

Etudes calorimétriques de matériaux pour le stockage d'énergie thermique

Didier Dalmazzone UCP/ENSTA Paris
didier.dalmazzone@ensta-paris.fr

JCAT 53
23 mai 2023



Energies thermiques

Chaleur

Essentielle dans les bâtiment :

- Chauffage
- Eau chaude sanitaire

Mais aussi dans l'industrie :

- 2 Gtep \equiv $\frac{3}{4}$ de la consommation globale de l'industrie
- 75 % produite par combustion de charbon, pétrole, gaz

Stockage

- Chaleur sensible
- **Chaleur latente**
- **Thermochimie**
- Chaleur de sorption

Froid

Besoin de base des sociétés modernes :

- Conservation, climatisation
- Chimie, électronique, industries agroalimentaires...

Impact énergétique :

- 17 % de la consommation électrique globale
- Equivalent à la production nucléaire mondiale

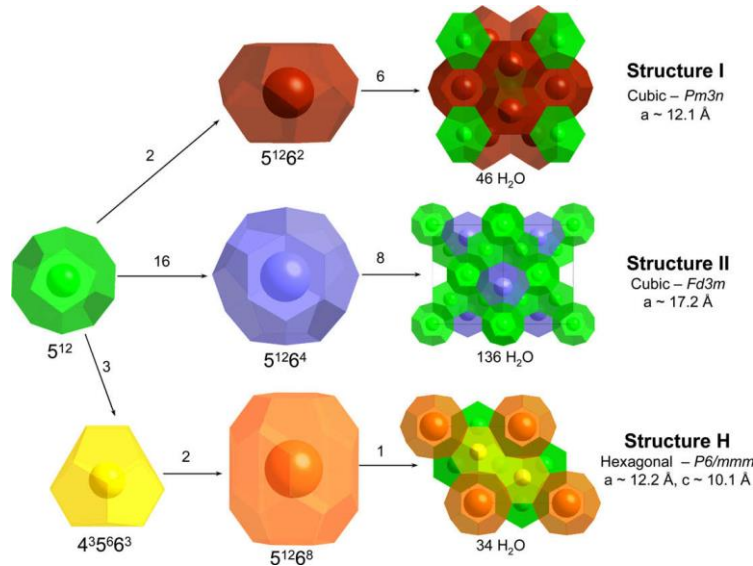
Impact environnemental :

- ~ 10 % des émissions de GES
- > 3 Gt eq. CO₂ (> aviation)

Stockage par chaleur latente

Systèmes étudiés

Hydrates de gaz



Strobel et al. Chem. Phys. Let. 2009 478(4-6), 97-109

Hydrate de CO₂

Structure si

CO₂ occupe les petites et grandes cavité (non stœchiométrique)

Stable au dessus de 1 MPa, 273 K

Hydrate de cyclopentane (CP)

Structure sII

CP occupe les grandes cavités (stœchiométrique)

