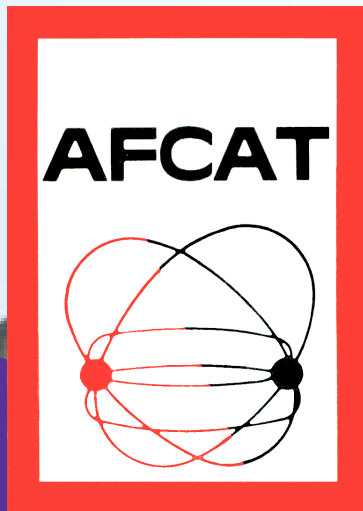


JCAT53 – Palaiseau – 22-24 mai 2023



Une école de l'IMT



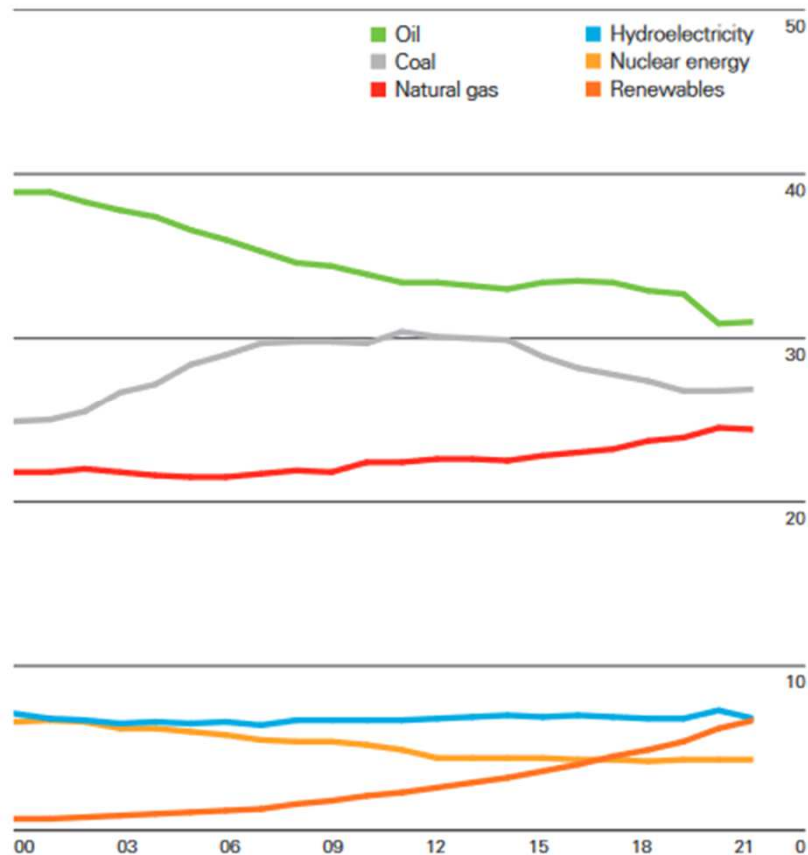
Stockage de l'énergie thermique:
apport de l'analyse thermique
et de la calorimétrie

Loïc Favergeon



**Consommation mondiale d'énergie primaire en 2021 : 595,15 exajoules (520,90 en 2011)
dont 82,38 en Europe, dont 9,41 en France**

Shares of global primary energy
Percentage



En 2021

Pétrole + charbon + gaz = 82,3%

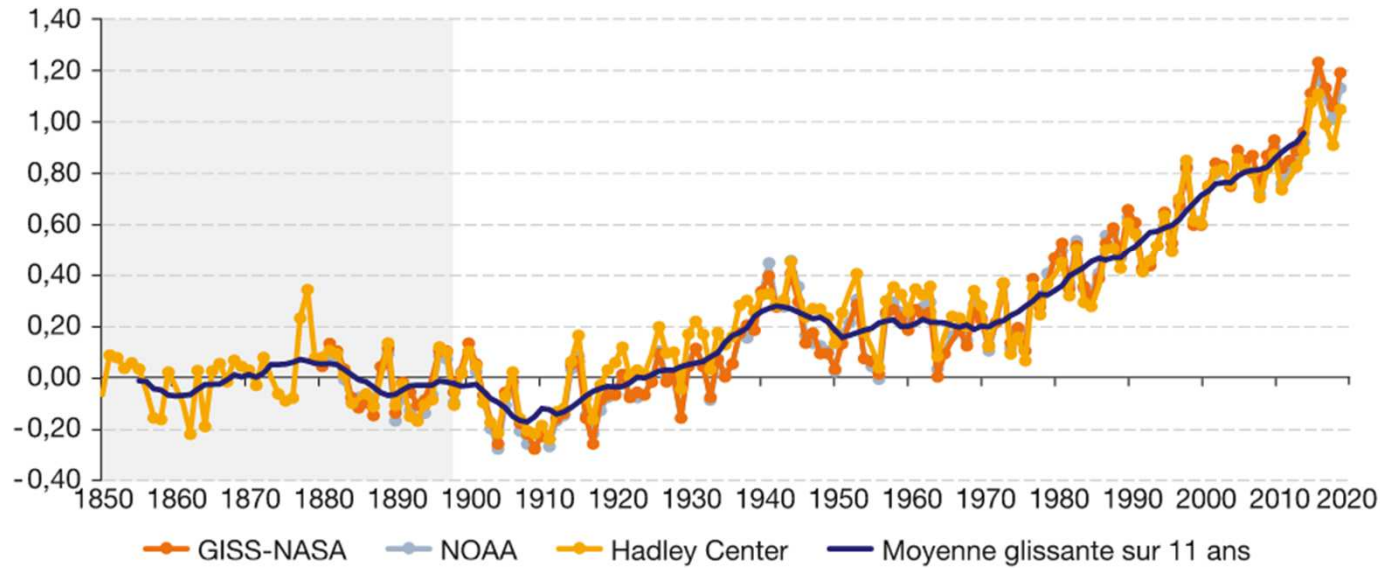
Hydroélectricité : 6,8%

Nucléaire : 4,2%

Renouvelables : 6,7%

Contexte

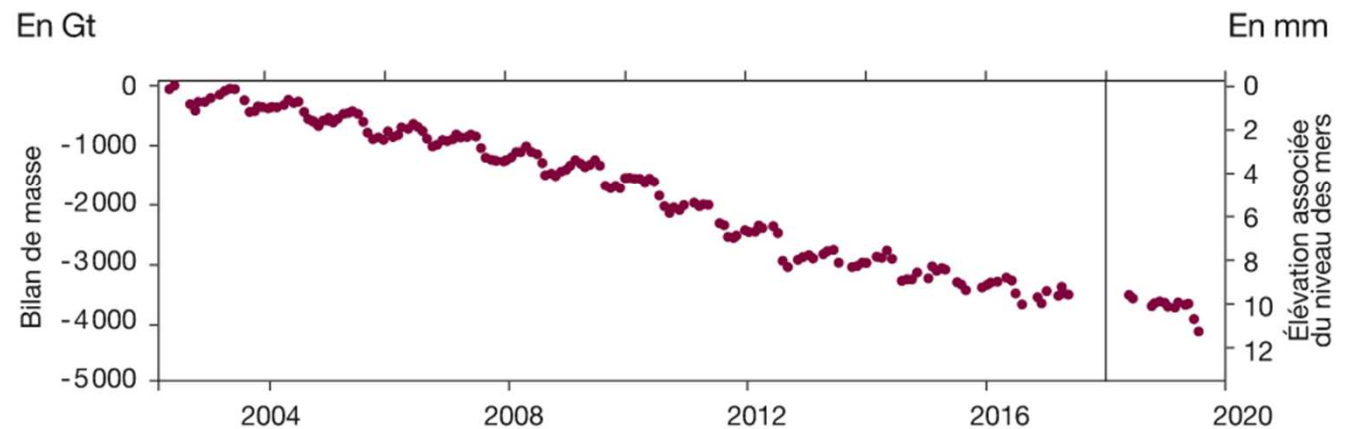
En °C
Anomalie des températures (référence 1850-1900)



Note : en grisé la période préindustrielle 1850-1900.

Sources : NASA ; NOAA ; Hadley Center

BILAN DE MASSE DES GLACES DU GROENLAND DE 2002 À 2019



Source : GRACE, GRACE-FO. Traitement : Danish Meteorological Institute, GEUS, DTU Space

Contexte

Plusieurs problèmes !

- Les ressources fossiles ne sont pas illimitées (le soleil non plus, mais il a encore de beaux jours devant lui) -> il faut des alternatives
- Le climat change, trop et trop vite -> il faut réduire le dégagement de gaz à effet de serre (pas uniquement, mais ça ira dans le bon sens)

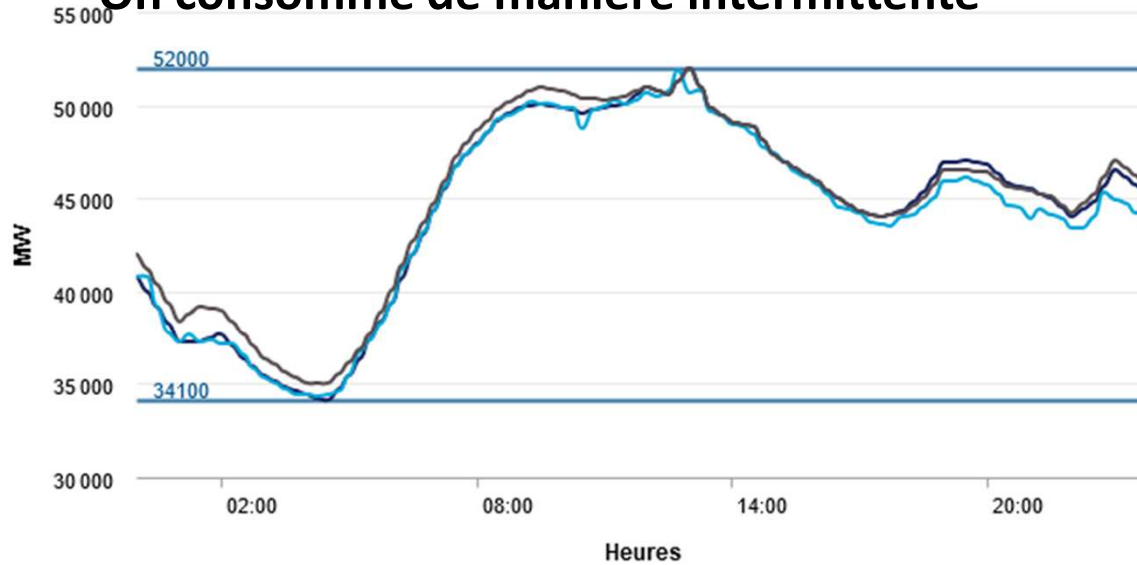
Il faut des solutions !

- > moins/mieux consommer
- > augmenter la part des énergies non fossiles, moins émettrices de CO₂
nucléaire, solaire, éolien,...

Mais la solution miracle n'existe pas...

Contexte

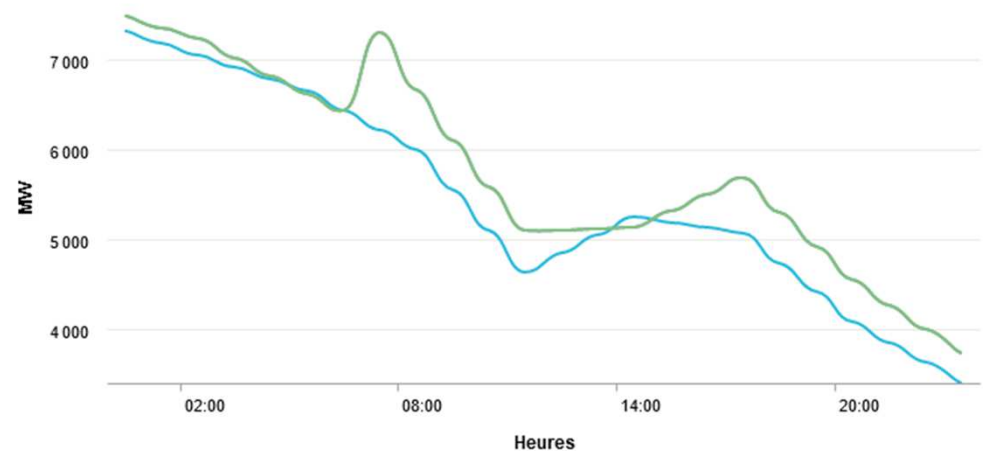
On consomme de manière intermittente



- Consommation 34387 MW
- Prév. estimée J 34100 MW
- Prév. initiale J-1 35000 MW
- Conso corr. eff.

