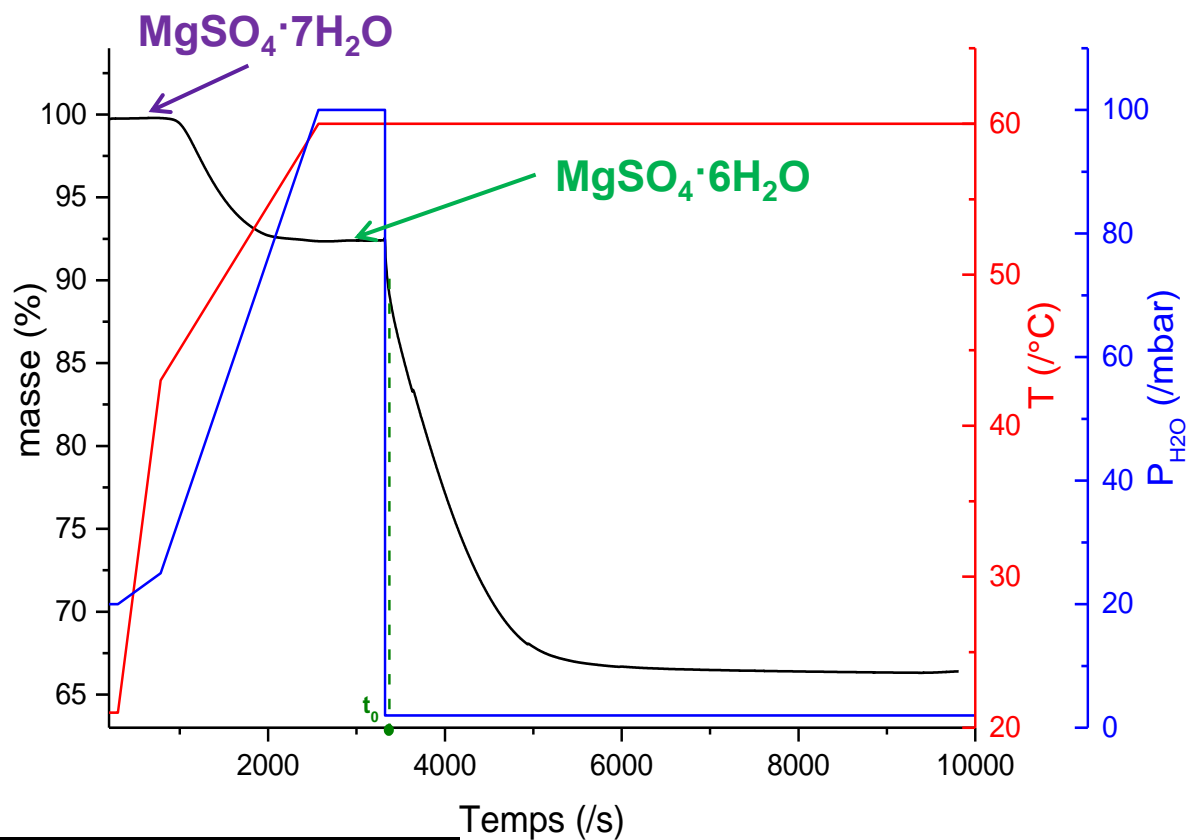
Etude de la réaction déshydratation du solide

Protocole opératoire

Les expériences sont réalisées par thermobalance symétrique MTB 10⁻⁸

Conditions expérimentales d'analyse:

