



Modèle cinétique d'hydratation du MgSO_4 pour le stockage d'énergie thermique par composite a sorption

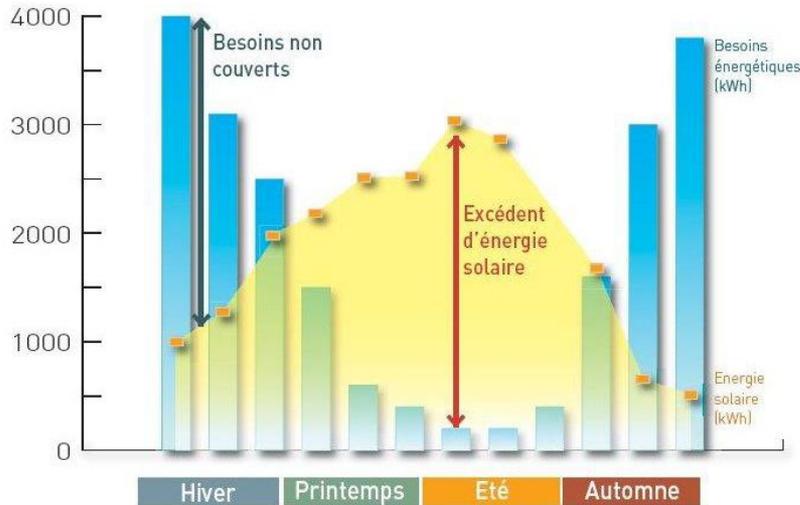


Larysa OKHRIMENKO

Loïc FAVERGEON
Kevyn JOHANNES
Frédéric KUZNIK
Michèle PIJOLAT

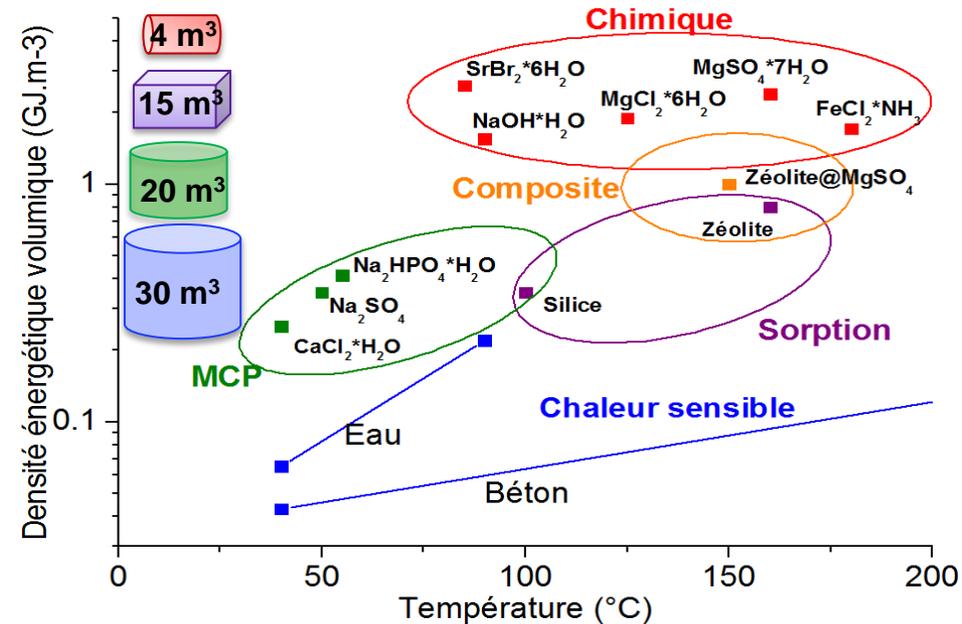
Contexte

Décalage entre la fourniture et la consommation d'énergie solaire



Nathalie MAZET – SFT Groupe Thermodynamique

Besoin du stockage intersaisonnier



Problématique de la réaction chimique:

- réversibilité via l'agglomération des grains au cours de cycle
- faible performance du système

Solution: Composite zéolite/MgSO₄^a

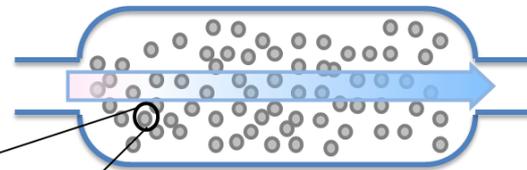
- chaleur d'hydratation
- densité énergétique
- puissance suffisante pour alimenter un bâtiment à basse consommation

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 et de masse

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*

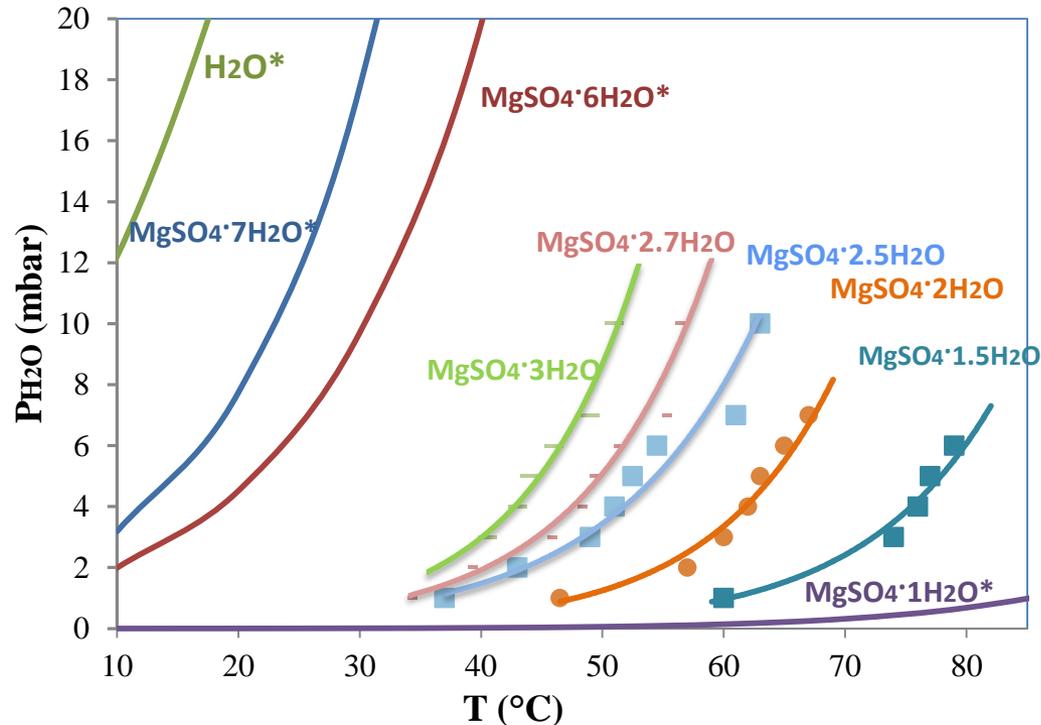
Objectifs de la thèse:

- 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

- **Etude thermodynamique du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$**
- **Etude expérimentale de la réaction hydratation**
- **Modèle cinétique**
 - Etude du modèle cinétique
 - Vérification d'hypothèse
 - Modèle de la diffusion/germination-croissance
- **Conclusions**
- **Perspectives**

Etude du système MgSO₄-H₂O



* Données de littérature D.D. Wagman, 1982

L'hydrate de MgSO₄ est non-stœchiométrique en eau



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

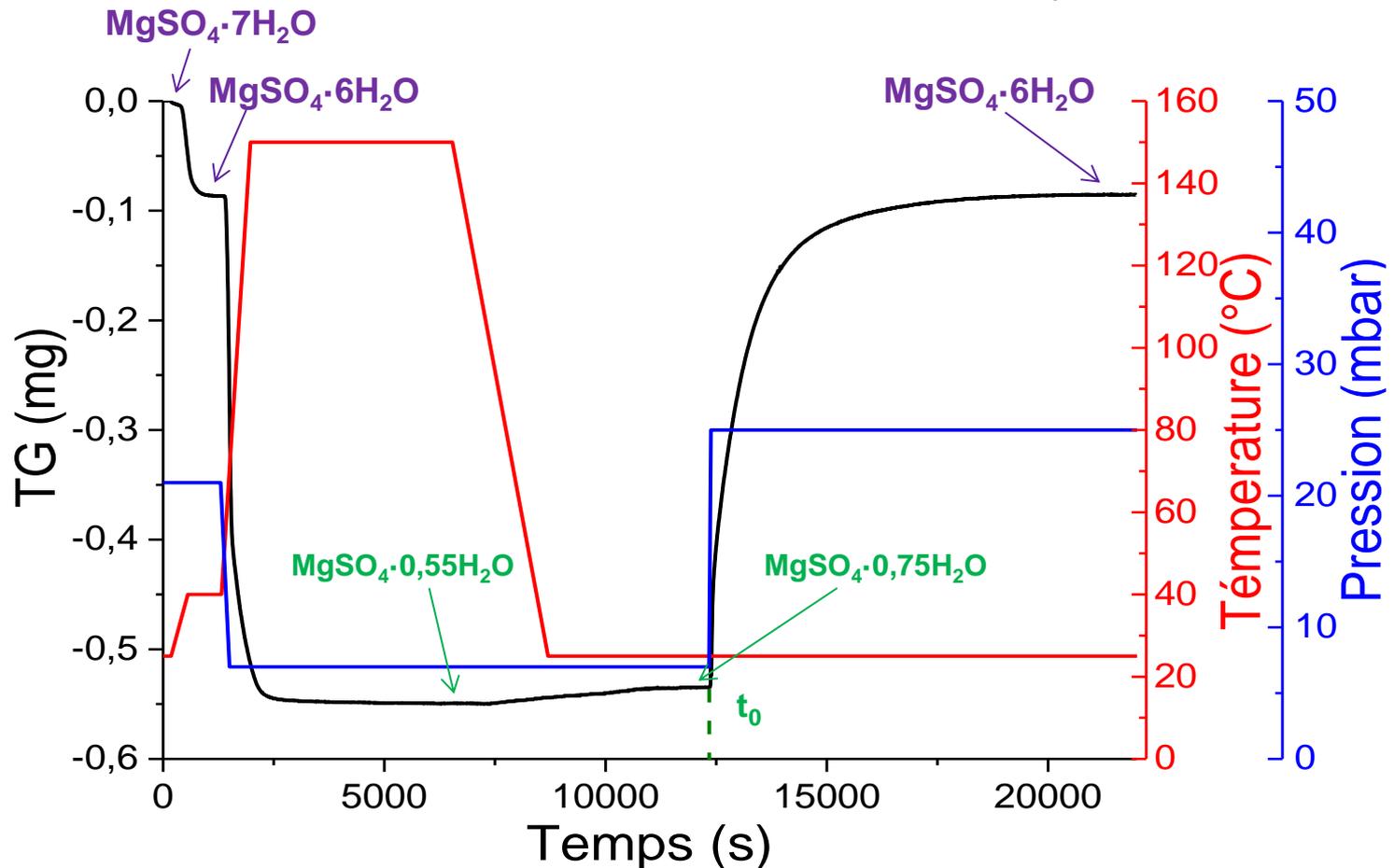
L.Okhrimenko, submitted to Thermochemica Acta

Etude de la réaction hydratation du solide

Mode opératoire

Les expériences sont réalisées par thermobalance symétrique de SETARAM MTB 10⁻⁸

Conditions expérimentales d'analyse:



