HAL
open science

Etude d'un système de stockage de chaleur thermochimique avec réacteur séparé

Lauren Farcot

To cite this version:

Lauren Farcot. Etude d'un système de stockage de chaleur thermochimique avec réacteur séparé. Thermique [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAA001 . tel-02050069v2

HAL Id: tel-02050069

https://theses.hal.science/tel-02050069v2

Submitted on 14 May 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Energétique et Génie des Procédés**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Lauren FARCOT

Thèse dirigée par **Nolwenn LE PIERRES, Maître de Conférences HDR, Université Savoie Mont Blanc**, et codirigée par **Jean-François FOURMIGUE, Responsable programme efficacité énergétique, CEA-Grenoble**

préparée au sein du **Laboratoire LOCIE**
dans **l'École Doctorale SISEO**

Etude d'un système de stockage de chaleur thermochimique avec réacteur séparé

Soutenance de Thèse prévue le **9 mars 2018**,
devant le jury composé de :

Mme. Nathalie MAZET
Directrice de Recherche, CNRS, Rapporteur
M. Marc CLAUSSE
Professeur, INSA de Lyon, Rapporteur
Mme. Nolwenn LE PIERRES
Maître de conférences, Université Savoie Mont Blanc, Directrice de thèse
M. Jean-François FOURMIGUE
Ingénieur, CEA-Grenoble, Co-directeur de thèse
M. Khashayar SALEH
Professeur, Université Technologique de Compiègne, Membre
M. Benoit STUTZ
Professeur, Université Savoie Mont Blanc, Membre
M. Philippe PAPILLON
Ingénieur, Saint Antonin Noble Val, Invité
M. Jonathan DESEURE
Maître de conférences, Université Grenoble Alpes, Invité

Table des matières

Remerciement **iv**

Résumé/Abstract **v**

Nomenclature **vii**

Liste des Symboles . . . vii

Liste des Indices . . . ix

Liste des Sigles . . . x

Introduction **1**

1 Étude Bibliographique **7**

1.1 Le stockage thermique . . . 7

1.1.1 Technologies de stockage thermique . . . 7

1.1.2 Le stockage thermique dans les Réseaux de Chaleur . . . 10

1.2 Le stockage thermochimique . . . 11

1.2.1 Généralités sur le stockage thermochimique . . . 11

1.2.2 Comparaison des systèmes à réacteur intégré/séparé . . . 13

1.2.3 Comparaison des systèmes ouvert et fermé . . . 14

1.2.4 Étude des différents couples thermochimiques . . . 17

1.2.5 Choix des couples réactifs étudiés . . . 26

1.3 Procédés de stockage . . . 29

1.3.1 État de l'art sur les système de stockage thermochimique solide/gaz . . . 29

1.3.2 Les réacteurs solide/gaz en génie des procédés . . . 35

1.3.3 Choix du réacteur . . . 41

1.4 Méthodes de caractérisation des réactifs thermochimiques solides . . . 44

1.4.1 Équilibre Thermochimique . . . 44

1.4.2 Porosité interne . . . 46

1.4.3 Perméabilité du lit de solide . . . 47

1.4.4 Coulabilité des solides divisés . . . 47

1.4.5 Conductivité et diffusivité thermique . . . 50

1.4.6 Corrosivité . . . 52
1.5 Conclusion . . . 52

2 Modélisation du Réacteur 55
2.1 Présentation du procédé et du réacteur . . . 56
2.2 Modèle à Front Raide - 1D . . . 59
2.2.1 Hypothèses du modèle . . . 59
2.2.2 Conditions aux limites . . . 61
2.2.3 Équations . . . 63
2.2.4 Application du modèle - dimensionnement du prototype . . . 66
2.2.5 Limites du modèle . . . 67
2.3 Modèle complet - 2D . . . 68
2.3.1 Hypothèses du modèle . . . 69
2.3.2 Géométrie et conditions aux limites . . . 69
2.3.3 Équations . . . 71
2.3.4 Propriétés physico-chimiques des réactifs . . . 77
2.4 Conclusion . . . 79

3 Étude expérimentale d'un prototype de réacteur à lit mobile OMBRES 81
3.1 Caractérisation des réactifs choisis . . . 82
3.1.1 Corrosivité . . . 82
3.1.2 Porosité du solide . . . 85
3.1.3 Coulabilité . . . 86
3.1.4 Conclusion des tests de caractérisation . . . 90
3.2 Conception du prototype OMBRES . . . 90
3.2.1 Dimensionnement . . . 90
3.2.2 Description du prototype . . . 94
3.2.3 Instrumentation . . . 98
3.3 Problèmes rencontrés . . . 103
3.3.1 Granulométrie et perméabilité . . . 103
3.3.2 Fuites et brassage du lit . . . 106
3.3.3 Coulabilité du solide . . . 107
3.3.4 Usure du réacteur . . . 109
3.4 Protocole d'essai . . . 110
3.5 Résultats expérimentaux . . . 112
3.5.1 Essai de référence, H3 . . . 112
3.5.2 Comparaison des différents essais . . . 126
3.6 Conclusion . . . 137

4 Analyse numérique du système **139**
4.1 Validation du modèle 2D . . . 140
4.1.1 Détermination des paramètres de simulation . . . 141
4.1.2 Simulation des essais OMBRES : validation du modèle . . . 147
4.2 Application du modèle . . . 149
4.2.1 Paramètres de simulation . . . 149
4.2.2 Cas de référence . . . 149
4.2.3 Évaluation des performances . . . 152
4.2.4 Comparaison Lit Mobile / Lit Fixe . . . 157
4.3 Conclusion . . . 159

Conclusion et Perspectives **161**

A Résultats de la 2ème série de tests de corrosivité **177**

B Résultats des tests de cisaillement - $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ **181**
B.1 Calculs d'incertitudes . . . 181
B.2 Résultats expérimentaux . . . 183

C Calculs d'incertitude des paramètres expérimentaux **187**
C.1 Calculs d'incertitude . . . 187
C.1.1 Incertitude sur le taux d'hydratation au temps t, X_t . . . 187
C.1.2 Incertitude sur le titre de vapeur de l'air humide, w . . . 188
C.1.3 Incertitude sur le débit d'air sec, $\dot{m}_a$ . . . 189
C.1.4 Incertitude sur le facteur de bypass, F_b . . . 189
C.1.5 Incertitude sur le titre de vapeur en sortie du lit réactif, w_r . . . 189
C.1.6 Incertitude sur les puissances thermiques . . . 190
C.1.7 Incertitude sur la chaleur sensible accumulée par l'inox, $E_{sensible,inox}$ . . . 190
C.2 Valeurs moyennes des incertitudes relatives . . . 191

D Fiches De Sécurité des produits manipulés au cours de l'étude **193**

Remerciements

Cette thèse est issue d'un partenariat entre l'Université Savoie Mont Blanc et le CEA et a été réalisée à l'INES (Institut National de l'Energie Solaire), au sein des laboratoires LOCIE (Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement, UMR CNRS-USMB 5271) et LSHT (Laboratoire Systèmes Solaires Haute Température, CEA/LITEN). Ce projet a bénéficié d'un financement de la part de l'Assemblée des Pays de Savoie ainsi que d'une aide de l'Etat au titre du programme d'investissement d'avenir portant la référence ANR-10-IEED-0003.

Je remercie vivement ces différents organismes pour m'avoir permis d'effectuer mes recherches dans les meilleures conditions sur le site du Bourget-du-Lac.
Je tiens également à remercier l'entreprise Be-Sol, en Belgique, pour nous avoir fourni le matériau réactif qui a permit de réaliser les essais expérimentaux.

J'adresse ma sincère gratitude à Nolwenn Le Pierrès, Jean-François Fourmigue et Philippe Papillon pour l'encadrement de ce projet. Je les remercie pour leur disponibilité et l'aide qu'ils m'ont apportée et qui a permis de guider mes travaux tout au long de cette thèse.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel, permanents et doctorants, des laboratoires LOCIE et LSHT pour leur accueil et leur soutien au cours de ces 3 années.
Je remercie très chaleureusement les personnes suivantes pour leurs aides précieuses qui m'ont permis d'avancer :
Fabien Bruyat et Romain Joubert, pour leur investissement dans la mise en place du prototype OMBRES. Joël Wyttenbach et Mathieu Lasfagues, pour leurs connaissances sur les matériaux thermochimiques et les nombreux conseils qu'ils m'ont apportés. Jonathan Deseure, pour le temps qu'il m'a consacré à plusieurs reprises pour m'aider à surmonter certaines difficultés rencontrées avec l'utilisation du logiciel COMSOL. Noémie Prime, qui m'a aidée à mieux comprendre le comportement des poudres et avec qui j'ai pris plaisir à co-diriger un Projet de Fin d'Etude sur la coulabilité des hydrates au sein de l'école Polytech Chambéry.
Un grand merci également à Benoit Michel pour m'avoir aidée à me familiariser avec le sujet de thèse et à mieux comprendre les différents phénomènes thermochimiques, et à Nicolas Cellier qui s'est toujours montré très disponible pour m'aider à surmonter les problèmes numériques et pour ses très bons conseils.

Je tiens également et tout particulièrement à remercier Bertrand Chandez pour tout le temps qu'il a consacré à la conception et à la construction du prototype OMBRES. La collaboration avec Bertrand a toujours été très agréable et son enthousiasme m'a permis de ne pas baisser les bras dans les moments délicats.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté de juger le travail accompli lors de cette thèse.

Résumé

Les systèmes de stockage thermochimique s'avèrent être de bonnes alternatives aux technologies actuelles pour le stockage saisonnier ou intersaisonnier de la chaleur, car l'énergie est stockée sous forme d'un potentiel chimique et donc, il n'y a pas de pertes thermiques pendant la durée de stockage. Un grand nombre d'études a été mené sur le développement de réacteurs thermochimiques intégrés au système de stockage, et peu d'étude ont été menées sur les technologies de réacteur séparé du réservoir de stockage. Ces dernières présentent cependant l'avantage, entre autres, de dissocier la puissance thermique du réacteur et la capacité de stockage de l'installation, ce qui permettrait d'augmenter la densité de stockage.

Cette étude se penche sur le développement d'un réacteur thermochimique à lit mobile fonctionnant avec des sels hydratés sous air humide, adapté à des applications aux réseaux de chaleur. Un prototype de réacteur, développé et construit durant cette étude, a permis d'analyser le fonctionnement du réacteur. Cette étude a, entre autres, mis en évidence l'impact des passages préférentiels de l'air sur les performances du réacteur (température et puissance), ainsi que l'importance du titre de vapeur de l'air à l'entrée du réacteur sur ces performances. Il apparaît également que la circulation du solide abaisse sensiblement le point d'équilibre atteint par la réaction.

De plus, deux modèles mathématiques ont été développés : un modèle analytique 1D et un modèle 2D prenant en compte les phénomènes de transfert de matière et de chaleur au sein de la zone réactive. Le modèle 2D, validé avec les résultats expérimentaux, a été exploité à l'aide du logiciel de simulation par éléments finis COMSOL Multiphysics afin de mener une étude théorique sur le fonctionnement et les performances du réacteur. Cette étude numérique a porté sur l'influence des conditions opératoires (débit et taux d'humidité de l'air, vitesse du solide) sur les performances et le rendement du système et a permis la comparaison des réacteurs à lit mobile par rapport aux réacteurs à lit fixes, communément développés pour des applications de stockage thermochimique. Cette étude a montré l'importance de la régulation de la vitesse du solide pour l'optimisation des performances du réacteur à lit mobile.

L'ensemble de cette étude a permis de mettre en évidence les avantages et les limitations d'un réacteur à lit mobile pour des applications de stockage thermochimique.

Mots clés : Stockage Thermochimique, Sels Hydratés, Réacteur Séparé, Réacteur à Lit Mobile

Abstract

Thermochemical storage systems prove to be good alternatives to current technologies for seasonal or inter-seasonal storage of heat, because energy is stored as a chemical potential and therefore, there is no heat loss during the storage period. Nowadays, a large number of studies have been conducted on the development of thermochemical reactor integrated in the storage system, and little study has been conducted on reactor technologies separated from the storage system. The latter, however, have the advantage, among others, of separating the thermal power produced or consumed and the storage capacity of the installation, which would increase the storage density.
This study investigates the development of a moving-bed thermochemical reactor operating with hydrated salts and humid air cross-flow, suitable for district heating applications. A reactor prototype, developed and built during this study, allowed to analyze the functioning of the reactor. This study has, among others, highlighted the impact of the preferential air flow path on the reactor performances (temperature and power), as well as the importance of the air humidity at the reactor inlet on these performances. It also appears that the circulation of the solid substantially lowers the equilibrium point reached by the reaction.
In addition, two mathematical models have been developed : a 1D analytical model and a 2D model taking into account the heat and mass transfer phenomena within the reactive area. The 2D model, validated with the experimental results, was exploited using the finite element simulation software COMSOL Multiphysics to conduct a theoretical study on the functioning and the performances of the reactor. This numerical study focused on the influence of operating conditions (air flow rate and moisture content, solid flow rate) on the performances and the efficiency of the system and allowed the comparison of moving bed reactor over fixed bed reactors, commonly developed for thermochemical storage applications. This study has shown the importance of solid velocity control for optimizing the performances of the moving bed reactor.
This study has highlighted the advantages and limitations of moving bed reactors for thermochemical storage applications.

Key words : Thermochemical Heat storage, Hydrated Salts, Seperated Reactor, Moving Bed Reactor

Nomenclature

Liste des Symboles

Lettres Romaines

A	Surface (m^2)
C	Cohésion d'une poudre (Pa)
C_p	Capacité calorifique massique (J/(kg.K))
c	Capacité calorifique volumique ($J/m^3/K$)
D	Diffusivité thermique (m^2/s)
De	Densité de stockage par unité de volume du matériau (kJ/m^3_{mat})
De_m	Densité de stockage par unité de masse du matériau (kJ/kg_{mat})
d_p	Diamètre des particules (mm ou μm)
e	Epaisseur (cm)
E	Quantité d'énergie (J/kg_a)
H	Hauteur (m)
Δh_r°	Enthalpie de réaction (kJ/mol)
h	Enthalpie volumique (kJ/m^3)
j	Flux molaire ($mol/(m^2.s)$)
K_{cin}	Constante de cinétique (1/s)
l	Longueur (m)
L_{vap}	Chaleur latente de vaporisation (kJ/kg ou kJ/mol)
m	Masse (kg)
M	Masse molaire (kg/mol)
n	Densité molaire (mol/m^3)
P	Puissance (W)
p	Pression (Pa)

p_{eqSG}	Pression de vapeur à l'équilibre Solide/Gaz (Pa)
pmc	Perte de masse relative par corrosion (%)
Q	Débit volumique (m^3/h)
q	Quantité de chaleur (J)
$\dot{q}$	Flux de chaleur (J/s)
R	Constante universelle des gaz parfaits (J/mol.K)
Δs_r°	Entropie de réaction (kJ/mol.K)
t	Temps (s)
T	Température (K ou °C)
ΔT	Différence de température (K)
U	Energie interne (J)
u	Vitesse (m/s)
V	Volume (m^3)
V_m	Volume molaire (m^3/mol)
w	Titre massique de vapeur d'eau (g_v/g_h)
W	Travail (J)
X	Avancement de la réaction
$\dot{X}_r$	Cinétique de réaction (1/s)
y_v	Fraction molaire de vapeur dans l'air humide (mol_v/mol_h)

Lettres Grecques

ε	Porosité (m^3/m^3)
η	Efficacité thermique théorique (%)
κ	Perméabilité (m^2)
λ	Conductivité thermique (W/(m.K))
ν	Coefficient stœchiométrique (Nombre de mole d'H_2O par mole de réactif)
μ	Viscosité dynamique (kg/m.s)
ϕ_v	Puits ou source de vapeur ($mol_v/(m^3.s)$)
ϕ	Angle de frottement (°) (°)
ϕ_e	Angle de frottement interne "poudre/poudre" (°)
ϕ_w	Angle de frottement à la parois "poudre/INOX" (°)
ρ	Masse volumique (kg/m^3)
σ	Effort appliqué à une surface (kN)

σ_N	Effort normale (kN)
σ_J	Effort horizontale (kN)
τ	Contrainte (Pa)
τ_N	Contrainte normale (Pa)
τ_H	Contrainte horizontale (Pa)
$\tau_{H,rupt}$	Contrainte de cisaillement à la rupture (Pa)
τ_a	Taux d'adsorption ($g_{eau}/g_{sorbant}$)

Liste des Indices

atm	Atmosphérique
bypass	relatif au Bypass d'air
c	Contrainte
charge ; décharge	phase de Charge ; de Décharge de l'énergie
caloduc	relatif au fluide caloporteur du Caloduc
DC	Droite de Charge
in ; out	à l'Entrée ; à la Sortie
eau	Eau
ech	Echantillon
eff	Effective
eqSG	EQuilibre Solide/Gaz
fusion	Fusion du solide
sensible	Chaleur sensible
h ; a ; v	Air humide ; Air sec ; Vapeur d'eau
H	Humidification de l'air
i ; f	état Initial ; état Final

inox	Inox
jauges	évalué grâce aux Jauges de contraintes
ligne2 ; ligne3	Ligne de TC n° 2 ; Ligne de TC n° 3
lit	relatif au Lit poreux réactif
max ; min ; opt	Maximum ; Minimum ; Optimal
pertes	Pertes thermiques
mat	relatif au Matériau
proto	relatif au Prototype
r	de Réaction
s ; s0 ; s1	Solide ; Solide déshydraté ; Solide hydraté
sej	Séjour
t	au Temps t

Liste des Sigles

ACD	Analyse Calorimétrique Différentielle
AlPO	Aluminophosphate
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BET	Brauner, Emmett, Teller
BTB	1,3,5-Benzenetrisbenzenoate
BTC	Benzène-1,3,5-Tricorboxylate
CAU	Christian Albrechts University
CrTP	Téréphtalate de Chrome : $Cr_3F(H_2O)_2O[(O_2C)\text{-}C_6H_4\text{-}(CO_2)]_3$
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DUT	Dresden University of Technology
FAPO	

HRD	Humidité Relative de Déliquescence
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOFs	Metal Organic Frameworks
NDC	Naphthalène-2,6-Dicarboxylate
OMBRES	Ombres is a Moving Bed Reactor for Energy Storage
SAPO	Silicoaluminophosphate
SI	Solide - INOX
SS	Solide - Solide
SSCS	Système de Stockage de Chaleur par Sorption
SSCT	Système de Stockage de Chaleur par voie Thermochimique
SWS	Selective Water Sorbent
TC	Thermocouple
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framexorks

Introduction

Les réseaux de chaleur (RC) [1] (appelés encore réseaux de chauffage urbain ou réseaux de chauffage à distance) sont des systèmes de distribution de chaleur produite par une ou plusieurs unités de production de manière centralisée. Cette chaleur est transportée par un fluide caloporteur à travers un réseau de distribution et est desservie à plusieurs usagers via un ensemble de sous-stations d'échange (Figure 1).

La chaleur ainsi distribuée est principalement utilisée pour le chauffage des bâtiments et l'eau chaude sanitaire ; certains réseaux fournissent également de la chaleur à usage industriel ou encore du froid.

Le réseau de chaleur est donc un système de chauffage à l'échelle urbaine (par opposition au chauffage à l'échelle des bâtiments, dans lequel la chaleur est produite in situ, au niveau du bâtiment utilisateur ou à proximité immédiate).

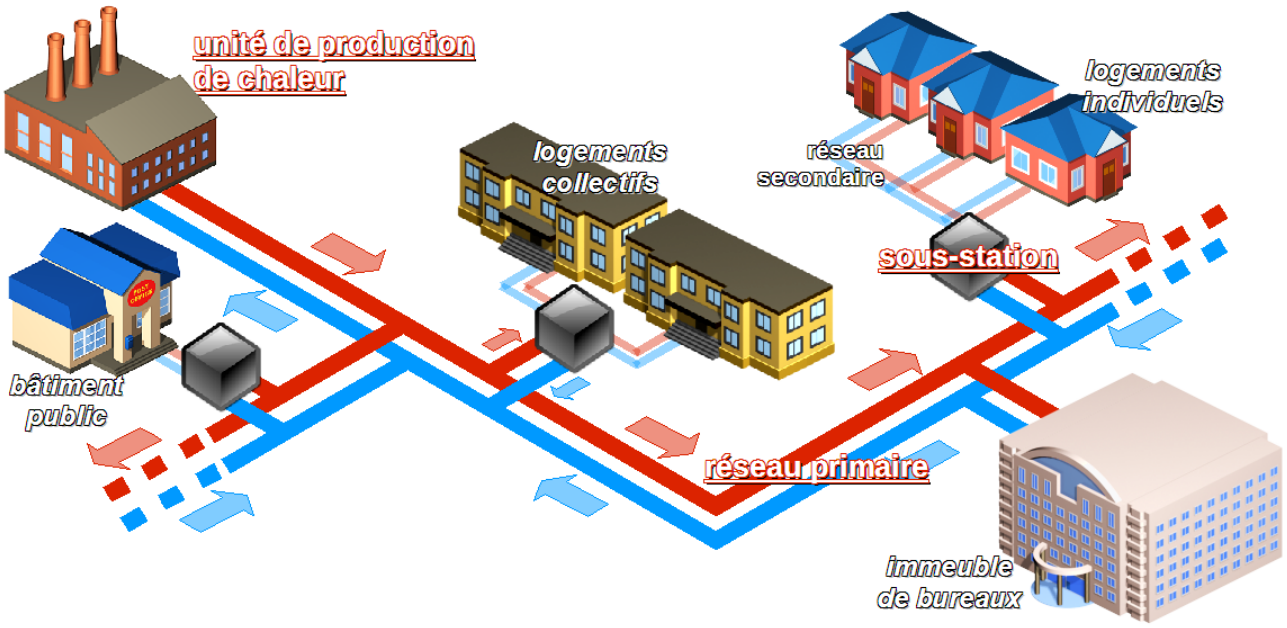


FIGURE 1 – Schéma de principe d'un réseau de chaleur typique [1]

1. L'ensemble des données relatives aux RC citées dans cette introduction sont tirées de [1]

Les réseaux de chaleur sont classés selon la température du fluide caloporteur utilisé pour transporter la chaleur (Figure 2) :

— Un réseau eau chaude (60 à 110 °C) est généralement prévu pour les groupes d'immeubles d'habitation ou de bureaux, ou encore les hôpitaux et établissements industriels qui ne consomment pas de vapeur.
— Un réseau à eau surchauffée (110 à 180 °C) est principalement utilisé dans les réseaux de grande envergure qui alimentent des bâtiments nécessitant des températures élevées (laveries, abattoirs, industries textiles ...).
— Un réseau vapeur (200 à 300 °C) est présent essentiellement pour fournir de la chaleur industrielle, mais on en retrouve aussi, par exemple, à Paris (réseau de la CPCU, Compagnie Parisienne de Chauffage Urbain). Son utilisation reste limitée.