1^{ère} étape

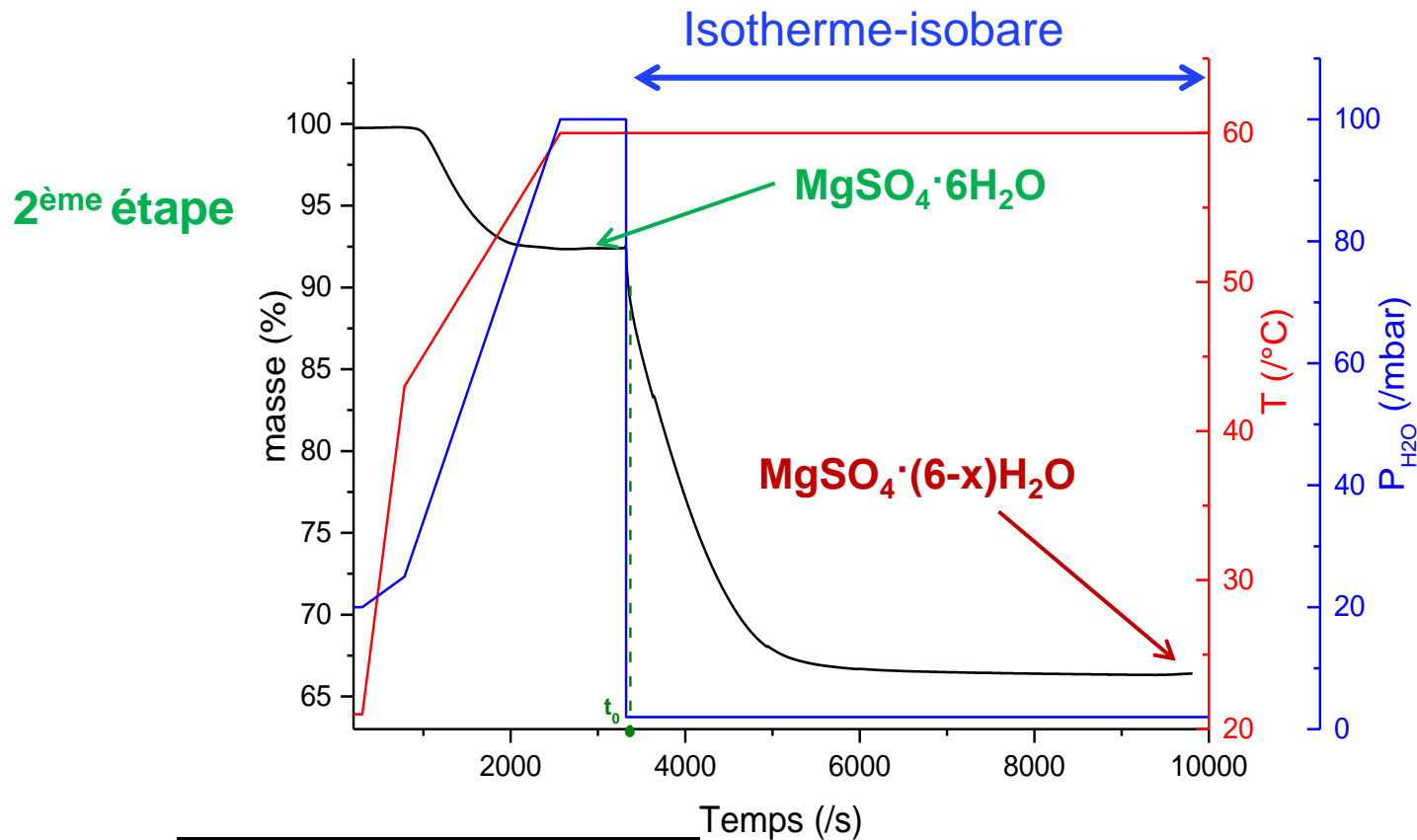


Etude de la réaction déshydratation du solide

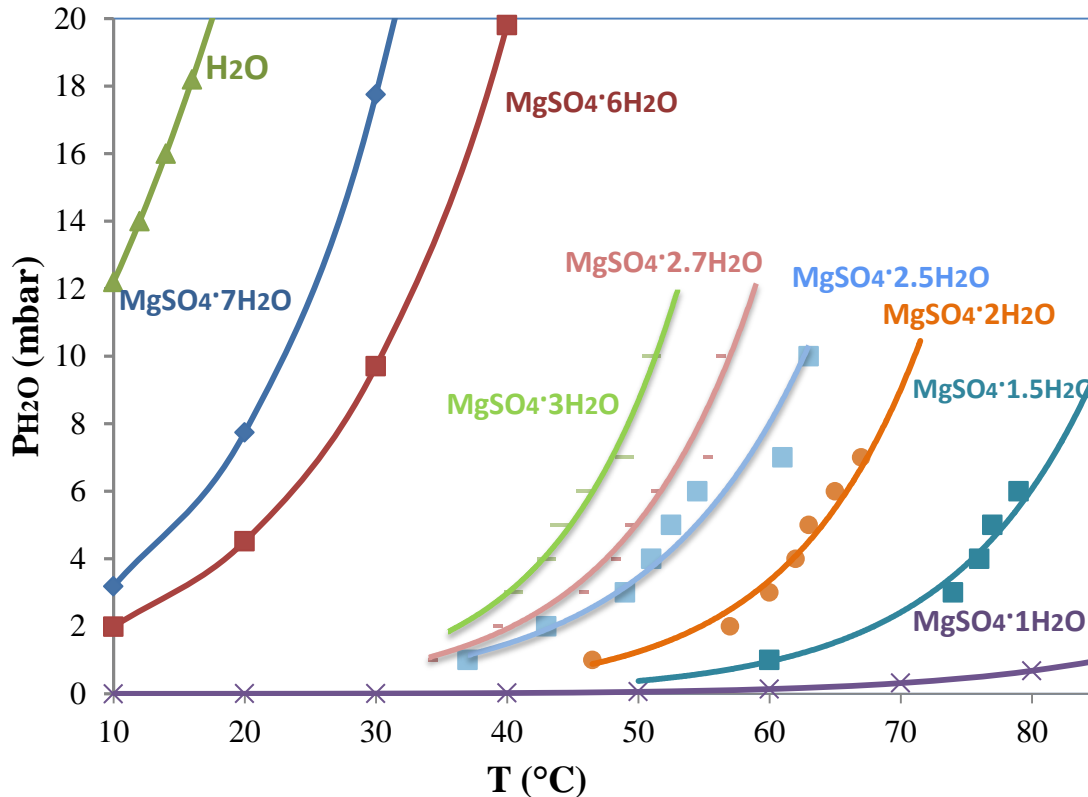
Protocole opératoire

Les expériences sont réalisées par thermobalance symétrique MTB 10⁻⁸

Conditions expérimentales d'analyse:



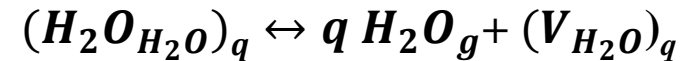
Modèle thermodynamique



L'hydrate de 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:

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

ε 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

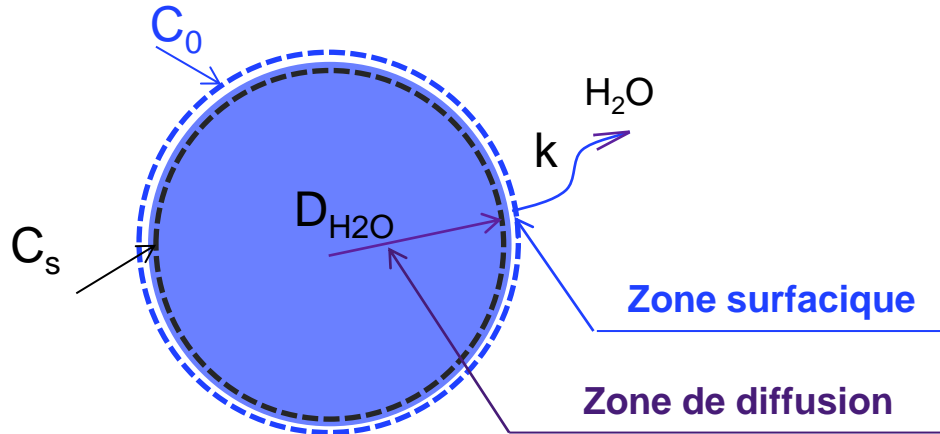
- Etude du modèle cinétique
- Cas: solution non-parfaite
- Modèle de la résistance de la surface

■ 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 $L \rightarrow 0$, β 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