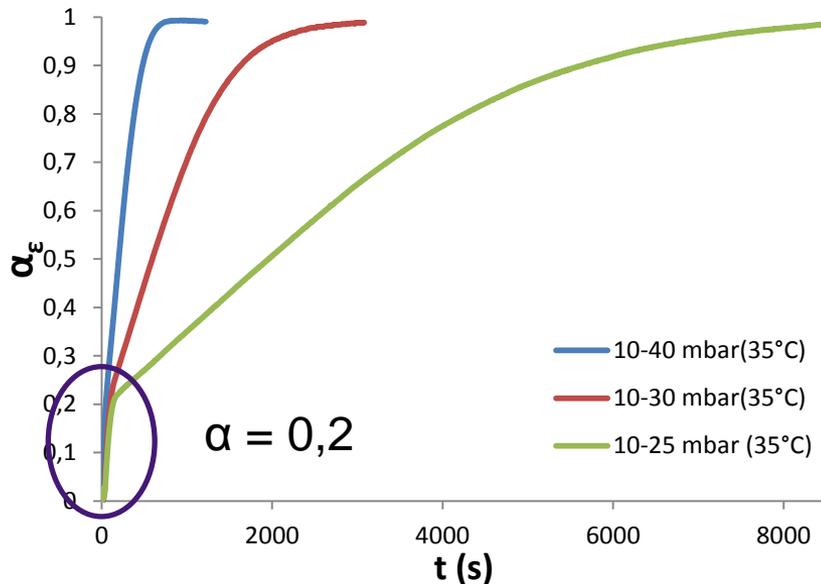
Etude de la réaction hydratation du solide

Courbes expérimentales

Conditions isotherme-isobare:

10 mbar à 35°C

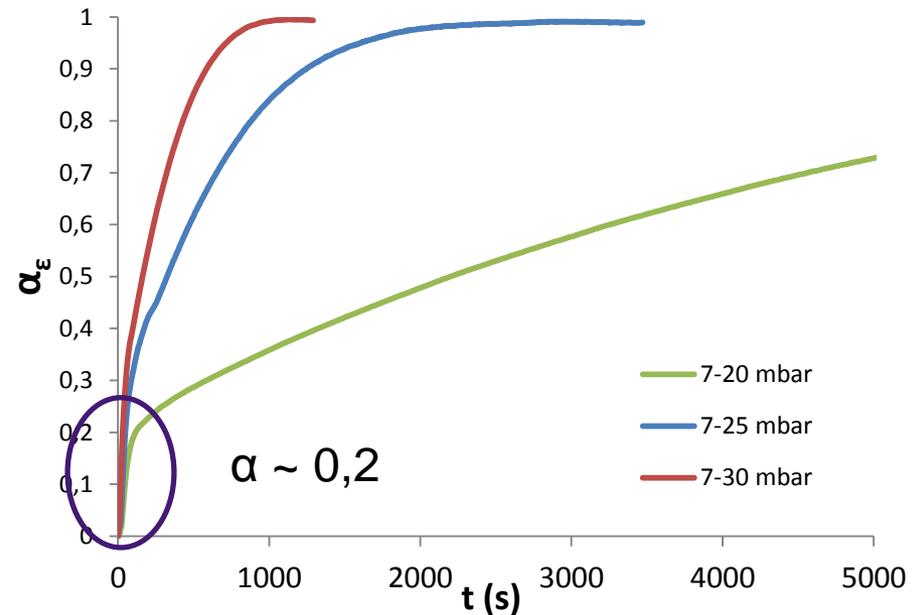
Solide initial: $\text{MgSO}_4 \cdot 0,85\text{H}_2\text{O}$



Conditions isotherme-isobare:

7 mbar à 30°C

Solide initial: $\text{MgSO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$



$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t - m_0}{m_{th}}; \quad m_{th} = \frac{m_0}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \cdot \varepsilon M_{\text{H}_2\text{O}}$$



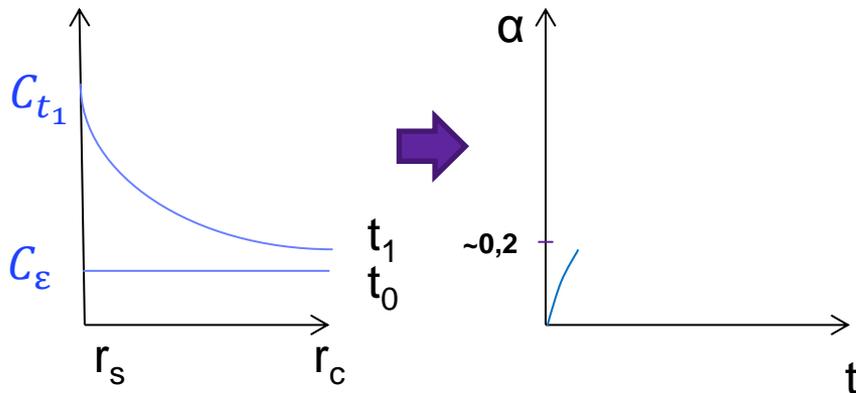
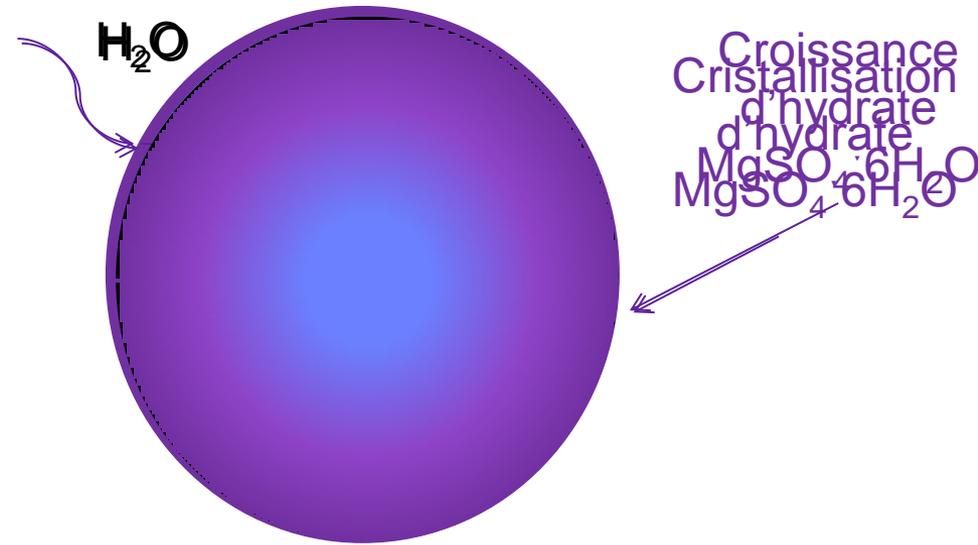
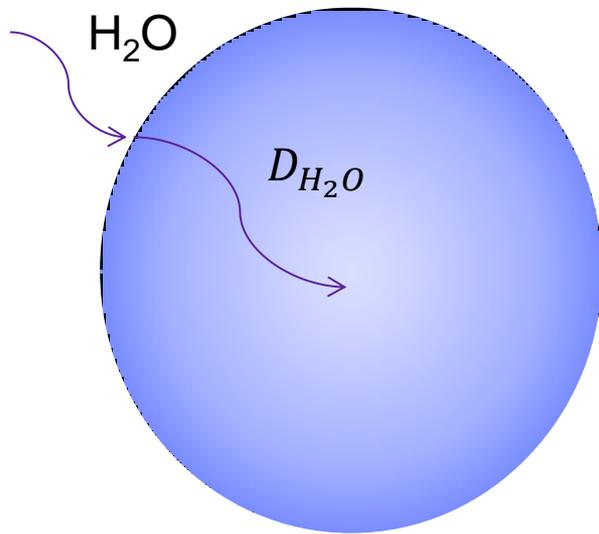
De 0 à 0,2 et de 0,2 à 1: deux processus différents?