Stable sous pression ambiante

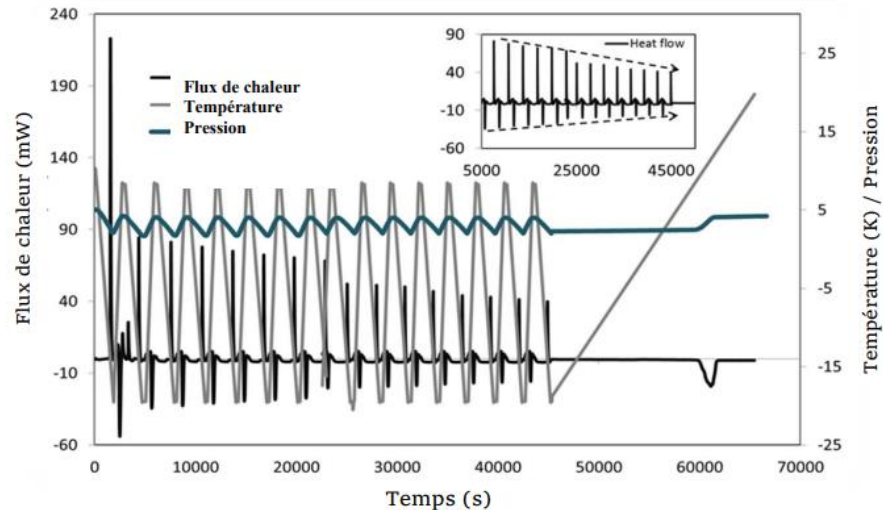
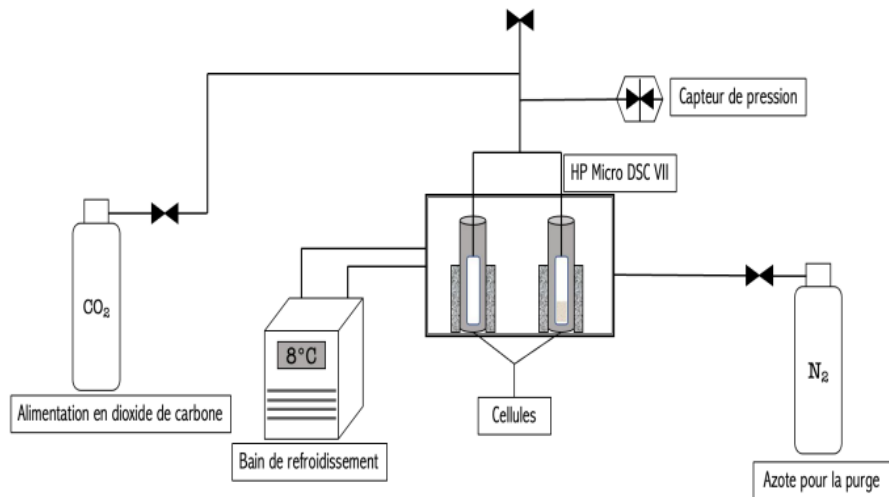
Hydrate mixte CP + CO₂

Structure sII

CP occupe les grandes cavités (stœchiométrique)

CO₂ occupe les petites cavité (non stœchiométrique)

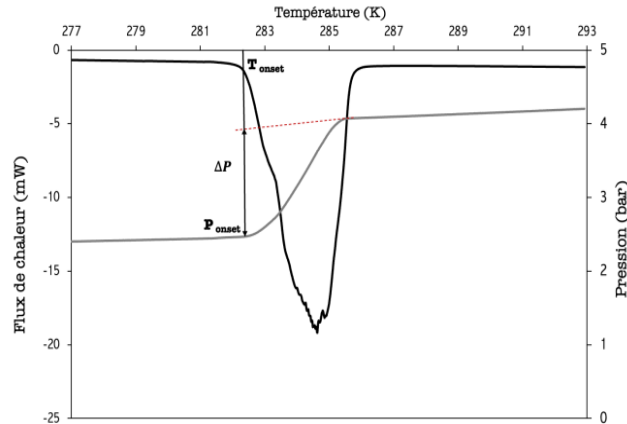
Dispositif expérimental DSC sous pression contrôlée