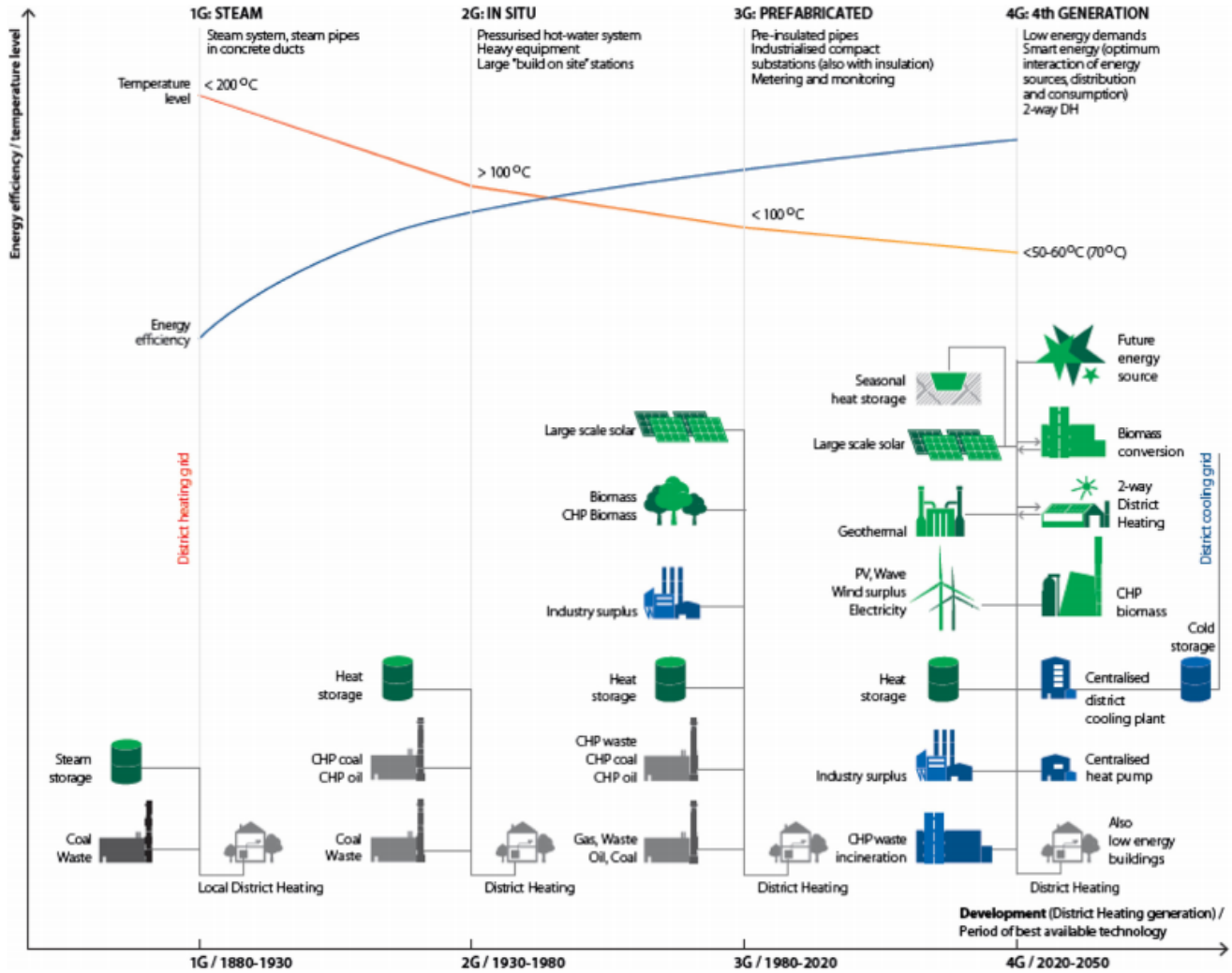


FIGURE 2 – Illustration de l'évolution des réseaux de chaleur [2]

Afin de limiter les pertes de chaleur, les réseaux évoluent. Leurs régimes de température diminuent (réseaux basse température à 60-80 °C, contre 90-110 °C pour les réseaux à eau chaude plus anciens). Ceci permet par ailleurs d'améliorer la compatibilité des réseaux de chaleur avec les quartiers neufs, dont les besoins de chaleur sont plus faibles.
Les réseaux peuvent s'équiper de systèmes d'ajustement dynamique capables de moduler la température de départ du fluide caloporteur en fonction des conditions météorologiques réelles. D'autres paramètres, comme les appels de puissance des usagers mesurés en temps réel, ou anticipés à partir de mesures passées, peuvent aussi être intégrés pour moduler plus finement la température.

Au niveau mondial en 2013, les réseaux de chaleur couvraient 4,6 % de la consommation finale d'énergie du secteur industriel, 5 % dans le secteur résidentiel et 4,4 % dans le secteur tertiaire. En 2012, la France comptait environ 480 réseaux de chaleur et de froid qui desservaient 2,3 millions d'équivalents-logements, dont 2 tiers dans le secteur résidentiel. 38 % de l'énergie des RC français est produite à partir d'énergies renouvelables et de récupération (chaleur fatale industrielle).

Une des particularités des réseaux de chaleur (et en particulier des « Réseaux de chaleur intelligents ») est leur capacité à exploiter un large panel de sources énergétiques. Au-delà des énergies fossiles classiques et des énergies renouvelables et de récupération aujourd'hui dominantes (bois, géothermie, chaleur fatale), d'autres gisements peuvent être mobilisés. Les réseaux de chaleur apparaissent aujourd'hui comme un outil efficace pour l'utilisation massive des énergies renouvelables. En effet, les réseaux de chaleur rassemblent les systèmes de production, de stockage et de consommation de l'énergie à une échelle à laquelle les fluctuations de production/consommation sont plus faciles à prévoir et à réguler. C'est pourquoi leur nombre est amené à augmenter dans le monde.

Les études de l'Agence Internationale de l'Energie [3] rapportent qu'en France, la consommation de chaleur correspond à la moitié de la consommation énergétique totale et les deux tiers sont consommés par le secteur du bâtiment (résidentiel et tertiaire). Actuellement, cette chaleur est essentiellement produite à partir d'énergies non-renouvelables [1]. L'objectif à 2020, fixé dans le cadre du Grenelle de l'environnement, est de multiplier par 3 la quantité d'équivalents-logements desservie par les RC, tout en y augmentant significativement la part des énergies renouvelables [4]. C'est pourquoi les technologies de récupération de l'énergie thermique à partir des différentes sources renouvelables, locales et économiques, et en particulier la source solaire, se sont beaucoup développées ces dernières années. Cependant l'énergie solaire disponible est intermittente et les pics de production de cette énergie ne correspondent pas aux périodes de consommation (Figure 3). Pendant ces pics de consommation d'énergie, le coût de la production et de la distribution de l'électricité est plus élevé que pendant les périodes de faible consommation [5].
Afin d'optimiser l'utilisation de ces technologies de sources intermittentes à travers un mix énergétique, le développement de réseaux intelligents (smart grid) et de systèmes de stockage efficaces

est essentiel [6, 7].

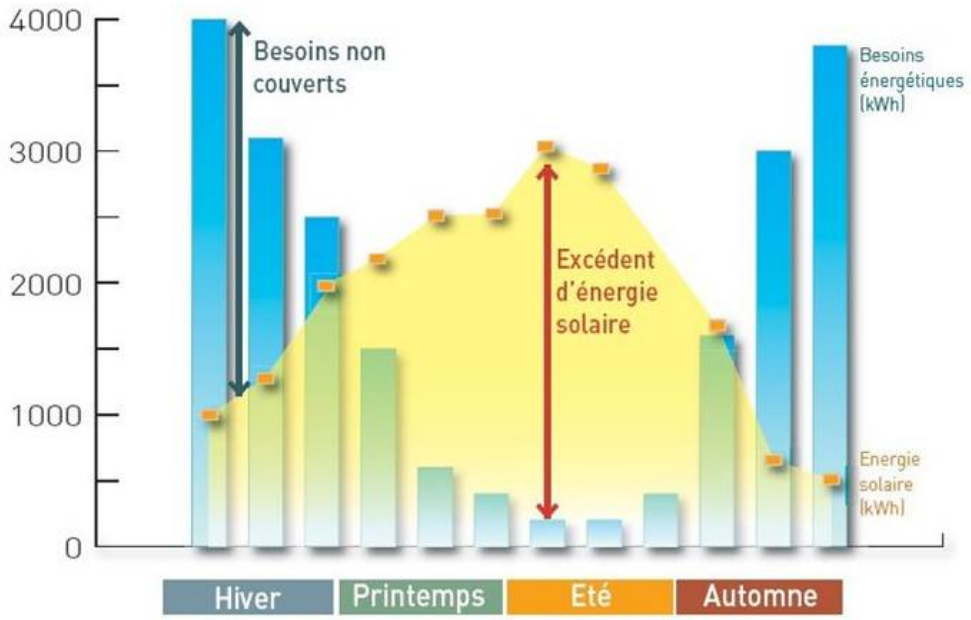


FIGURE 3 – Production et consommation de l'énergie solaire thermique sur une année à Strasbourg pour une habitation de 100 m^2 utilisant 20 m^2 de capteurs solaire [8]

Il existe différentes solutions techniques pour répondre à la problématique du stockage thermique : le stockage par chaleur sensible, par chaleur latente (changement de phase) et enfin, le stockage par voie thermochimique. Ces techniques de stockage sont présentées dans le Chapitre 1 Actuellement, dans les réseaux de chaleur, le stockage se fait principalement par chaleur sensible, dans des silos d'eau. Ces systèmes sont simples mais peuvent nécessiter de très grands volumes et présentent des pertes thermiques importantes dans le temps, il sont donc mieux adaptés au stockage journalier plutôt que saisonnier. Pour pallier à ces limites, on peut se pencher sur une méthode de stockage par voie thermochimique.

Cette dernière solution met en jeu des réactions physiques ou chimiques renversables et correspond à un stockage de potentiel chimique. Concrètement, il s'agit de stocker des composants chimiques à température ambiante, évitant donc les pertes thermiques durant la période de stockage. C'est pour cette raison qu'elle est particulièrement adaptée au stockage saisonnier de l'énergie (à l'échelle de quelques semaines ou mois). Cette technique est également avantageuse parce qu'elle présente une densité énergétique importante (de l'ordre de 125 kWh/m^3 de matériau pour l'adsorption, de 250 kWh/m^3 de matériau pour l'absorption et de 700 kWh/m^3 de matériau pour la chimisorption)[9], ce qui permet de réduire le volume de stockage. De même, elle permet de découpler la production et la consommation de la chaleur, ce qui est un atout supplémentaire pour l'exploitation des énergies renouvelables.

De nombreuses études ont été menées ces dernières décennies [10–14] afin d'améliorer les systèmes thermochimiques, notamment pour des applications de stockage thermique et un grand nombre de prototypes ont déjà été mis en place [15, 16]. Cependant, il existe encore certains verrous technologiques, économiques et écologiques au développement d'un procédé commercial. Des études sont menées en particulier sur l'optimisation des matériaux thermochimiques (développement de matériaux composites, ...) et sur l'optimisation du design du procédé de stockage [17].
Les principaux verrous et enjeux du développement des systèmes de stockage thermiques sont les suivants :

- Diminuer les coûts
- Augmenter la capacité de stockage (densité énergétique)
- Augmenter les puissances et les rendements de stockage/destockage
- Améliorer la durée de vie et la facilité de mise en œuvre
- Réduire l'impact environnemental (éléments non toxiques, recyclables)
- Préserver les ressources (utiliser des matériaux abondants)
- Améliorer la sécurité
- Prendre en compte les aspects sociaux de la production du matériau et du système

Pour l'ensemble des raisons citées précédemment, la présente étude porte sur le développement et l'analyse d'un système de stockage thermochimique fonctionnant en continu et adapté à des applications de chauffage à l'échelle du quartier par un réseau de chaleur à eau chaude (60 - 110 °C) associé à des capteurs solaires thermiques performants (température maximale de récupération = 150 °C).

Dans un premier chapitre est présentée une étude bibliographique portant sur les différents modes de stockage thermique et leurs applications aux réseaux de chaleur. L'accent est porté sur le stockage par voie thermochimique : les différents réactifs et l'état de l'art. Ce chapitre permet donc de présélectionner deux réactions thermochimiques, mettant en jeu des hydrates, qui feront l'objet de cette étude : $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ et $MgBr_2/MgBr_2.6H_2O$. Ce premier chapitre traite également des différentes méthodes de caractérisation physico-chimique des réactifs thermochimiques. Les différents réacteurs adaptés aux objectifs de l'étude sont ensuite listés et comparés afin de choisir la technologie la mieux adaptée à ce cas d'étude.

Dans un second chapitre sont présentés les deux modèles mathématiques développés pour simuler la réaction thermochimique ainsi que les transferts de masse et de chaleur au sein du lit poreux réactif. Un premier modèle, appelé modèle à Front Raide, se base sur les hypothèses que le transfert de chaleur est non-limitant et que la réaction a lieu au niveau d'un front raide. Ce modèle permet de dimensionner le prototype de réacteur mis en place dans ce projet. Un second modèle com-

plet 2D a été développé avec le logiciel COMSOL Multiphysics avec la méthode des éléments finis. Ce modèle permettra, dans le dernier chapitre, d'analyser le fonctionnement théorique du réacteur.

Le troisième chapitre présente les tests effectués et les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. Une première partie traite de la caractérisation des réactifs sélectionnés à partir de l'étude bibliographique. Des tests de corrosivité ont d'abord permit d'affiner la sélection du réactif. Des tests de cisaillement ont permis d'étudier l'aptitude des réactifs à l'écoulement, qui est une propriété essentielle pour l'utilisation d'un réacteur à lit mobile. Ces différents éléments ont permis de dimensionner le prototype de réacteur dont la conception est décrites dans ce troisième chapitre. Les résultats des essais d'hydratation et de déshydratation obtenus avec le prototype de réacteurs sont analysés dans ce chapitre et amènent une analyse critique de cette technologie pour des applications de stockage thermochimique dans les réseaux de chaleur.

Le quatrième chapitre est une analyse numérique du fonctionnement du réacteur. Cette étude porte sur le comportement du lit poreux réactif en circulation, à travers les champs de température, de pression et de vitesse de l'air et par l'observation d'un front de réaction. L'étude des performances du réacteurs se base sur la température de sortie de l'air, la puissance thermique fournie à l'air dans le réacteur ainsi que la puissance nécessaire à la circulation de l'air dans le lit réactif. Une étude paramétrique permet d'estimer la sensibilité du système aux propriétés intrinsèques des réactifs (cinétique de réaction, perméabilité, capacité calorifique, ...).

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives de recherche au travail présenté.

Chapitre 1

Étude Bibliographique

Cette étude bibliographique a pour but de faire une synthèse de l'état de l'art dans le domaine du stockage de chaleur par voie thermochimique et en particulier sur les différents couples réactifs étudiés jusqu'à présent, de manière à déterminer le couple réactif le mieux adapté à notre cas d'étude : le développement d'un système de stockage thermique appliqué aux réseaux de chaleur à source d'énergie solaire.
En effet, l'objectif de cette étude bibliographique est de sélectionner, d'une part, le mode de fonctionnement du procédé (ouvert ou fermé), d'autre part, le matériau réactif utilisé et enfin le réacteur le mieux adapté à des opérations de stockage thermique pour des températures comprises entre 60 et 110 °C.

1.1 Le stockage thermique

Dans cette section sont présentés les différentes techniques de stockage thermique (sensible, latent et thermochimique) et leurs applications dans les réseaux de chaleur ainsi qu'un état de l'art du stockage par voie thermochimique.

1.1.1 Technologies de stockage thermique

Comme évoqué dans l'introduction, le développement des énergies renouvelables de source intermittente nécessite d'améliorer les technologies de stockage thermique pour les rendre plus efficaces, plus fiables, moins coûteuses et plus adaptables aux différentes applications (habitation individuelle ou collective, réseau de chaleur, industrie, ...).
Le stockage thermique peut être de 3 formes : par chaleur sensible, latente ou par voie thermochimique. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients et n'en sont pas au même stade de développement.

1.1.1.1 Stockage par chaleur sensible [3]

Le stockage d'énergie par chaleur sensible consiste à augmenter la température d'un élément et à récupérer cette énergie en abaissant sa température lors de la phase de décharge. On utilise alors la capacité calorifique, C_p de l'élément, c'est-à-dire la quantité d'énergie nécessaire, par unité de masse, pour augmenter (ou réduire) sa température de 1 °C. La température de décharge ne peut pas être supérieure à la température de charge.
Pour des applications dont la température opératoire est comprise entre 0 et 100 °C, le matériau le plus utilisé est l'eau, comme par exemple dans le ballon d'eau chaude sanitaire d'une habitation. En effet, il s'agit d'un produit non-toxique et peu cher. On trouve également l'utilisation de certaines roches ou des bétons.
Au delà de 100 °C, on peut utiliser des éléments solides comme des bétons à hautes températures ou de la céramique réfractaire, mais les volumes nécessaires sont importants. On trouvera donc plus généralement des systèmes de stockage liquides à sels fondus, à eau pressurisée ou à huiles organiques.

Cette technique de stockage par chaleur sensible est actuellement la plus mature. Cependant, la durée de stockage est limitée car la différence de température entre l'élément de stockage et l'extérieur provoque des pertes de chaleur, malgré l'isolation thermique possible de la cuve de stockage.
La densité énergétique des système de stockage par chaleur sensible est comprise entre 15 et 60 kWh/m^3 [3].

1.1.1.2 Stockage par chaleur latente [3]

La chaleur latente est la quantité d'énergie nécessaire pour changer l'état d'un corps (solide, liquide ou gazeux), appelé Matériau à Changement de Phase, MCP. Dans les systèmes de stockage par chaleur latente, les transformations courantes se font de l'état solide à liquide ou de l'état liquide à gazeux. La Figure 1.1 présente les différentes étapes de stockage par chaleur latente.

La plage de température correspondant au changement de phase d'un MCP doit être relativement restreinte (de 20 à 80 °C). Les matériaux utilisés dans les systèmes de stockage par chaleur latente sont nombreux et permettent de travailler sur une large gamme de température (exemple : 0°C pour l'eau ; 318 °C pour d'hydroxyde de sodium). Ce système de stockage peut donc trouver de nombreuses applications.

Le développement de cette technique est moins mature que le stockage par chaleur sensible [3] mais contrairement au stockage par chaleur sensible, le changement de phase d'un matériau permet une meilleure stratification du champ de température dans la cuve de stockage et présente une densité de stockage supérieure (50 et 100 kWh/m^3 [3]). Cependant, la masse volumique des MCP a tendance à varier au cours du changement d'état, ce qui complique la gestion du système.

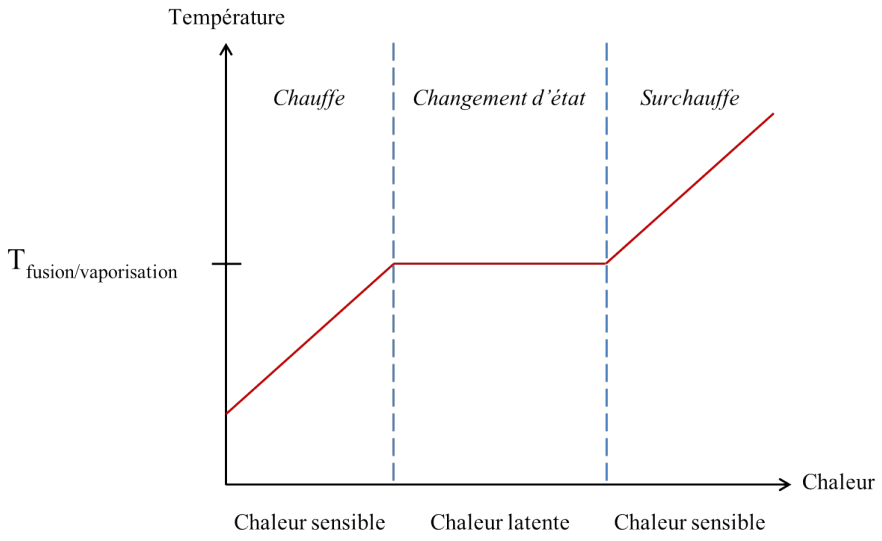


FIGURE 1.1 – Principe du phénomène de changement de phase

Le stockage par chaleur latente permet d'opérer à température constante (la même en charge et en décharge). Elle présente une densité de stockage supérieure mais également plus de complexité dans la mise en œuvre, due à la nécessité d'optimiser les transferts thermiques et de limiter la dégradation des matériaux de stockage après plusieurs cycles. Le matériau doit être stocké à une température supérieure à la température de changement de phase, ce qui provoque des pertes thermique et donc une durée de stockage limitée.