Plan

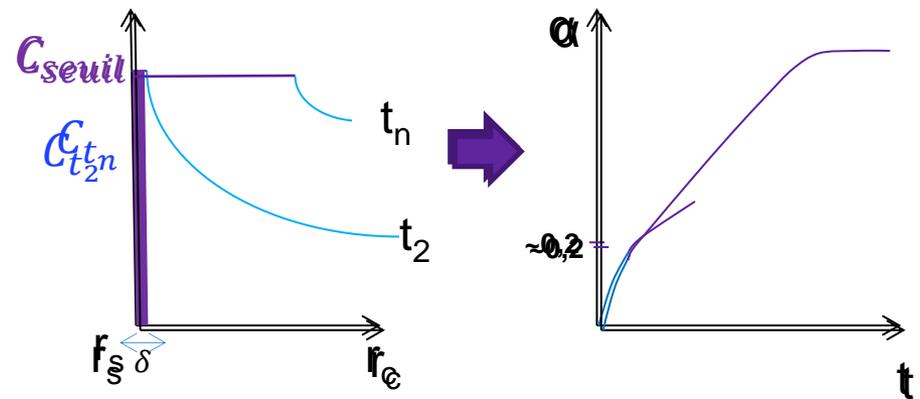
- **Etude thermodynamique du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$**
- **Etude expérimentale de la réaction hydratation**
- **Modèle cinétique**
 - Etude du modèle cinétique
 - Vérification d'hypothèse
 - Modèle de la diffusion/germination-croissance
- **Conclusions**
- **Perspectives**

Modèle cinétique

Schéma de diffusion – germination/croissance



Régime 1: Diffusion

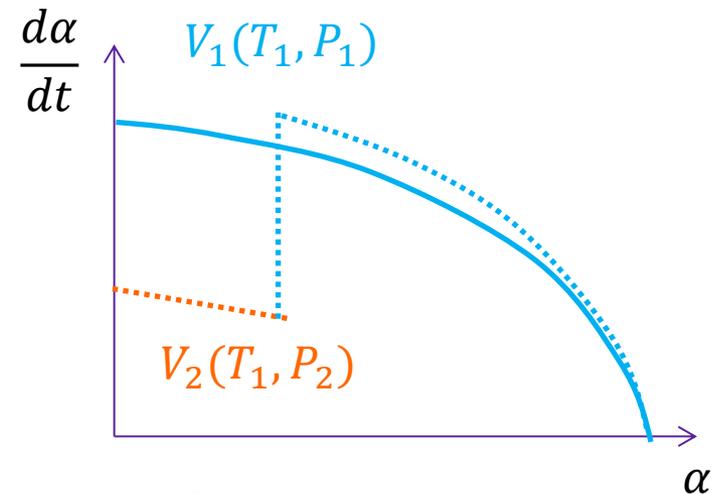


Régime 2: Germination-croissance

Méthode de décrochements – influence de l’histoire de l’échantillon

1^{ère} expérience : on reste dans les conditions T_1, P_1

2^{ème} expérience : on bascule des conditions T_1, P_2 à T_1, P_1



Cas 1

Courbe de vitesse après décrochement rejoint la courbe obtenue dans les conditions T_1, P_1

