

# Stockage thermochimique inter saisonnier : caractérisation des transferts de masse au sein d'un sel réactif.

Benoît MICHEL<sup>1</sup>, Nathalie MAZET<sup>1</sup>, Pierre NEVEU<sup>1</sup>, Sylvain MAURAN<sup>1</sup>, Jean-Marie MANCAUX<sup>1</sup>, Driss STITOU<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire PROcédés Matériaux Energie Solaire PROMES-CNRS UPR 8521, Université de Perpignan UPVD, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud – 66100 Perpignan Cedex

**Résumé** – Cet article présente la caractérisation des transferts de masse au sein d'un sel réactif (cinétique de réaction, perméabilité du lit de sel, ...) destiné au stockage thermochimique inter saisonnier, dans le but d'optimiser à la fois la densité énergétique du lit de sel et sa perméabilité (caractéristiques qui ont des évolutions antagonistes). Un modèle et une expérimentation ont donc été réalisées autour du couple  $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$  et leurs résultats ont été comparés.

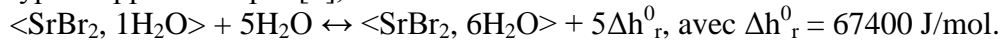
## Nomenclature

$Z_s$	épaisseur du lit poreux, $m$	$\Delta s_r^o$	entropie de réaction, $J.mol^{-1}.K^{-1}$
$T_{evap}$	température de l'évaporateur, $K$	$\Delta h_r^0$	enthalpie de réaction, $J.mol^{-1}$
$T_c$	température de contrainte, $K$	$\mu$	viscosité de l'air, $Pa.s$
$Z_f$	niveau du front de réaction, $m$	$\Omega$	surface du lit poreux, $m^2$
$\dot{n}$	débit molaire, $mol.s^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
$P$	pression, $Pa$	$a$	air
$Dec$	densité énergétique, $kWh.m^{-3}$	$e$	eau
$k$	perméabilité, $m^2$	$t$	total
$R$	constante des gaz parfaits, $J.mol^{-1}.K^{-1}$	$i$	en entrée du lit poreux
$X$	avancement de la réaction	$j$	en sortie du lit poreux
$\Delta P$	gradient de pression aux bornes du sel, $Pa$	$f$	au front du lit poreux
$\dot{V}$	débit volumique d'air, $m^3.s^{-1}$	$eqLG$	équilibre solide / gaz
$n_s$	nombre de moles de sel, $mol$	$eqSG$	équilibre liquide / gaz
$P_m$	Puissance massique moyenne, $W.kg^{-1}$	$0$	sel déshydraté
<i>Symboles grecs</i>		$1$	sel hydraté

## 1. Introduction

Afin d'utiliser la ressource solaire pour le chauffage de l'habitat, il est intéressant, compte tenu du déphasage de celle-ci, de disposer de stockage à long terme (3 à 6 mois). Le stockage thermochimique présente l'avantage d'avoir une densité de stockage élevé (de l'ordre de 300 à 500 kWh/m<sup>3</sup>), ainsi qu'une absence de pertes thermiques lorsque le stock est chargé. Cependant, à ce jour il n'existe aucun système achevé de ce type de stockage [1]. Le stockage thermochimique met en jeu une réaction chimique renversable entre un solide et un gaz (le couple solide/gaz que nous étudions est un hydrate). La synthèse (ou hydratation) du solide est exothermique (période de chauffage), alors que sa décomposition (ou déshydratation) nécessite un apport de chaleur. La majorité des systèmes thermochimiques fonctionnent sous vapeur pure [2,3], cependant la faisabilité et l'intérêt de systèmes fonctionnant sous air humide a été démontré par [4-6].