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

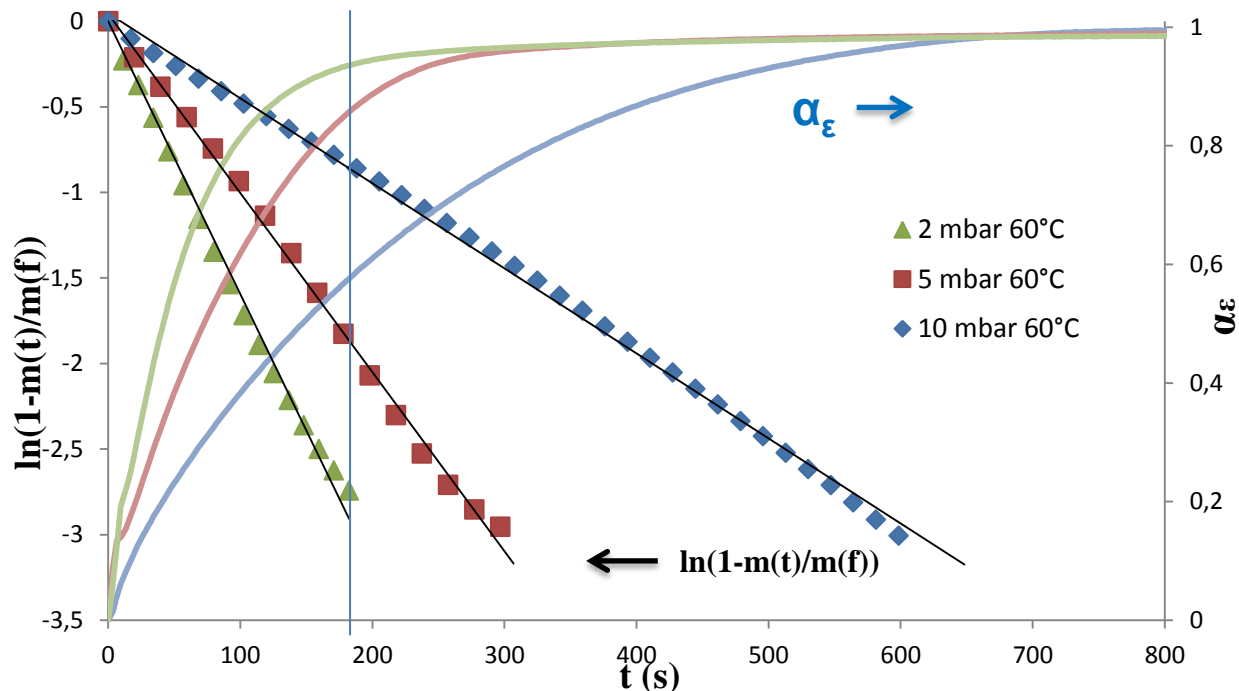
δ est l'épaisseur de la couche de la surface

Modèle de la résistance de la surface

Vérification simple de deux modèles (selon Kärger):