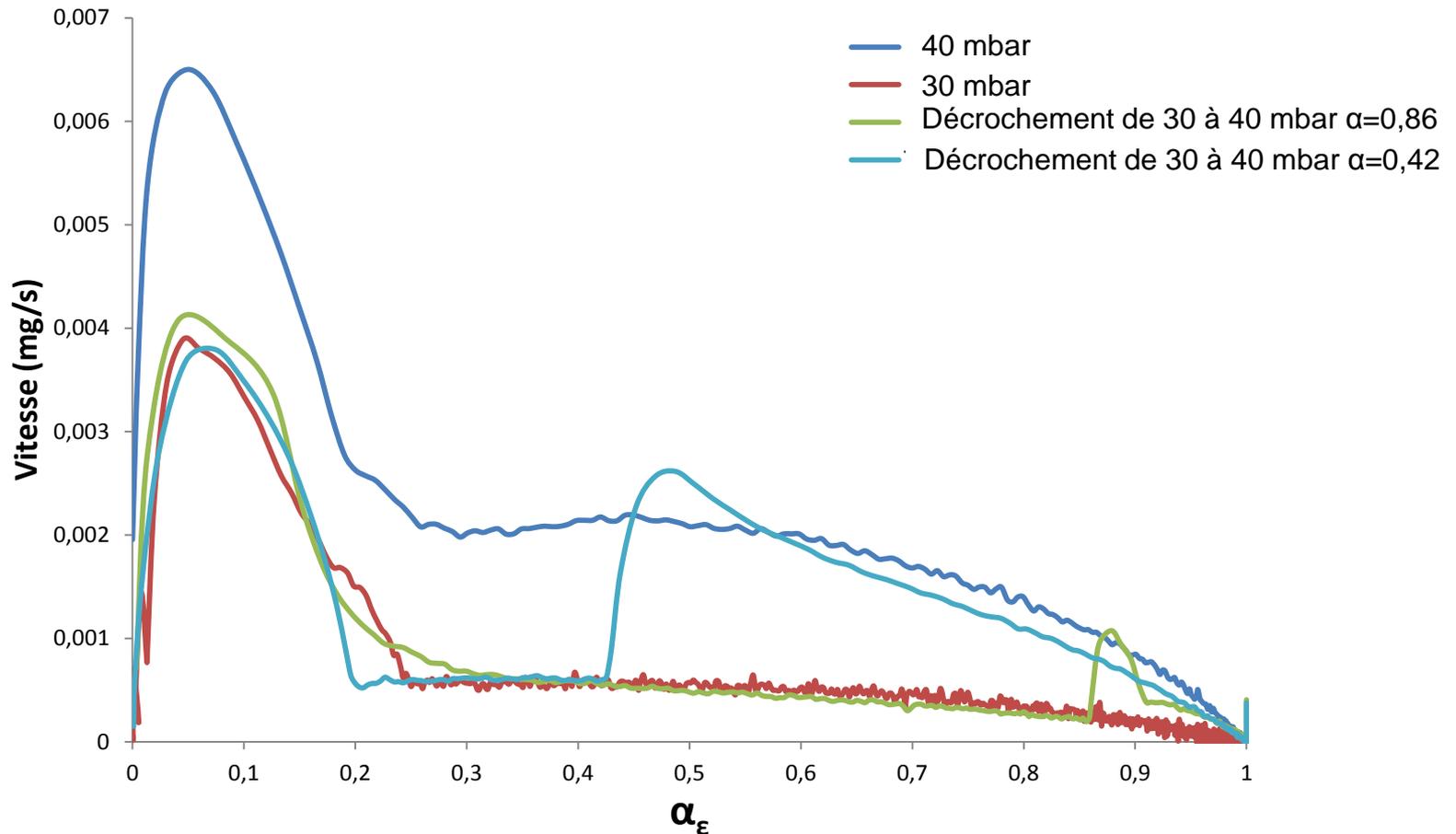
Un de deux processus est très rapide devant l’autre: soit germination soit croissance

Cas 2

Courbe de vitesse après décrochement est différente de la courbe obtenue dans les conditions T_1, P_1

Deux processus en compétition, l’histoire de l’échantillon a une influence sur la vitesse de réaction

Test d'un seul ou deux processus



Vitesse de deux tests après décrochement est différente
→ Test validé → deux processus: germination - croissance

Modèle réactionnelle

Régime 1: Diffusion des molécules d'eau

Si la diffusion est radiale, la seconde

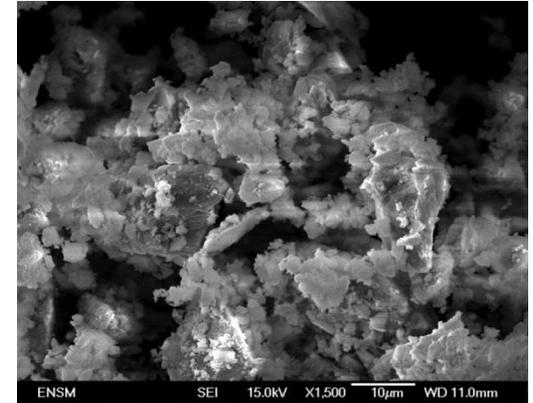
équation de Fick est:
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

Conditions limites: $t < 0, C = 0$
 $t \geq 0, C = \infty$

$$\alpha = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right)$$

$$\frac{d\Delta m}{dt} = n_0 \varepsilon M_{H_2O} \frac{d\alpha_\varepsilon}{dt} = n_0 \varepsilon M_{H_2O} \frac{6D}{r_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right)$$

D est coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)



$$r_0 = 2,7 \mu m$$

Crank J. The mathematics of diffusion, 2003

Modèle réactionnelle

Régime 1: Diffusion des molécules d'eau:

$$\frac{d\Delta m}{dt} = n_0 \varepsilon M_{H_2O} \frac{d\alpha_\varepsilon}{dt} = n_0 \varepsilon M_{H_2O} \frac{6D}{r_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right)$$

D est coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

Crank J. The mathematics of diffusion, 2003

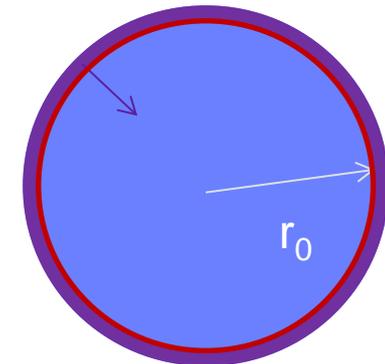
Régime 2: Germination-croissance

Forme des grains: sphérique

Sens développement: interne

Type de croissance: anisotrope

Localisation de l'étape limitante: interface interne



$$\frac{d\Delta m}{dt} = 12n_0 \varepsilon M_{H_2O} \pi r_0 \gamma \phi V_m \int_{\xi}^t \left(1 - \frac{\phi V_m}{r_0} (t - \tau)\right)^2 e^{-4\pi\gamma r_0^2 \tau} d\tau$$

avec $\xi=0$ si $t \leq t_f$ et $\xi=t-t_f$ si $t > t_f$

ϕ est la réactivité surfacique de la croissance ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