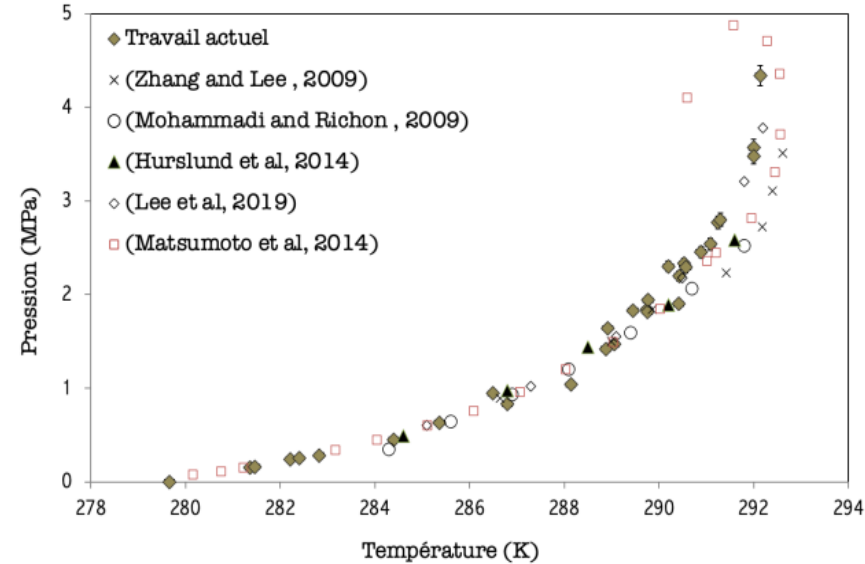
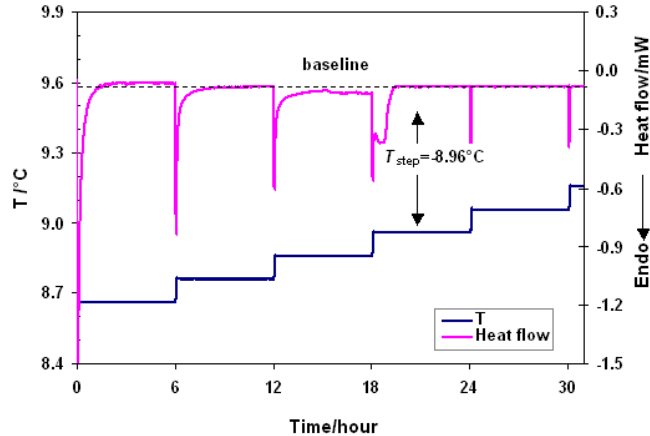
Nada Chami, PhD thesis, Dec. 16th, 2022