1.1.1.3 Stockage par voie thermochimique

La densité énergétique des systèmes de stockage par voie thermochimique est 5 à 20 fois plus importante que celle du stockage sensible. Elle est comprise entre 100 et 700 kWh/m^3 [3, 18].
Le stockage thermochimique fait appel à des réactions renversables, endothermiques dans un sens et exothermiques dans l'autre sens. Il peut s'agir de phénomènes physiques ou chimiques, décrits de la manière suivante :

$$A + \Delta H \Leftrightarrow B + C \tag{1.1}$$

Au cours du procédé de stockage, la phase de charge correspond à une réaction de décomposition endothermique d'un élément chimique A en deux produits B et C stockés séparément à température ambiante. La phase de décharge correspond à la synthèse exothermique de l'élément chimique A par association des deux composants B et C. Il peut s'agir d'une réaction de physisorption ou de chimisorption, mais dans tous les cas, la chaleur dégagée provient de la rupture des liaisons mises en jeu entre les différents composants. Les différents phénomènes thermochimiques seront développés dans la section 1.2. Ils sont très variés et peuvent donc être appliqués pour

une large gamme de température car la température opératoire du système dépend de l'équilibre réactionnel, propre à chaque couple réactif.
En thermochimie, l'énergie n'est donc pas stockée sous forme de chaleur à proprement parler mais sous forme d'un potentiel chimique, ce qui permet de stocker les différents éléments réactifs à température ambiante et de s'affranchir ainsi du problème de pertes thermiques rencontré avec les autres techniques de stockage thermique (sensible et latent). N'ayant pas de pertes thermiques, la durée de stockage est théoriquement illimitée (dans l'hypothèse où les réactifs ne se dégradent pas dans le temps), ce qui permet d'envisager des systèmes de stockage saisonniers, c'est-à-dire à l'échelle de quelques semaines à quelques mois. Cette spécificité rend cette technique particulièrement adaptée au stockage de l'énergie solaire thermique qui est abondante en été, lorsque le besoin de chauffage est faible et peu abondante en hiver, lorsque le besoin est plus élevé.

Cette technique de stockage, étudiée depuis les années 1990 [19–21], est encore aujourd'hui au stade de la recherche.

1.1.2 Le stockage thermique dans les Réseaux de Chaleur

Un réseau de chaleur (RC) est une installation de distribution de chaleur à l'échelle d'un quartier. La chaleur est produite par une ou plusieurs chaufferies pouvant utiliser différentes sources thermiques.
L'installation d'un réseau de chaleur présente de nombreux avantages techniques, économiques et environnementaux liés à la mutualisation des sources et des besoins d'énergie : foisonnement des productions et besoins d'énergie, économies d'échelle sur les systèmes ou les combustibles, meilleure maîtrise des nuisances ... Il existe plusieurs voies d'optimisation des réseaux de chaleur, dont le stockage thermique. Certaines sources de chaleur produisent toute l'année, sans interruption. C'est par exemple le cas de la chaleur de récupération des usines d'incinération ou des data-centers. D'autres sources sont intermittentes mais le pic de production de l'énergie ne correspond pas au pic de consommation de cette chaleur, il s'agit typiquement des technologies solaires thermiques. Le stockage thermique permet ainsi de ne pas perdre l'excédent de chaleur produit en été et de l'utiliser en période hivernale, lorsque la demande est supérieure à la production. Le stockage peut également être journalier (effacement des pics horaires) ou hebdomadaire (équilibrage entre les différents jours de la semaine). Par ailleurs, une étude sur le potentiel du stockage d'énergie [22] met en avant le fait que " le stockage d'énergie thermique couplé à un réseau de chaleur s'avère particulièrement rentable et permet in fine de diminuer le coût de la chaleur délivrée dans de nombreux cas, même pour des réseaux de chaleur de taille modeste ".
Actuellement le stockage se fait dans des silos d'eau ou par géothermie dans le sous-sol. Par exemple, le réseau de chaleur de Borås, en Suède (35 000 habitants desservis par le réseau), est équipé depuis 2009 d'un accumulateur à eau géant de 37 000 m^3 pour une autonomie de 72 h [1]. Il stocke la chaleur excédentaire produite en période de faible demande et la restitue au

réseau de chaleur durant les pointes de consommation. Ce dispositif permet de réduire les pertes fatales et d'écrêter les appels de puissances matinaux. Cependant, ces techniques de stockage peuvent nécessiter des volumes importants ou des conditions géologiques particulières, suivant la technologie employée.

1.2 Le stockage thermochimique

1.2.1 Généralités sur le stockage thermochimique

Dans cette discipline, la terminologie peut varier selon les auteurs. Dans la suite de cette étude, le terme "stockage thermochimique" regroupe les phénomènes de sorption physiques ou chimiques : la physisorption ou la chimisorption. En physisorption, on distingue les phénomènes d'adsorption et d'absorption. Ces phénomènes ne modifient pas la structure moléculaire des réactifs et mettent en jeux des laisons de Van der Waals (10 – 100 meV). Les phénomènes d'adsorption utilisés dans les procédés énergétiques sont définis comme la fixation d'un sorbat sous forme gazeuse sur la surface d'un sorbant solide. L'absorption, au contraire, est définie comme la rétention d'une substance (liquide ou gazeuse) par un absorbant liquide. La chimisorption regroupe les réactions chimiques, dont les liaisons, plus fortes (1 – 10 eV), sont de nature covalentes ou ioniques.
Les procédés thermochimiques peuvent être appliqués au stockage de l'énergie à basse température ($<$ 100 °C) et moyenne température (100 - 400 °C), la physisorption étant caractérisée par une faible enthalpie ($<$ 50 kJ/mol de matériau) et la chimisorption, par une forte enthalpie ($>$ 100 kJ/mol de matériau) [23].
Les procédés de stockage thermochimiques sont définis selon deux critères : le procédé est-il ouvert ou fermé, et le réacteur est-il intégré ou séparé au système de stockage (les différentes solutions sont illustrées Figure 1.2). Dans un circuit fermé, le stockage du sorbat est un élément interne du procédé. Dans un circuit ouvert, au contraire, il existe un transfert de matière avec l'extérieur du procédé afin de fournir le sorbat au réacteur. Dans les deux cas, le stockage du sorbant est une composante du système.

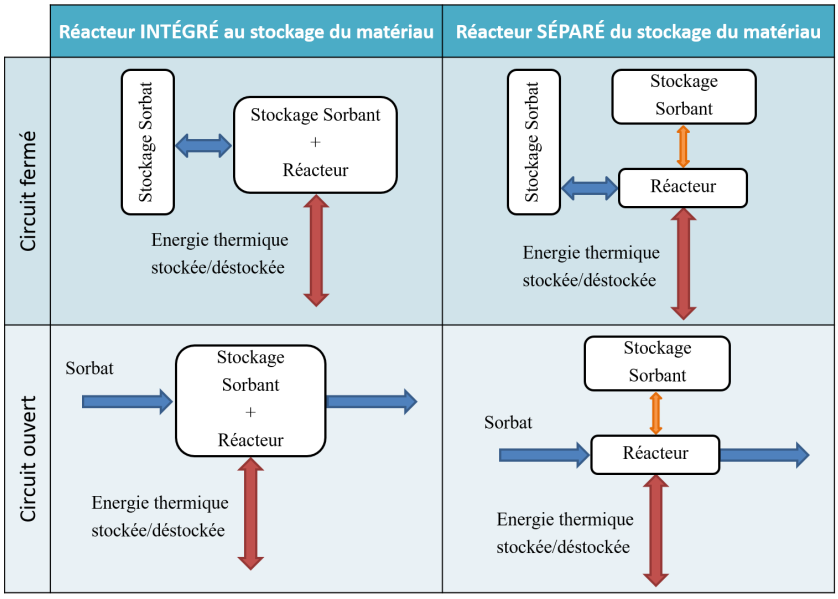


FIGURE 1.2 – Classification des procédés de stockage thermochimiques

Parmi les réactions thermochimiques, beaucoup mettent en jeu de la vapeur d'eau. D'autres systèmes de stockage d'énergie utilisent des réactions à base d'ammoniac, par exemple. Ces procédés fournissent une haute densité énergétique et impliquent d'opérer à haute pression (10-30 MPa), contrairement aux réactions à base de vapeur d'eau pure qui sont favorisées par une faible température et donc par un certain niveau de vide, plus compliqué à établir et à maintenir. Cependant, l'utilisation de l'ammoniac nécessite de respecter certaines règles d'hygiène et de sécurité pour la protection des opérateurs et de l'environnement. Il s'agit donc d'appliquer des normes concernant la conception du procédé, mais cela entraîne également des complications administratives. En effet, les installations de capacité importante sont soumises à déclaration. De plus, l'ammoniac doit être stocké, par différentes techniques selon la capacité de l'installation (sous-pression, par cryogénie ou semi-réfrigéré) ce qui entraîne une consommation d'énergie et la réduction de la densité de stockage du procédé. Au contraire, l'eau est une ressource économique, voire gratuite. De plus, c'est une ressource abondante dans la plupart des régions du globe, non-toxique et non-polluante et ses conditions d'évaporation (pression et température) sont facilement réalisables. C'est pourquoi on ne considèrera, dans cette recherche bibliographique, que les couples utilisant de l'eau comme sorbat.

Jusqu'à présent, les systèmes de stockage solide/gaz, par adsorption ou chimisorption, se sont avérés être les plus prometteurs en terme d'économie d'énergie et de réduction de CO_2 [24]. Les systèmes de stockage par absorption liquide/gaz, quant à eux, sont également performants en terme de densité énergétique, mais l'emploi de solutions salines présente des problèmes de corrosion et les matériaux les plus performants sont généralement très coûteux (LiBr, LiCl) [9, 15]. Pour cette étude, le choix est donc fait de mettre en place un réacteur solide/gaz.

1.2.2 Comparaison des systèmes à réacteur intégré/séparé

Les procédés de stockage thermochimique sont globalement composés d'une zone réactive et d'une zone de stockage des réactifs solides. Les deux configurations possibles sont détaillées Figure 1.3 : les réacteurs intégrés à la zone de stockage (un seul composant au sein du procédé, Figure 1.3 a.) et les réacteurs séparés de la zone de stockage (deux composants indépendants, Figure 1.3 b.).

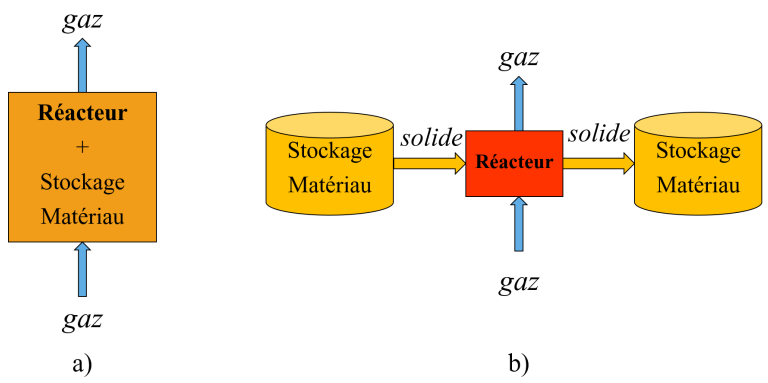


FIGURE 1.3 – Schéma de principe des technologies de stockage a) à réacteur intégré et b) à réacteur séparé

Cette dernière solution impose un transport du matériau au sein du réacteur, ce qui entraîne des contraintes mécaniques et influe sur la durabilité du matériau, cependant elle permet de découpler la puissance de stockage/déstockage (liée au dimensionnement du réacteur) et la capacité de stockage du procédé : la densité énergétique (liée à la taille de la cuve de stockage des réactifs). Cette solution permet donc de concentrer certaines contraintes technologiques sur le réacteur et de simplifier ainsi la fonction de stockage. En effet, les volumes de stockage peuvent être parfaitement adaptés au volume du matériau et les zones non-actives du réacteur sont ainsi réduites, ce qui augmente la densité énergétique globale du système. Le Tableau 1.1 résume les avantages et les inconvénients des systèmes à réacteur séparé.

Avantages	Inconvénients
Dissociation puissance/capacité de stockage Meilleure régulation des puissances en fonction des besoins Meilleure adaptabilité du système Chauffage de la quantité de réactif nécessaire et non de tout le stockage (réduction de l'inertie thermique) Augmentation de la densité énergétique globale pour de grandes installations	Transport des réactifs (consommation énergétique et possible dégradation du matériau) Mise en œuvre plus complexe Intégration de parties mobiles donc durabilité réduite Sensibilité à l'agglomération des solides Nécessité de réguler le temps de séjour des réactifs

TABLE 1.1 – Avantages et inconvénients des réacteurs séparés vis-à-vis des réacteurs intégrés [25]

Un système de stockage peut opérer en continu, c'est-à-dire, avec un débit de réactif constant, ou en discontinu (en batch). Les opérations en batch ne sont pas adaptées à de grandes capacités de traitement car les opérations de vidange/remplissage du réacteur demandent du temps et de l'énergie. Des opérations continues nécessitent un bon contrôle des flux d'entrée mais permettent d'obtenir des performances stables dans le temps et facilement adaptables aux besoins. Pour ces raisons, le réacteur développé dans ce projet sera plus adapté à des opérations continues. Alors que les systèmes à réacteur intégré imposent de travailler en opérations discontinues, les réacteurs séparés offrent la possibilité d'effectuer des opérations en continu, ce qui permet de simplifier la régulation du procédé pour répondre aux besoins énergétiques.

Les procédés à réacteurs séparés sont donc une solution, peu étudiée jusqu'à présent (voir §1.3.1), pour réduire la densité énergétique d'un procédé de stockage et permettre des opérations continues. C'est pourquoi le réacteur développé dans cette étude sera séparé du système de stockage.

1.2.3 Comparaison des systèmes ouvert et fermé

Dans un procédé de stockage thermochimique utilisant de l'eau comme sorbat, travailler en système fermé nécessite de produire de la vapeur d'eau pure à basse pression pour la phase de décharge. Grâce à la pression réduite, la vapeur d'eau peut être générée à partir de sources à températures faibles et permet donc l'utilisation de sources d'énergie gratuites telle que la géothermie. Travailler en système fermé permet un bon contrôle du phénomène de sorption mais nécessite de maintenir une basse pression dans le système. Pour limiter la consommation énergétique liée à la mise sous vide répétée de l'installation, on privilégiera, en système fermé, des opérations discontinues ou semi-continues. La récupération ou l'apport de chaleur doit se faire de manière indirecte par l'utilisation d'un échangeur de chaleur interne ou d'un réacteur à double enveloppe, dans cette configuration la puissance thermique est limitée par la conductivité du matériau et demande l'utilisation d'échangeurs plus complexes que pour un système ouvert à transfert direct. De plus, ce type de système nécessite l'installation d'un évapo-condenseur et d'un diffuseur de gaz, ce qui augmente l'encombrement de l'installation. Dans un système ouvert, l'air ambiant sert de gaz vecteur lors des échanges d'eau et de chaleur : en phase de charge, l'air sec et chaud apporte l'énergie au système et récupère l'eau produite ; en phase de décharge, l'air humide et froid apporte l'eau nécessaire à la sorption et récupère la chaleur ainsi produite. Travailler en système ouvert et donc, à pression atmosphérique, permet de s'affranchir des contraintes techniques liées au maintien d'une basse pression tout au long de la sorption, contrairement au système fermé (étanchéité, résistance des composants, pas d'équipement pour le maintien de la pression, ...) et permet ainsi d'envisager des opérations continues. La mise en œuvre technologique d'un procédé ouvert est donc plus simple (utilisation de ventilateurs et d'échangeurs de chaleur standards), cependant, cela implique une dépendance du système aux conditions extérieures d'humidité et de température et le besoin de

véhiculer un débit d'air important pour avoir un apport d'eau convenable pour la réaction, ce qui entraîne une certaine consommation d'énergie et l'installation de conduites aérauliques volumineuses. Le facteur limitant principal est donc l'apport en eau dans le système, une solution est de prévoir un humidificateur d'air à l'entrée du réacteur mais cela engendre une consommation d'énergie supplémentaire et peut augmenter le volume occupé par le procédé.

Les études menées sur les systèmes de stockage thermochimique opérant à basse pression en système fermé ont permis de mettre en lumière les verrous technologiques de ces systèmes. La première limite est liée à la taille des installations de stockage (en particulier saisonnier). La difficulté technique et la consommation énergétique de la mise sous vide du réacteur fermé en est donc d'autant plus importante. La seconde limite est liée au transfert de chaleur. Celui-ci s'effectuant principalement par conduction, la forme de l'échangeur thermique placé au contact du solide est donc un élément à optimiser pour réduire l'encombrement de l'installation.
De plus, en période hivernale, la production de vapeur nécessite une source de chaleur à basse température "gratuite" pour l'évaporateur. De nombreuses études considèrent que l'association du système de stockage à une source géothermique est la meilleures solution pour répondre à cette problématique. En effet, l'utilisation d'une résistance électrique implique de choisir un couple thermochimique dont la chaleur de la réaction soit bien supérieure à la chaleur de vaporisation de l'eau (L_{vap} = 2540 kJ/kg = 45,72 kJ/mol) pour que le bilan énergétique soit positif [26]. La plupart des matériaux thermochimiques répondent à ce critère.

Ces verrous technologiques ont menés les chercheurs à étudier des systèmes thermochimiques fonctionnant à pression atmosphérique.
Dans ces systèmes, le principe est de valoriser l'humidité contenue dans l'air comme fluide réactif. C'est pourquoi la principale limite du fonctionnement en système ouvert est liée aux conditions atmosphériques. En effet, le stockage thermochimique nécessite une forte quantité d'eau en période hivernale (décharge) et, au contraire, un air très sec en période estivale (charge) car l'écart entre les conditions de l'air en entrée et l'équilibre réactionnel du matériau thermochimique joue un rôle important pour le déroulement de la sorption. Si l'humidité naturelle de l'air ne correspond pas aux conditions nécessaires au phénomène d'hydratation/déshydratation, il y a la possibilité d'humidifier/déshumidifier l'air extérieur, mais cette solution désavantage le bilan énergétique du système.
Une faible humidité de l'air lors de la phase de décharge, même si elle permet d'atteindre l'équilibre réactionnel visé, nécessite de véhiculer d'importantes quantités d'air humide afin d'amener suffisamment de vapeur d'eau pour l'hydratation du solide. Cela impacte largement le dimensionnement du procédé ainsi que la consommation énergétique du système. De plus, une faible humidité de l'air limite la température de réaction atteinte.

B. Michel et al. [27] ont menée une étude numérique sur la comparaison des systèmes ouvert et fermé : un modèle 2D développé sous COMSOL permet de comparer les performances des deux systèmes sur la base de la réaction d'hydratation du bromure de strontium dans un réacteur à lit fixe. L'étude met en lumière les paramètres limitants lors de la réaction d'hydratation : dans un système fermé, il s'agit des transferts de chaleur, alors que dans un système ouvert, les transferts de matières seront limitants. Cette étude montre aussi que, pour la configuration de réacteur choisie, la puissance spécifique moyenne dégagée par la réaction est supérieure dans un système ouvert que dans un système fermé (respectivement 1,13 et 0,96 W/kg$_s$ pour les réacteurs étudiés). En prenant en compte les limitations techniques de la mise en place d'un procédé en système fermé (utilisation d'un évapo-concentrateur, mise sous vide, ...), cette étude conclut sur le fait qu'un système ouvert reste une voie prometteuse dans le stockage thermochimique, appliqué au chauffage du bâtiment.

A.H. Abedin et M.A. Rosen [28] ont, quant à eux, comparé les systèmes ouvert et fermé en terme d'efficacité énergétique et exergétique des réactions thermochimiques. La comparaison se base sur deux systèmes existants. Comme système fermé, ils ont choisi le prototype réalisé par S. Mauran et al.[29], il s'agit d'un réacteur à lit fixe mettant en jeu la réaction d'hydratation du bromure de strontium. Comme système ouvert, ils ont étudié le prototype de A. Hauer [30], un réacteur à lit fixe de zéolithe.
Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1.2.

Système		Ouvert	Fermé
Eff. énergétique	Charge	93 %	86 %
	Décharge	74 %	58 %
	Global	69 %	50 %
Eff. exergétique	Charge	84 %	21 %
	Décharge	28 %	42 %
	Global	23 %	9 %

Table 1.2 – Efficacités énergétiques et exergétiques de systèmes ouvert et fermé [28]

La comparaison des deux systèmes étudiés reste délicate car ils ne sont pas basés sur le même matériau thermochimique. Cependant, l'étude tend à montrer que, dans ces cas précis, le système ouvert semble plus performant que le système fermé.

Ce projet de thèse a pour objectif de développer un système de stockage à réacteur séparé le plus simple possible et pouvant effectuer des opérations continues. Dans un réacteur séparé en système fermé, la tenue du vide implique l'installation de cuves tampons en amont et en aval du réacteur pour effectuer des opérations en semi-continu, entre lesquelles le vide sera perdu et

recréé. Dans un système fermé, un procédé à réacteur séparé aura donc un volume total et une consommation énergétique bien supérieurs à un procédé à réacteur intégré. De plus, les parties mobiles associées au transport du réactif solide ou liquide sont autant de complication pour la mise sous vide de l'installation. Les études présentées nous permettent de comparer, dans une certaine mesure, les systèmes ouvert et fermé en terme de puissance et d'efficacité, mais elles ne prennent pas en compte l'énergie utilisée pour le fonctionnement du procédé global comme l'humidification éventuelle de l'air en système ouvert ou la mise sous vide et la production de vapeur en système fermé. Cependant, les différentes conclusions permettent de dire que le développement de réacteurs de stockage thermochimiques en système ouvert est une piste intéressante, en terme de puissance et d'efficacité et permet de répondre à certaines problématiques comme la simplification technique et la réduction de l'encombrement du réacteur. C'est pourquoi, le système mis en place au cours de cette thèse fonctionnera à pression atmosphérique sous air humide.