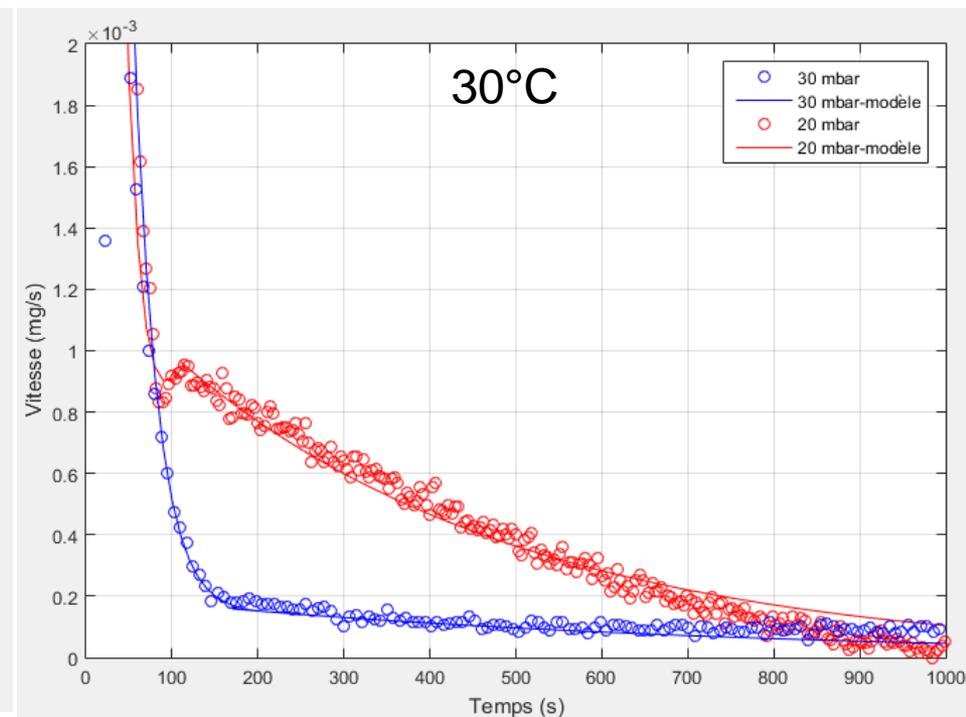
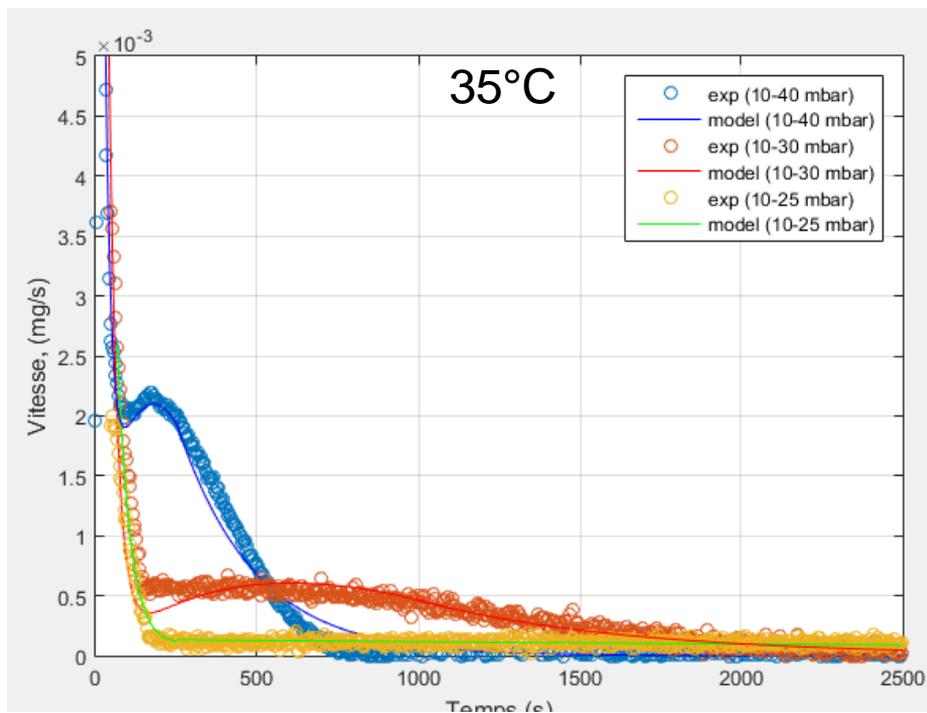
γ est la fréquence surfacique de la germination ($germes.m^{-2}.s^{-1}$)

Favergeon, Thermochemica Acta, 2017

Ajustement des courbes calculé sur des courbes expérimentales

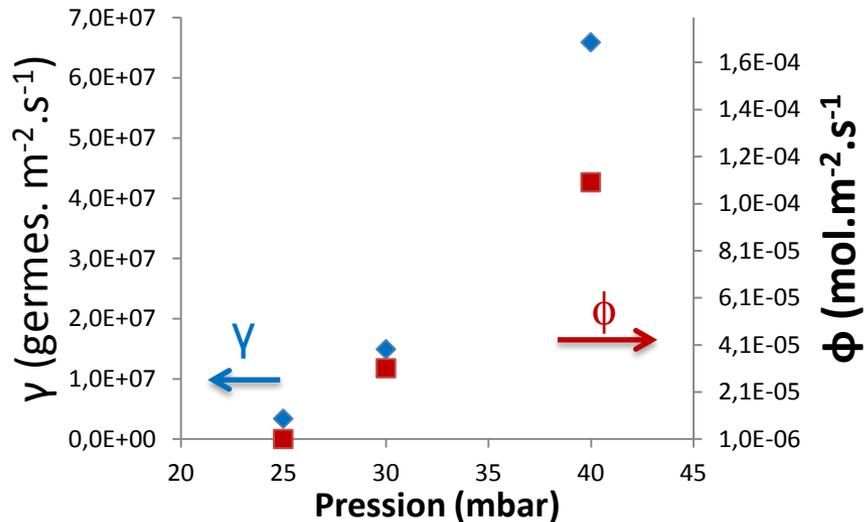
Courbes de la **vitesse** de l'hydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot \epsilon\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{d\Delta m}{dt} (\text{dif}) + \frac{d\Delta m}{dt} (\text{germ-crois})$$