Obtention d'un point d'équilibre

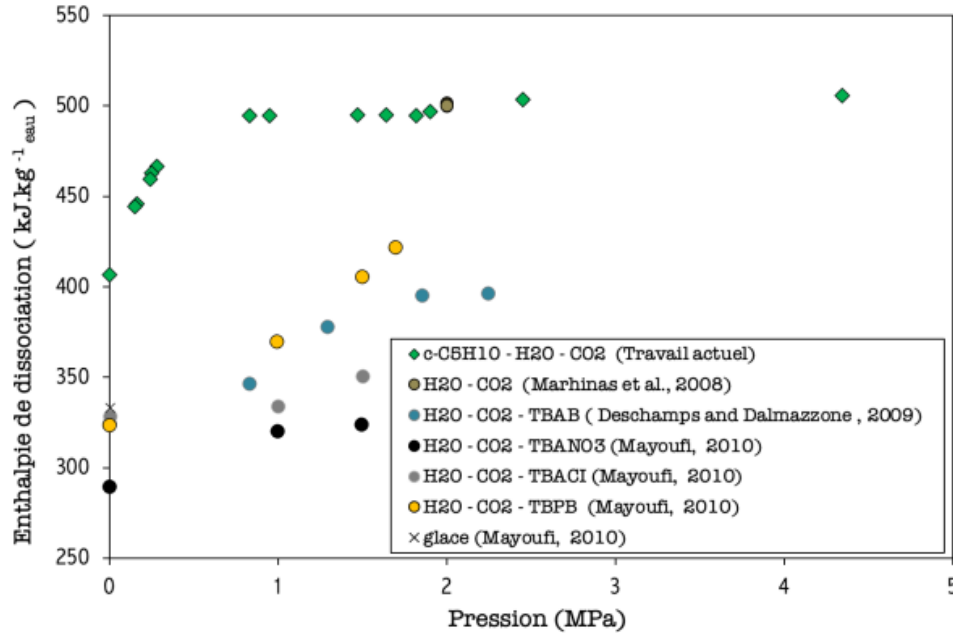
En mode scanning



En mode stepwise



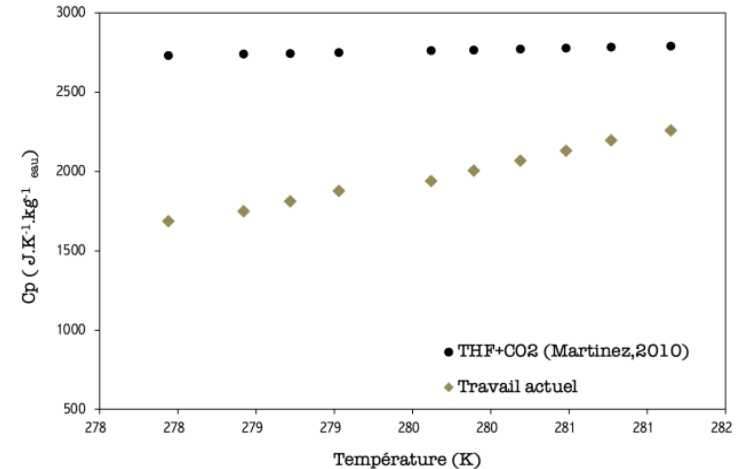
Chaleur latente et capacité calorifique



Chem. Eng. Sci. 2021, 244, 116790, 10.1016/j.ces.2021.116790

Les hydrates mixtes CP + CO₂

- Se forment dès les très basses pressions de CO₂ (< 1 bar)
- Ont une enthalpie de dissociation très élevée
- Sont de très bons candidats matériau à changement de phase pour la réfrigération



Rhéologie des coulis d'hydrates

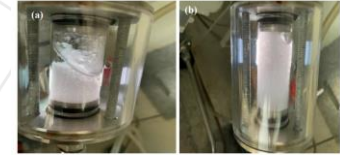
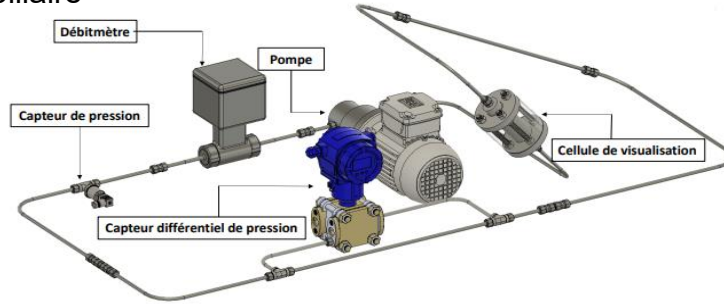
Boucle d'écoulement avec rhéomètre capillaire

Mesure contrainte / taux de cisaillement

Modélisation :

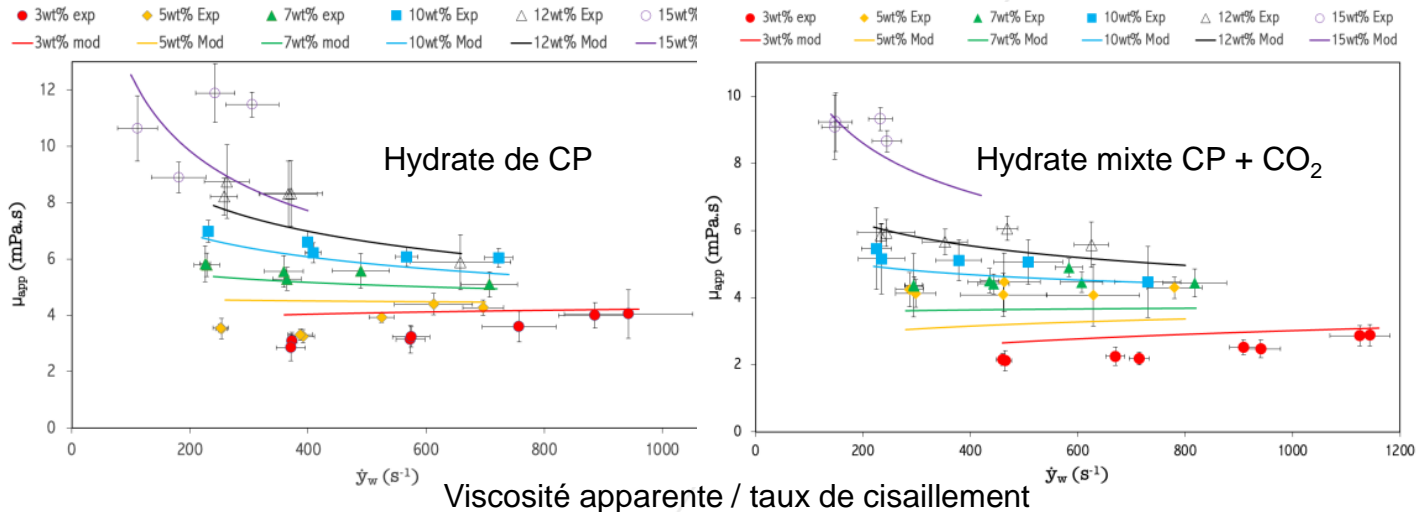
Ostwald-De Waele $\tau_p = k \dot{\gamma}^n$