1.2.4 Étude des différents couples thermochimiques

Dans cette section sont recensés les différents couples thermochimiques solide/gaz et leurs propriétés, de manière à faire un choix sur le matériau le mieux adapté à notre sujet d'étude et qui sera mis en œuvre dans le prototype construit. Le choix des matériaux thermochimiques, appelés couples thermochimiques, est fait en prenant en compte les caractéristiques suivantes :

- les températures opératoires, c'est-à-dire, la température de charge et la température de décharge, qui dépendent des réactifs mais également de leurs conditions d'entrée dans le réacteur [31],
- la densité de stockage théorique (massique ou volumique), qui est égale à la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume et peut être rapportée à l'échelle du solide sec ou hydraté, mais également à l'échelle du réacteur ou du procédé global,
- la cinétique de la réaction. Dans la suite de cette étude, ce paramètre prend en compte la cinétique intrinsèque de la réaction mais également le phénomène de diffusion du sorbat dans les pores des grains de solide,
- la stabilité de la réaction (réactions parasites éventuelles),
- la durabilité du matériau solide au fur et à mesure des cycles,
- l'impact environnemental (pollution, consommation d'eau, ...) et corrosivité du matériau solide,
- le coût, la sécurité et l'impact social des matériaux.

Les réactions thermochimique solide/H_2O mettent en jeu des sorbants poreux, des hydrates sous forme de sels ou encore des matériaux composites composés d'un réactif imprégné sur un sorbant poreux [13].

1.2.4.1 Les Hydrates

Il existe différents types d'hydrates : avec certains hydrates, l'eau s'organise autour des éléments de charges positives (cation) du sel. Il s'agit d'un phénomène de chimisorption et on dit que ces hydrates contiennent des molécules d'eau de coordination (*coordinating water*). Chez d'autres hydrates, l'eau remplit le vide interstitiel dans la structure du sel. Il s'agit d'un phénomène de physisorption (adsorption) et on dit que ces hydrates contiennent des molécules d'eau de structure (*structural water*) [32].

En chimisorption (dont l'enthalpie de réaction est plus forte que la physisorption [23]), les propriétés thermodynamiques et cinétiques des composants sont directement liées aux modifications de leurs structures cristallines lors des réactions d'hydratation et de déshydratation, qui sont contrôlées par la pression de vapeur, les températures opératoires et les taux de chauffage et de refroidissement (liés en pratique aux caractéristiques des échangeurs thermiques) [33].

En 2014, N'Tsoukpoe et al. [34] ont publié une étude systématique sur 125 sels hydratés, dont le but était de les caractériser et d'évaluer leur adéquation avec les procédés de stockage thermochimique de l'énergie.

Une première étape de discrimination a permis de retirer de la liste les composés présentant une certaine toxicité ou encore, des risques d'explosion.

Dans les Tableaux 1.3 et 1.4 sont recensés les différents couples de sels hydratés étudiés pour des applications de stockage d'énergie thermique, ainsi que leurs propriétés thermochimiques. Les notes au bas de cette page se réfèrent à celles du tableau.

2. Pour la réaction de déshydratation

3. à p_{vap} = 13 mbar, $MgSO_4.7H_2O$ se déshydrate jusqu'à l'obtention de $MgSO_4.6H_2O$. Au delà de T = 60 °C, le sel de décompose en une phase amorphe et n'atteint pas de formes cristallines moins hydratées (on a alors $\Delta H_{r,V}$ = 380 kWh.m^{-3}), même à T_{max} = 150 °C. Pour obtenir ses sels hydratés, p(H_2O) doit être supérieure à 20 mbar[33]

Sel hydraté	Sel déshydraté	$T_{fusion,s1}$ (°C)	ρ_{s1} (kg/m^3)	ν	Δh_r° (kJ/mol$_{mat}$)	De (kWh/m$^3_{mat}$)
$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	$Al_2(SO_4)_3.8H_2O$	88[35]	1690[35]	10	554,5[36]	391[34]
$CaBr_2.6H_2O$	$CaBr_2.0,3H_2O$	38,2[35]	2295[35]	5,7	353,9[36, 37] ; 372,6[36, 38]	732[34]
$CaCl_2.2H_2O$	$CaCl_2.H_2O$	176[39]	1850[40]	1	47[32]	167[41]
$CaCl_2.6H_2O$	$CaCl_2.H_2O$	29[42] ; 30[39]	1710[42]	5	277[43]	601[34]
$Ce(SO_4)_2.4H_2O$	$Ce(SO_4)_2.2H_2O$	180[38]	3910[38]	2	58[34]	156[34]
$K_2CO_3.1,5H_2O$	K_2CO_3	891[44]	2155	1,5	95,5[36] ; 96,7[36]	346[34]
$LaCl_3.7H_2O$	$LaCl_3.H_2O$	91[38]	2223[45]	6	355,5[36]	591[34]
$La(NO_3)_3.6H_2O$	$La(NO_3)_3.1,5H_2O$	40[46]	2347[34]	4,5	260,4[36]	392[34]
$LiCl.H_2O$	$LiCl$	99[47]	1700[47]	1	62,2[36]	486[34] ; 253[9]
$LiNO_3.3H_2O$	$LiNO_3$	29,9[35, 47]	1550[35, 47]	3	165,8[36]	580[34]
$MgBr_2.6H_2O$	$MgBr_2.4H_2O$	152-165[38, 46, 48]	2000[38, 46]	2	144,9[36]	
$MgBr_2.6H_2O$	$MgBr_2$	152-165[38, 46, 48]	2000[38, 46]	6	439,7[36]	276[34]
$MgCl_2.6H_2O$	$MgCl_2.2H_2O$	117[42]	1569[42]	4	255[43] ; 220,02 (183,83[1])[33]	
$MgSO_4.7H_2O$[2]	$MgSO_4.H_2O$	49,2[35]	1670-1680 [32, 38, 46]	6	335,7-336[32, 49]	547[34] ; 556[34, 50]
$MgSO_4.7H_2O$[2]	$MgSO_4$	49,2[35]	1670-1680 [32, 38, 46]	7	411[32]	632[34] ; 639[34, 41]
$MgSO_4.H_2O$	$MgSO_4$		2570[32]	1	75[32]	780[9] ; 760[33]
$Na_2S_2O_3.5H_2O$	$Na_2S_2O_3$	48[42]	1690[38] ; 1580[40]	5	279,9[36, 51] ; 312,2[36, 40]	361[41]
$SrBr_2.6H_2O$	$SrBr_2.H_2O$	88,6[52]	2386[46, 52]	5	337[29, 52, 53]	529[34]
$SrCl_2.6H_2O$	$SrCl_2$	61,3[54] ; 177[46, 54]	1960[38, 46]	6	342[43] ; 348,962[36, 49]	628[34] ; 400[53]
$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	$Zn(NO_3)_2$	36-44[35, 55]	2067[35, 38]	6	372[36] ; 376,9[36]	698[34]
$CaSO_4.2H_2O$	$CaSO_4$		2320[38]	2	105[36]	817[34]

Table 1.3 – Les sels hydratés et leurs propriétés

Sel hydraté	Sel déshydraté	Remarques
$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	$Al_2(SO_4)_3.8H_2O$	Différence de température très faible pendant l'hydratation de $Al_2(SO_4)_3.5H_2O$ (ΔT = de 1 à 10 °C)[50, 56]
$CaBr_2.6H_2O$	$CaBr_2.0{,}3H_2O$	
$CaCl_2.2H_2O$	$CaCl_2.H_2O$	Prix = 0,11€/kg[40]
$CaCl_2.6H_2O$	$CaCl_2.H_2O$	L'hydratation de l'anhydre au dihydrate entraîne la formation d'un gel qui réduit la porosité du lit et la capacité de réhydratation du matériau[56]. Prix = 0,11 €/kg[40]
$Ce(SO_4)_2.4H_2O$	$Ce(SO_4)_2.2H_2O$	Très oxydant[57]
$K_2CO_3.1{,}5H_2O$	K_2CO_3	Le taux de déshydratation est fortement génée par la présence de vapeur d'eau[58]
$LiCl.H_2O$	$LiCl$	Les ressources en Lithium tendent à s'épuiser ce qui pourrait entraîner un surcoût du matériau à l'avenir. Prix = 3600 €/m^3[9]
$LiNO_3.3H_2O$	$LiNO_3$	Idem
$MgCl_2.6H_2O$	$MgCl_2.2H_2O$	Formation de HCl au-dessus de 115°C[33, 34] et décomposition de $MgCl_2.2H_2O$ en MgOHCl au delà de 130 °C[33] => détérioration du matériau et corrosivité. Sur-hydratation en deçà de 40 °C => liquéfaction donc perte de performance[33]. Prix = 0,154 €/kg[40]
$MgSO_4.7H_2O$	$MgSO_4.H_2O$	Cinétique de réaction très faible. Recristallisation de $MgSO_4.7H_2O$ possible uniquement à une pression de vapeur d'eau > 60 mbar[33]. Prix = 4870 €/m^3 [9]/3,8 €/kg[40]
$MgSO_4.7H_2O$	$MgSO_4$	Prix = 4870 €/m^3 [9]/3,8 €/kg[40]
$MgSO_4.H_2O$	$MgSO_4$	Prix = 4870 €/m^3 [9]/3,8 €/kg[40]
$Na_2S_2O_3.5H_2O$	$Na_2S_2O_3$	Formation d'une fine couche superficielle qui gène la libération de l'eau[59]. Mauvaise réversibilité en conditions réelles[34]
$SrBr_2.6H_2O$	$SrBr_2.H_2O$	Déshydratation totale à partir de 80 °C[40]
$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	$Zn(NO_3)_2$	Observation de fusion lors des tests mais la réaction reste réversible. Il existe des incohérences dans la littérature.[34]
$CaSO_4.2H_2O$	$CaSO_4$	Mauvaise réversibilité en conditions réelles[34]

Table 1.4 – Remarques sur les sels hydratés pour des applications de stockage de chaleur

La liste des hydrates et de leurs propriétés permet de se rendre compte de la grande diversité de cette famille de réactifs, autant en terme de densité de stockage (156 - 817 kWh/m^3_{mat}), de température limite (T_{fusion} : 29 - 891 °C), que de stœchiométrie (1 - 10).
Les hydrates présentent des équilibres chimiques monovariants, cela signifie qu'à l'équilibre, les deux variables intensives, p_v et T sont liées par une relation caractéristique, l'équation de Clausius-Clapeyron [12] :

$$p_{eqSG}(T) = p_{atm} exp\left(\frac{\Delta s_r^\circ}{R} - \frac{\Delta h_r^\circ}{RT}\right) \tag{1.2}$$

Lors de la sélection du réactif qui sera utilisé dans cette étude, il s'agira de comparer les conditions d'entrée de l'air avec l'équilibre réactionnel des différents hydrates afin de savoir si la réaction d'hydratation est possible et si l'équilibre de réaction permet d'atteindre les températures opératoires ciblées. Les autres critères permettront de confirmer et d'affiner la sélection.

1.2.4.2. Les Sorbants Solides Poreux

Certains solides poreux, comme le gel de silice et les zéolithes, mettent en jeu le phénomène d'adsorption, caractérisé par une faible enthalpie (< 50 kJ/mol de matériau [23]). Ils présentent une structure polarisée qui leur confère un pouvoir de captation des molécules polaires, et donc, de la vapeur d'eau.
Ils forment une matrice caractérisée par la taille de ses pores (micro-, meso- ou macroporeux : respectivement, une taille de pore < 2 nm, comprise entre 2 et 50 nm, > 50 nm [4]) et par sa surface spécifique ($m^2.g^{-1}$).
La composition chimique et la structure de ces pores influencent les interactions entre le matériau et la vapeur, notamment la capacité et la cinétique de sorption ainsi que la forme de l'isotherme d'adsorption de l'eau. Ces éléments sont importants pour faire un choix sur le matériau le mieux adapté à un système donné [60].
S.K. Hernninger et al. [61] ont mené une étude comparative sur différents sorbants poreux (gels de silice, zéolithes, aluminophosphates (AlPO), silicoaluminophosphates (SAPO) et MOFs) en terme de quantité d'eau adsorbée sous différentes conditions d'adsorption/désorption (T, p et mise en forme du matériau : en grain ou aggloméré). Les résultats de cette étude sont résumés dans la Figure 1.4, et montrent des capacités de sorption allant de 130 à 340 $g_v/kg_m at$.

Le prix de certains de ces matériaux étant élevé, des études ont été menées sur la synthèse de matrices alternatives comme, par exemple, des zéolithes désaluminées ou des tamis moléculaires mésostructurés. Le but étant d'adapter le caractère hydrophile du matériau et la structure des pores. C'est-à-dire, réduire les forces d'interactions de la matrice avec l'eau et modifier la forme de l'isotherme d'adsorption (obtenir une forte pente) [62]. Jänchen et Stach [60, 62] ont notamment

4. Selon la classification de IUPAC

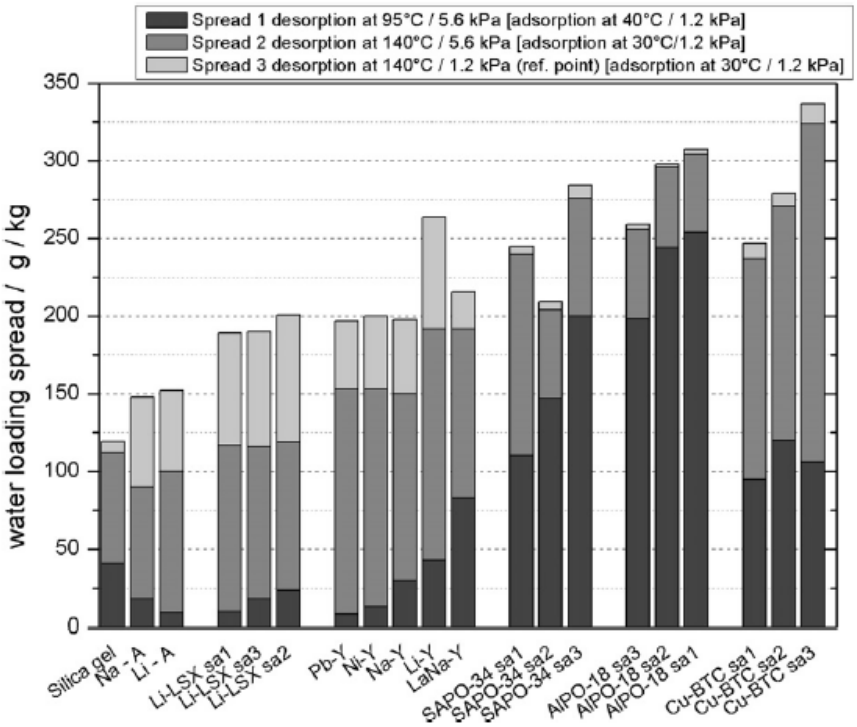


FIGURE 1.4 – Comparaison de la quantité d'eau adsorbée (g/kg de sorbant) par différents sorbants poreux [61]

étudié les propriétés d'adsorption de certaines zéolithes conventionnelles (NaLSX, NaX et NaY) et celles de matrices alternatives (SAPO-34, zeolite NaY-7 et MCM-41 [5]) et ont observé une réduction de la température maximum de désorption entre les zéolithes conventionnelles (< 200 °C) et les matrices alternatives (environ 100 °C). Ces résultats indiquent que les interactions avec l'eau sont plus faibles au sein de ces dernières matrices.

Le **gel de silice** est un hydroxyde de silicium, de formule $SiO_2.\nu H_2O$, préparé à partir de silicate de sodium. La surface est essentiellement composée de groupe SiOH et SiOSi et possède un caractère polaire. De ce fait, le gel de silice présente une grande capacité d'adsorption de l'eau (jusqu'à 35-40 %m de matière sèche) [63].
En 2001, K.C. Ng et al. [63] ont mené une étude expérimentale sur les caractéristiques thermophysiques de trois types de gel de silice, le type "3", "3A" et "RD". La conclusion de cette étude indique qu'à une température avoisinant les 80 °C, les types "3A" et "RD" sont les plus appropriés pour une utilisation en tant qu'adsorbants.
X. Li et al. [64] ont étudié, en 2007, l'effet de la taille des pores sur la cinétique d'adsorption et l'énergie d'activation de désorption. Cette étude a démontré que l'énergie d'activation de désorption était inversement proportionnelle à la taille des pores. Autrement dit, les forces d'interactions entre l'eau et la surface du matériau sont d'autant plus fortes que les pores sont petits. De plus,

5. Le prix excessif de ces matériaux les rend inenvisageables pour des applications à grande échelle [23]

on apprend que l'humidité relative (HR) du flux d'adsorption joue également un rôle sur la vitesse d'adsorption. En effet, à de faibles HR, plus la taille des pores est faible et plus la vitesse d'adsorption est faible, ce phénomène étant du à la résistance de diffusion dans les pores. Au contraire, pour d'importantes HR (transition aux environs de 65 %HR), plus la taille des pores est faible et plus la vitesse d'adsorption est élevée, ce qui signifie que la résistance de diffusion devient négligeable face à d'autres phénomènes comme, par exemple, la diffusion par capillarité.
Une étude de cyclabilité à court terme, réalisée par S.K. Henninger et al. [65], montre que le gel de silice est relativement stable. En effet, au bout de 23 cycles, la capacité d'adsorption du matériau est encore de 94,5 % de la capacité initiale [6].

Une **zéolithe** est un cristal formé d'un squelette microporeux d'alumino-silicate. Les zéolithes sont distinguées par familles et diffèrent par leurs compositions chimiques.
Les caractéristiques d'adsorption des zéolithes peuvent être modifiées par échange d'ion (par exemple, Na^+, Li^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}) [66–68] ou encore en contrôlant le ratio Si/Al [69, 70].
Une étude menée par S.K. Henninger et al. [61] sur différentes zéolithes nous indique que la zéolithe Li-Y apparaît comme l'une des plus prometteuse en terme de quantité d'eau adsorbée, la majeur quantité étant adsorbée à basse pression relative (< 10 % p_{atm}). De plus, la zéolithe montre une stabilité hydrothermique importante puisqu'elle ne se dégrade pas avant une vingtaine de cycles (20 °C < T < 140 °C ; P = 1,2 kPa). Enfin, cette étude indique qu'il n'existe pas d'hystérèse entre les courbes d'adsorption et de désorption.
La zéolithe 13X présente une capacité d'adsorption importante ainsi qu'une vitesse de réaction élevée, ce qui en fait également un bon candidat pour le stockage d'énergie thermique [65].

Le Tableau 1.5 regroupe les propriétés d'adsorption de certaines zéolithes.

Matériau	τ_a ($g_{H_2O}/g_{sorbant}$)	De_m (kJ/$kg_{sorbant}$)	T_{charge} (K)
Na - X	0,28[7]	156	
Na - Y 7	0,20[7]	155	
Na - Y 2.3	0,29[7]	156	
LiNa - X	0,375[8]	1300	475
LaNa - Y	0,237[9]	(63,5 kJ/$mol_{sorbant}$)[9]	
Li - Y	0,297[9]	(67 kJ/$mol_{sorbant}$)[9]	

Table 1.5 – Propriétés d'adsorption de zéolithes [60, 62, 71]

6. Test réalisé à 1,2 kPa sous une température d'adsorption de 20 °C et une température de désorption de 140 °C
7. à une pression relative p/p_{atm} = 0,3 et T = 20 °C [60, 62]
8. à une pression relative p/p_{atm} = 0,3 et T = 23 °C [71]
9. à une pression relative p/p_{atm} = 0,76, T_{ads} = 40 °C et T_{des} = 150 °C [61]

Les **Silicoaluminophosphates (SAPOs) et aluminophosphates (AlPOs)** ont un système de pores relativement régulier et une structure similaire aux zéolithes mais présentent une capacité de sorption supérieure, qui dépend de leurs compositions et leurs structures. Cependant, leur prix est également supérieur et leur utilisation dans des systèmes de stockage à grand échelle n'est pas envisageable actuellement [61, 71, 72].

Les **Metal Organic Frameworks (MOFs)** sont des ions métalliques associés à des molécules organiques. Ces matériaux ont été originellement développés pour des applications de stockage d'hydrogène mais révèlent également un potentiel intéressant concernant l'adsorption de vapeur d'eau [61]. En effet, leur micro-porosité et leurs structures uniformes confèrent aux MOFs qui sont capables de résister à l'eau, un caractère adsorbant très intéressant. Cependant il existe peu de travaux, dans la littérature, qui étudient l'adsorption d'eau par les MOFs ou leurs performances au cours des cycles. Il a été déterminé, en revanche, que les sels métalliques présentent une faible conductivité thermique (0.1 - 0.5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les chlorures métalliques et environ 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les hydrures métalliques) [24].
Plusieurs études ont été menées sur le HKUST-1. Une étude comparative avec le gel de silice de type "RD" [73] a notamment déterminé que ce MOF présente une cinétique et une capacité d'adsorption supérieures au gel de silice, d'après des tests réalisés à de faibles pressions partielles. La cinétique d'adsorption du HKUST-1 est également supérieure à celle du DUT-4, mais ces deux MOFs se révèlent être instables en contact direct avec de l'eau (50 °C pendant 24h) [74] et ne correspondent donc pas aux conditions de notre étude.
Les deux MOFs qui se révèlent les plus prometteurs pour une application de stockage d'énergie thermique par adsorption, en terme de stabilité et de capacité de stockage, sont le MIL-100 (Al et Fe) et le MIL-101 [74]. Le MIL-100(Fe) (contenant des micro- et mesopores) est intéressant par rapport aux autres car il contient du fer, moins toxique que le cuivre, le chrome et le cobalt des autres MOFs [74] et qu'il se révèle particulièrement stable au niveau hydrothermique [75]. Cependant il présente une capacité d'adsorption plus faible que le gel de silice [73].