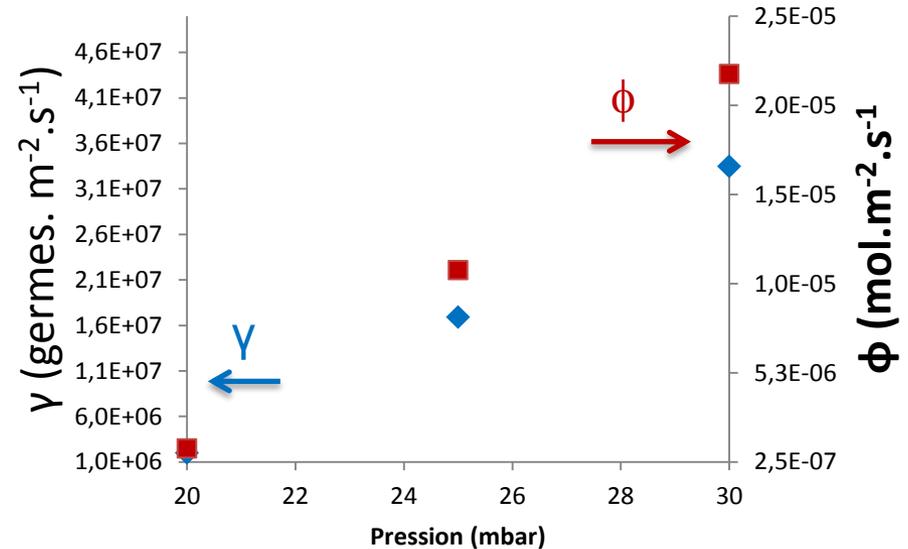
Ajustement des courbes calculé sur des courbes expérimentales

Isotherme à 35°C



$$D = 1,66 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Isotherme à 30°C



$$D = 5,31 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\frac{d\Delta m}{dt} = n_0 \varepsilon M_{H_2O} \frac{6D}{r_0^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{r_0^2}\right)$$

$$\frac{d\Delta m}{dt} = 12n_0 \varepsilon M_{H_2O} \pi r_0 \gamma \phi V_m \int_0^t \left(1 - \frac{\phi V_m}{r_0} (t - \tau)\right)^2 e^{-4\pi \gamma r_0^2 \tau} d\tau$$

Conclusions

Le stockage de chaleur par sorption sur composite matrice poreuse/MgSO₄: une option envisageable :

- Densités de stockage élevées possibles, durée de stockage modulable
- Puissance de restitution élevée

Système MgSO₄-H₂O est divariant

Hydratation:

- deux mécanismes réactionnels : diffusion et germination-croissance
- loi cinétique prédictive écrite
- coefficient de diffusion D augmente avec la température
- paramètres cinétiques φ et γ varient avec la pression de vapeur d'eau

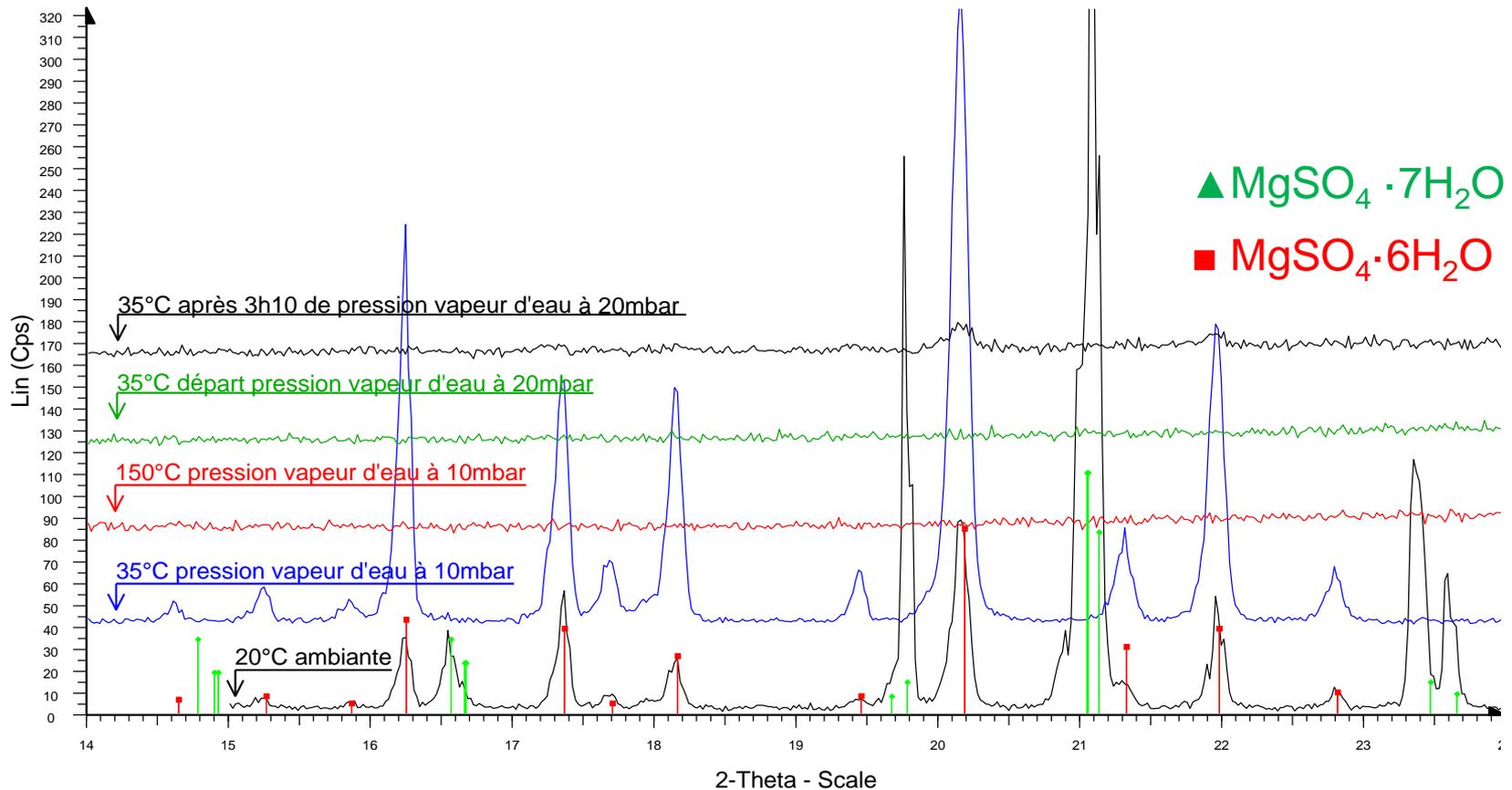
Perspectives

- ✓ Etude d'hydratation par analyse RAMAN in situ (vérification d'hypothèse)
- ✓ Considération de la distribution réelle de taille des grains