*Consommation d'électricité en France,
mardi 2 mai 2023
Source : RTE*

Avec l'éolien et le solaire, on produit de manière intermittente



- Prév. de référence 3407 MW
- Prév. du jour 3735 MW
- Dernière prévision 3735 MW

*Production d'électricité éolienne en France,
mardi 2 mai 2023
Source : RTE*

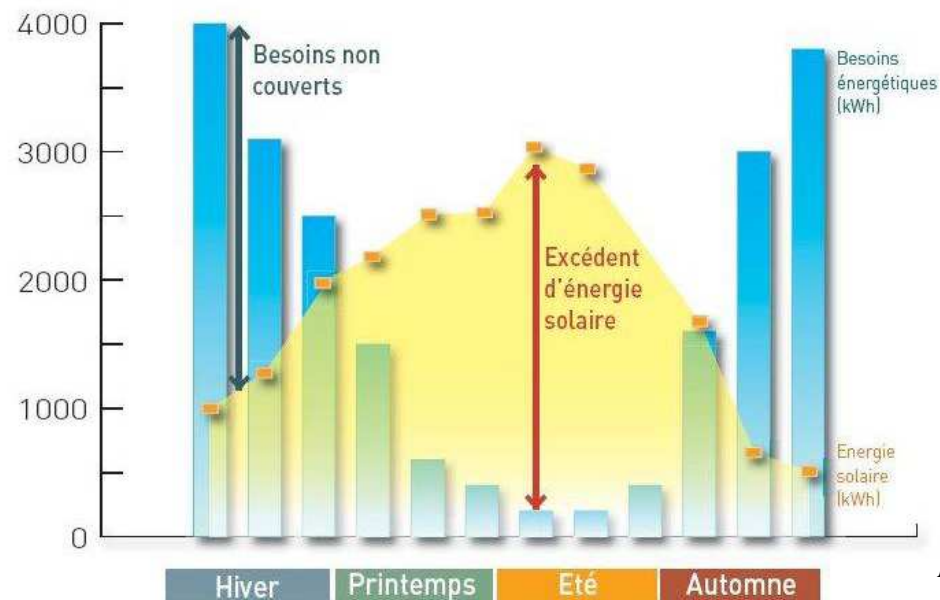
Contexte

L'exemple de l'énergie dans le bâtiment :

- En Europe, la consommation d'énergie des bâtiments représente environ 40% de la consommation totale d'énergie
- Le chauffage représente environ 65% de la consommation d'énergie d'un bâtiment

⇒ Fort potentiel d'économie d'énergie et de réduction des émissions de CO₂

**Hiver:
déficit d'énergie
solaire**



**Été:
excédent
d'énergie solaire**

Nathalie MAZET – SFT Groupe Thermodynamique

**Une utilisation de l'énergie solaire pour le chauffage des bâtiments
nécessite un système de stockage**

Enjeux des systèmes de stockage d'énergie thermique

Objectifs :

Disposer d'énergie à la fois à l'endroit et au moment où on en a besoin

Lisser les pics de charge

Améliorer le confort thermique

Limites théoriques

Limites technologiques

Limites économiques

Plusieurs échelles de temps :

Heure

Jour

Semaine

mois

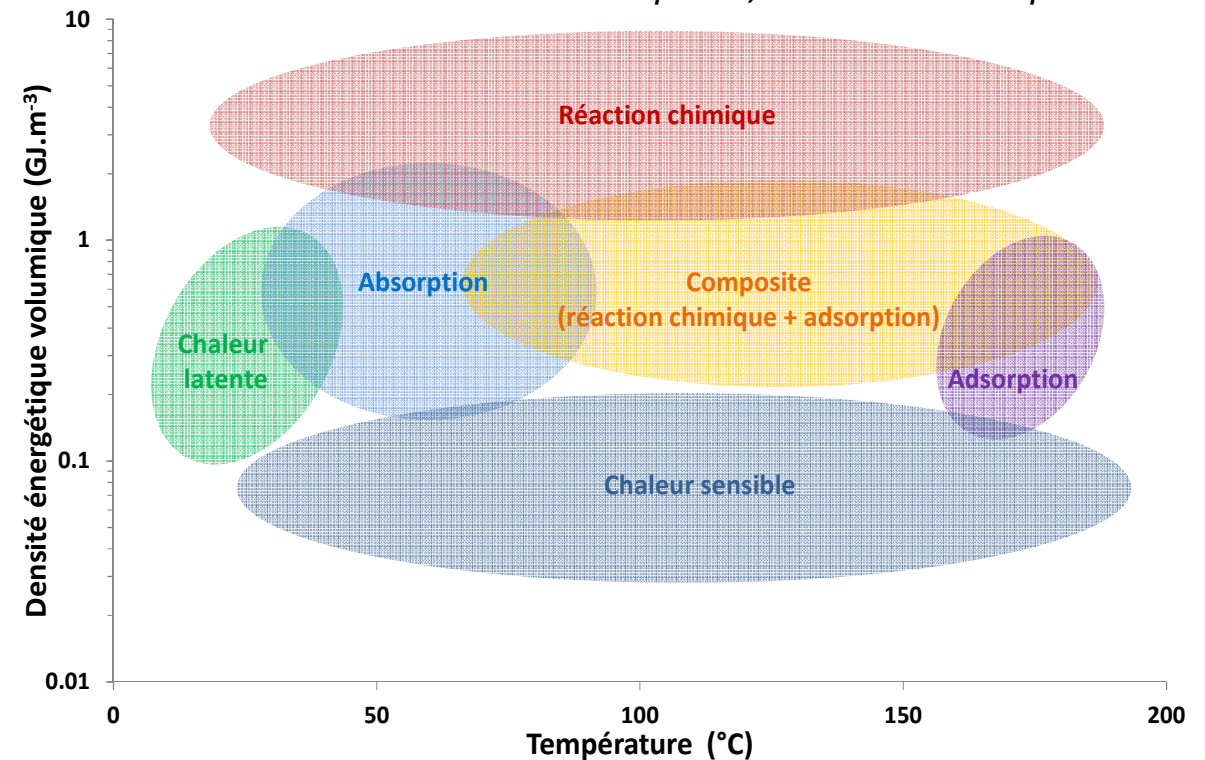
-> plusieurs principes physiques disponibles

Enjeux

Différents principes de stockage de l'énergie thermique

- Chaleur sensible
- Chaleur latente (MCP)
- Adsorption/absorption
- Réactions chimiques

*Les applications actuelles de la calorimétrie
Coord. : J. Rouquerol, Actualité chimique 2019*



Pour le stockage inter-saisonnier,
besoin d'une forte densité énergétique
et de peu de perte d'énergie thermique au cours de stockage
-> Intérêt du stockage de chaleur par voie chimique

Fonctionnement du stockage thermo-chimique intersaisonnier

Été: charge du système
Réaction endothermique

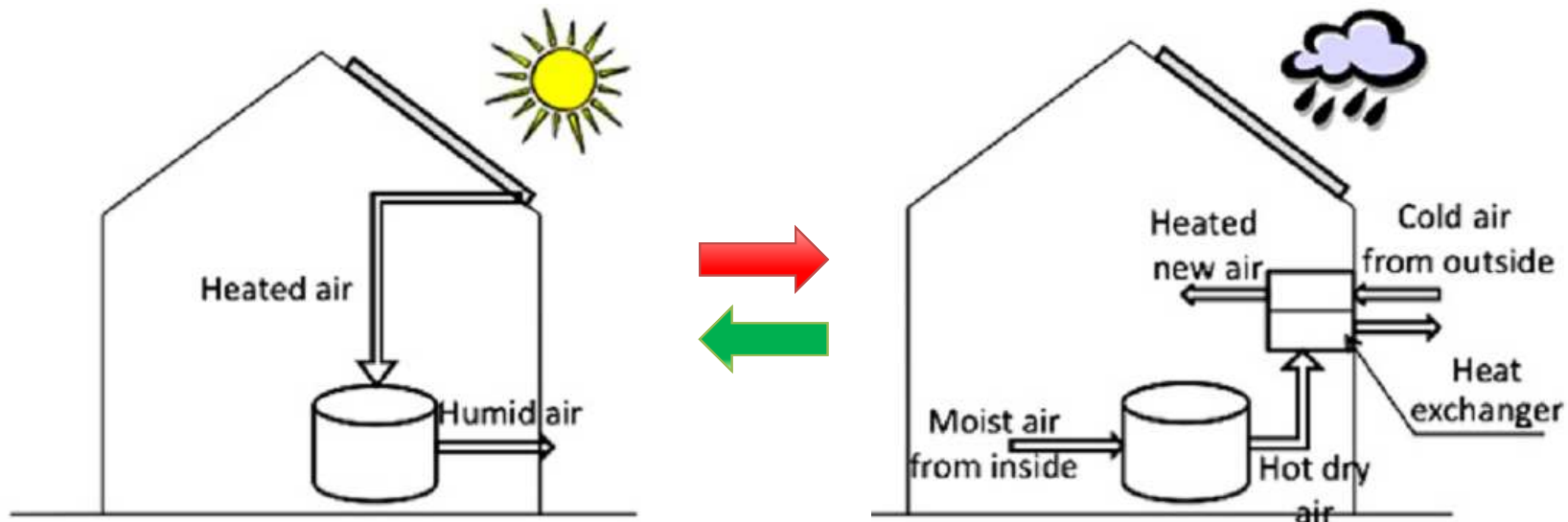
Hiver: décharge du système
Réaction exothermique

Des exemples de réactions :

Décomposition endothermique



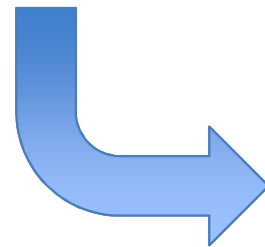
Synthèse exothermique



Quels matériaux/systèmes pour le stockage thermochimique inter-saisonnier

Critère de choix des matériaux et des systèmes

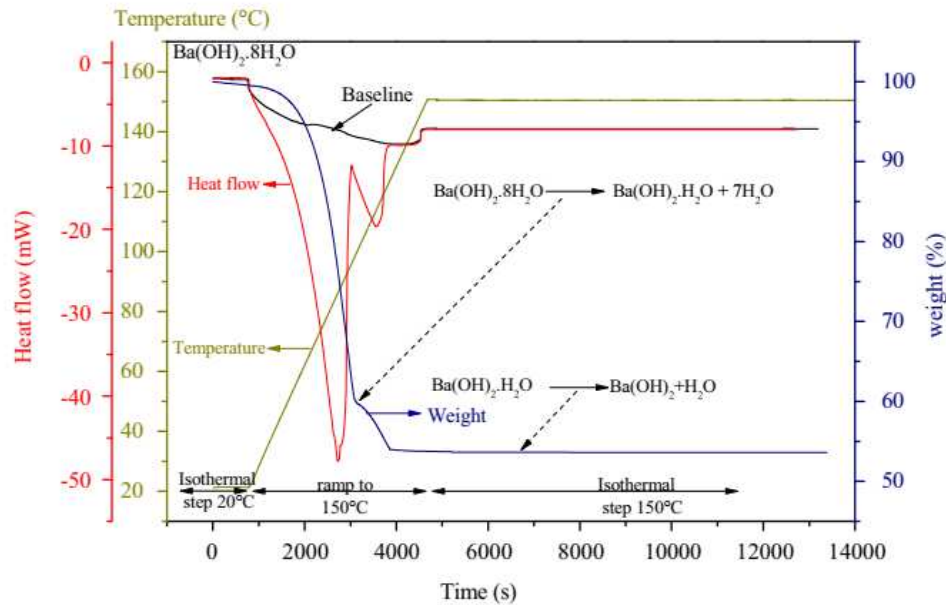
- coût faible
- disponibilité des matériaux
- fluide non toxique → H_2O , CO_2 ,... OK ; NH_3 pas acceptable
- forte densité énergétique de stockage
- puissance de restitution de l'énergie importante
- cyclabilité du système réactionnel