L'**alumine activée** est un oxyde d'aluminium poreux habituellement utilisé comme dessicateur. La surface spécifique de l'alumine peut varier de 150 à 500 m^2/g et la taille de ses pores, de 1,5 à 6 nm. L'étude de Takbiri et al. [76] nous indique que la capacité d'adsorption de ce matériau est plus faible que celle des zéolithes et des gels de silice, cependant, sa grande porosité fait de lui un candidat intéressant en tant que matrice pour les matériaux composites.

1.2.4.3 Les matériaux composites

Durant la réaction d'hydratation des sels thermochimiques, des phénomènes de gonflement et d'agglomération peuvent survenir avec l'utilisation d'eau. Pour contrer cet effet, une solution est d'utiliser un matériau composite formé du réactif imprégné sur une matrice poreuse à haute

conductivité thermique [24]. L'efficacité de la réaction, en terme de transfert de masse et de chaleur, est alors augmentée mais la densité de stockage diminue. La matrice peut être composée d'un sorbant poreux de type zéolithe, gel de silice ou charbon actif, ou encore d'un élément inerte comme le Graphite Naturel Expansé. L'efficacité de la matrice dépend du mode de fabrication, de la concentration des constituants et de la conception du procédé [24].
L'utilisation de matériaux composites pour des opérations de stockage thermochimique présente une densité de stockage supérieure aux autres techniques de stockage d'énergie thermique pour une efficacité comparable [77].
Les sels hydratés sont des substances déliquescentes, c'est-à-dire des substances qui ont une très forte affinité avec l'humidité qu'elles absorbant, au point de s'y dissoudre. Un élément à considérer lorsqu'il s'agit de matériaux composites est donc l'humidité relative de déliquescence (HRD) du sel. La HRD est la limite d'humidité à partir de laquelle le sel va se dissoudre dans l'eau adsorbée, le phénomène d'absorption au sein du matériau se produisant ensuite. Le dépassement de cette limite permet d'adsorber une quantité supérieure d'eau et augmente ainsi la quantité de chaleur fournie par la réaction, cependant la formation d'une solution saline peut dégrader la matrice poreuse contenant le sel [78]. Ce phénomène influence également l'évolution de la conductivité thermique du matériau composite en fonction de la nature de la matrice (sa structure, sa capacité d'humidification) [79]. En effet, en ce qui concerne les matrices mésoporeuses tel que le gel de silice, on peut distinguer trois phases dans l'évolution de la conductivité thermique, λ :

- Adsorption d'eau : λ augmente proportionnellement à la quantité d'eau adsorbée.
- Formation de la solution saline : on observe un saut de λ en fonction du volume de pore occupé par l'eau car la quantité d'eau augmente mais pas le volume occupé.
- Formation d'un film de solution saline autour de la matrice poreuse : λ augmente plus rapidement en fonction de la quantité d'eau absorbée car $\lambda_{solution\ saline}$ est bien supérieure à $\lambda_{matrice}$

Pour d'autres matrices, telle que l'alumine, la solution saline se forme dès l'imprégnation de l'eau et se répartit simultanément dans les micro- et mésopores, on n'observe donc aucun saut de la valeur de λ en fonction du volume de pore occupé.
De part le remplissage des pores par un sel et la formation d'une solution saline, la résistance à la diffusivité de l'eau dans le matériau augmente et diminue ainsi la cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau [80]. Cependant, la vitesse d'adsorption reste suffisante pour envisager une application de stockage de chaleur.

Les matériaux composites zéolithe-hydrate(s) présentent une différence de température (temperature lift) également plus faible que la zéolithe seule [68], mais ils ont une densité de stockage importante [71].

Les propriétés d'adsorption d'un matériau composite sont liées, d'une part à la structure de la matrice poreuse et à la nature du sel, mais également à la manière dont est confiné de sel dans la matrice, qui dépend du mode d'imprégnation du matériau (concentration de la solution saline, durée et température). H. Wu et al. [77] ont étudié les effets de ces variables d'imprégnation sur les caractéristiques d'adsorption d'un matériau composite formé d'un gel de silice contenant du $CaCl_2$.
Cette étude montre que le taux d'adsorption du matériau composite augmente avec la concentration en sel et est bien supérieure au taux d'adsorption de la matrice poreuse seule. Une concentration en sel plus importante permet également d'augmenter la cinétique d'adsorption du matériau.
On observe également une augmentation du taux d'adsorption quasi proportionnelle avec l'augmentation de la température d'imprégnation.
La durée de contact entre la matrice poreuse et la solution aqueuse influence également l'adsorption : le taux d'adsorption augmente rapidement jusqu'à une période de 3h et se stabilise au delà de 4h d'imprégnation.
L'utilisation d'un liant entre la matrice et le sel, et l'augmentation de la densité du lit de réactif qui en résulte, favorise les transferts de chaleur mais limitent la diffusion de la vapeur dans le lit et les transferts de matière, qui contrôlent alors la cinétique d'adsorption [81].

Un matériau composite a été élaboré par S. Afflerbach et al. [82] par l'encapsulation de $CaO/Ca(OH)_2$ dans une coque de céramique. L'analyse thermique des réactions d'hydratation et de déshydratation de ce matériau a néanmoins montré que sa densité énergétique est seulement comprise entre 56 et 58 % de la densité énergétique du CaO pur. Cependant, la stabilité de ce matériau composite a été vérifiée après 10 cycles d'hydratation/déshydratation.

1.2.5 Choix des couples réactifs étudiés

Différents couples utilisés dans le stockage de l'énergie thermique par ab-, ad- et chimisorption, ainsi que leurs propriétés thermochimiques ont été recensés dans cette étude bibliographique.

Dans un premier temps, les éléments qui permettent de sélectionner les matériaux adéquats pour le développement d'un système de stockage thermochimique sont les températures opératoires, c'est-à-dire les températures de charge et de décharge du matériau. Dans ce projet de thèse, le réacteur développé trouve des applications dans le stockage thermique de l'énergie solaire pour des installations de réseaux de chaleur. La température de charge doit donc être adaptée à l'utilisation de capteurs solaires thermiques, elle doit être comprise entre 80 et 140 °C. La température de décharge doit, elle, correspondre aux conditions de température des réseaux de chaleur moyenne température, soit une plage de température de 60 à 110 °C.

Dans un second temps, le choix du couple se fera selon plusieurs critères :

— la maximisation de la densité de stockage et de la cinétique de réaction,
— la stabilité du matériau au cours des cycles,
— la minimisation du coût du matériau,
— la compatibilité du matériau avec les matériaux de construction du réacteur.

Les zéolithes ne correspondent pas aux contraintes du projet car leurs températures de charge sont trop importantes (> 200 °C). Les SAPO et AlPO sont des matériaux très onéreux et il n'est donc pas actuellement judicieux d'envisager leur utilisation pour une application industrielle. Quant aux MOFs, il existe peu d'étude sur leur capacité à stocker l'énergie thermique, celui qui apparaît comme le mieux adapté est le MIL-100(Fe). Il est stable et non-toxique, cependant sa capacité de stockage reste inférieure à celle du gel de silice. La température de charge des gels de silice est adaptée aux conditions de l'étude et leurs densités de stockage sont supérieures à celles des sels hydratés. De plus, le gel de silice est stable au cours des cycles et est accessible à faible coût, cependant les prototypes qui ont été mis en œuvre jusqu'à présent (MODESTORE [83] et HYDES [84]) ont obtenu une température de décharge de 42 °C ce qui est bien inférieur aux attentes. Le gel de silice peut néanmoins être une matrice adéquate dans le cas de l'utilisation de matériau composite, notamment les types « 3A » et « RD » qui apparaissent comme les plus appropriés en tant qu'adsorbant à 80 °C.
Il existe de nombreux hydrates pouvant être utilisés pour des applications de stockage thermochimique. Ces hydrates présentent des propriétés réactionnelles diverses et une densité de stockage importante. C'est pourquoi, ils sont souvent choisis comme candidats pour l'étude de système de stockage thermochimique.
Les hydrates et les matériaux composites semblent donc être les candidats idéaux pour répondre aux besoins de l'étude. Cependant, chaque matériau composite possède des caractéristiques différentes des autres de part sa composition et son mode de production. La présente étude étant axée à l'échelle du procédé et non du matériau, il a été décidé de choisir un couple réactif dont les propriétés de réaction sont déjà connues. Le réactif sélectionné fera donc partie de la famille des hydrates.

La phase d'hydratation (décharge) est la phase qui conditionne les performances du réacteur (puissance et température de décharge), le choix des couples réactifs se fera en comparant ces conditions d'hydratation avec les courbes d'équilibre des différents hydrates tracées sur un diagramme de Clausus-Clapeyron (Figure 1.5). Sur ce graphique sont donc indiquées la limite de pression de vapeur de l'air ambiant dans la période classique de décharge de la chaleur ($p_v = 610$ Pa en Février, en trait plein rouge) [85] ainsi que les contraintes de température de l'étude qui correspondent aux températures cibles pour les différentes phases (60 et 140 °C, en pointillés rouges). La température de 60 °C correspond aux conditions opératoires d'un réseau de chaleur de 4ème génération (voir

Figure 2, 2) et donc la température cible en phase d'hydratation (décharge). La température de 140 °C correspond, elle, à l'utilisation de capteurs solaires thermiques performants pour la phase de déshydratation du matériau (charge).

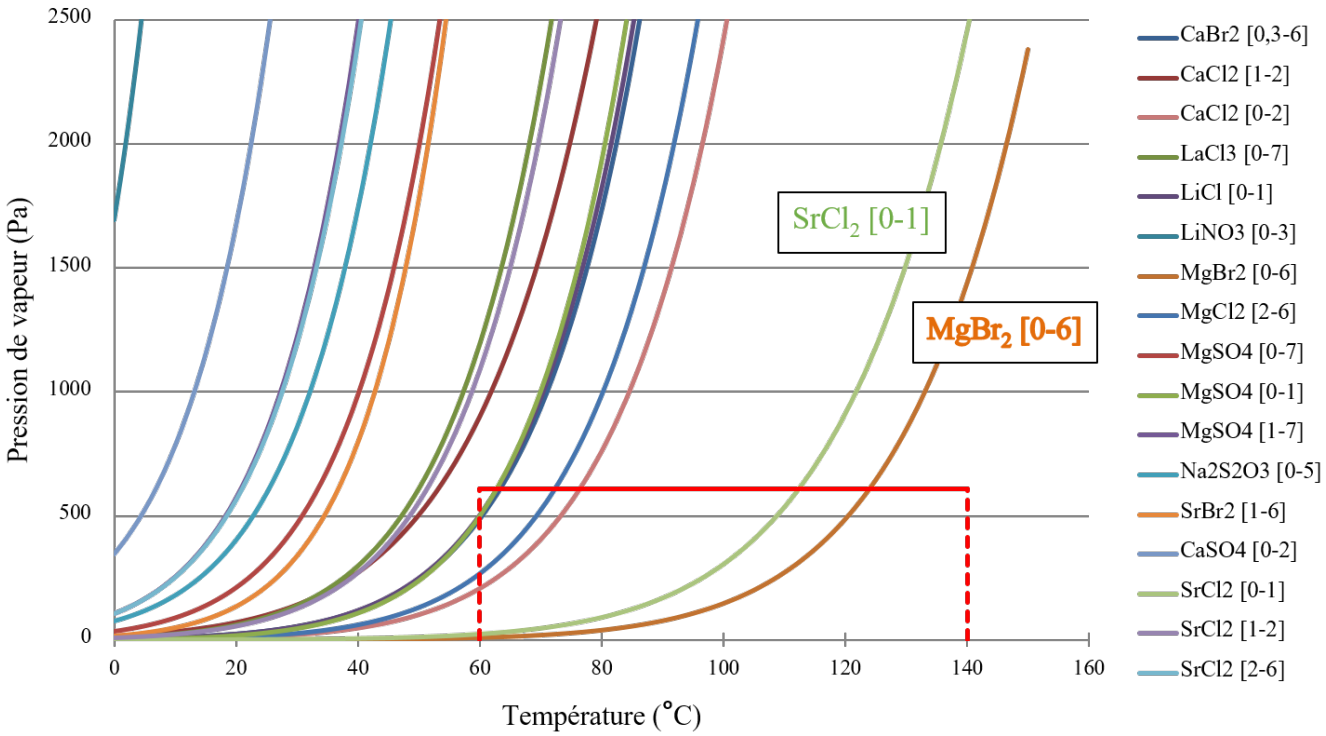


FIGURE 1.5 – Courbes d'équilibre de sels hydratés et domaine de possibilité des conditions d'entrée de l'air humide (cadre en rouge)

En phase d'hydratation, sur ce graphique, le point correspondant aux conditions d'entrée de l'air humide ($p_{v,e}$, $T_{h,e}$), qui se trouvera dans le cadre ainsi délimité, doit être situé à gauche de la courbe d'équilibre du réactif considéré.

On observe que les courbes d'équilibre de 2 couples thermochimiques sont situées le plus à droite du cadre et répondent donc à ces critères : **$SrCl_2/SrCl_2.H_2O$** et **$MgBr_2/MgBr_2.6H_2O$**. Ces réactifs font partie des matériaux irritants mais non-polluants. De plus, aucun composant rare ne les compose, ce qui les rend plus accessibles que d'autres hydrates comme, par exemple, ceux composés de lithium (LiCl, $LiNO_3$). A titre d'exemple, leurs prix, dans cette étude (pour environ 500 kg) était d'environ 15 €/kg pour le $SrCl_2$ et 19 €/kg pour le $MgBr_2.H_2O$. En revanche, ces réactifs ont une enthalpie de réaction parmi les plus hautes dans la liste des hydrates recensés (349 kJ/mol$_s$ pour le couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ et 439,7 kJ/mol$_s$ pour le couple $MgBr_2/MgBr_2.6H_2O$ [36]). Ce sont donc les deux couples thermochimiques qui ont été retenus pour la suite de l'étude.

1.3 Procédés de stockage

1.3.1 État de l'art sur les système de stockage thermochimique solide/gaz

Le stockage par voie thermochimique a connu un grand développement au cours des dernières décennies [15, 16, 24, 86]. Dans cette section est présenté un état de l'art des différents projets de développement de cette technique de stockage afin de faire le point sur les différentes avancées mais également sur les verrous scientifiques et techniques restants à lever à l'échelle du procédé.

1.3.1.1 Lits Fixes

Jusqu'à présent, les prototypes de réacteurs intégrés en lit fixe ont fait l'objet de nombreuses études, par rapport à d'autre technologies. La table 1.6 recense une partie de ces travaux. Ces études portent aussi bien sur des systèmes fermés que des systèmes ouverts et représentent une gamme de température assez large mais pas très élevée (de 20 à 70 °C). En effet, les matériaux utilisés dans ces projets sont divers et font principalement partie des familles des hydrates. Les dimensions des prototypes sont également très variées, avec des densités de stockage comprises entre 33,3 et 190 $kWh/m^3_{prototype}$ (références dans la table 1.6).
Les réacteurs à lit fixe ne sont pas adaptés à des opérations continues et leur utilisation est donc inappropriée dans un système à réacteur séparé.

Couple	Système	Charge	Décharge	Densité de stockage	Laboratoire	Année	Ref.
Na_2S - graphite/H_2O	Fermé	3,8 kW à 80 - 95 °C	0,15 - 0,24 kW	2,24 kWh/m^3_{mat}	Projet MCES, Chiang Ma University, Thaïlande	2004	[87]
Na_2S/H_2O	Fermé	83 °C	0,7 kW		Projet SWEAT, ECN, Pays Bas	2004	[88]
Gel de silice 127B/H_2O	Fermé	1 - 1,5 kW	0,5 - 1 kW	50 kWh/m^3_{mat} ; 33,3 kWh/m^3_{proto}	Projet MODESTORE, AEE-INTEC, Autriche	2006	[89]
Zeolithe 13X/H_2O	Fermé	135 kW à 130 °C	135 kW à 65 °C	124 kWh/m^3_{mat}	ZAE	2007	[25]
Zéolithe 13X/H_2O	Ouvert	180 °C	0,8 - 1,8 kW à 55 °C	180 kWh/m^3_{mat} ; 57,8 kWh/m^3_{proto}	SPF, Suisse	2008	[90]
$SrBr_2$ - graphite/H_2O	Fermé	80 °C	2,5 - 4 kW à 35 °C	154 kWh/m^3_{mat} ; 60 kWh/m^3_{proto}	Projet SOLUX, PROMES, France	2008	[29]
Zeolithe 4A/H_2O	Ouvert	2 - 2,5 kW à 180 °C	1 - 1,5 kW à 35 °C	160 kWh/m^3_{mat} ; 120 kWh/m^3_{proto}	Projet MonoSorp, ITW, Allemagne	2008	[25]
$MgCl_2/H_2O$	Ouvert	110 °C	35 °C	1 kWh/kg_{mat}	ECN, Pays Bas	2011	[91]
$MgCl_2$ - zéolithe/H_2O	Ouvert	140 °C	64 W à 25 °C	160 kWh/m^3_{mat} ; 90 kWh/m^3_{proto}	EDF R&D et CETHIL (INSA de Lyon), France	2012	[92]
$SrBr_2/H_2O$	Ouvert	700 W à 80 °C	800 W à 35 °C	390 kWh/m^3_{mat} ; 190 kWh/m^3_{proto}	PROMES, France	2012	[93]
$MgCl_2/H_2O$	Ouvert	130 °C	0,15 kW à 50 - 60 °C	277,8 kWh/m^3_{mat} ; 138,9 kWh/m^3_{proto}	ECN, Pays Bas	2013	[14]
zéolithe/H_2O	Ouvert	130 °C			ITW, Allemagne	2013	[94]
$KAl(SO_4)_2/H_2O$	Ouvert	65 °C	100 W à 20 °C	240 kWh/m^3_{mat}	INES, France	2014	[25]
Zéolithe/H_2O	Fermé	4 kW à 220 - 250 °C	2,5 - 3 kW à 65 - 70 °C	200 - 220 kWh/m^3_{mat}	Fraunhofen Institute et ZeoSys GmbH	2016	[95]

Table 1.6 – Stockage thermochimiques solide/gaz en lit fixe : prototypes testés

1.3.1.2 Lit Fluidisé

Les réacteurs à lit fluidisé ont été peu expérimentés pour le stockage thermochimique. P. Pardo [18] a mis en place, pendant sa thèse, un prototype de réacteur intégré en lit fluidisé opérant en système ouvert, utilisant la réaction chimique : $Ca(OH)_2 \Leftrightarrow CaO + H_2O$. Voici les principales données expérimentales issues de l'exploitation du prototype :

Dimensions de la zone réactive : Diamètre = 7 cm ; Hauteur = 70 cm
Charge : 4 kW à 400 - 520 °C
Décharge : 1,4 kW à 350 - 430 °C
Masse de solide : 1,929 kg (dont 0,579 kg de matériau réactif, le reste étant inerte)
Taux de conversion chimique : 70 - 90 %
Densité énergétique : avec matériau inerte (oxyde d'alumine) = 67 kWh/m^3 mat. ; sans le matériau inerte = 172 kWh/m^3 mat.

La fluidisation du CaO pur s'est avérée impossible car le lit de particules est entraîné en masse le long de la colonne, comme un piston. Ensuite, ce bouchon se casse et retombe dans le fond ce qui provoque des passage préférentiels de l'air. Pour remédier à cela, la fluidisation de différents mélanges CaO + matériaux inertes (SiO_2, Al_2O_3 ou SiC) a été étudiée. La fluidisation particulaire (qui permet un contact optimal des phases solide et gazeuse) n'a pas été obtenue. En revanche, la fluidisation bouillonnante a pu être réalisée pour certains mélanges comportant une forte proportion de matériau inerte (de 65 à 80 %), ce qui réduit fortement la densité de stockage du réacteur.
Durant cette étude, P. Pardo a comparé l'utilisation d'un gaz neutre (l'azote) et de l'air comme vecteur d'humidité et de chaleur. Il a pu observer une perte de réversibilité de la réaction (de 70 à 90 % en 10 cycles) avec l'utilisation de l'air. Le choix du fluide dépend donc de la fréquence d'utilisation du réacteur (stockage journalier ou saisonnier), en tenant compte du prix de stockage de l'azote.
En ce qui concerne le rendement énergétique du réacteur, la part d'énergie sensible perdue par échauffement du matériau inerte aidant à la fluidisation ne dépasse pas 5 % de l'énergie stockée.

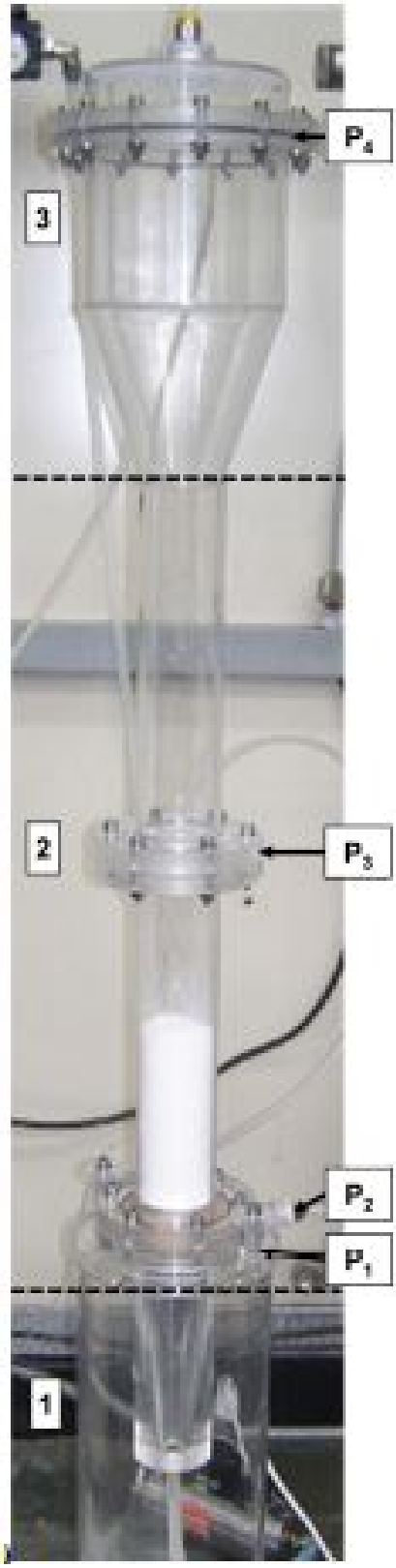


FIGURE 1.6 – Réacteur thermochimique à lit fluidisé [18]

1.3.1.3 Four Rotatif

Les réacteurs à four rotatif sont également peu étudiés en stockage thermochimique. M. Neises et al. [17] ont imaginé un système de stockage thermochimique basé sur la réaction d'oxydo-réduction de l'oxyde de cobalt : $2Co_3O_4 \Leftrightarrow 6CoO + O_2$. Cette réaction est mise en place dans un four rotatif solaire en batch d'une longueur de 0,5 m pour un diamètre de 0,1 m. Les données de fonctionnement du réacteur sont les suivantes :

Dimensions de la zone réactive : Diamètre = 20 cm ; Longueur = 50 cm
Charge : 22 kW à 900 °C
Décharge : aucune donnée
Masse de solide : 250 kg
Taux de conversion chimique : 70 %
Densité énergétique : 95 kWh/m^3 mat.