Merci de votre attention

Hydratation in situ de DRX

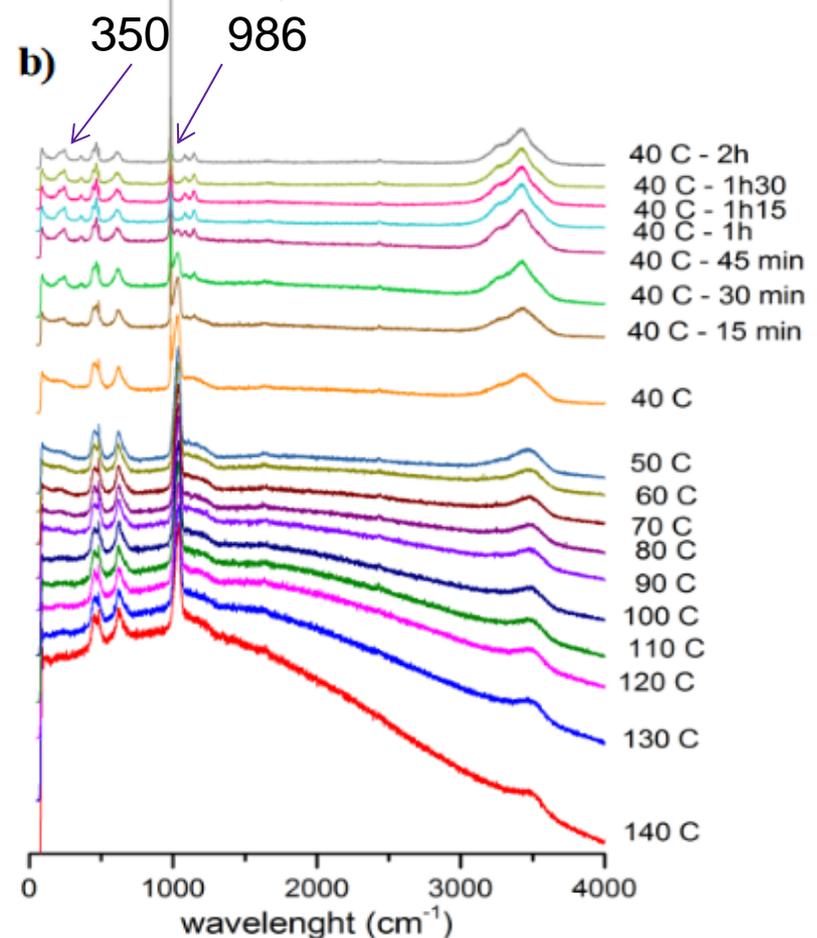
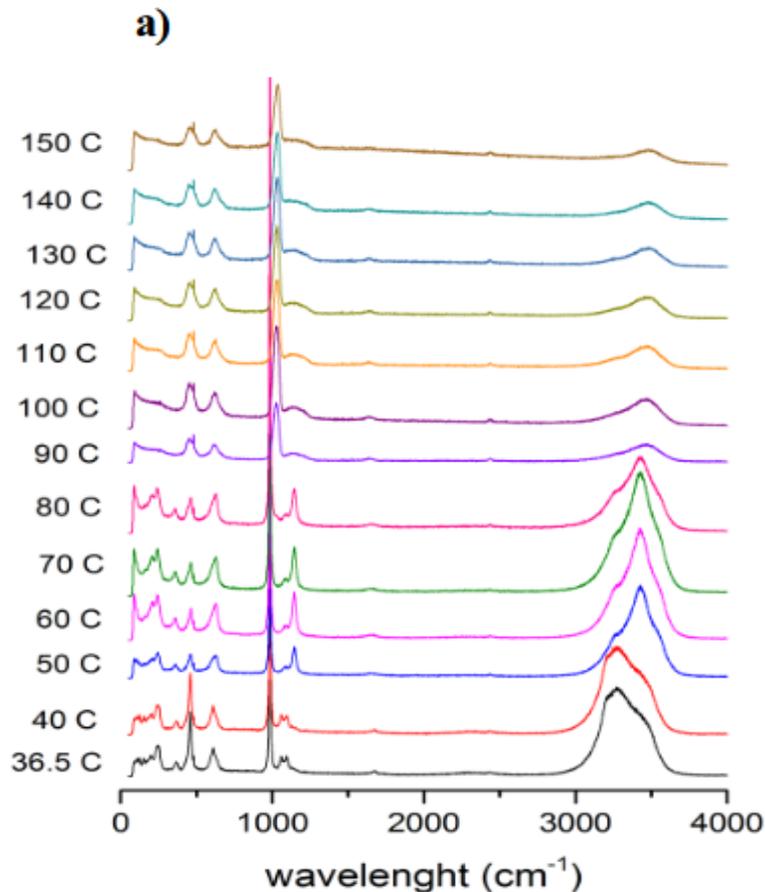


Condition: vitesse de chauffage/refroidissement 1°C/min, temps de balayage 10 min

Hydratation in situ par RAMAN

Déshydratation

Hydratation



Pression vapeur d'eau: 50 mbar, vitesse chauffage/refroidissement: $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

Ferchaud, thesis, 2015