Apport de l'analyse thermique
et de la calorimétrie

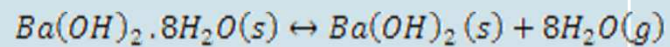
Couplage TG-DSC

1^{ère} déshydratation à
150°C



Total dehydration heat ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{salt}}$)

1st dehydration



1500

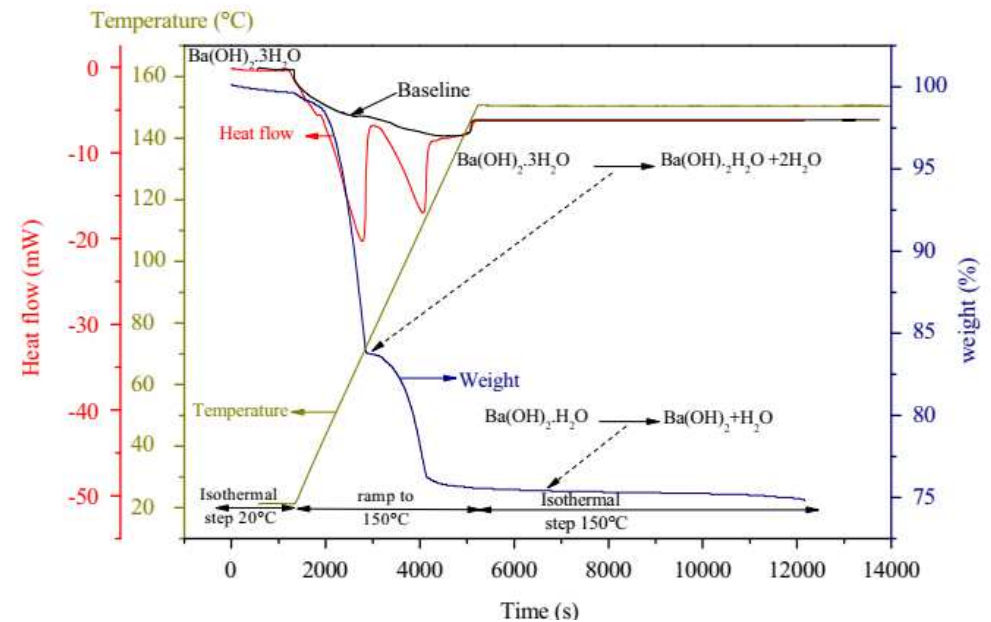
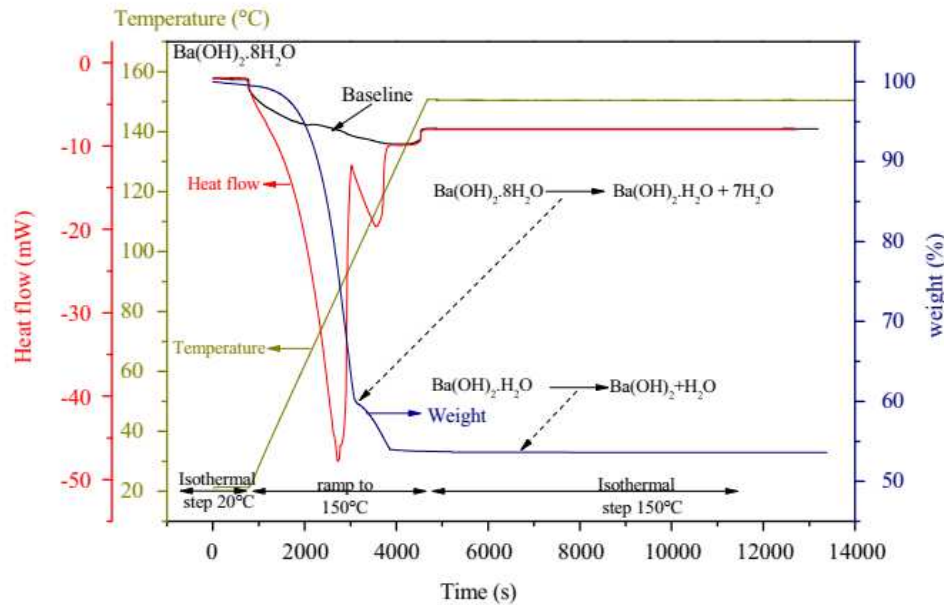
Cyclabilité $Ba(OH)_2 \cdot xH_2O$

Couplage TG-DSC

1^{ère} déshydratation à
150°C

Hydratation à 20°C
pendant 16 h à RH30 %

2^{nde} déshydratation à 150°C



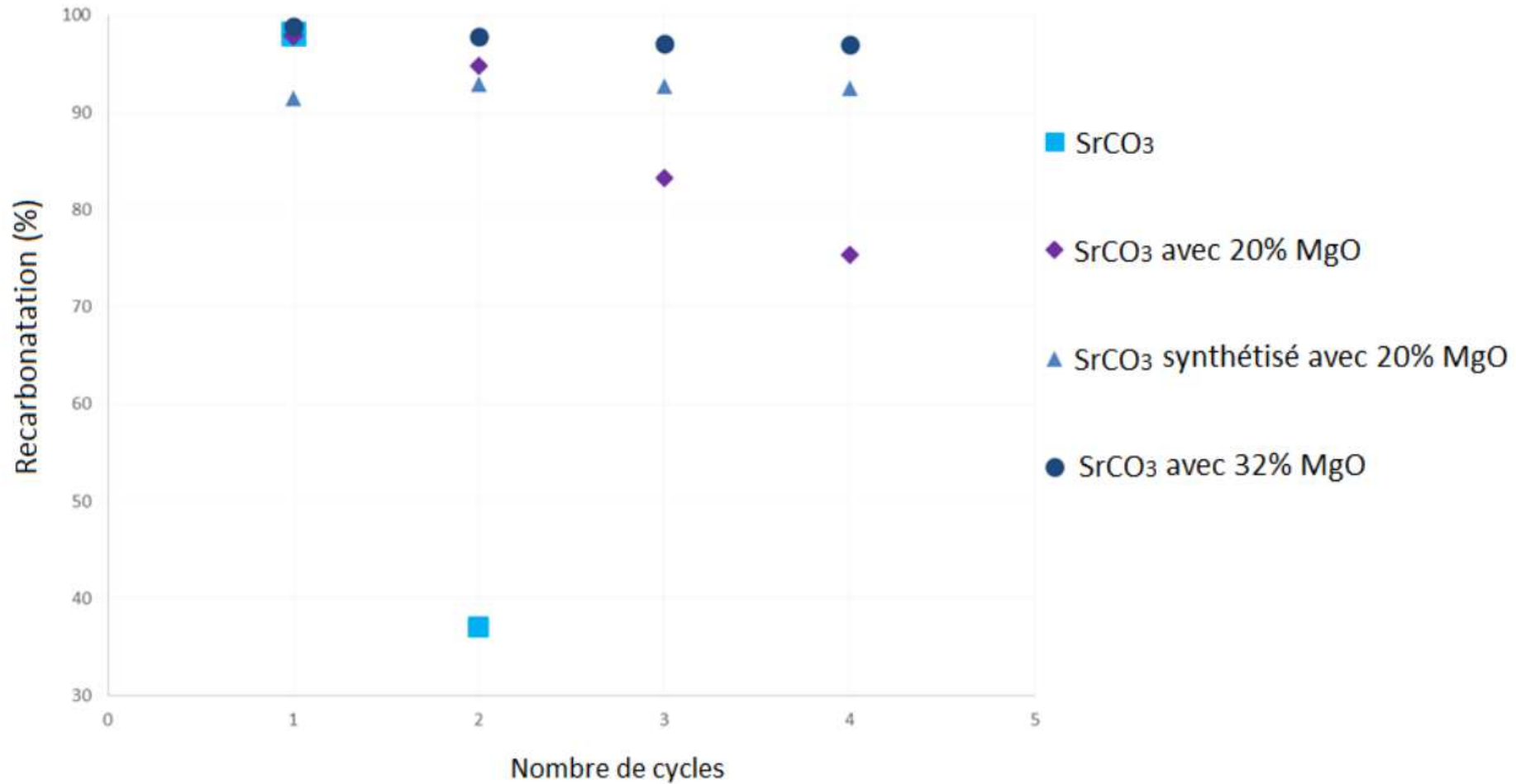
Total dehydration heat ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{salt}}$)

1 st dehydration	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) \leftrightarrow Ba(OH)_2(s) + 8H_2O(g)$	1500
2 nd dehydration	$Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O(s) \leftrightarrow Ba(OH)_2(s) + 3H_2O(g)$	835