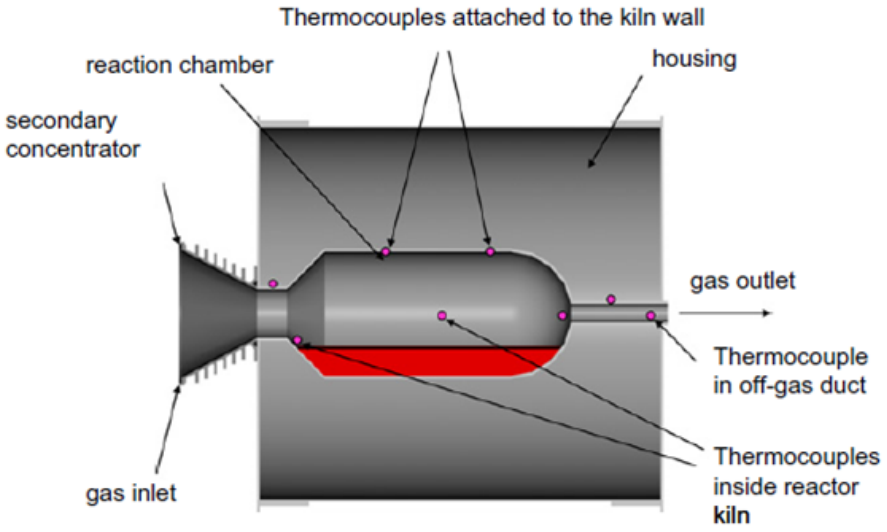


FIGURE 1.7 – Réacteur thermochimique à four rotatif solaire [17]

Le débit d'air est compris entre 4 et 8 l/min et la vitesse de rotation maximale du four est de 6 tr/min.
Le taux de conversion chimique peut être amélioré par une augmentation de la vitesse de rotation du four, ce qui augmenterait également la consommation énergétique du réacteur. La rotation du four n'étant pas très gourmande en énergie, cette solution paraît donc possible en terme énergétique. Cependant, l'augmentation du brassage du solide peut provoquer l'attrition (usure par frottement) du réactif, bien que l'étude menée par M. Neises et al. ne montre aucune dégradation significative de ce matériau après 30 cycles.

1.3.1.4 Lit Mobile

Une autre technologie a été peu expérimentée : les réacteurs à lit mobile. En 2012, l'institut ITW de l'université de Stuttgart [96] a mis au point un réacteur séparé en lit mobile opérant en système ouvert. Le réacteur fonctionne en semi-continu avec le passage de l'air en courant croisé au flux de solide. Une partie du matériau contenu dans l'enceinte du réacteur est soutirée à intervalle de temps régulier puis placée dans une cuve tampon. Cette cuve tampon est purgée une fois par jour vers le réservoir de matériau réactif (Figure 1.8). Le réacteur est divisé en deux parties : une section pour la charge du matériau et une section différente pour la décharge (Figure 1.9). La chaleur est amenée/évacuée par un échangeur de chaleur à huile, situé entre les deux sections et dans le passage de l'air.

Dimensions de la zone réactive : Épaisseur = 8 cm ; Surface d'entrée de l'air = 0,25 m^2
Charge : 1,8 kW à 130 °C maximum
Décharge : 750 W à 33 °C
Masse de solide : 250 kg
Taux de conversion chimique : 70 %
Densité énergétique : 250 kWh/m^3 mat.

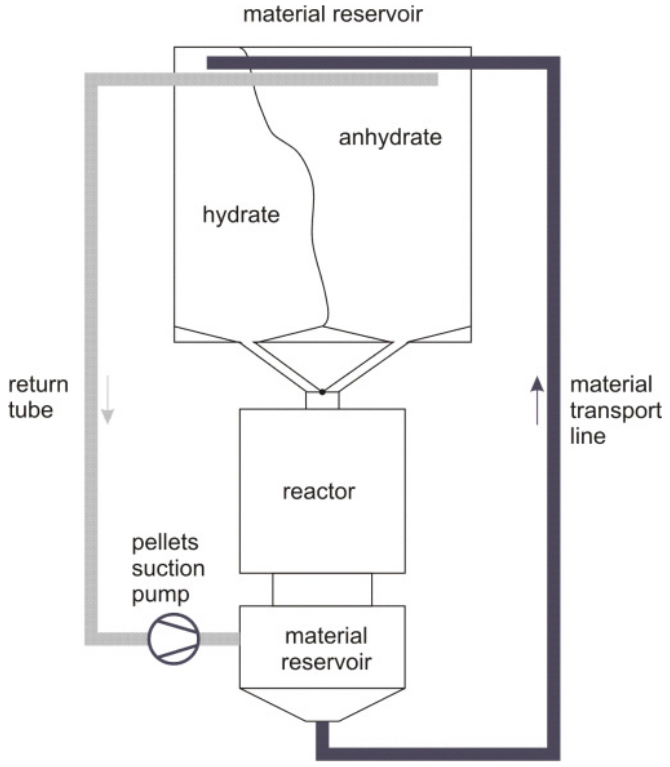


FIGURE 1.8 – ITW, Stuttgart - Système de transport du solide pour le réacteur à lit mobile [96]

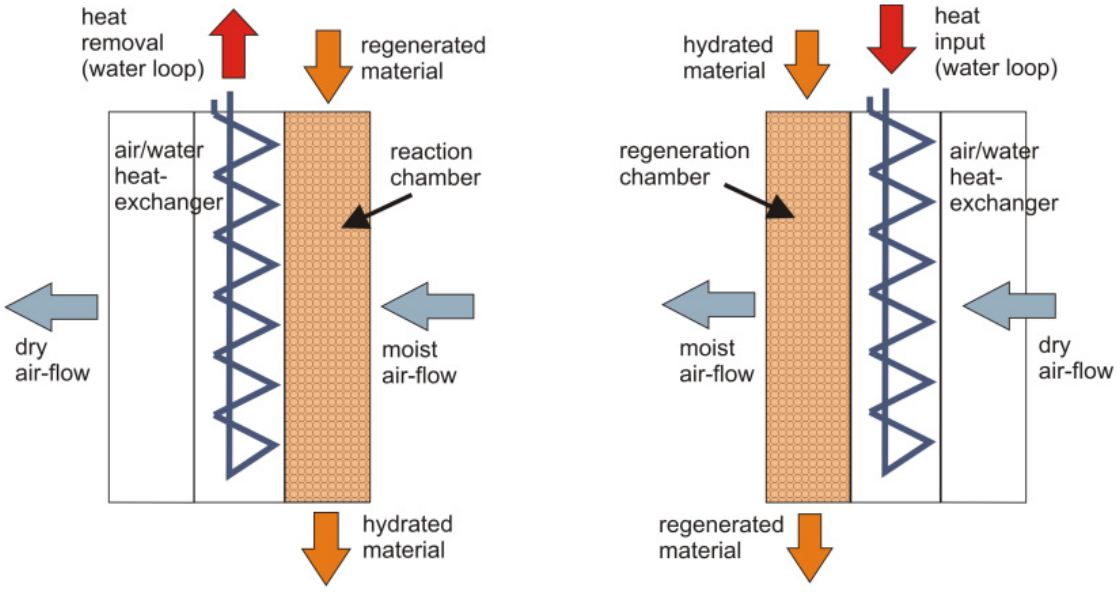


FIGURE 1.9 – ITW, Stuttgart - Schéma du réacteur séparé en lit mobile [96]

Les essais sont réalisés avec un débit de solide inférieur à 5 kg/h. Les puissances de charge et de décharge obtenues expérimentalement avec de la zéolithe 13X sont respectivement de 1,8 kW et 750 W.
Cette étude a mis en évidence que la technologie de réacteur à lit mobile est bien adaptée à des opérations de stockage thermochimique en système ouvert et permet d'obtenir une densité énergétique élevée avec des pertes thermiques faibles et une efficacité de stockage importante. Ces points positifs compensent donc les contraintes technologique liée au développement d'un tel réacteur par rapport aux installations de stockage par chaleur sensible, certes, plus simples mais moins performantes.

1.3.1.5 Bilan de l'état de l'art sur les système de stockage thermochimique solide/gaz

Il est délicat de comparer les différents prototypes développés jusqu'à présent en terme de densité énergétique car les différents réacteurs ne sont pas développés à la même échelle. De plus, ce paramètre est directement lié à la réaction thermochimique mise en œuvre. Cependant certaines observations peuvent être faites :

— La densité de stockages des prototypes est comprise entre 33 et 170 kWh/m^3, ce qui confirme l'intérêt de cette technique de stockage par rapport au stockage par chaleur sensible et chaleur latente.
— Des études de cyclabilité ont permis d'envisager l'utilisation de certains matériaux à long terme [61, 65, 82, 97].
— Les réacteurs développés jusqu'à présent sont de petite taille, il est possible de favoriser la densité énergétique des systèmes par l'augmentation de la capacité des réacteurs, en

optimisant leur conception et en réduisant le volume total par rapport au volume de solide traité.

— De nombreuses études se penchent sur des systèmes à sorption opérant en système fermé, favorable au transfert du fluide au sein du réactif solide. Cependant, d'autres études ont démontré la faisabilité des systèmes fonctionnant en système ouvert, sous air humide.

— La quasi-totalité des prototypes déjà testés sont des réacteurs à lit fixe, inadaptés à un fonctionnement en continu, les autres technologies étant des cas uniques.

Ces conclusions confirment l'intérêt de développer un procédé de stockage thermochimique solide/gaz à réacteur séparé, fonctionnant en système ouvert sous air humide. Afin d'identifier la technologie la mieux adaptée à des opérations continues et pour les applications visées, une analyse plus générale des contacteurs solide/gaz utilisés en génie des procédés est proposée dans le section suivante.

1.3.2 Les réacteurs solide/gaz en génie des procédés

Pour des applications de stockage de chaleur par voie thermochimique, peu de technologies ont donc été explorées, or il existe un grand nombre de réacteurs permettant un contact plus ou moins optimal entre une phase solide et un flux gazeux, pour de nombreux domaines d'application (séchage, génie chimique, ...). Cette partie de l'étude bibliographique présente, dans un premier temps, une liste exhaustive des différentes technologies existantes dans le domaine général du génie des procédés, qui permettent de travailler en système continu et, dans un second temps, une comparaison de ces réacteurs et une réflexion sur leurs intérêts pour une application en stockage thermochimique.

1.3.2.1 Réacteurs avec avancement mécanique du solide

Les réacteurs avec avancement mécanique du solide correspondent à une enceinte de type tunnel. Il en existe différents types.

Un convoyeur à chariots est utilisé dans des opérations semi continues. Il s'agit de faire circuler le gaz à travers un certain nombre de chariots en mouvement contenant le solide, ce qui revient à la conception de plusieurs lits fixes en série. Le solide et le gaz peuvent circuler à contre-courant (Figure 1.10) ou co-courant.

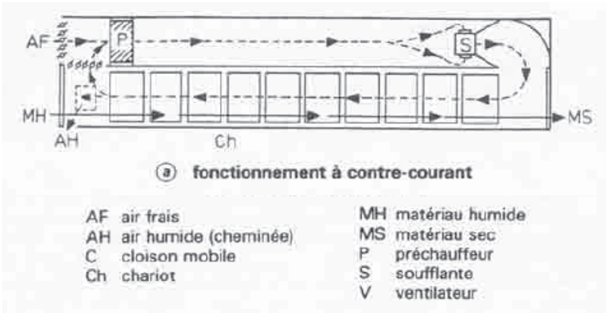


FIGURE 1.10 – Convoyeur à chariot [98]

Les convoyeurs à vis d'Archimède sont bien adaptés au transport de solide non-collant mais très peu utilisés en tant que contacteurs solide/gaz. Ces systèmes permettent une très grande souplesse de fonctionnement et des débits de solide allant de quelques kg/h à 1000 t/h [98].
L'étude d'un système mis en place pour l'obtention d'une poudre homogène d'oxyde de zinc (poudre très cohésive et collante) a été menée par C. Fend et al. [99]. Le dispositif expérimental n'étudie pas le mélange solide/gaz au contact de la vis sans fin mais montre qu'il existe un mélange mécanique des particules par la vis qui casse les agglomérats.
Une autre étude [100] montre que la puissance nécessaire à la rotation de la vis augmente linéairement avec les pertes de charge et augmente aussi légèrement avec la proportion d'air dans le mélange solide/gaz.

Les convoyeur à bande ou à toile (Figure 1.11) sont utilisés pour des opérations continues. Cette technique est similaire à celle du convoyeur à chariots mais il est possible de faire circuler le gaz à travers la couche de solide (vers le haut ou le bas) ce qui permet l'augmentation des transferts de chaleur et de matière.

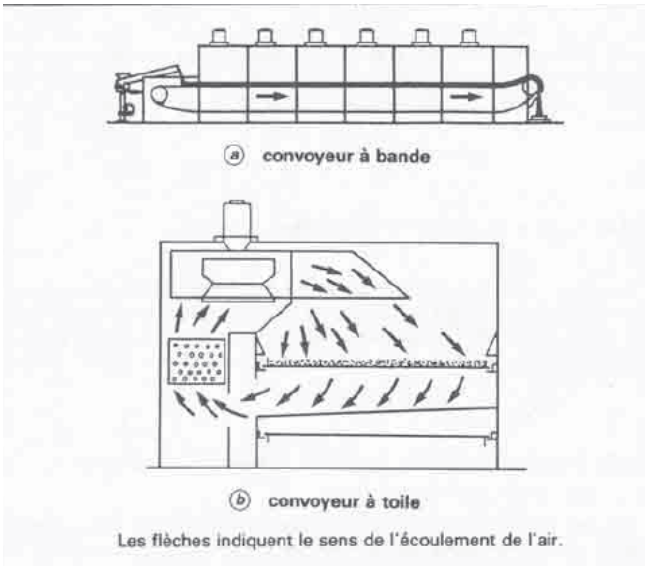


FIGURE 1.11 – Convoyeur à bande ou à toile [98]

Un four rotatif (Figure 1.12) est une enveloppe métallique tournant sur elle-même et légèrement inclinée (2 à 5 cm/m). Sa longueur peut être de 4 à plus de 10 fois le diamètre (compris entre 0.3 à plus de 3 m) [98].
Dans un système ouvert, le sens du gaz permet le retardement ou l'accélération de l'avancement des particules qui doivent présenter une bonne coulabilité.

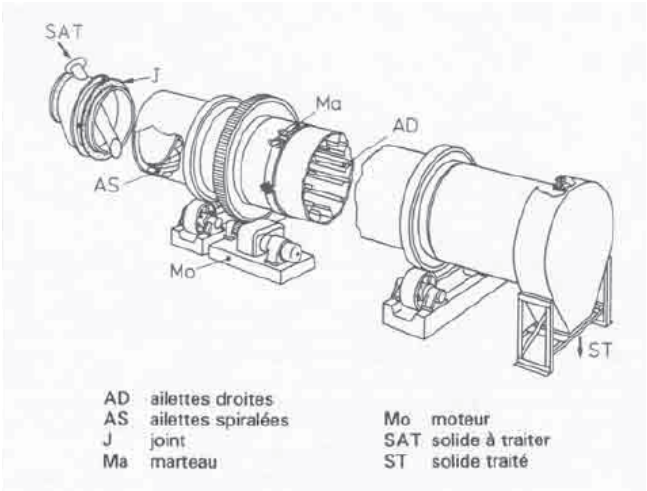


FIGURE 1.12 – Four rotatif à transfert direct [98]

Pour améliorer le contact entre les phases, il existe plusieurs solutions :

— installer des ailettes droites (pour des solides agglomérants), inclinées ou spiralées en fonction des propriétés du solide afin d'assurer la dispersion du solide. Leur géométrie peut varier le long du four,
— disposer des marteaux régulièrement le long du réacteur pour décoller les particules qui s'accumulent dans les ailettes,
— installer des chicanes internes pour améliorer le contact,
— installer des chaînes suspendues pour capter les particules collantes.

Il faut également prendre en compte le fait que la mise en place de ces dispositifs augmente le risque d'encrassement, gêne la maintenance/le nettoyage et nécessite d'étanchéifier les ouvertures annulaires séparant les parties mobiles et fixes en imposant par exemple une légère dépression ou en utilisant des joints à friction lubrifiés ou secs, de type flexible ou chicane.

Un séchoir Roto-Louvre à transfert direct (Figure 1.13) est un réacteur dans lequel le gaz traverse la couche de matériau par des volets le long du séchoir. Cette configuration permet un contact en courant croisé des deux phases, ce qui améliore les échanges et augmente ainsi la capacité de solide à traiter par rapport à un four rotatif de même dimensions. Cependant, la perte de charge engendrée est plus importante que dans les autres systèmes (généralement comprise entre 700 à 5000 Pa) [98].

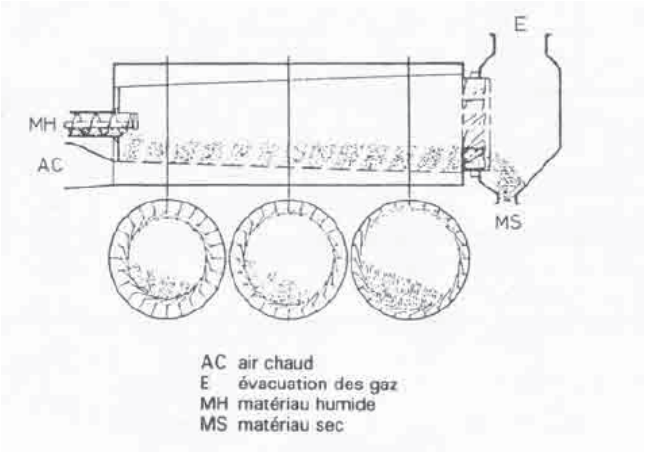


FIGURE 1.13 – Séchoir Roto-Louvre [98]

La configuration de ce type de réacteur est adaptée au traitement (par exemple : séchage) de solides de taille assez grosse (pas de passage à travers les volets d'alimentation du gaz) qui ne présentent pas trop de résistance à l'écoulement du gaz et qui ne produisent pas de poudre fine.

1.3.2.2 Réacteur avec agitation mécanique du solide

Les systèmes à agitation mécanique du solide sont adaptés aux solides ayant une bonne coulabilité. L'avantage par rapport aux fours rotatifs est la réduction du problème d'étanchéité, surtout quand l'enceinte est immobile. De même, un agitateur permet de briser les agglomérats. Cependant, le solide doit être résistant à l'attrition.

Le turbocontacteur à plateaux (Figure 1.14) est un empilement de plateaux de forme annulaire. Le solide entre dans le plateau supérieur et des pales le font circuler jusqu'à une fente radiale qui donne sur le plateau suivant. Le gaz est injecté à travers le centre du mécanisme à contre ou co-courant et l'échange de chaleur s'effectue entre les plateaux et la calandre.

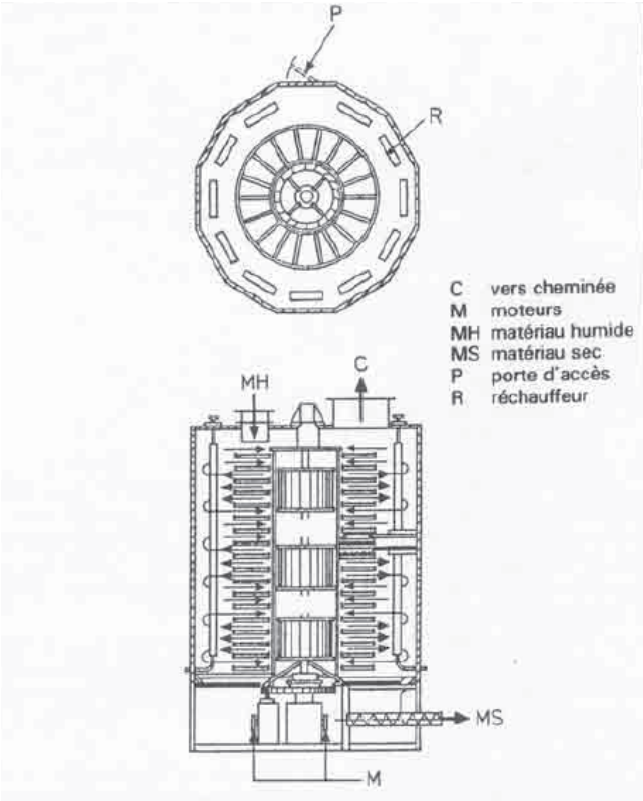


FIGURE 1.14 – Turbocontacteur à plateaux [98]

Le contacteur cylindrique à pales ou à ruban hélicoïdal (Figure 1.15) est une enveloppe cylindrique horizontale fixe ou mobile associée à des agitateurs à pales (ou un ruban hélicoïdal simple ou double) en rotation le long de l'axe horizontal (3 à 6 mm de la paroi) [98]. L'échange de chaleur peut s'effectuer de manière directe ou indirecte par des échangeurs internes ou à travers une double enveloppe.