Herschel-Bulkley $\tau_p = k \dot{\gamma}^n + \tau_0$

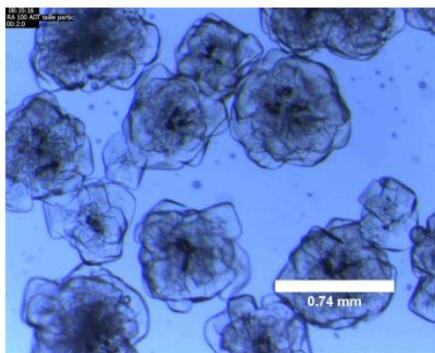


Visualisation des hydrates

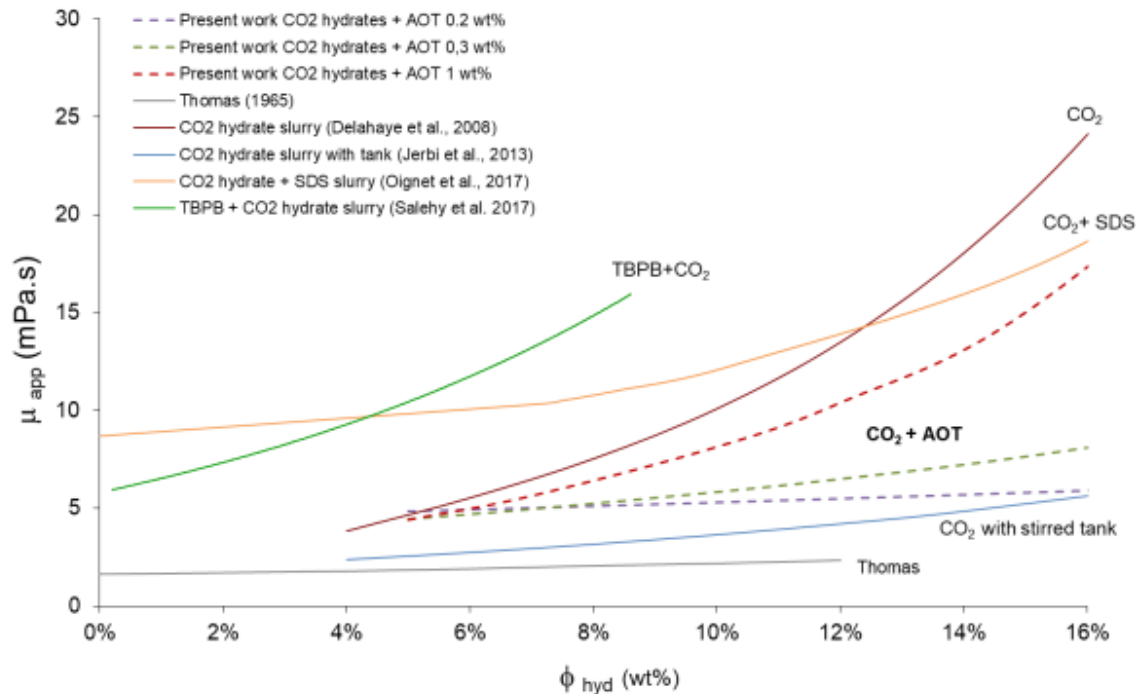
Energy 2023, 263 (A), 125661,
10.1016/j.energy.2022.125661