L'objectif de cette communication est de présenter la caractérisation des transferts de masse au sein du sel réactif, notamment en déterminant la cinétique de réaction et la perméabilité du lit poreux en fonction : des sels et de leur mise en œuvre (densité énergétique, utilisation d'un liant). Le but est d'optimiser à la fois la densité énergétique et la perméabilité du lit de sel réactif, caractéristiques qui ont des évolutions antagonistes. Pour ce faire, un modèle et une expérimentation ont été développés autour d'un réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide et utilisant le couple  $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ , déjà identifié et utilisé pour ce type d'application par [2], selon la réaction :

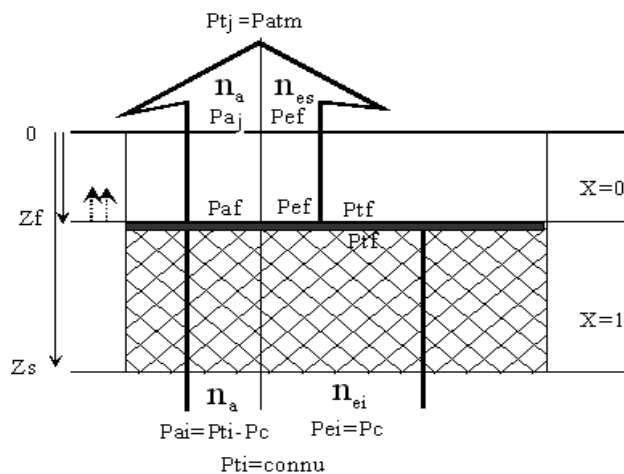


## 2. Modèle à front raide

L'objectif du modèle à front raide est de prédire la puissance thermique dégagée (respectivement absorbée) par un réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide, pendant l'hydratation (respectivement déshydratation) d'un sel réactif en fonction des caractéristiques d'équilibre de la réaction solide/gaz (soit l'enthalpie et l'entropie de réaction), des contraintes thermodynamiques hors équilibre imposées au réacteur (pression, température) et de la mise en œuvre du réactif dans le réacteur (épaisseur, ...) qui conditionne les transferts de chaleur et de masse.

### 2.1 Hypothèses

Le modèle développé considère que le transfert de masse constitue la limitation exclusive du réacteur. D'autres hypothèses simplificatrices sont retenues : la transformation du réactif est quasi-statique (entre les taux de réaction  $X$  et  $X+dX$  toutes les grandeurs sont constantes), le transfert de masse est monodirectionnel, l'air est considéré comme un gaz parfait et il n'y a pas de terme d'accumulation (masse thermique et volume poreux) dans les équations de bilan de chaleur et de masse. Ces hypothèses impliquent l'existence d'un front raide de réaction, où sont réalisées les conditions d'équilibre thermodynamique, qui se déplace à travers le lit réactif en fonction des contraintes thermodynamiques aux bornes du lit et des propriétés de transfert de masse de ce lit. Considérons un lit poreux de sel réactif en cours d'hydratation, d'épaisseur  $Z_s$  et traversé par un flux d'air humide. Nous avons :



- $P_{ti}$  = donnée par le ventilateur
- $P_{ei} = P_{eqLG}(T_{evap})$  (fixé par  $T_{evap}$ )
- $P_{ej} = P_{ef}$
- $P_{tj} = P_{atm}$

$$- P_{ef} = P_{eqSG} = P_{atm} e^{-\frac{\Delta h_r^0}{R \cdot T_c} + \frac{\Delta s_r^0}{R}}$$

- Avancement de la réaction :

$$X = 1 - \frac{Z_f}{Z_s}, \text{ X est donc égal à 1 lorsque le sel est hydraté.}$$

Figure 1 : schéma du lit poreux de sel réactif, traversé par un flux d'air humide.

Le sel réagit avec la vapeur d'eau au niveau du front  $Z_f$  compris entre 0 et  $Z_s$ . Entre 0 et  $Z_f$  le sel est déshydraté ( $X = 0$ ) et entre  $Z_f$  et  $Z_s$ , le sel est hydraté ( $X = 1$ ). Les flux d'air humide

à travers la couche de réactif et les pressions partielles d'air et d'eau associées sont représentés schématiquement dans la figure 1.