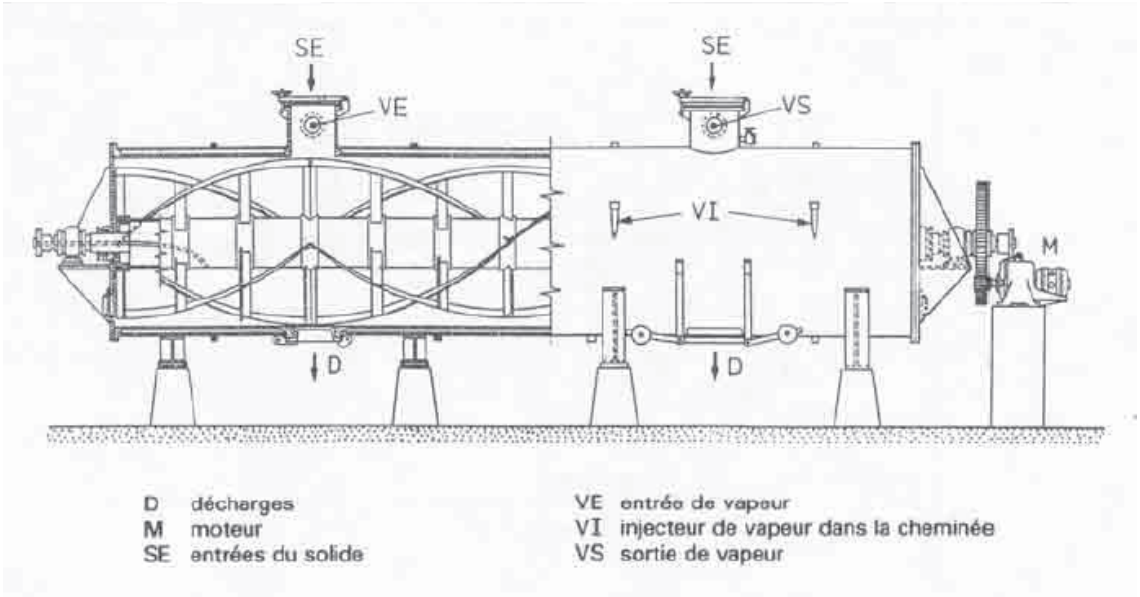


FIGURE 1.15 – Contacteur cylindrique à double ruban hélicoïdal [98]

1.3.2.3 Réacteur avec écoulement gravitaire du solide

Le lit mobile correspond à l'écoulement du solide dans une colonne avec une circulation du gaz en contre/co-courant ou en courants croisés. Il a déjà été utilisé dans une étude sur le stockage thermochimique [96].
Cette solution présente les avantages du lit fixe et des performances élevées mais en fonction de la coulabilité du solide, il peut être nécessaire d'utiliser des dispositifs internes pour appliquer au solide un mouvement de type piston (idéal) et éviter les zones mortes ou stagnantes [98].

Le contacteur à pluie de particules est une colonne à garnissage à travers laquelle s'écoule des particules solides fines à contre-courant du gaz. Cette technique permet d'obtenir un très bon transfert de chaleur entre les deux phases solide et gazeuse et présente des pertes de charge de l'ordre de quelques centaines de pascal [98].

1.3.2.4 Réacteur avec entraînement pneumatique du solide

Un convoyeur pneumatique est un long tube comprenant un système d'alimentation et de dispersion des particules, des équipements de circulation du gaz et un séparateur solide/gaz. Cet équipement est utilisé, en général, pour le transport de solide (sur une distance allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de mètres) [98]. La vitesse du gaz est élevée (> 5 m/s [101]) et les temps de séjour sont très court dans ces réacteurs, c'est pourquoi ils sont adaptés à des particules fines (< 0.5 mm [101]) pour des transferts internes rapides et à des réactions rapides.
Cette technique permet un écoulement turbulent du mélange solide/gaz, ce qui favorise les transferts de chaleur et de matière. La vitesse imposée au gaz nécessite un apport énergétique mais l'absence d'agitation mécanique entraîne une réduction du nombre d'équipements pouvant tomber

en panne ou s'encrasser. Le transport pneumatique est adapté à des solides peu abrasifs et résistants à l'érosion. En tant que contacteur solide/gaz, ce type de réacteur est principalement utilisé pour du stockage d'énergie par chaleur sensible mais également pour du séchage de solide [98].

Le cyclone est utilisé, en général, pour la séparation solide/gaz mais présente également une très bonne performance en terme d'échange de chaleur et de matière. Il est par contre adapté à des temps de séjour très courts ce qui ne correspond pas à des applications de stockage thermochimique [98].

1.3.2.5 Réacteur à lit fluidisé et dérivés

Comme présenté dans le §1.3.1.2, **la fluidisation** a déjà été utilisée en stockage thermochimique. Elle consiste à mettre en suspension un lit de particules par injection d'un fluide. Le régime de fluidisation, dépendant de la vitesse de fluidisation, influence les transferts et les pertes de charge (Figure 1.16).

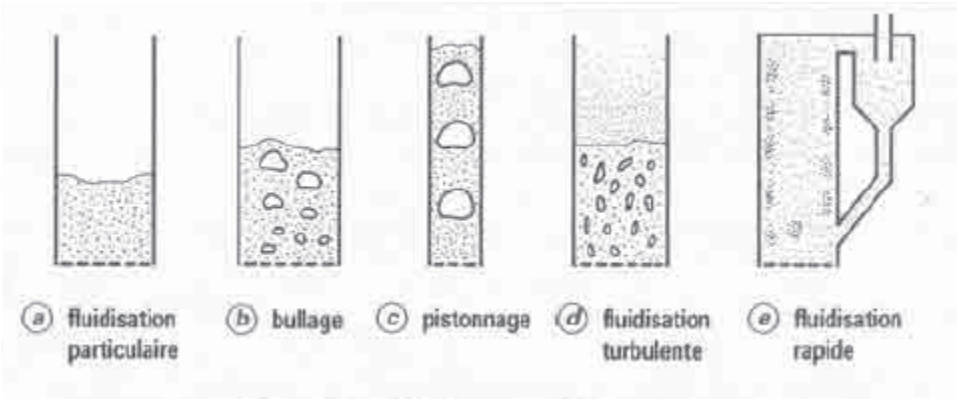


FIGURE 1.16 – Régimes de fluidisation [98]

Pour estimer la faisabilité d'un tel réacteur, les solides sont classés en différents groupes en fonction de leurs capacités à fluidiser (classification de Geldart [102]) :

Groupe A : poudres fines (20 à 150 μm) et légères ($<$ 1500 kg/m^3). Fluidisation facile et défluidisation lente.

Groupe B : particules moyennes (80 à 800 μm et de 1500 à 4000 kg/m^3 ; ex : sable). Pas de fluidisation particulaire. Fluidisation facile et défluidisation rapide.

Groupe C : poudres très fines ($<$ 30 μm) et très cohésives (ex : farine, talc). Fluidisation difficile car il y a un fort risque de passage préférentiel du gaz.

Groupe D : particules grosses ($>$ 800 μm) et denses (ex : céréales). Fluidisation possible mais un lit à jet est préférable.

Selon ce classement, les sels hydratés entrent dans la catégorie "particules moyennes", groupe B. La littérature [98] indique alors qu'une fluidisation particulaire, qui permet un contact optimal des phases solide et gazeuse, ne pourrait être obtenue avec ce type de solide car la plage de vitesse correspondant à un régime homogène est très courte et la fluidisation provoque directement un régime bouillonnant (bullage) qui ne favorise pas les transferts. Ces conclusions sont en accord avec les résultats obtenus lors de la thèse de P. Pardo [18]. De plus le brassage du solide, pour des particules sensibles à l'attrition, provoque la formation de fines.
Les réacteurs à lit fluidisé permettent d'effectuer des opérations en continu mais ils présentent des pertes de charge supérieures à celles des fours rotatifs et autres contacteurs solide/gaz.

Le lit à jet (Figure 1.17) est une technique dans laquelle le fluide, introduit à travers un orifice unique dans le fond de la colonne, entraîne les particules solides dispersées. La majeur partie du solide est située dans la partie annulaire entourant le jet. Les particules glissent le long de la paroi sans être fluidisées. Cette technique permet une bonne circulation des particules pour des débits de gaz modérés et induit des pertes de charge inférieures à un lit fluidisé de même hauteur. Cependant, le contact solide/gaz est moins efficace et cela réduit les échanges de chaleur. De plus, les lits à jet sont difficilement adaptables à grande échelle.

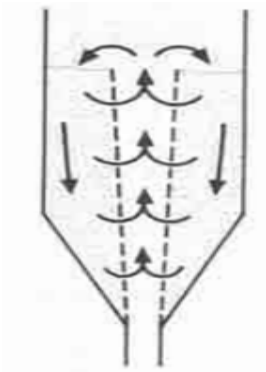


FIGURE 1.17 – Lit à jet (les flèches indiquent la circulation du solide) [98]

1.3.3 Choix du réacteur

La mise en œuvre de réactions thermochimiques solide/gaz, qui présentent des cinétiques lentes, nécessite un très bon contact entre les réactifs afin d'intensifier les échanges de matière et d'énergie. En particulier en système ouvert, les contacts doivent être suffisants pour tendre vers un système pseudo-homogène ($T_{fluide} = T_{solide}$) et ainsi maximiser la récupération de la chaleur de réaction. Il faut également éviter les zones mortes et les passages préférentiels du gaz en optimisant le passage du gaz dans le lit de solide et en contrôlant le temps de séjour du solide. Afin d'optimiser le bilan énergétique de l'installation, les phénomènes d'inertie ainsi que les pertes thermiques doivent être minimisés ainsi que la consommation énergétique globale du procédé pour le fonctionnement du réacteur et le transport du solide. Pour des objectifs de développement à l'échelle industrielle, la simplicité et la compacité du réacteur sont également des éléments importants à prendre en compte. Pour ces raisons, il est important de réduire le volume d'air nécessaire par rapport au volume de solide traité. Enfin, le réacteur développé dans ce projet doit être adapté à des opérations continues.

Une étude comparative théorique, menée par Zondag et al. [16] sur différents sels et une zéolithe indique que le mélange actif du solide lors de la réaction d'hydratation permettrait une augmen-

tation de la température maximale atteinte et diminuerait aussi la durée nécessaire pour atteindre cette température. L'homogénéité du profil de température dans le lit serait également observée. Cette étude tend à montrer que le mélange des particules au contact du fluide augmenterait significativement les transferts thermiques lors de la réaction. Cependant, le risque d'attrition par le brassage du solide entraînant la formation de poudre ne doit pas être négligé.
En effet, les sels hydratés sont des cristaux dont la granulométrie dépend du mode de fabrication. Les études montrent que les différents hydrates sont plus ou moins sensibles à l'attrition, c'est-à-dire, à l'usure due aux contraintes mécaniques [32, 39]. C'est pourquoi le brassage du solide au sein du réacteur doit être limité.

Les réactions thermochimiques étudiées dans ce projet sont des réactions d'hydratation et de déshydratation d'hydrates. Cependant, nous avons vu que les réactions thermochimiques sont plus variées, et leur intérêt dépend des conditions et des contraintes du système considéré (ici, on considère des réseaux de chaleur associés à des technologies solaires thermiques). Nous avons donc choisi de développer un réacteur solide/gaz modulaire qui puisse fonctionner aussi bien avec un sel hydraté, qu'avec un sorbant solide poreux ou un matériaux composite, en fonction des besoin de chaque application. D'après les différentes données de la littérature, on peut définir une gamme de taille des différents solides utilisés dans le stockage thermochimique : **Sel hydraté :** 50 μm $< d_p <$ 500 μm ; **Sorbant poreux :** 0,5 mm $< d_p <$ 5 mm.

C. Laguérie [98] a établi un tableau qui classe les réacteurs en fonction des propriétés du matériau à traiter (Tableau 1.7). Selon ses critères, la catégorie qui regroupe à la fois les hydrates et les sorbants poreux est celle des "Solides granulaires ou fibreux", c'est-à-dire ayant une granulométrie comprise entre 0.150 et 5 mm.

Type de réacteur	Solide granulaire et fibreux
Convoyeur à chariots	applicable
Convoyeur à bande ou à toile	très utilisé mais $d_p > 5$ mm
Convoyeur à vis	bien adapté pour des solides non-collants et résistants à la chaleur
Four rotatif	très utilisé sauf avec des solides sensibles à l'érosion
Séchoir Roto-Louvre	bien adapté pour les solides thermosensibles et résistants à l'érosion
Contacteur cylindrique à pales ou à ruban hélicoïdal	très utilisé pour des solides non-collants
Turbocontacteur à plateau	assez bien adapté sauf pour des solides collants et fibreux
Lit mobile	adapté pour des solides ayant une bonne coulabilité, peu agglomérants et n'ayant pas tendance à la ségrégation
Contacteur à pluie de particules	peu adapté si $d_p > 1$ mm
Lit fluidisé	bien adapté surtout pour d_p jusqu'à 1 mm et très utilisé
Lit circulant	pas adapté
Lit à jet	solides non collants et adapté à de faible charges
Lit fluidisé vibré	adapté pour les solides difficiles à fluidiser
Transport pneumatique	adapté à des solides peu abrasifs et résistants à l'érosion

TABLE 1.7 – Réacteurs solide/gaz pour le traitement des solides granulaires ou fibreux [98]

Les réacteurs listés dans le Tableau 1.7 ont été décrits dans ce chapitre. Parmi les réacteurs qui ne présentent pas, selon C. Laguérie [98], de contre-indication [10] au traitement de solides granulaires, le réacteur à lit mobile est le mieux adapté aux contraintes de cette étude.
En effet, il a été mis en avant le fait que la fluidisation bouillonante d'hydrates est délicate à mettre en œuvre [18]. De plus, les réacteurs à lit fluidisés nécessitent un grand volume d'air par rapport au volume de solide traité, tout comme les contacteurs cylindriques à pales ou à ruban, qui est un système complexe.
Les réacteurs à jet et les convoyeurs à vis impliquent un brassage du solide qui risque d'user le réactif solide et de produire des particules fines.
Le convoyeur à chariot, quant à lui, correspond à une succession de lits fixes. Il est donc adapté au stockage thermochimique, cependant un réacteur à lit mobile, dont le comportement est similaire à un lit fixe, est un système plus simple qui permet d'opérer facilement en continu. De plus, il ne présente pas de brassage du solide et permet de minimiser le volume d'air dans la zone réactive. Les pertes de charge provoquées par la circulation de l'air à travers le lit réactif sont supérieures à celles rencontrées dans la plupart des autres réacteurs solide/gaz, cependant elles sont équivalentes

10. Les contre-indications sont relevées en rouge dans le tableau

à celles d'un lit fixe, ce qui reste rentable, d'un point de vue énergétique [25, 52, 91].

En ce qui concerne le coût des réacteurs, on peut dire qu'en général les réacteurs pneumatiques sont plus économiques que les réacteurs mécaniques (avancement ou agitation du solide), cependant leurs coûts de fonctionnement sont plus élevés. Mais cela dépend très fortement des optimisations apportées au procédé. En effet, dans le cadre d'une application industrielle, certaines voies d'optimisation peuvent être envisagées. Par exemple, dans le cas de réacteurs continus, il est possible d'associer plusieurs réacteurs en série, de manière à augmenter le taux d'hydratation ou de déshydratation [103] ou en parallèle, afin d'augmenter la capacité de l'installation [103] et la souplesse du procédé [101]. Cependant ces mesures ont une influence sur le volume occupé par le procédé et diminuent donc la densité énergétique globale. Elles sont à imaginer au cas par cas, en fonction des besoins énergétiques et des spécificités de l'installation.

Au regard de ces conclusions, un **réacteur à lit mobile à courant croisé**, malgré les pertes de charge qu'il implique, est une bonne solution pour la mise en place d'un procédé de stockage à réacteur séparé car il est adapté à la gamme de granulométrie visée et il regroupe plusieurs critères important : un bon contact solide/gaz, la possibilité de travailler en continu, l'absence de brassage du solide, la simplicité et la compacité. C'est ce choix qui sera étudié dans la suite de ce projet.

1.4 Méthodes de caractérisation des réactifs thermochimiques solides

Le dimensionnement d'un réacteur solide/gaz dépend fortement des propriétés physiques de la phase solide (porosité, coulabilité, perméabilité du lit). De plus, afin de développer des modèles fiables, il est important de connaître les caractéristiques réelles du couple réactif utilisé. C'est pourquoi il est important de pouvoir caractériser le couple réactif pour déterminer les paramètres nécessaires à l'optimisation du réacteur et à la compréhension des phénomènes ayant lieu dans le réacteur. Dans cette section est donc dressée une liste des méthodes de caractérisation adaptées aux réactifs solides utilisés.

1.4.1 Équilibre Thermochimique

L'équilibre caractérisant les adsorbants poreux est dit bivariant, car deux variables d'état sont nécessaires pour définir l'état d'équilibre entre les réactifs (typiquement, la pression et la température). Au contraire, l'équilibre d'hydratation/déshydratation des hydrates est monovariant : une seule variable d'état permet de décrire l'équilibre entre les réactifs. Cet équilibre peut être représenté par une courbe sur le diagramme de Clausius-Clapeyron (Eq. (1.2), §1.2.4). Les méthodes de caractérisation décrites par la suite permettent de déterminer l'enthalpie et l'entropie de réaction

d'un couple thermochimique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) [104] consiste à apporter de la chaleur à un échantillon de matériau hydraté et de mesurer sa perte de masse à l'aide d'une balance microgravimétrique, en fonction du temps pour une température ou un profil de température donné. Cette technique peut être couplée à d'autres méthodes d'analyse comme la calorimétrie ou l'analyse calorimétrique différentielle.

L'analyse calorimétrique différentielle (ACD), [104] en anglais : differential scanning calorimetry (DSC), permet de déterminer, entre autre, l'enthalpie et la cinétique d'une réaction. L'appareillage est constitué de deux enceintes, l'une comprenant l'échantillon du matériau à caractériser et l'autre, un témoin inerte de référence. Ces deux enceinte sont alimentées par un air à atmosphère contrôlée (débit, température et humidité) afin d'hydrater l'échantillon. Différents modes opératoires peuvent être considérés : soit on mesure directement la différence de flux thermique entre l'échantillon et le témoin de référence, soit on fournit de la chaleur au témoin afin de garder une température égale entre les deux enceintes au cours de la réaction, la chaleur apportée au témoin correspondant à celle dégagée par l'échantillon et donc, à l'enthalpie de réaction (Figure 1.18).
Il s'agit d'un procédé rapide et qui nécessite une faible masse d'échantillon, cependant la précision de la mesure est au mieux de 2% [104] et nécessite un appareillage très précis.

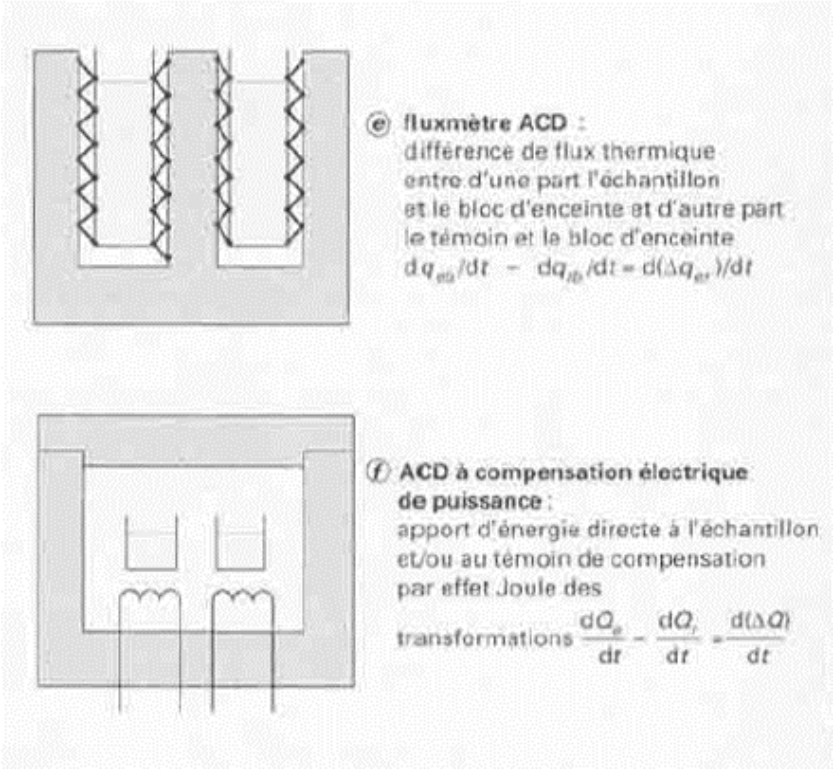


FIGURE 1.18 – Modes opératoires de l'ACD [104]

1.4.2 Porosité interne

La porosité interne est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide. C'est une grandeur physique qui conditionne les capacités de rétention de la vapeur d'eau. La porosité interne des particules est différente de la porosité globale du lit de particule qui est un rapport entre le volume de vide contenu dans le lit et le volume total du lit. La porosité globale prend donc également en compte le vide contenu entre les grains de solide et conditionne ainsi la capacité d'écoulement du fluide à travers le lit poreux.