- 44%

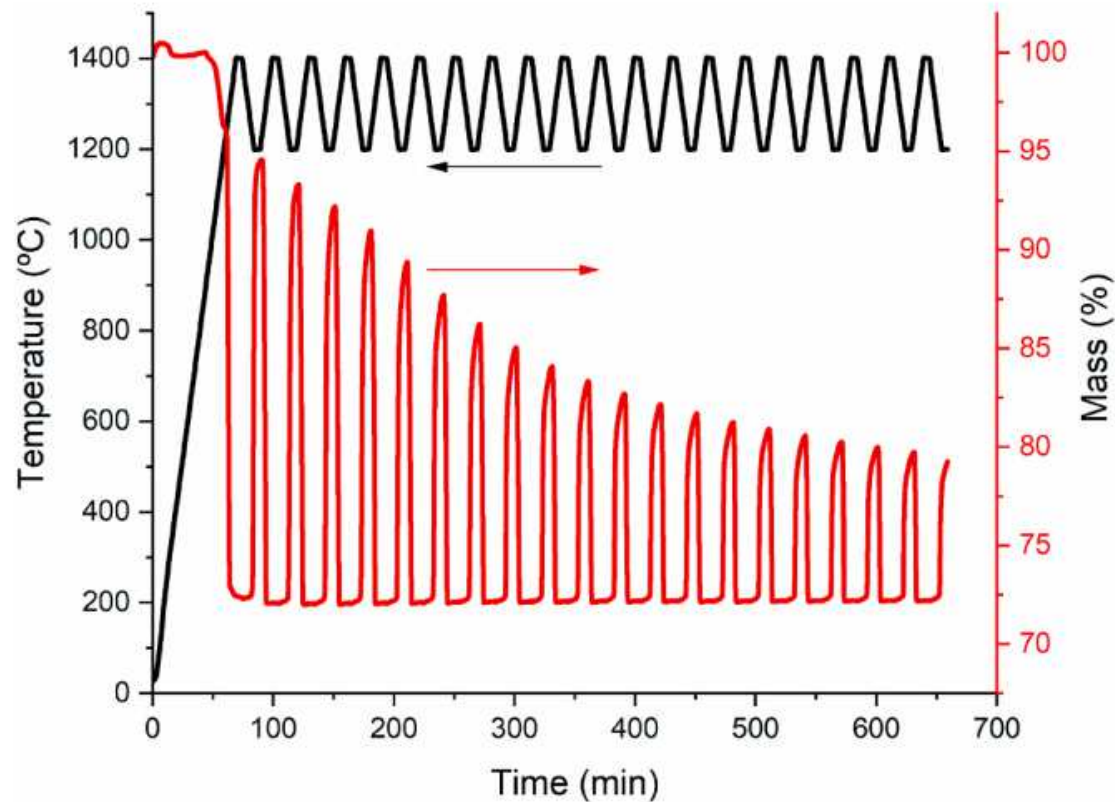
Cyclabilité SrO – CO₂ et composites

Thermobalance



Thermobalance

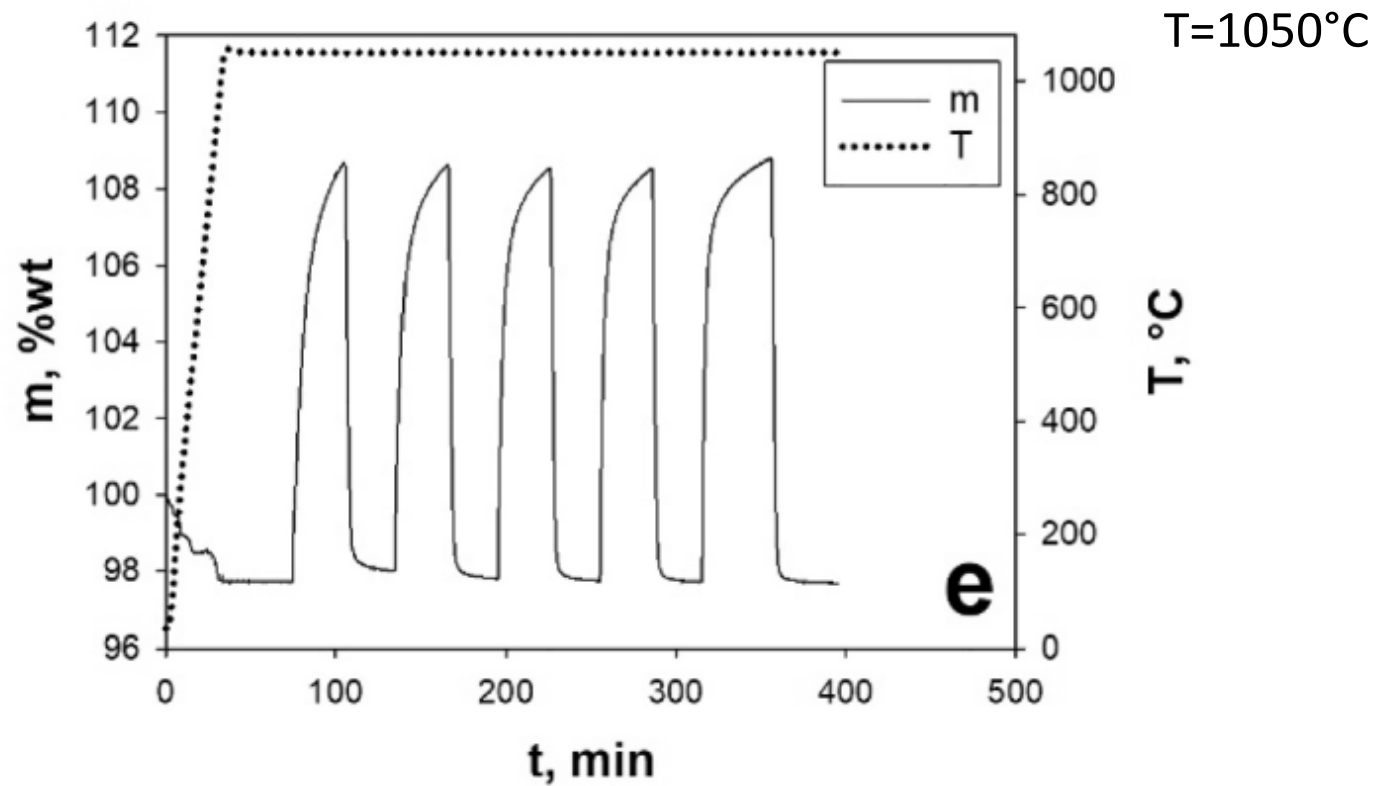
Isobare, cycles de température



Calcination/carbonation d'un composite SrCO₃/ZrO₂ (90/10 wt)
Haute température, CO₂ pur

Couplage TG-DSC
Isotherme, cycles de pression

Composite SrO-Al₂O₃ (66/34 wt)

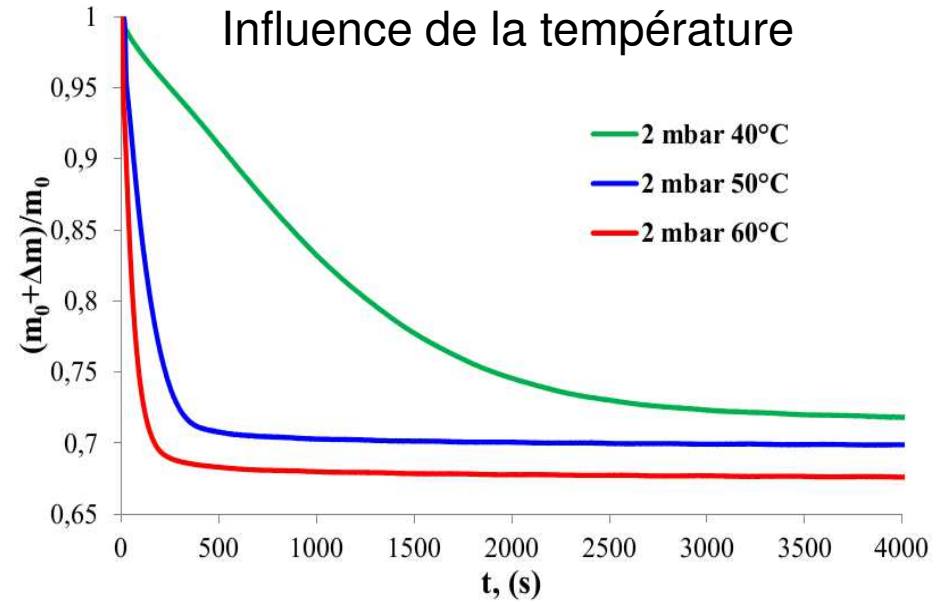
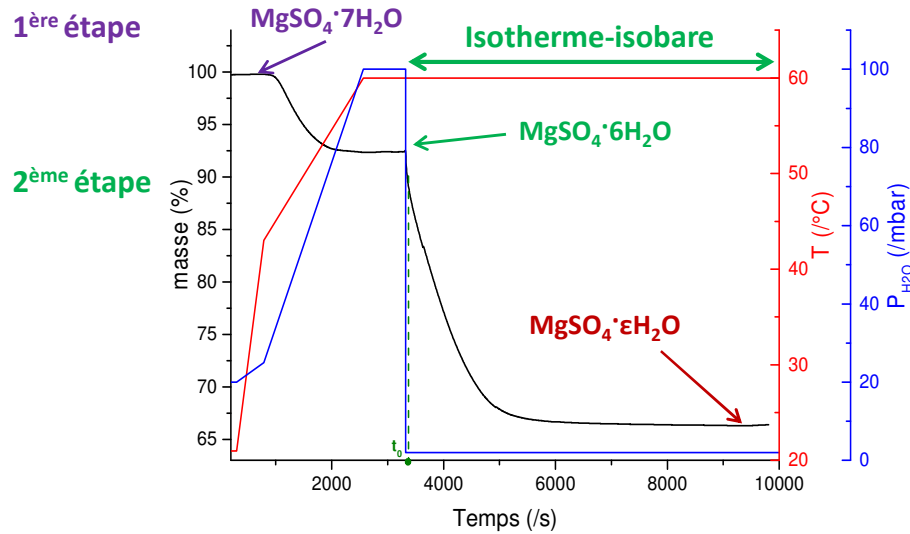


Carbonatation sous CO₂ pur

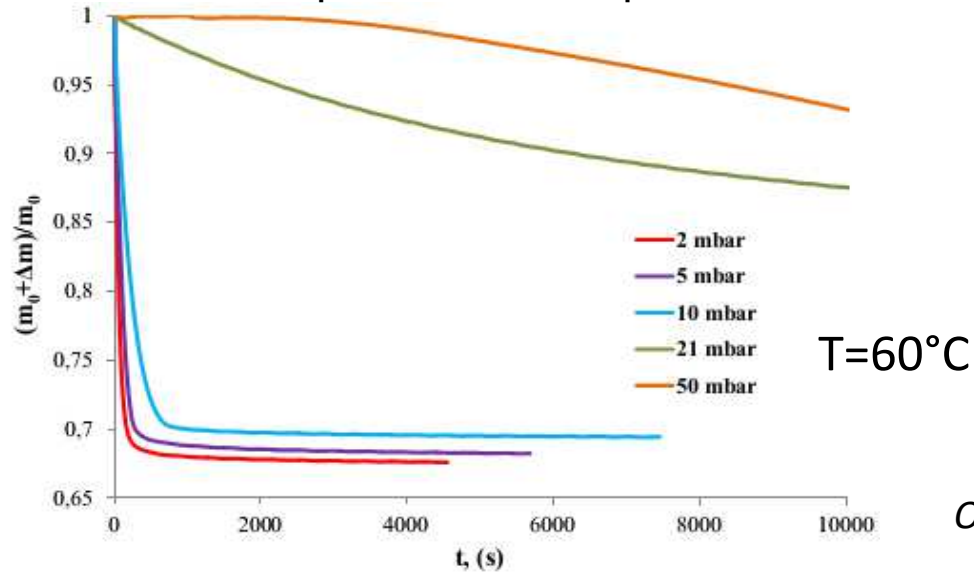
Calcination sous Ar pur

Densité énergétique $MgSO_4 \cdot xH_2O$

Thermobalance symétrique



Influence de la pression de vapeur d'eau



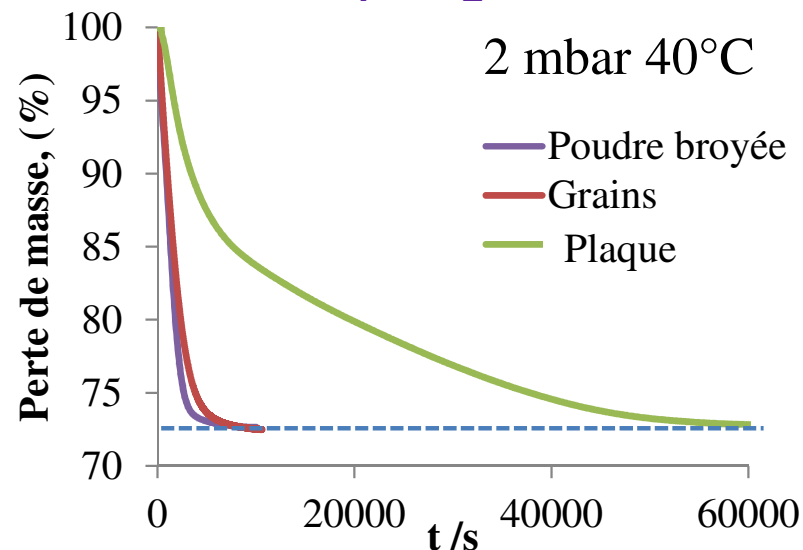
Δm dépend du couple $(T - P(H_2O)) \dots$

Le processus d'adsorption est-il dominant ?