## 2.2 Equations du modèle

### 2.2.1. Débit d'air humide et pressions aux bornes du le lit poreux

La pression totale au front de la réaction : 
$$P_{tf} = P_{ef} + P_{af} \quad (1)$$

Relation entre les pressions partielles et les débits molaires en entrée et sortie du lit :

$$\text{en entrée } \frac{\dot{n}_a}{\dot{n}_a + \dot{n}_{ei}} = \frac{P_{ai}}{P_{ti}} ; \quad \text{en sortie du lit } \frac{\dot{n}_a}{\dot{n}_a + \dot{n}_{ej}} = \frac{P_{aj}}{P_{tj}} = \frac{P_{aj}}{P_{atm}} \quad (2)$$

Le gradient de pression à travers la couche étant faible devant la pression totale, on peut simplifier l'équation de Darcy sur l'air humide traversant la couche hydratée (de  $Z_s$  à  $Z_f$ ) comme s'il s'agissait d'un fluide incompressible :

$$u = \frac{\dot{V}}{\Omega} = \frac{(\dot{n}_a + \dot{n}_{ei}) \cdot R \cdot T_c}{\Omega \cdot P_{ti}} = \frac{k_1}{\mu} \cdot \left( \frac{P_{ti} - P_{tf}}{Z_s - Z_f} \right), \text{ soit } \dot{n}_a + \dot{n}_{ei} = \frac{\Omega \cdot k_1 \cdot P_{ti}}{R \cdot T_c \cdot X \cdot Z_s \cdot \mu} \cdot (P_{ti} - P_{tf}) \quad (3)$$

De même pour la couche déshydratée :

$$\dot{n}_a + \dot{n}_{ej} = \frac{\Omega \cdot k_0 \cdot P_{ti}}{R \cdot T_c \cdot (1 - X) \cdot Z_s \cdot \mu} \cdot (P_{tf} - P_{tj}) \quad (4)$$

Les perméabilités ( $k_1$  et  $k_0$ ) inter granulaire peuvent être déterminées grâce aux corrélations de Carman-Kozeny [7]. Elles dépendent alors du diamètre et de la porosité des grains de sel.

### 2.2.2. Temps de réaction

Pour simplifier nous ne présentons que les équations relatives aux réactions d'hydratation ; celles relatives à la déshydratation sont pratiquement symétriques. Avec la résolution du système de 5 équations (équations (1), (2), (3) et (4)) à 5 inconnues ( $P_{tf}$ ,  $P_{af}$ ,  $\dot{n}_a$ ,  $\dot{n}_{ei}$ ,  $\dot{n}_{ej}$ ) et en intégrant l'équation de la cinétique de la réaction ci-dessous entre  $X = 0$  et  $X$ , on obtient le temps nécessaire au lit poreux pour parvenir à l'état d'avancement  $X$ .

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\dot{n}_{ei} - \dot{n}_{ej}}{v \cdot n_s} = \frac{\dot{n}_{ei} - \dot{n}_{ej}}{\frac{D_{ec} \cdot \Omega}{\Delta h_r^0} \cdot Z_s} \quad (5)$$

$$\text{D'où : } \Delta t_X = A \cdot X \cdot \left( P_{ai} \cdot k_1 - (P_{ai} \cdot k_1 - P_{aj} \cdot k_0) \cdot \frac{X}{2} \right) \quad (6)$$

Avec 
$$A = \frac{D_{ec} \cdot Z_s^2 \cdot R \cdot T_c \cdot \mu}{\Delta h_r^0 \cdot k_0 \cdot k_1 \cdot [(P_{ti} - P_{tj}) \cdot (P_{aj} \cdot P_{ti} - P_{ai} \cdot P_{tj})]}$$

### 3. Banc de caractérisation des transferts de masse et de chaleur au sein d'un lit de sel réactif

Afin de valider le modèle à front raide et de tester de nouvelles mises en œuvre du sel réactif, une expérimentation a été réalisée. Elle a pour but de déterminer la perméabilité de l'échantillon, ainsi que sa cinétique de réaction. Le protocole expérimentale consiste à faire traverser un échantillon de sel par de l'air humide dont l'humidité, la température et le gradient de pression à ces bornes sont contrôlés. Les mesures au cours du temps de la masse de l'échantillon, de sa température et du débit d'air le traversant, permettent de caractériser les transferts de masse (loi de Darcy) au sein du sel, ainsi que la cinétique de réaction. Dans la suite sont présentés, les résultats de l'hydratation du  $\text{SrBr}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  (qui se présente sous forme d'une poudre), placée dans un premier temps en vrac dans le porte échantillon, puis dans un second temps mélangé avec un tiers corps.

