

## MODELE CINETIQUE DE DESHYDRATATION DU SULFATE DE MAGNESIUM POUR LE STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE PAR COMPOSITE A SORPTION

**Larysa OKHRIMENKO\*, Loïc FAVERGEON\*, Kevyn JOHANNES\*\*, Frédéric KUZNIK\*\*, Michèle PIJOLAT\***

\* LGF UMR5307 - Centre SPIN - Mines Saint-Etienne, 158 cours Fauriel 42023 Saint-Etienne, France

\*\*CETHIL UMR 5008 - INSA Lyon, 9 rue de la Physique 69621 Villeurbanne, France

Mots clés : thermogravimétrie, déshydratation, hydratation, sulfate de magnésium, modèle cinétique

L'impact environnemental et économique de l'utilisation des combustibles fossiles, l'épuisement de leurs ressources et la nécessité de pourvoir à l'augmentation de la demande d'énergie, entraînent l'intérêt croissant du développement des énergies renouvelables. L'énergie solaire est une source sûre, propre, inépuisable et très prometteuse de l'énergie durable. Cependant son caractère intermittent oblige à trouver les moyens d'améliorer l'efficacité énergétique et la flexibilité des systèmes. Le stockage d'énergie thermique est une technologie intéressante du point de vue de son fort potentiel et de son coût abordable. De tels systèmes permettent de valoriser l'excès d'énergie solaire obtenu pendant l'été afin de pouvoir l'utiliser pendant les périodes hivernales de chauffage. Quatre procédés de stockage sont utilisés pour stocker de la chaleur à long terme : le stockage par chaleur sensible, par chaleur latente, par sorption et par réaction chimique.

Une nouvelle famille de matériaux a été élaborée dans le but d'améliorer les performances du système de stockage de l'énergie thermique. Le composite représente la combinaison d'une matrice poreuse et d'un sel hygroscopique. Les systèmes de stockage d'énergie thermique par composite à sorption offre une haute capacité de stockage vis à vis des technologies de stockage par chaleur sensible et latente (Yu, 2013) ainsi que des avantages par rapport aux technologies de stockage par sorption et par réaction chimique. De tels matériaux permettent à la fois de réduire le problème du transfert de gaz et de bénéficier à la fois de la chaleur libérée pendant la sorption sur le matériau poreux et de la chaleur issue de la réaction chimique sur le sel hygroscopique.

Plusieurs couples matrice/sel hygroscopique ont été étudiés [Aristov, 2000 ; Jänchen 2004 ; Zhu, 2007]. Le composite zéolite/MgSO<sub>4</sub> montre des résultats intéressants pour l'application du stockage intersaisonnier de l'énergie thermique. Ainsi, une bonne cyclabilité (Whiting, 2013), une augmentation de la densité énergétique (H. Kerskes, 2010) et une puissance suffisante pour alimenter un bâtiment à basse consommation (Hongois, 2011) ont été démontrées. La difficulté principale du développement d'un tel système est la compréhension incomplète des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Si les phénomènes d'adsorption et de désorption sur les zéolites sont relativement bien connus, le manque de compréhension du mécanisme des réactions déshydratation/hydratation de MgSO<sub>4</sub> nécessite des études supplémentaires.

L'objectif de ce travail est d'étudier les réactions d'hydratation et de déshydratation sur le sel MgSO<sub>4</sub> en présence de pression partielle de vapeur d'eau. Dans un premier temps, la caractérisation physico-chimique des solides ainsi que des expériences de thermogravimétrie isotherme et isobare ont été réalisées. Il a été montré que le système est divariant et que les hydrates obtenus sont non-stœchiométriques et sont des solutions solides d'insertion d'eau dans le sulfate de magnésium anhydre. A l'aide de ces informations, un modèle thermodynamique a été développé et appliqué aux données expérimentales [Okhrimenko, 2017]. Dans un deuxième temps, l'étude cinétique de la réaction de déshydratation a permis de conclure à une étape limitante d'interface et un modèle basé sur cette hypothèse a été écrit.

Différentes températures et pressions partielles de vapeur d'eau ont été testées, et le modèle cinétique a été appliqué à ces résultats expérimentaux. L'influence de ces deux paramètres sur

la constante de vitesse a ainsi été déterminée.

**References:**

- N. Yu, R. Z. Wang, and L. W. Wang (2013). Sorption thermal storage for solar energy, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 489–514.
- Y. Aristov, G. Restuccia, M. Tokarev, G. Cacciola (2000) Selective water sorbents for multiple applications, 10. Energy storage ability, *React. Kinet. Catal. L.*, vol.69, pp 343-354.
- G. Whiting, D. Grondin, S. Bennici, and A. Auroux (2013). Heat of water sorption studies on zeolite–MgSO<sub>4</sub> composites as potential thermochemical heat storage materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 112, pp. 112–119.
- J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, and W. Brösicke (2004) Studies of the water adsorption on Zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat, *Sol. Energy*, vol. 76, no. 1, pp. 339–344.
- D. Zhu, X. Li, H. Wu, N. Wang (2007) Performance analysis of composite sorbents in thermal storage system. In: proceedings of international conference on integration and commercialization of micro and nano-systems.
- H. Kerskes, B. Mette, S. Asenbeck, H. Drück, H. Müller-Steinhagen (2010). Experimental and numerical investigations on thermo chemical heat storage. In: Proceedings of the EUROSUN - 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings.
- S. Hongois, F. Kuznik, P. Stevens, and J.-J. Roux (2011). Development and characterisation of a new MgSO<sub>4</sub>-zeolite composite for long-term thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 7, pp. 1831–1837.
- L. Okhrimenko, L. Favergeon, F. Kuznik, K. Johannes, M. Pijolat, to be submitted to *Thermochimica Acta*