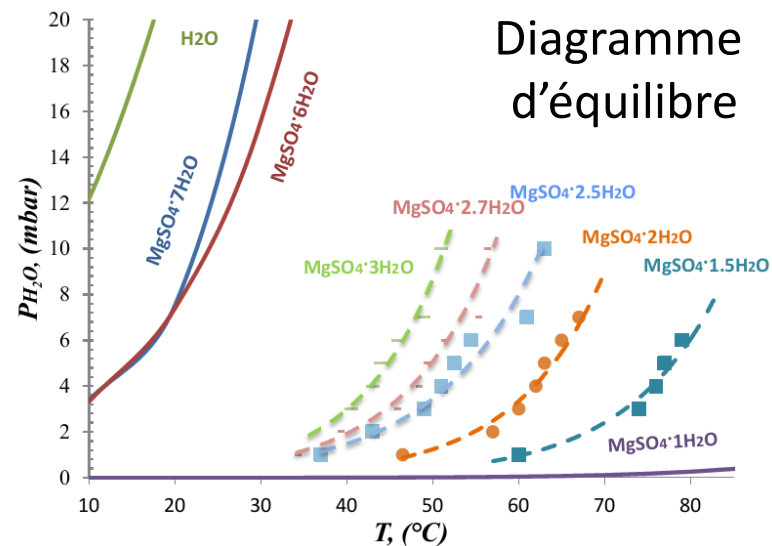
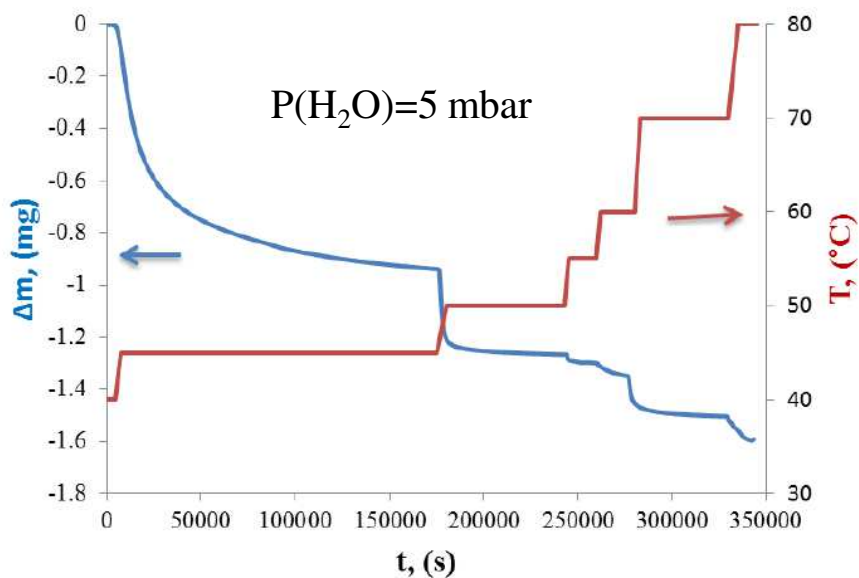
	Perte de masse, %	Surface spécifique $m^2.g^{-1}$
Poudre broyée (5 μm)	27,47	6,2
Grains (200-500 μm)	27,49	0,9
Plaque	27,16	0,2

➔ vitesses différentes, pertes de masse identiques

$MgSO_4 \cdot xH_2O$



Déshydratation de $MgSO_4 \cdot 6H_2O$: condition isobare et paliers de température



$\varepsilon(H_2O) = f(T)$ à P_{cste} ➔ Équilibre divariant entre la vapeur d'eau et les molécules d'eau du solide

MgSO₄·xH₂O

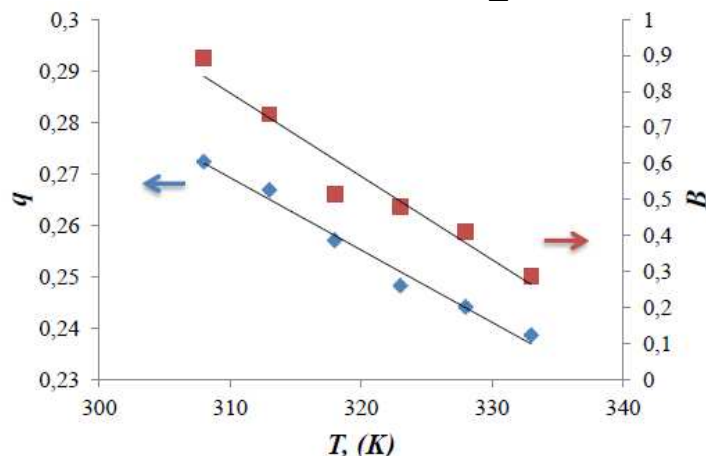
Modèle thermodynamique d'hydrate non-stoechiométrique
-> Densité énergétique



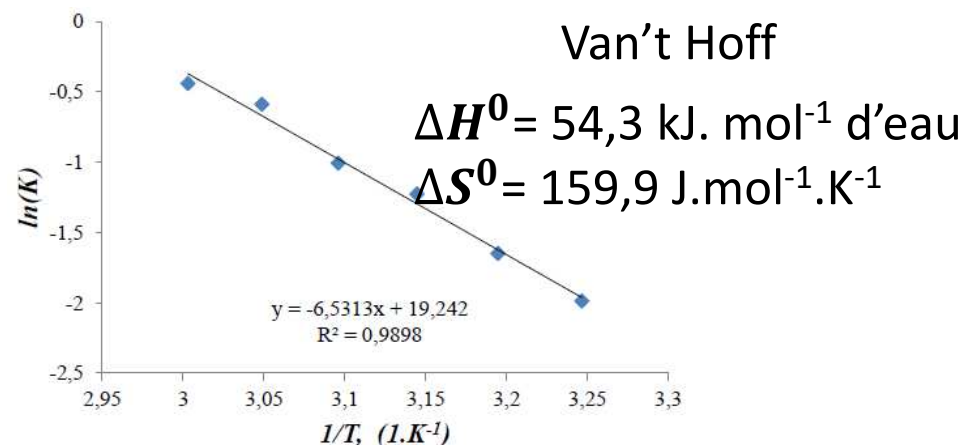
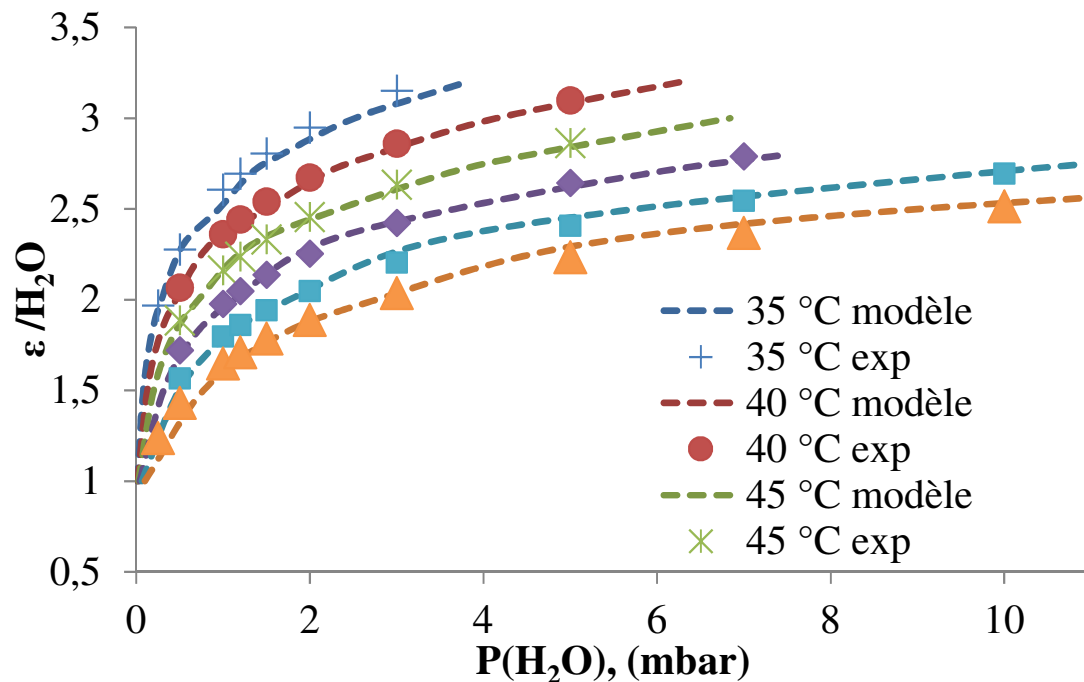
- Hydrate à molécules d'eau localisées
- Solution solide strictement régulière

$$\ln \gamma_i = x_j^2 B$$

Isotherme:
$$\varepsilon = n + \frac{p \frac{\gamma_1 p q}{\gamma_2}}{K + \frac{\gamma_1 p q}{\gamma_2}}$$



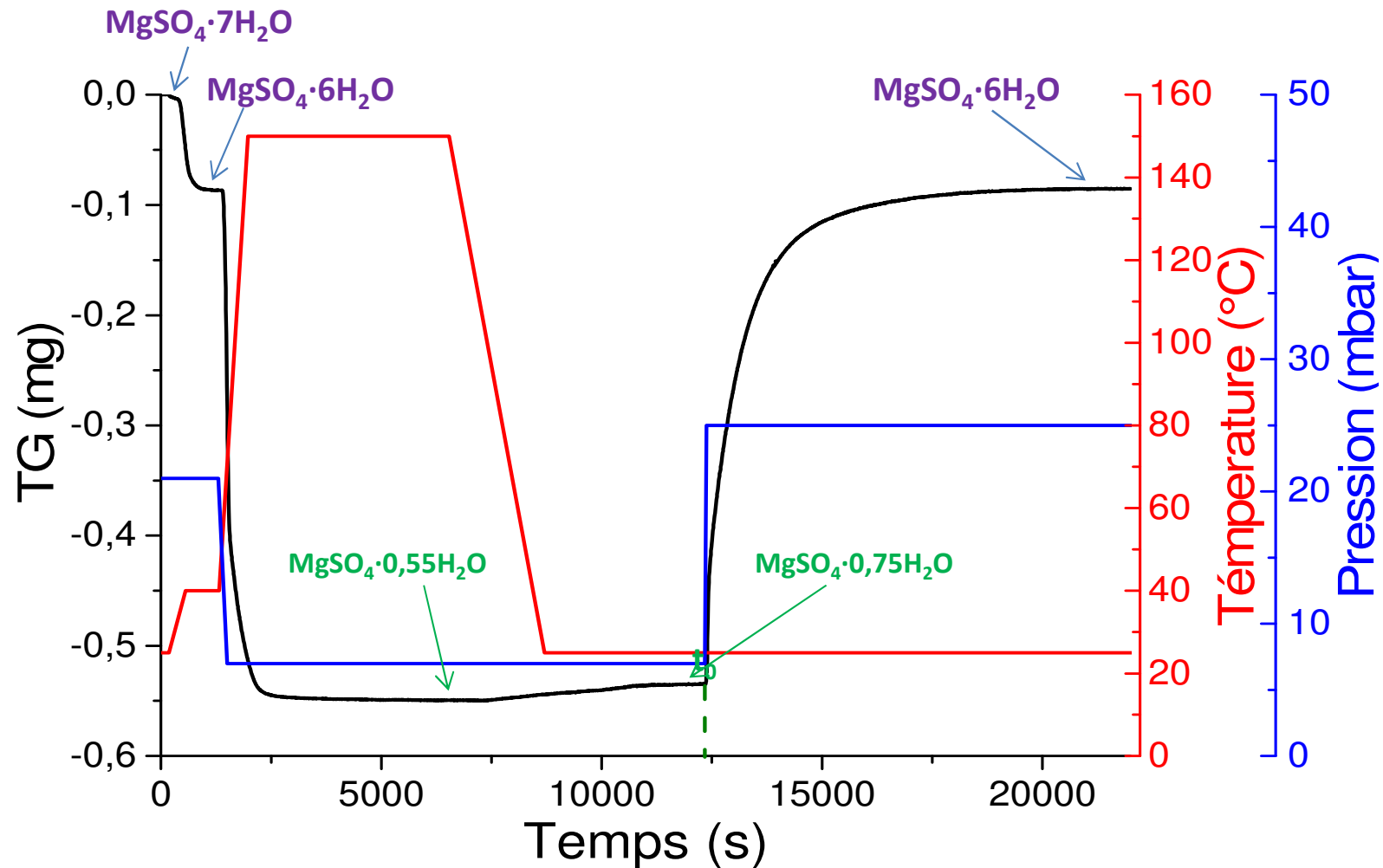
Interactions entre molécule H₂O
et interactions entre H₂O et le squelette solide
quand T



Littérature (V. M. van Essen et al. *J. Sol. Energy Eng.*, 131 (2009) 41014) :
hexahydrate -> anhydre : $\Delta H = 319 \text{ kJ/mol}$ soit $54,1 \text{ kJ/mol}$ d'eau