#### 3.1. Hydratation du $\text{SrBr}_2$ en vrac

Les conditions expérimentales de cette première expérimentation sont résumées dans le tableau 1. Il faut cependant noter que l'épaisseur du lit poreux passe de 5,49 cm en début de réaction, à 6,35 cm à la fin de l'hydratation.

Epaisseur initiale du lit (cm)	Masse de sel déshydraté (g)	Porosité $\varepsilon$	Dec ( $\text{kWh/m}^3$ )	$\Delta P$ (Pa)
5,49	550,49	0,67	453,6	500

Tableau 1 : Conditions expérimentales de l'expérimentation d'hydratation de sel en vrac.

On remarque sur la figure 2 que l'avancement n'est pas linéaire au cours du temps, il est plus rapide en début d'hydratation (la première moitié du sel réagit en moins de 20 h et la seconde en plus de 40 h). En effet lors de l'hydratation du sel réactif, celui-ci voit son volume augmenter ce qui limite l'espace libre entre les grains, diminue la perméabilité du lit poreux et augmente le temps de réaction.

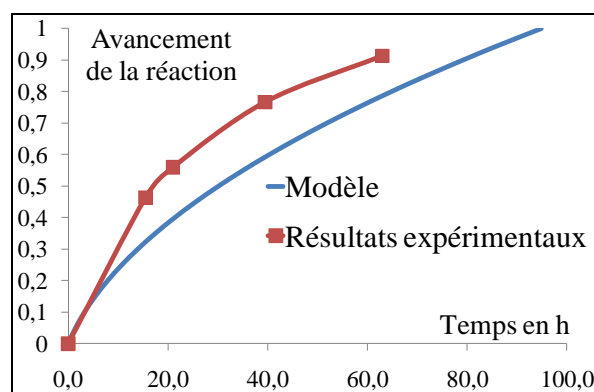


Figure 2 : Comparaison du temps de réaction en fonction de l'avancement, pour le modèle à front raide et l'expérimentation

De plus, la figure 2 montre que la réaction met 63h pour arriver à un avancement de 91% (au-delà, une partie du sel est passé en solution, créant une croûte à la surface de l'échantillon qui ralentit fortement la réaction), ce qui correspond à une puissance massique moyenne,  $P_m = 5,1 \text{ W/kg}_{\text{sel}}$ . Elle nous permet aussi de comparer les résultats expérimentaux avec ceux du modèle à front raide. Pour calculer l'avancement de la réaction en fonction du temps grâce au modèle à front raide, nous avons utilisé la perméabilité du sel déshydraté ( $k_0 = 7,74 \cdot 10^{-11} \pm 3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ) déterminée expérimentalement et la perméabilité du sel hydraté ( $k_1 = 1,22 \cdot 10^{-11}$

$\pm 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ) extrapolée des données expérimentales, ainsi qu'une température de contrainte de 35°C. On remarque un écart entre les prédictions du modèle à front raide et les résultats observés lors de l'expérimentation (pour un avancement de 0,91, l'erreur relative est de 22%). Cet écart provient des difficultés de l'évaluation des perméabilités (erreurs de mesure, effets de bord, ...), ainsi que des effets des transferts radiaux (chaleur, masse), non pris en compte dans le modèle (1D) mais pouvant influencer la réaction. Toutefois, le modèle à front raide semble prévoir de manière acceptable le temps d'hydratation d'une couche de sel en vrac.