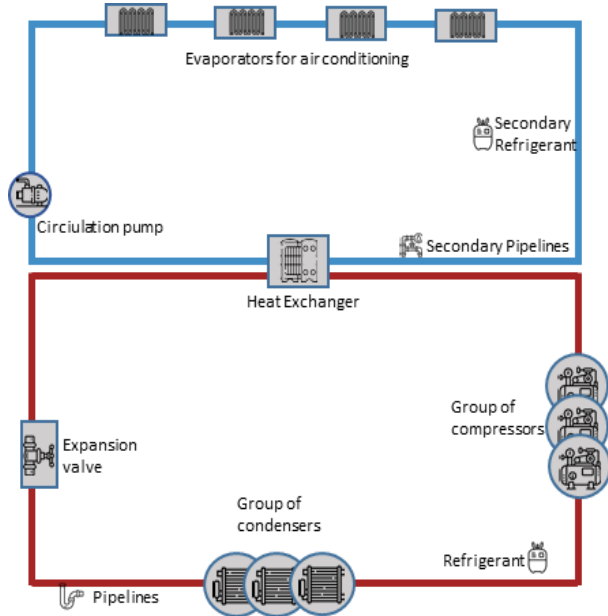
Ajout d'un additif anti agglomérant :
dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT)



Chem. Eng. Sci. 2023, 275, 118716,
 10.1016/j.ces.2023.118716



Evaluation multi-performance d'un système de réfrigération à boucle secondaire



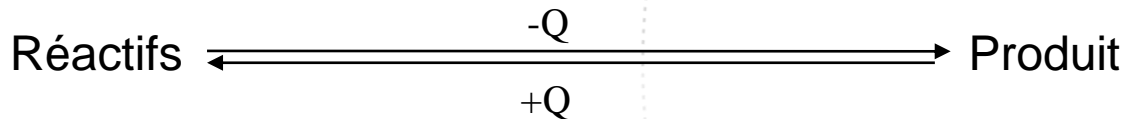
Par rapport à un système conventionnel de production /distribution de froid

- Gain significatif en termes de consommation énergétique
- Gain très significatif en termes d'émissions de GES
- Total Cost of Ownership comparable aux autres technologies

Yasmine Salehy, under review

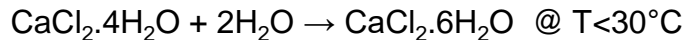
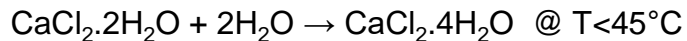
Système de conditionnement d'air à boucle secondaire de coulis d'hydrates

Stockage thermochimique



Produit	Réactifs		Densité (GJ/m ³ produit)	Température °C
Ca(OH) ₂	CaO	H ₂ O	2.2	25
SrBr ₂ ·6H ₂ O	SrBr ₂ ·H ₂ O	H ₂ O	0.22	43
CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄	H ₂ O	1.4	89
Na ₂ S·5H ₂ O	Na ₂ S	H ₂ O	2.8	110
MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄	H ₂ O	2.8	122
Fe(OH) ₂	FeO	H ₂ O	2.2	150
FeCO ₃	FeO	CO ₂	2.6	180
SiO ₂	Si	O ₂	37.9	4065