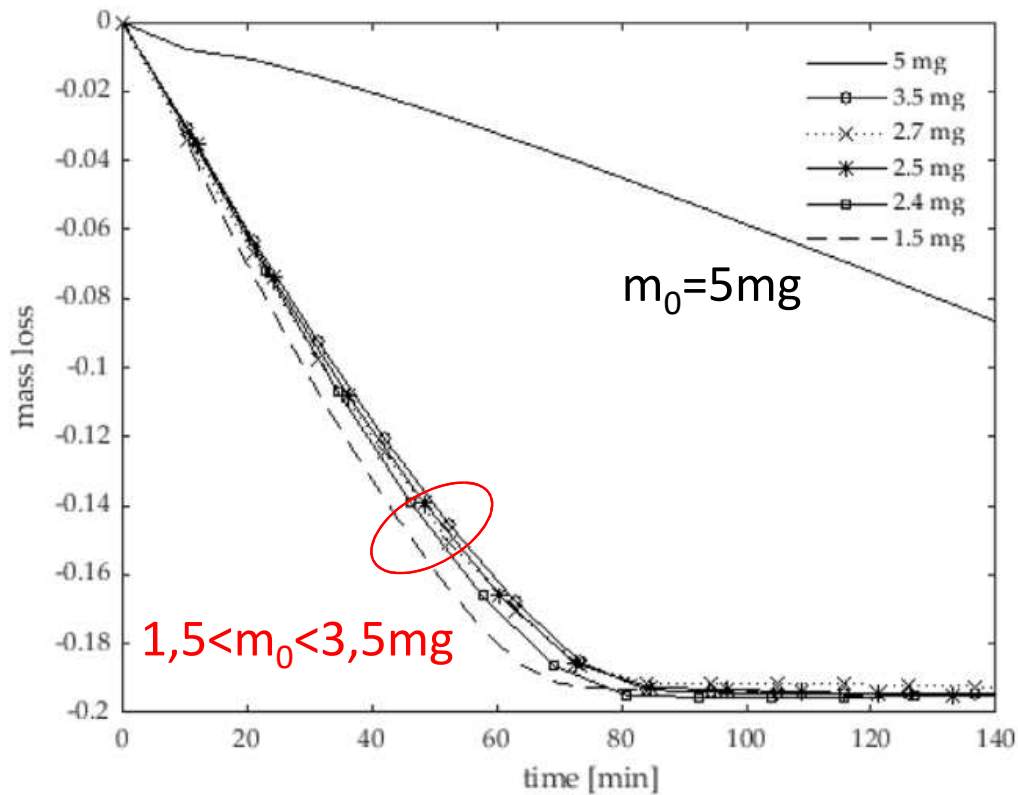
Puissance de restitution = cinétique de l'hydratation

Thermobalance : protocole opératoire



Bonnes pratiques pour l'acquisition de données cinétiques

Déshydratation de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Influence de la masse initiale en TG



$T = 60^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2\text{O}) = 10\text{hPa}$

Hydratation de MgSO_4 Influence de la hauteur de poudre initiale en TG-DSC

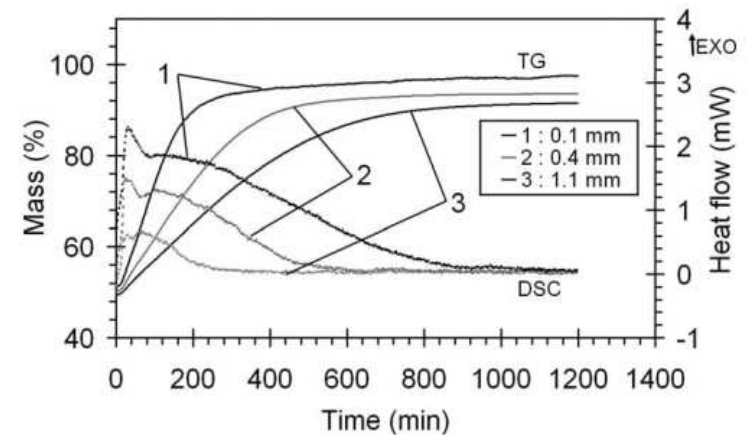
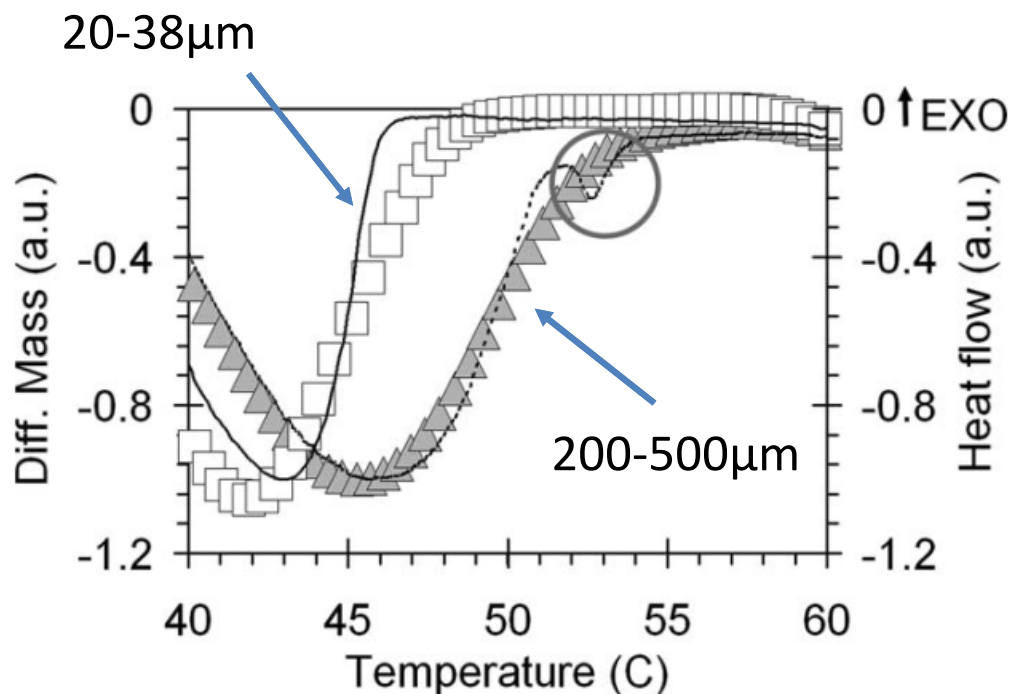


Fig. 6 Mass (TG) and heat flow (DSC) as a function of time for hydration of MgSO_4 at 25°C and $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.3\text{ kPa}$ for three different values for the layer thickness

$T = 25^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2\text{O}) = 23\text{hPa}$

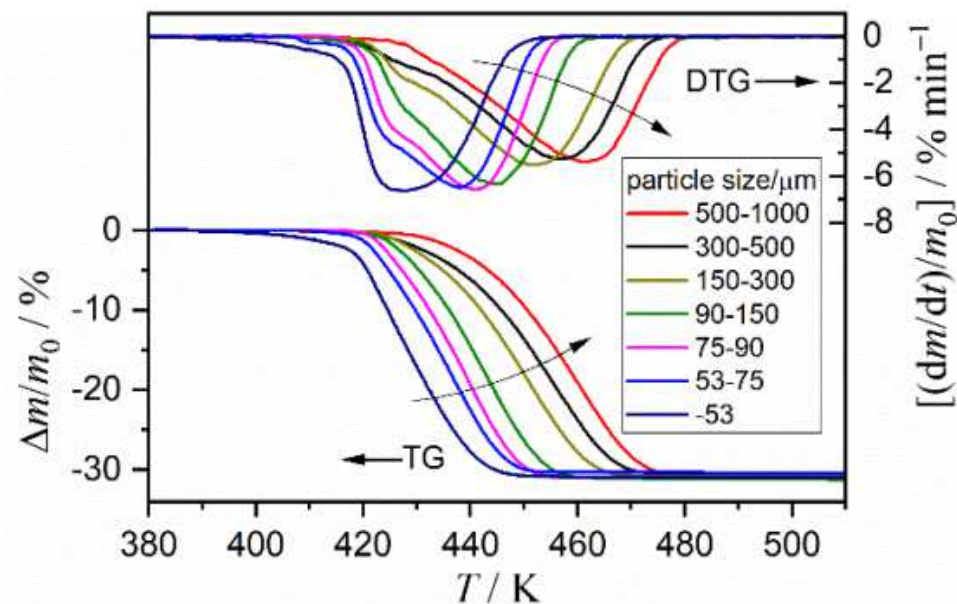
Bonnes pratiques pour l'acquisition de données cinétiques

Hydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot$
Influence de la taille des particules
en TG-DSC



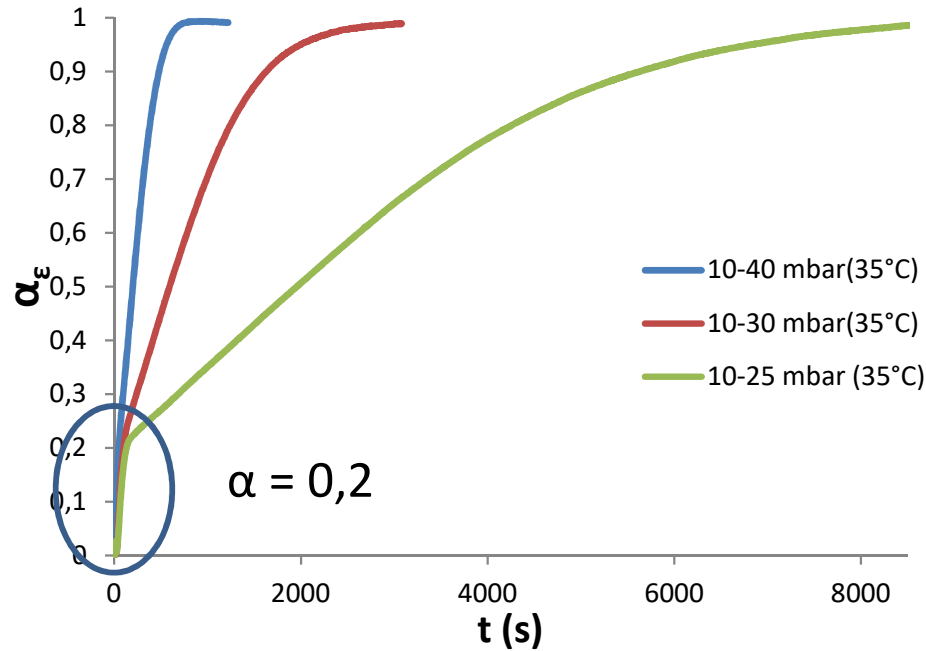
$\beta=1^\circ\text{C}/\text{min}$, $P(\text{H}_2\text{O})=23\text{hPa}$

Décomposition de KHCO_3
Influence de la taille des particules en TG



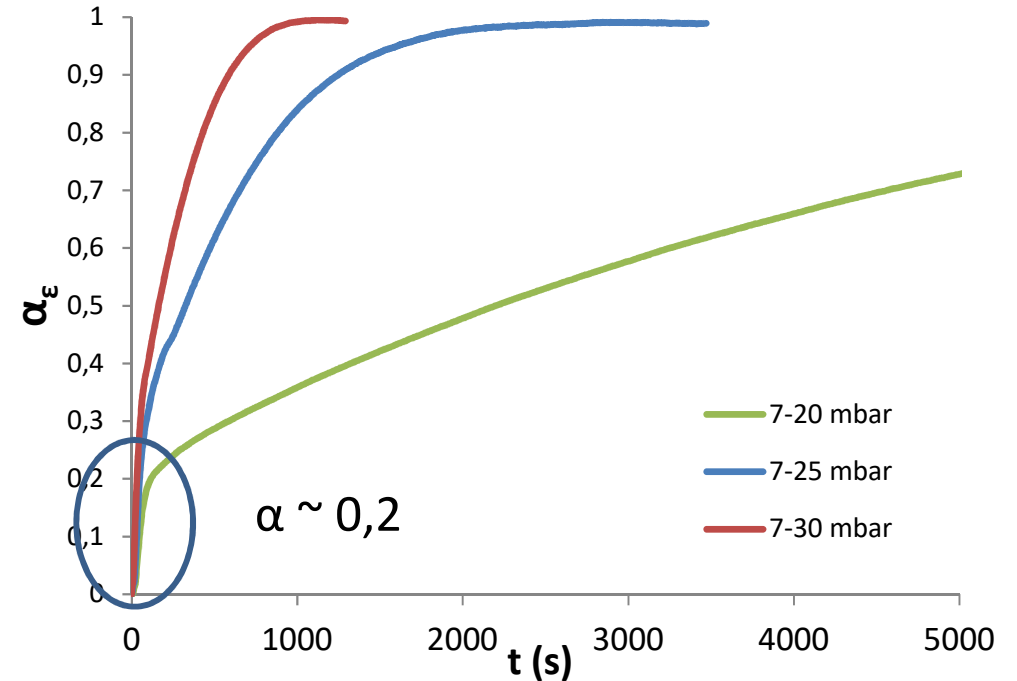
$m_0 = 3.01 \pm 0.03 \text{ mg}$
sous N_2