### 3.2. Ajout d'un tiers corps au SrBr<sub>2</sub>

Afin d'augmenter la perméabilité (et ainsi la puissance fournie) du lit de sel réactif, il peut être intéressant d'ajouter un tiers corps plus perméable que le sel. Cependant, cet ajout va entraîner une baisse de la densité énergétique du composite. Un compromis doit donc être trouvé entre la quantité de tiers corps et de sel au sein du composite.

Deux composites ont été expérimentés :

- Un mélange sel + mousse plastique, le sel étant cristallisé (après avoir été fondu) sur les fibres d'une mousse de porosité :  $\varepsilon = 0,98$ .
- Un mélange sel en poudre + vermiculite exfoliée (5% en masse de vermiculite).

Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 2. On peut noter qu'une expérimentation avec du SrBr<sub>2</sub> en vrac à forte densité énergétique est présentée afin de la comparer à celle du composite sel+vermiculite.

Expérience	Epaisseur du lit (cm)	Masse de sel déshydraté (g)	Porosité $\varepsilon$	Dec (kWh/m <sup>3</sup> )	$\Delta P$ (Pa)	perméabilité du lit : $k_0$ (m <sup>2</sup> )
Sel+mousse	5,23	239,9	0,85	154,6	500	$9,36 \cdot 10^{-10} \pm 5,9 \cdot 10^{-10}$
Sel+vermiculite	4,715	528,69	0,63	507,2	500	$3,1 \cdot 10^{-13} \pm 1,7 \cdot 10^{-13}$
Sel vrac (dense)	4,68	597,36	0,58	577,4	500	$6,84 \cdot 10^{-12} \pm 1,5 \cdot 10^{-12}$

Tableau 2 : Conditions expérimentales de l'hydratation de diverses mises en œuvre du sel.

On remarque que le composite sel+mousse a une densité énergétique très faible. Ceci est dû à la difficulté de faire cristalliser le sel à l'intérieur de la mousse. Il ne convient donc pas au stockage inter saisonnier, on peut toutefois noter que grâce aux perméabilités élevées obtenues ( $k_0 = 9,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$  et  $k_{X=0,86} = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ ), la réaction d'hydratation est rapide : 46h pour un avancement de 0,86 (figure 3). De plus, on remarque que l'avancement de la réaction suit bien le modèle en début de réaction ( $X < 0,4$ ). Ensuite on voit un net ralentissement de la réaction par rapport à la vitesse prévue par le modèle. En effet, le sel est cristallisé en amas autour des fibres de la mousse. Ces amas sont peu perméables et l'air humide pénètre difficilement dans ceux-ci, se qui ralentit la réaction d'hydratation une fois la couche superficielle de sel de ces amas hydratée. Le modèle à front raide semble donc mal adapté pour prévoir la durée de réaction d'un milieu poreux composite.

Contrairement au composite sel+mousse, le mélange sel+vermiculite a une forte densité énergétique (Dec > 500 kWh/m<sup>3</sup>), cependant en comparant les résultats obtenus pour cet échantillon à une expérimentation constitué de sel en vrac compressé (Dec > 500 kWh/m<sup>3</sup>), on observe que le composite a une perméabilité initiale ( $k_0$ ) plus faible. De plus, comme la figure 4 le montre, l'avancement de la réaction du composite est plus lent (et donc la puissance massique fournie est plus faible) que celui de l'échantillon de sel en vrac compressé, alors que ce dernier a une densité énergétique plus élevée. Enfin, on remarque que l'avancement pour les deux expériences est très lent (250 h pour  $X < 0,25$ ), entraînant de faibles puissances massiques ( $P_m = 0,1 \text{ W/kg}$  pour le composite sel+vermiculite). L'utilisation de vermiculite semble donc mal adaptée pour le stockage thermo-chimique inter saisonnier.