Hydratation du chlorure de calcium



Projet Chaire DTER (X + Total Energies) LMS + UCP

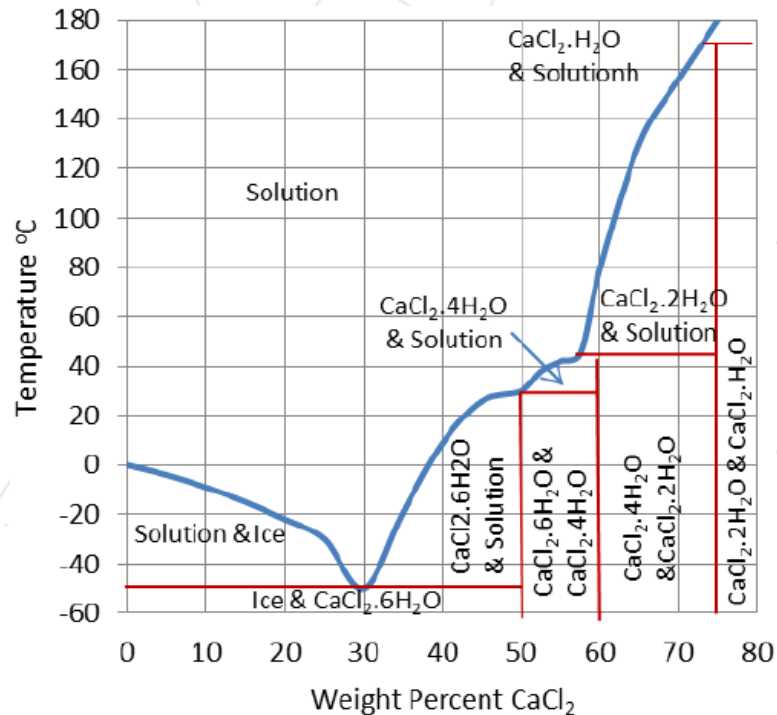
Composites métal/sel :

- Cristallites de CaCl_2 piégés dans une mousse métallique (Al ou Ni)
- Les transferts de masse et de chaleur sont assurés par la porosité ouverte du substrat

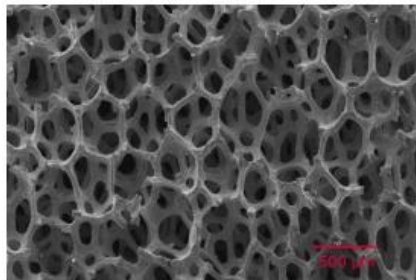
Objectifs :

- Stabilité mécanique et thermochimique du composite
- Détermination du potentiel et des modalités de stockage thermique

Thèse en cours (Y. Liu)



Dispositif expérimental

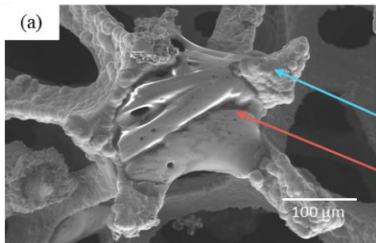


mousse
métallique

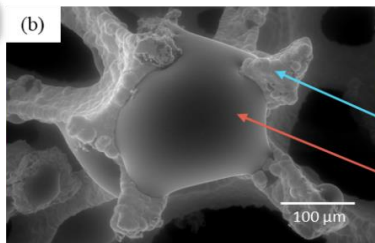
↓ imprégnation



hydratation

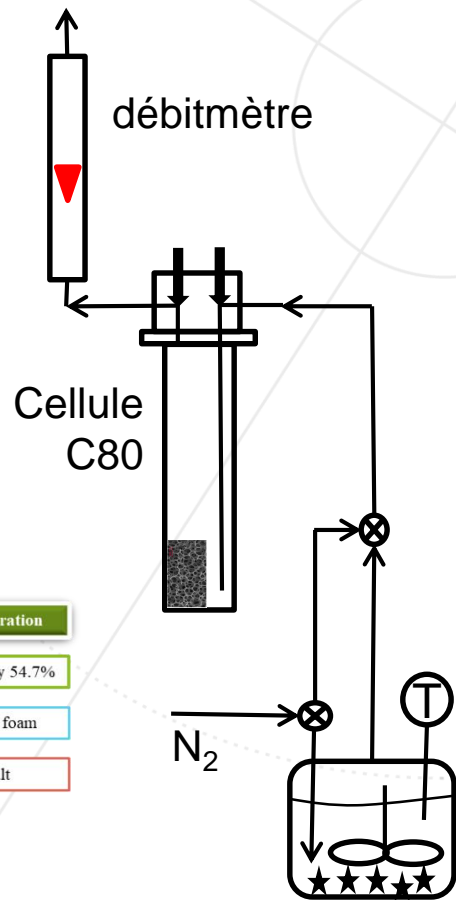


- Initial state**
- Humidity 0.4%
- Metal foam
- Salt



- 1st hydration**
- Humidity 54.7%
- Metal foam
- Salt

Environmental Scanning Electron Microscopy imaging



contrôle HR
(55 % à T = 23 °C)