Étude expérimentale de la réaction hydratation de $MgSO_4 \cdot xH_2O$



Pression initiale **10** mbar à 35°C

Point initial: $MgSO_4 \cdot 0,85H_2O$



Pression initiale **7** mbar à 30°C

Point initial: $MgSO_4 \cdot 0,75H_2O$

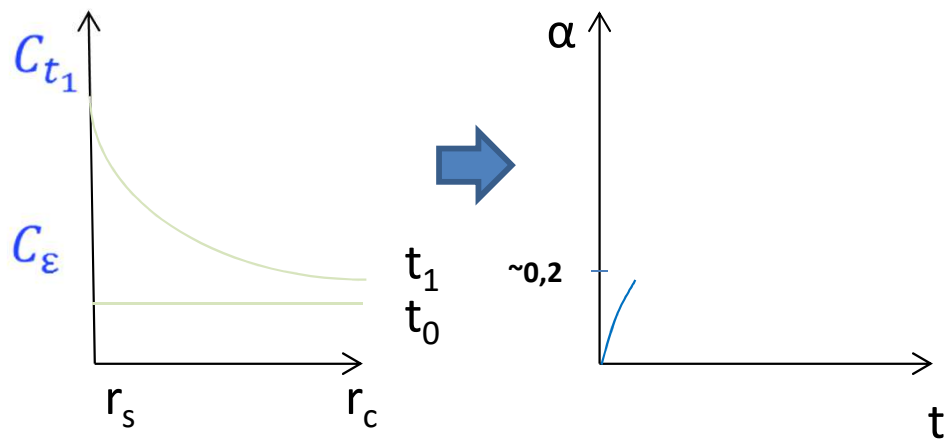
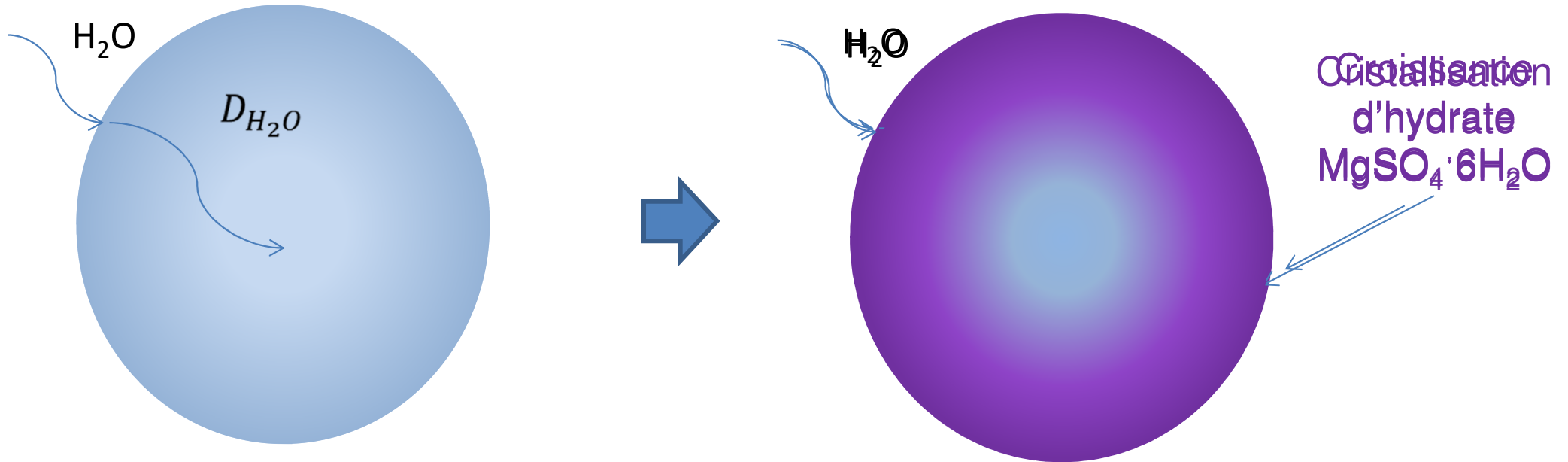
$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t - m_0}{m_{th}}$$

$$m_{th} = \frac{m_0}{\varepsilon M_{H_2O}} \cdot M_{MgSO_4 \cdot 6H_2O}$$

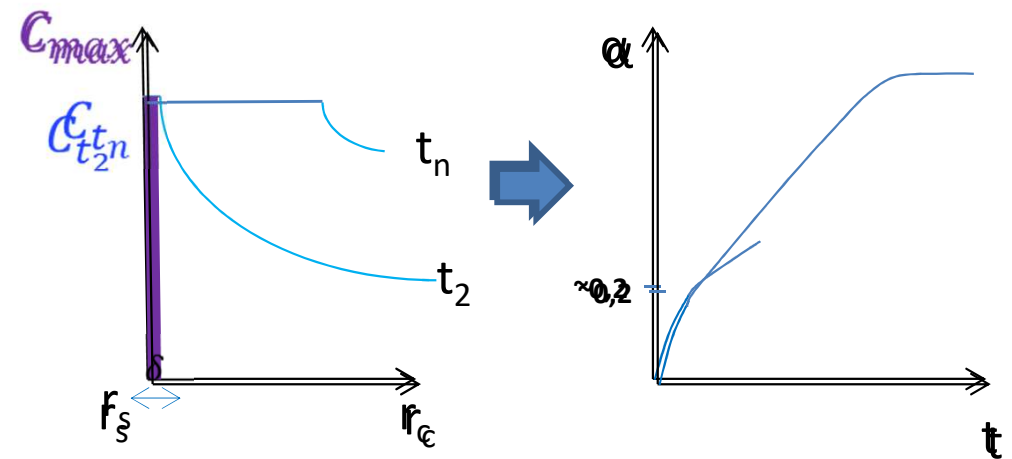


De 0 à 0,2 et de 0,2 à 1: deux processus différents?

Modèle cinétique



Régime 1: Diffusion



Régime 2: Germination-croissance

Modèle cinétique

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

Début de la réaction, la concentration à la surface et au cœur du grain est différente:

$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{Dt}}{r_0} \right)$$

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{diffusion} = 3 \frac{m_0}{M_{MgSO_4 \cdot 6H_2O}} \varepsilon M_{H_2O} \frac{D}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{r_0 \sqrt{Dt}} \right)$$

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

Modèle cinétique

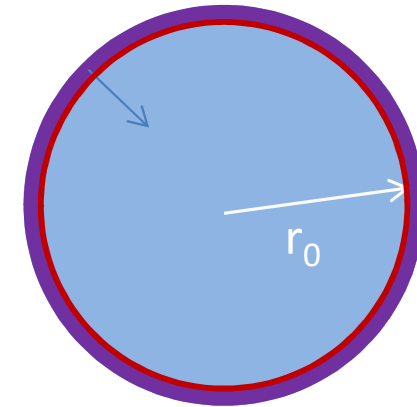
Régime 2: Germination-croissance

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 ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

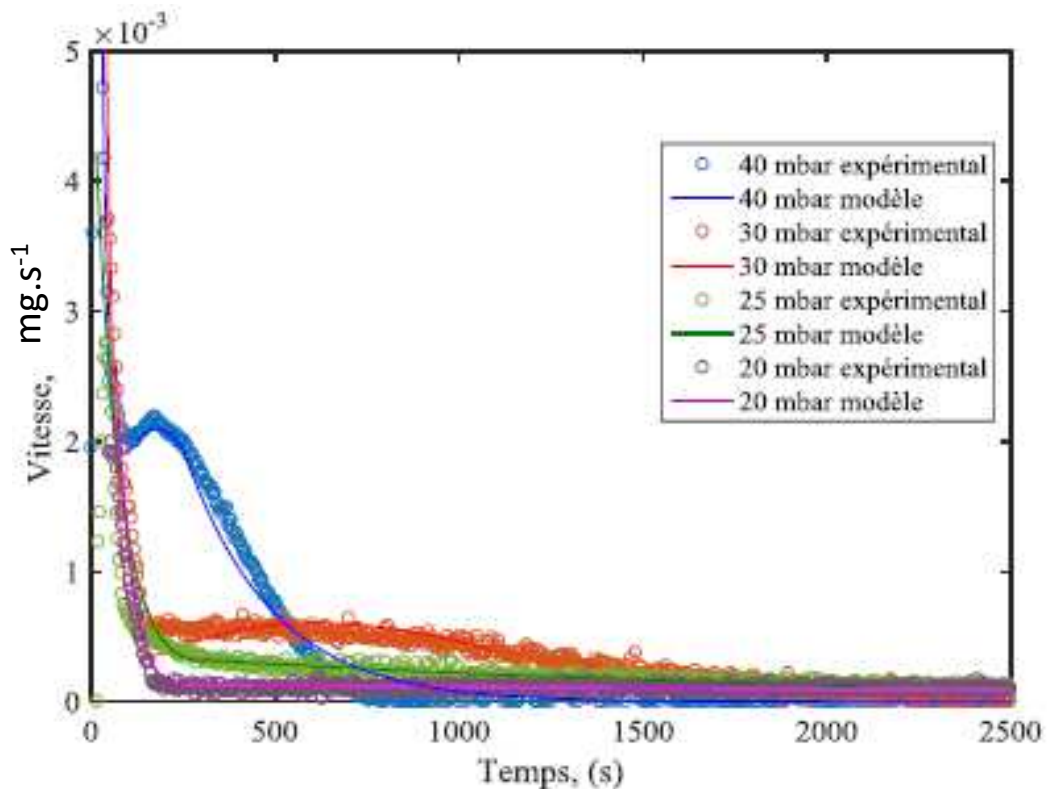
γ est la fréquence surfacique de la germination ($\text{germes.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Ajustement des courbes calculés sur des courbes expérimentales