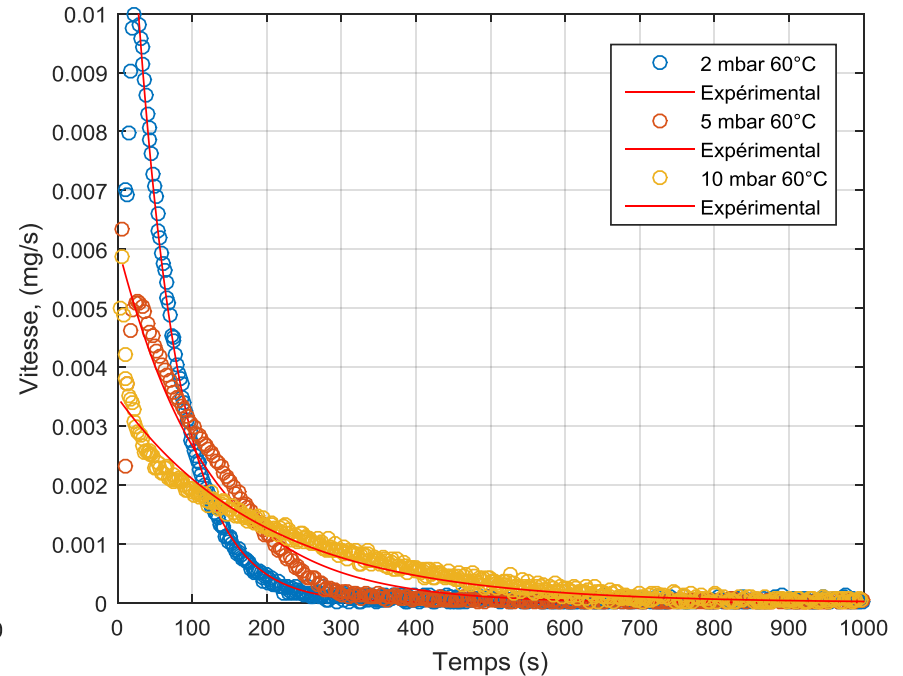
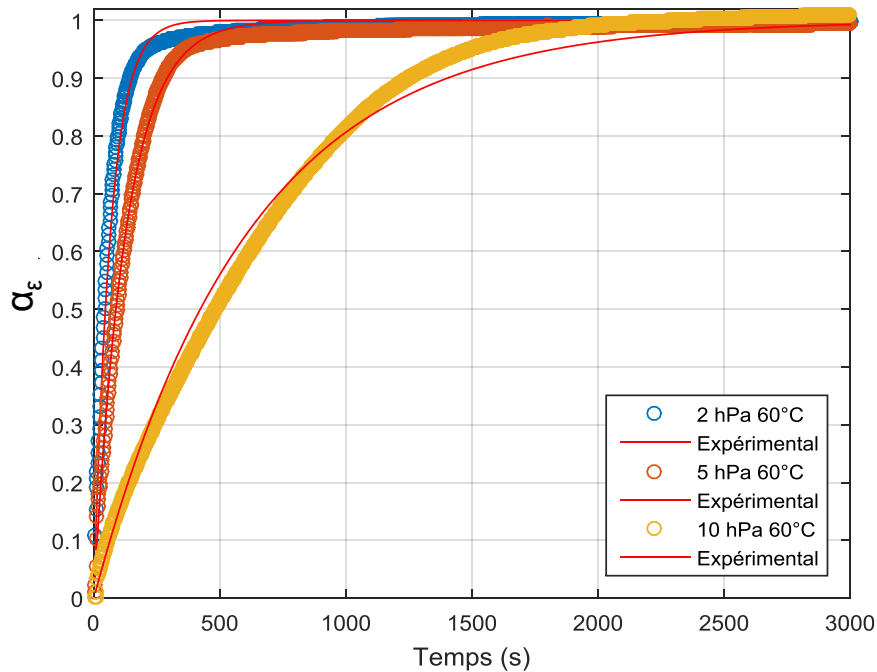
$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L(L-1))} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{r_0^2}\right)$$