Isotherme d'hydratation / déshydratation

Constantes :

Température
Humidité relative
Débit

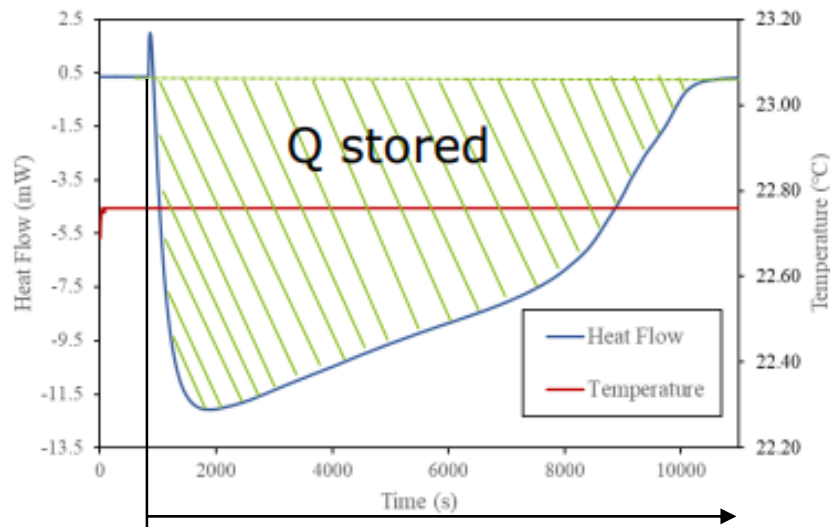
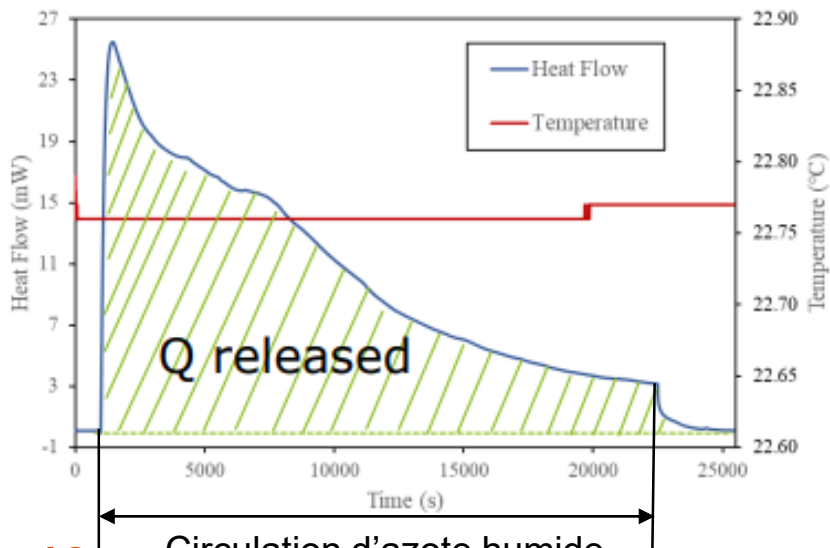
Variables :

Nature échantillon
Durée d'hydratation

Mesures :

Quantité de chaleur stockée
Puissance max
Dynamique des échanges
Stabilité thermochimique, mécanique

Typical hydration/dehydration DSC curves



Principaux résultats

- Les cristallites de CaCl_2 supportées sur mousse métallique montrent une meilleure stabilité aux cycles d'hydratation/déshydratation que le sel seul
- Ni et Al donnent des résultats similaires en termes quantitatifs
- Ni est supérieur à Al en termes cinétiques

Article en préparation

Thèse à soutenir fin 2023

Ni foam+CaCl₂ composite
≈
Al foam+CaCl₂ composite