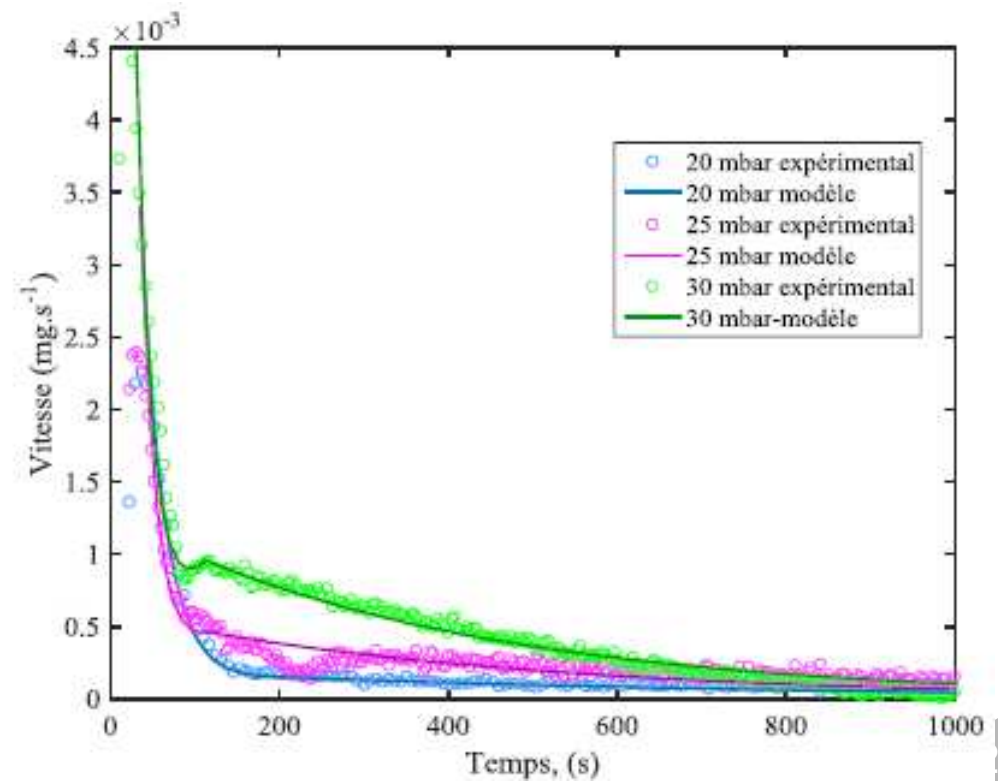
Courbes de la vitesse de l'hydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot \epsilon\text{H}_2\text{O}$

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

Isotherme à 35°C



Isotherme à 30°C



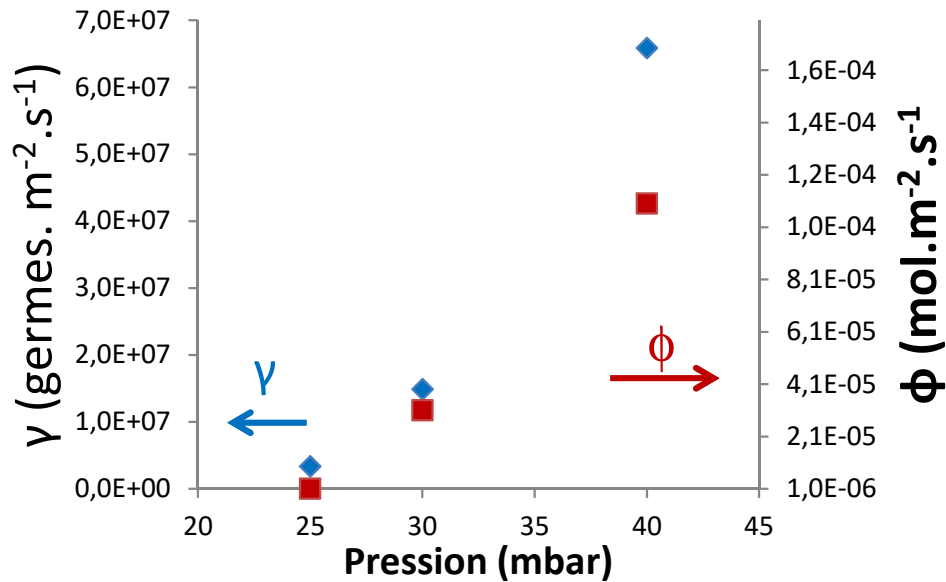
Ajustement des courbes calculés sur des courbes expérimentales

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

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

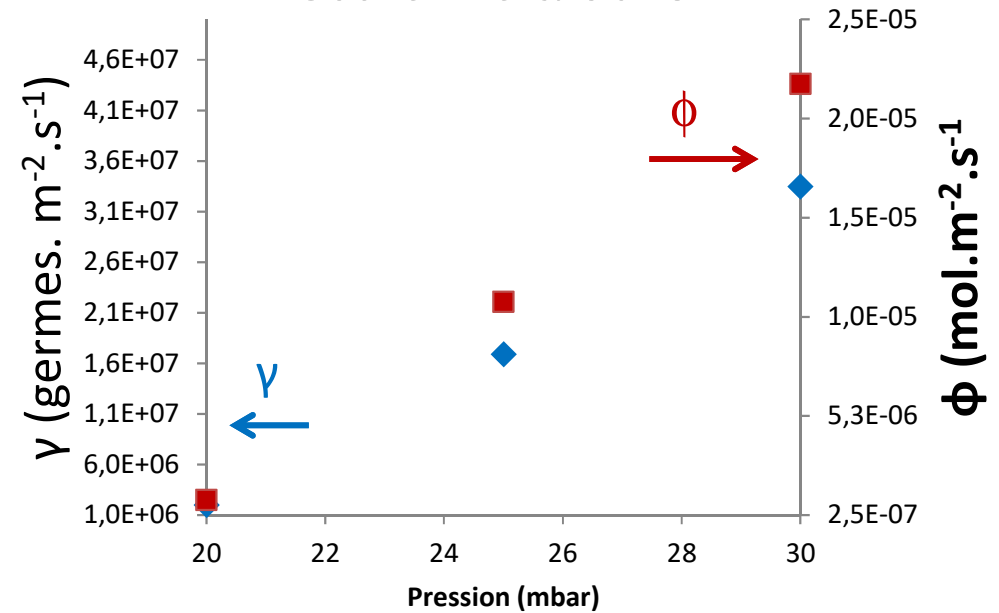
$$\frac{d\Delta m}{dt} = 12n_0 \varepsilon M_{H_2O} \pi r_0 \gamma \phi V_m \int_{\xi}^t \left(1 - \frac{\phi V_m}{r_0} (t - \tau)\right)^2 e^{-4\pi\gamma r_0^2 \tau} d\tau$$

Isotherme à 35°C



$$D = 1,66.10^{-13} m^2.s^{-1}$$

Isotherme à 30°C



$$D = 5,31.10^{-14} m^2.s^{-1}$$

Puissance

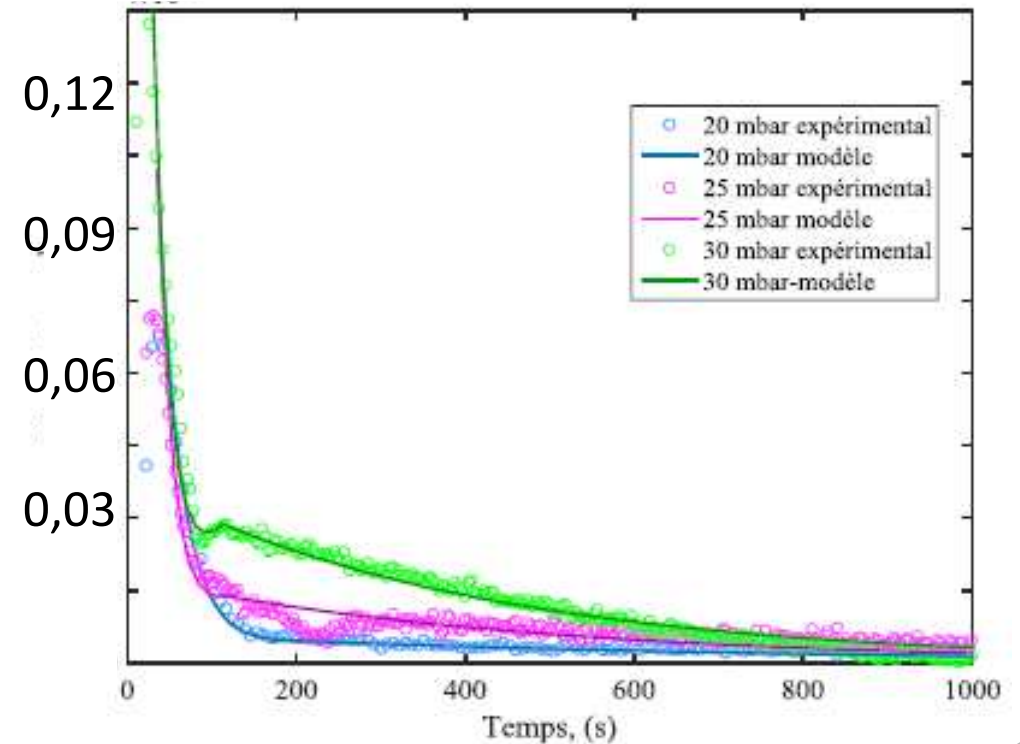
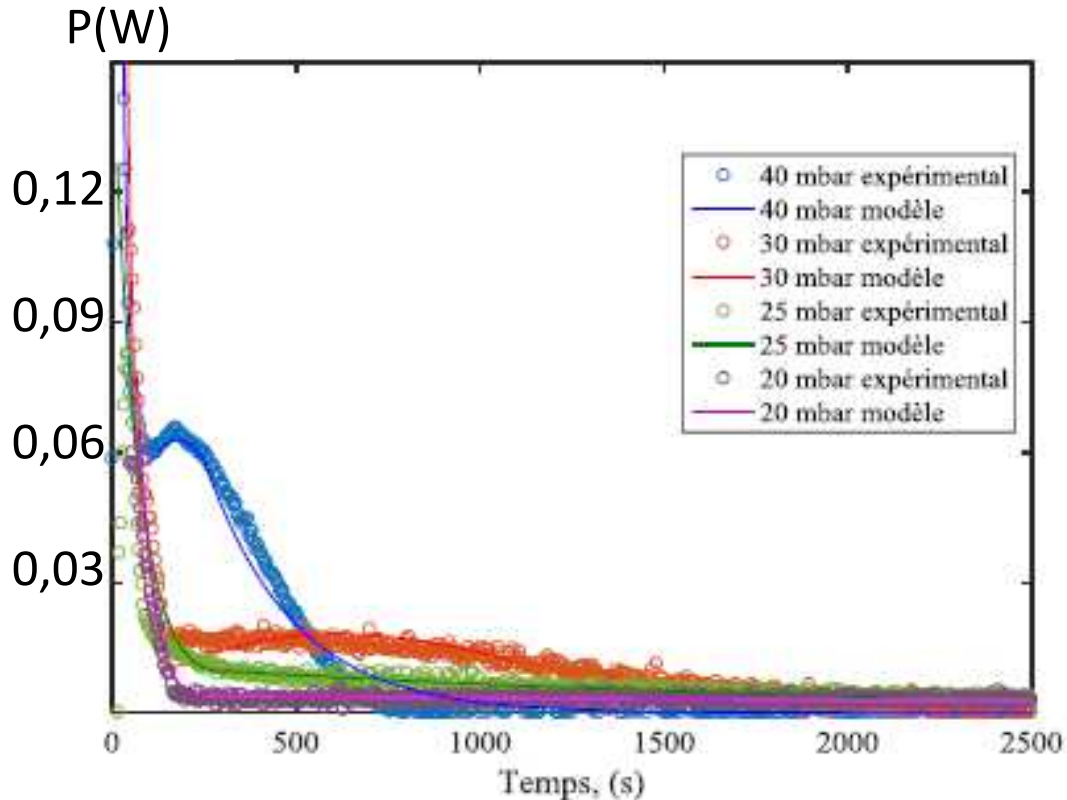
Courbes de la vitesse de l'hydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot \epsilon\text{H}_2\text{O}$

$$P = \frac{1}{M(\text{H}_2\text{O})} \Delta H \frac{d\Delta m}{dt}$$

en watts, pour 3 mg de solide

Isotherme à 35°C

P(W) Isotherme à 30°C



Conclusions

L'analyse thermique et la calorimétrie sont des outils nécessaires afin de caractériser les matériaux pour le stockage thermochimique de l'énergie thermique

Densité énergétique
Cyclabilité
Puissance de restitution

Un travail similaire peut (doit !) être fait pour les autres principes de stockage de l'énergie thermique

Chaleur sensible
matériaux à changement de phase pour le stockage latent
Adsorption/absorption

Quand on a le bon matériau, avec une chimie connue et maîtrisée, il faut passer au système complet...

Prise en compte des transferts thermiques et des transferts de masse



Une école de l'IMT

Merci de votre attention