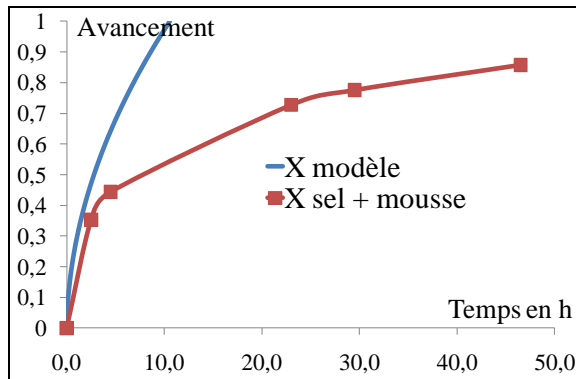


Figure 3 : Avancement du test d'hydratation du composite sel + mousse et du modèle à front raide, en fonction du temps.

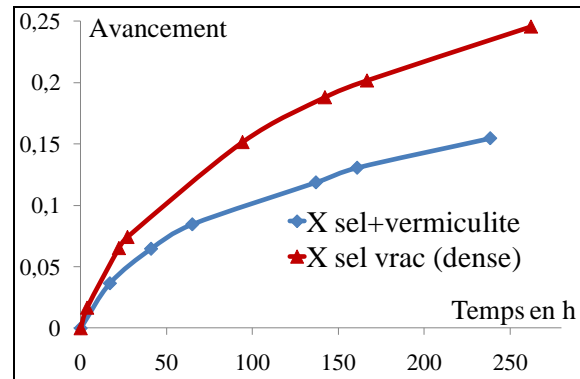


Figure 4 : Avancement en fonction du temps, pour les tests d'hydratation du composite sel + vermiculite et du sel en vrac (dense).

#### 4. Conclusion

Cette étude a permis de modéliser et caractériser les transferts de masse et de chaleur lors de l'hydratation du  $\text{SrBr}_2$ . Les premiers résultats de perméabilités et de cinétiques de réaction, nous montrent que le modèle à front raide donne des temps de réaction comparables aux temps de réaction expérimentaux, pour des lits poreux de sel en vrac. Cependant, il semble mal adapté pour prévoir l'avancement de la réaction de milieux poreux composés de sel et d'un tiers corps.

De plus, nous avons vu que les premiers essais de composites n'ont pas permis d'obtenir des résultats concluant du point de vue de la cinétique de réaction ainsi que de la densité énergétique. Toutefois, nous avons réussi à obtenir des résultats encourageant avec le lit de sel disposé en vrac ( $\text{Dec} > 450 \text{ kWh/m}^3$  et  $P_m = 5,1 \text{ W/kg}$ ). D'autres essais de composites, avec différentes mises en œuvre, sont néanmoins prévus afin d'améliorer les performances obtenues.

#### Références

- [1] K. E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, L. Luo, A review on long-term sorption solar energy storage. *Ren. and Sus. Energy Rev.*, 13 (2009), 2385-2396.
- [2] S. Mauran, H. Lahmidi, V. Goetz, Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60 kWh by a solid-gas reaction. *Solar Energy*, 82, pp. 623-636, (2008).
- [3] D. Jaehnig, R. Hausner, W. Wagner, C. Isaksson, Thermo-chemical storage for solar space heating in single-family house. *Proc. ECOSTOCK conference*, (New Jersey, May 2006).
- [4] H. Kerskes, Seasonal sorption heat storage. *Proc. DANVAK seminar (solar heating systems – Combisystems – heat storage)*, (DTU Lyngby, 14 November 2006).
- [5] A. Hauer, E. Lävemann, Open absorption systems for air conditioning and thermal energy storage, *Thermal energy storage for sustainable energy consumption*, Springer, Netherlands (2007) pp. 429-44.
- [6] F. Bertsch, B. Mette, S. Asenbeck, H. Kerskes, H. Müller-Steinhagen, Low temperature chemical heat storage – an investigation of hydration reactions. *Proc. Effstock*, (Stockholm, 2009).
- [7] P.C CARMAN, *flow of gases through porous media*, Butterworths, Londres, 1956.

#### Remerciements

Ce projet ESSI (Évaluation comparée des Systèmes de Stockage Inter saisonnier), est financé par l'Agence Nationale de la Recherche : ANR-08-STOCK-E-00.