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



Modèle de la résistance de la surface

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

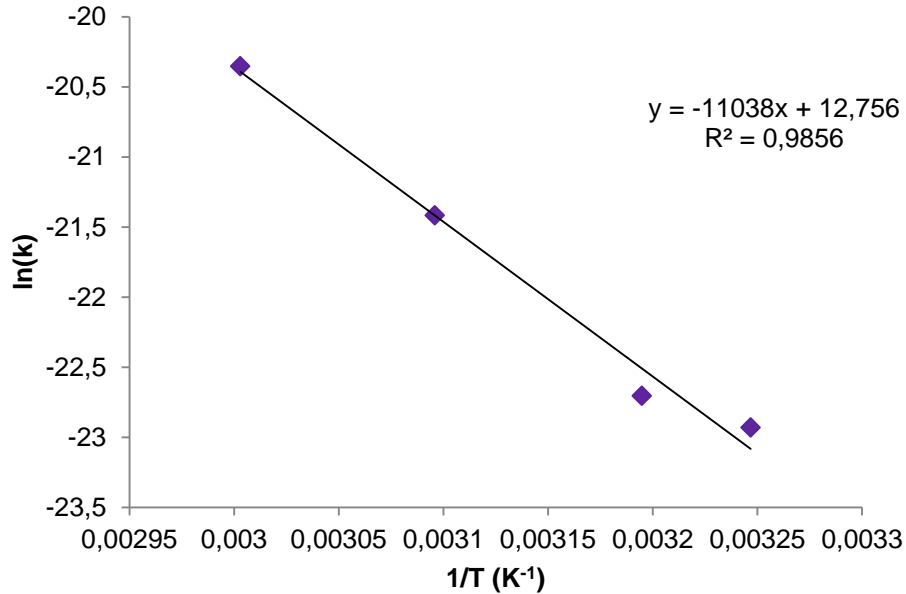


$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{3kt}{r_0}\right)$$

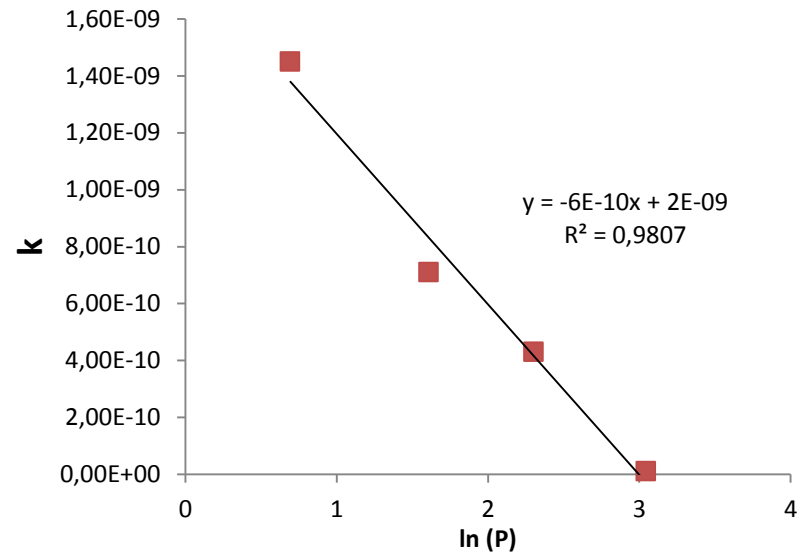
$$\frac{d\Delta m}{dt} = 3 \frac{m_0}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \varepsilon M_{\text{H}_2\text{O}} \frac{k}{r_0} \exp\left(-\frac{3kt}{r_0}\right)$$

Résultats

2 mbar



60°C



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

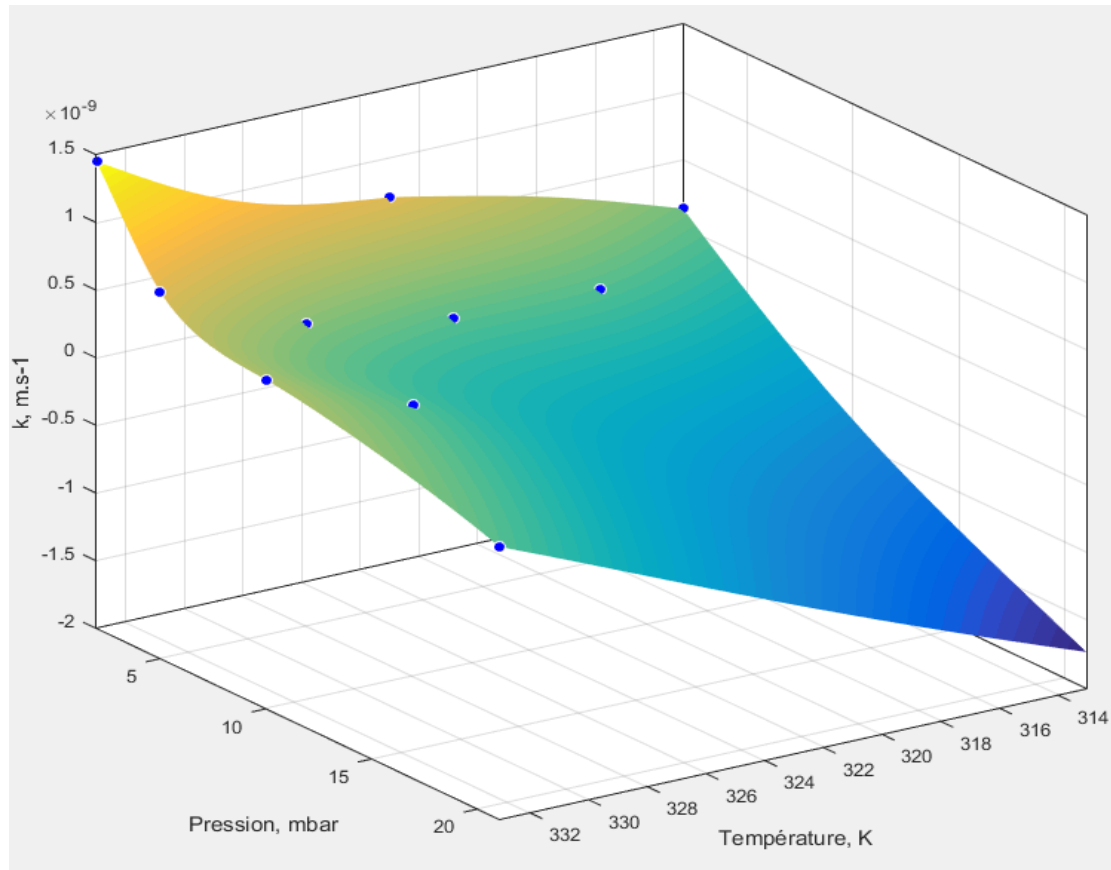
$$E_A = 91,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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

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

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 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 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**

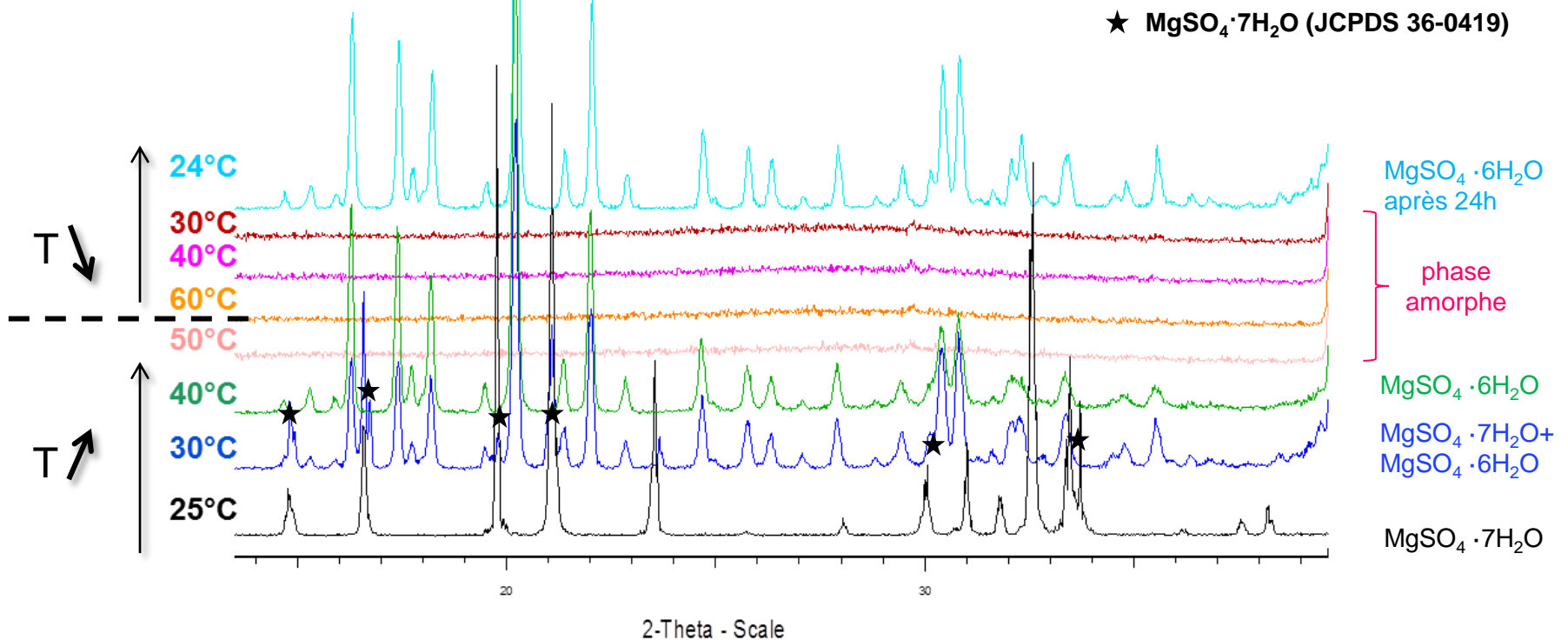


Merci de votre attention

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