L'intrusion de mercure permet de mesurer la porosité. Elle consiste en 3 étapes successives :

— Mise sous vide de l'échantillon pour débarrasser le volume de contrôle des gaz qu'il contient.
— Introduction de mercure dans le volume de contrôle, à basse pression pour ne pas remplir les pores des grains de solide et déterminer ainsi le volume de vide entre les grains.
— Augmentation progressive de la pression pas injection de mercure dans le volume de contrôle. A chaque palier de pression, on mesure le volume de mercure injecté et on estime ainsi la distribution de la taille des pores des grains ainsi que le volume effectif de solide dans l'échantillon (en supposant qu'il n'existe pas de pores fermés ni inférieurs à 3,5 nm) [105].

Cette méthode présente certaines limites :

— La forme irrégulière des pores peut faire apparaître un phénomène d'hystérèse au cours d'une boucle d'intrusion-extrusion.
— La méthode est destructrice et surestime la taille des pores. Pour les matériaux fragiles, la pression élevée du mercure peut engendrer des déformations et même une destruction de la structure du solide.
— L'utilisation de mercure nécessite un appareillage spécifique.

1.4.2.1 Surface spécifique des adsorbants poreux

L'adsorption/desorption de gaz est une méthode qui revient à établir l'isotherme d'adsorption du matériau par adsorption d'azote ou de krypton, puis à déterminer la porosité par une méthode graphique. Cette méthode est longue mais apporte une analyse plus fine de la structure poreuse que la porosimétrie par mercure.
La méthode de calcul de BET (Brunauer, Emmett et Teller) est généralement utilisée pour déterminer la surface spécifique d'un matériau poreux. Cette méthode se base sur des valeurs de quantité de gaz adsorbé, obtenues expérimentalement. Dans la plupart des cas (recommandation

de l'IUPAC), le gaz adsorbé utilisé est du diazote à température normale de liquéfaction, T = 77,4 K. L'aire occupée par une molécule de gaz sur la surface du solide est alors de 0,162 nm^2. En déterminant le nombre de moles contenu sur une monocouche de gaz adsorbé (capacité monomoléculaire), on peut alors calculer l'aire spécifique du matériau poreux.
La capacité monomoléculaire est déterminée par une méthode graphique et numérique, à partir de l'isotherme d'adsorption. Dans le cas des isothermes de type I, on utilise le modèle de Langmuir qui se base sur une approche cinétique, dans le cas des autres isothermes, on utilise le modèle de BET (Brunauer, Emmett et Teller) qui est une extension de la théorie de Langmuir, appliquée à une adsorption en multicouche.

1.4.3 Perméabilité du lit de solide

La technique de **perméamétrie** permet de déterminer la finesse du milieu particulaire et donc, sa perméabilité qui correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. La perméabilité d'un milieu poreux dépend de sa porosité, de sa surface spécifique et de l'état de surface des grains.
Il existe une manipulation expérimentale effectuée en régime permanent, qui consiste à mesurer la perte de charge générée lors de l'écoulement d'un fluide au sein d'un lit de particules poreuses. À partir des lois de Kozney-Carman ou d'Ergun [105], on peut calculer le degré de vide du lit de particules. La loi de Darcy, quand à elle, permet d'obtenir la valeur de perméabilité du milieu en régime laminaire [105].
Le test Blaine, effectué en régime transitoire, consiste à mesurer le temps nécessaire pour faire passer une certaine quantité de fluide au travers d'un lit de particules soigneusement préparé.
Ces tests sont simples, économiques et rapides, mais ils restent comparatifs car un très grand nombre de paramètres influencent les résultats.

1.4.4 Coulabilité des solides divisés

Dans un réacteur à lit mobile, le lit de solide circule lentement par l'effet de la gravité. C'est pourquoi il est important de pouvoir caractériser l'aptitude des réactifs solides à s'écouler. On appelle cette propriété : la coulabilité du solide. Le comportement du milieu granulaire est gouverné par des interactions entre les grains de poudre, mais également entre les grains et la paroi du réacteur. Ces différentes interactions peuvent entraîner deux problèmes d'écoulement différents : la formation de cheminée ou de voûte stable (Figure

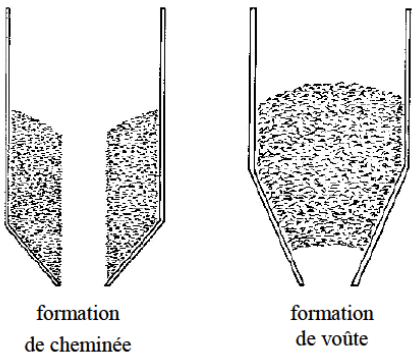


FIGURE 1.19 – Problèmes rencontrés lors de l'écoulement [106]

1.19).

La coulabilité d'une poudre dans une enceinte peut être caractérisée par différents paramètres :

— l'angle de frottement interne poudre/poudre, relatif aux forces de friction entre les particules,
— la cohésion de la poudre, qui correspond aux forces capillaires entre les grains,
— l'angle de frottement poudre/paroi, relatif aux forces de friction entre les particules et la paroi.

Il existe différentes méthodes pour les estimer, des méthodes dites directes ou indirectes [106]. Les méthodes directes permettent de quantifier ces paramètres. Parmi elles, on retrouve :

— les cellules de cisaillement (translation, rotation, annulaire),
— la compression uniaxiale,
— le cisaillement monoaxial,
— la résistance à la traction.

Les méthodes indirectes sont des méthodes qualitatives plutôt que quantitatives. Elles ont l'avantages d'être rapides et simples. Les tests les plus utilisés sont les suivants :

— l'angle de repos,
— l'écoulement à travers un orifice,
— Hosokawa powder tester (indice de Carr),
— la compressivité,
— le rhéomètre à poudre,
— le tambour tournant,
— Johanson Hangup Indicise.

Les moyens disponibles durant ce projet ont permis d'effectuer des tests de cisaillement par translation (méthode directe). Le dispositif est décrit ci-dessous.

1.4.4.1 Cellule de cisaillement par translation

La boîte de Casagrande (Figure 1.20) est un dispositif constitué de deux demi-boîtes non solidaires qui peuvent effectuer un mouvement de translation l'une par rapport à l'autre. Les deux boîtes sont préalablement remplies avec un échantillon de poudre.

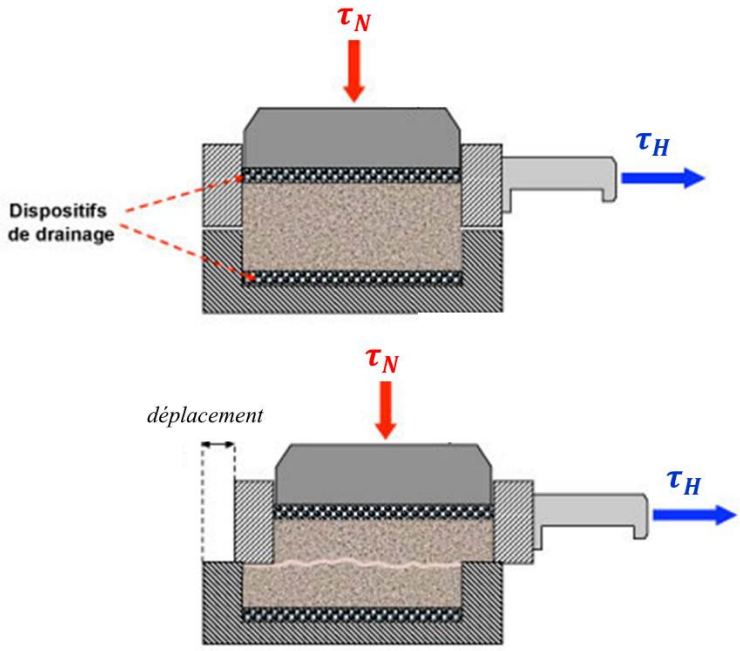


FIGURE 1.20 – Schéma de principe de l'essai de cisaillement par translation (boîte de Casagrande)

Une charge normale, τ_N, est appliquée sur l'ensemble de l'échantillon alors qu'une charge horizontale croissante est appliquée sur une des demi-boîtes afin d'imposer le mouvement de translation, jusqu'à la rupture de l'échantillon. La rupture est obtenue lorsque l'effort horizontal nécessaire au déplacement de la boîte est constante. On atteint alors la contrainte de cisaillement. Cette valeur augmente avec la valeur de la contrainte normale appliquée sur l'échantillon. Le rapport entre ces deux contraintes suit la loi de Coulomb [106] (Figure 1.21) :

$$\tau_{H,rupt} = C + \tau_N tan\phi \tag{1.3}$$

Avec, τ_N, la contrainte normale appliquée à l'échantillon durant l'essai, $\tau_{H,rupt}$, la contrainte horizontale provoquant la rupture de l'échantillon, C, la cohésion de la poudre qui correspond aux forces capillaires entre les grains, et ϕ, l'angle de frottement uniquement relatif aux forces de friction. Le tracé expérimental de cette droite nous permet donc de déterminer l'angle de frottement interne d'une poudre.
Un essai réalisé en remplissant la demi boîte inférieure de poudre et en y appliquant un échantillon du matériau constituant la paroi de l'enceinte (au niveau de la demi boîte supérieure) nous permet de mesurer l'angle de frottement poudre/paroi relatif aux forces de friction entre les particules et la paroi.

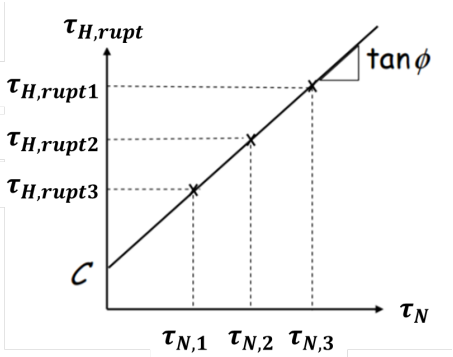


FIGURE 1.21 – Illustration de la loi de Coulomb

Cette technique de caractérisation est simple et facile à mettre en œuvre, elle manque cependant de souplesse et la nécessité de refaire l'échantillon entre chaque essai est un inconvénient [106].

1.4.5 Conductivité et diffusivité thermique

La conductivité thermique caractérise le comportement d'un matériau lors d'un transfert thermique par conduction et la diffusivité thermique représente l'aptitude d'un matériau à diffuser la chaleur. La détermination expérimentale de ces valeurs peut être faite selon un grand nombre de techniques, à l'état statique (système à l'équilibre thermique) ou non-statique. De même, la mesure du flux de chaleur peut être absolue (directe) ou relative (par comparaison avec une ou plusieurs références). L'élément le plus problématique lors des mesures expérimentales est relatif aux pertes de chaleur qui doivent être réduites et prises en compte lors des calculs.

Dans la suite de cette section est détaillée une liste non-exhaustive mais représentative des méthodes expérimentales employées pour la détermination de la conductivité et la diffusivité thermique, utilisables pour la caractérisation des solides thermochimiques.

La technique de **plaque chaude gardée** est une expérience s'effectuant en régime stationnaire où l'on impose un flux de chaleur unidirectionnel et constant à deux échantillons plans. La plaque chauffante apportant le flux $\dot{q}_0$ aux échantillons est entourée d'un anneau de garde auquel on fournit un flux $\dot{q}_1 > \dot{q}_0$ de manière à assurer un transfert unidirectionnel (voir Figure 1.22). Les plaques froides sont maintenues à température constante par la circulation d'un fluide. Des thermocouples, placés sur les deux faces de chaque échantillon permettent de calculer les différences de température et ainsi déterminer la conductivité thermique. La surface des échantillons doit être suffisamment importante par rapport à leur épaisseur pour pouvoir négliger les pertes de chaleur latérales.

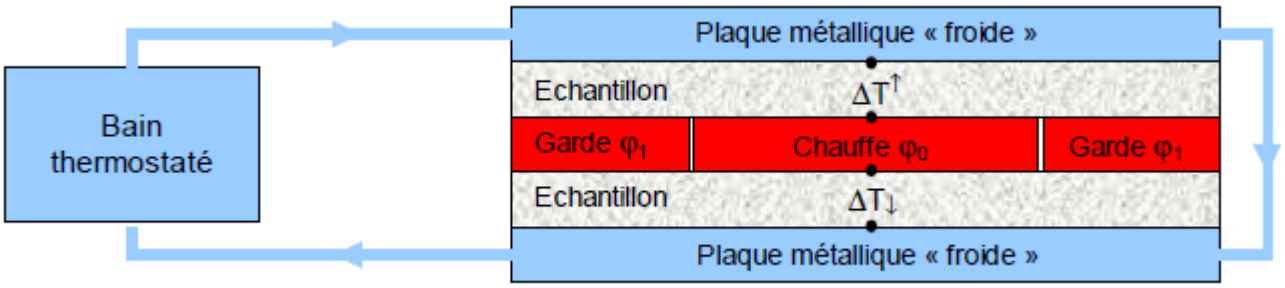


FIGURE 1.22 – Schéma de principe de la méthode de la plaque chaude gardée (φ équivaut ici à $\dot{q}$) [107]

La méthode du fil chaud (Figure 1.23) consiste à appliquer un flux de chaleur constant à un fil placé entre deux échantillons et à mesurer l'évolution de la température du fil en fonction du temps, jusqu'à ce que le flux de chaleur atteigne les faces externes des échantillons. Une modélisation de l'évolution de la température au centre de l'échantillon permet d'estimer la conductivité

thermique du matériau. L'application de cette méthode repose sur les hypothèses suivantes [107] :

— le milieu à caractériser est supposé semi-infini,
— les transferts dans le fil, autres que radiaux, sont négligés,
— l'influence de l'inertie thermique du fil est négligeable.

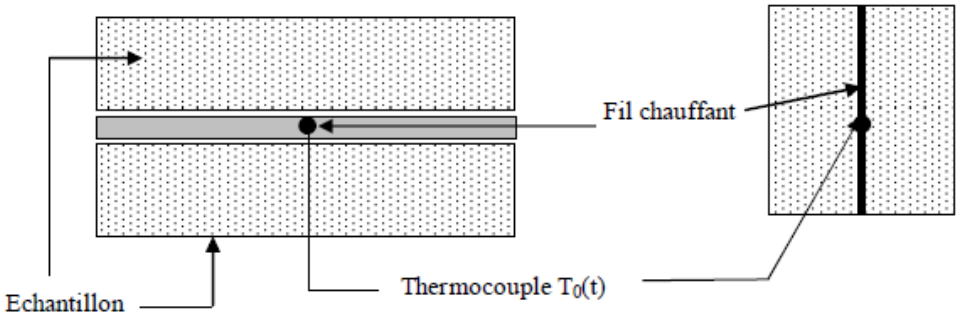


FIGURE 1.23 – Schéma de principe de la méthode du fil chaud [107]

Une technique similaire, ***hot disc method***, utilise une sonde de forme cylindrique constituée d'une résistance de platine, à la place du fil. Cette technique s'applique donc à des matériaux peu diffusifs et possédant une masse et des dimensions suffisantes pour que le temps nécessaire au flux de chaleur pour atteindre l'extrémité du milieu soit supérieur au temps pendant lequel la masse du fil influence le transfert.

La méthode du tricouche (Figure 1.24) consiste à appliquer un flux de chaleur à un échantillon encastré entre deux disques de laiton, via une résistance chauffante plane. On mesure l'évolution des températures dans les disques de laiton et, grâce à une modélisation multidirectionnelle des transferts de chaleur au sein de l'échantillon, on estime la conductivité et la diffusivité thermique du matériau.

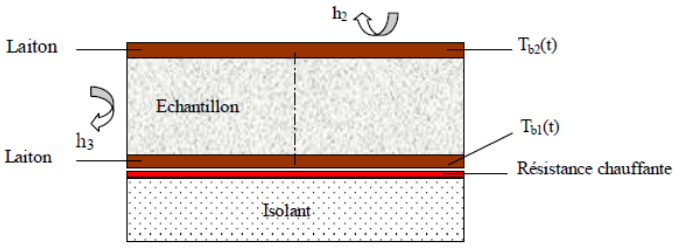


FIGURE 1.24 – Schéma de principe de la méthode du tri-couche [107]

1.4.6 Corrosivité

La corrosion d'un matériau évoque une transformation chimique et une perte de matière qui provoque la dégradation du matériau. La corrosion est le résultat de l'action complexe de plusieurs paramètres : la présence de substances corrosives et un certain nombre de conditions variables telles que la température, l'humidité, la charge électrique, ...
La corrosion d'un métal est un phénomène électrochimique (ou biochimique) qui entraîne la formation d'une couche d'oxyde ou bien la mise en solution des ions métalliques si le métal est plongé dans un électrolyte [108]. Il existe différentes méthodes pour définir le courant de corrosion par voie électrochimique. Parmi les plus utilisées, on retrouve la méthode des droites de Tafel, la méthode de la résistance de polarisation ou encore la spectroscopie d'impédance électrochimique [109].
La mesure de la perte de masse par corrosion d'un matériau est une méthode plus simple à mettre en œuvre et qui donne une estimation directe de l'affinité du matériau avec la substance corrosive. Il s'agit de mettre en contact une pièce du matériau et la substance potentiellement corrosive à analyser dans des conditions représentatives de l'utilisation du matériau, pendant un temps Δt. Chaque pièce de métal est soigneusement nettoyée (rinçage à l'eau distillée et brossage à l'acétone) et pesée à l'aide d'une microbalance, avant et après la mise en contact. La différence de masse, Δm, entre le début et la fin du test permet d'estimer la vitesse de corrosion [109] :

$$u_{corr} = \frac{\Delta m_{ech}}{\rho A_{ech} \Delta t} \tag{1.4}$$

Avec ρ, la masse volumique du métal testé et A_{ech}, la surface de l'échantillon en contact avec la substance.

1.5 Conclusion

L'objectif de ces travaux de recherche est la mise en place et l'analyse d'un système de stockage de chaleur effectuant des opérations continues. Cette étude bibliographique a permis dans un premier temps de justifier le développement d'un système de stockage thermochimique dans des réseaux de chaleur équipés de capteurs solaires thermiques pour des raisons d'efficacité énergétique et d'optimisation dans l'exploitation des sources d'énergie renouvelable. Elle a ensuite permis de faire des choix sur les réactifs thermochimiques et la technologie de réacteur qui feront l'objet de cette étude expérimentale et numérique.

D'un point de vu plus technique, les différents modes de fonctionnement (ouvert/fermé) ont été comparés pour des applications de stockage thermochimique et compte tenu du choix technologique qui a été fait (réacteur continu), il a été décidé, pour des raisons de simplicité technique et pour atteindre les performances ciblées, de développer un système ouvert fonctionnant sous air humide et utilisant la vapeur d'eau comme sorbat.

Différents réactifs thermochimiques ont été listés et comparés selon divers critères (température opératoire, densité énergétique, chaleur de réaction, coût, ...) issues de la littérature, ce qui a mené à la sélection de deux couples thermochimiques de la famille des hydrates : le $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ et le $MgBr_2/MgBr_2.6H_2O$.
Ces premières conclusions ont permis de restreindre l'angle de recherche pour le choix du réacteur qui sera étudié par la suite. Ainsi, les différentes technologies de réacteur solide/gaz ont été comparées et il est apparu que le réacteur à lit mobile est la technologie la mieux adaptée aux contraintes de cette étude. La modélisation du réacteur sera présentée dans le chapitre 2. La conception du prototype et les résultats de l'exploitation expérimentale seront présentés dans le chapitre 3. L'analyse numérique du fonctionnement du réacteur sera, elle, présentée dans le chapitre 4.

Enfin, différentes méthodes de caractérisations expérimentales ont été présentées. Les dispositifs en questions permettent de déterminer des propriétés thermiques, mécaniques et d'autres liées à la réaction ou au phénomène mis en jeu. Certaines de ces méthodes de caractérisation seront appliquées à l'étude des réactifs étudiés dans ce projet afin d'obtenir des valeurs utiles au dimensionnement du réacteur ou à la modélisation du lit réactif.

Chapitre 2

Modélisation du Réacteur

La modélisation mathématique du réacteur est un outil indispensable pour analyser son fonctionnement et prédire ses performances dans différents cas d'études. C'est également un élément nécessaire pour l'optimisation de son dimensionnement. C'est pourquoi il est important de développer des modèles, présentant différents niveaux de précision en fonction des hypothèses avancées, qui prennent en compte l'aspect réactif du milieu ainsi que les transferts de masse et de chaleur au sein du lit poreux réactif.
Plusieurs modèles ont déjà été développés pour simuler les réactions thermochimiques et les transferts de chaleur et de masse au sein d'un lit poreux réactif fixe, traversé par de l'air humide. En effet, B. Michel [52] a développé un modèle dynamique 2D avec le logiciel COMSOL Multiphysics d'une réaction solide/gaz en lit fixe. F. Marias [25] a, quant à lui, développé un modèle dynamique 1D d'un réacteur thermochimique solide/gaz à lit fixe. Ces deux modèles se basent sur la résolution des équations de conservation de la masse et de la chaleur dans le lit poreux réactif, ainsi que d'une équation décrivant la réaction thermochimique. B. Michel [110] a également développé un modèle analytique simplifié 1D, d'un réacteur à lit fixe fonctionnant sous air humide, inspiré du modèle à deux fronts raides développé par H. Lahmidi [111] pour les réacteurs à lit fixe fonctionnant avec de la vapeur pure. Ces différents modèles ont été validés par comparaison avec des résultats expérimentaux. Cela a notamment permis de vérifier la plupart des hypothèses considérées pour le développement des modèles du réacteur thermochimique à lit mobile fonctionnant sous air humide, présentés dans ce chapitre.

Dans ce chapitre, le fonctionnement du réacteur envisagé est présenté et deux modèles différents du réacteur à lit mobile fonctionnant sous air humide sont développés :
Un premier modèle simple est présenté. Ce modèle, inspiré des travaux de B. Michel [110] sur le modèle à front raide, se base sur les hypothèses que le transfert de chaleur est non-limitant et que la réaction a lieu exclusivement au niveau d'un front raide. A partir des observations faites par B. Michel, ce modèle va permettre de dimensionner le prototype de réacteur mis en place dans ce projet. Cependant, ce modèle présente certaines limites, c'est pourquoi, un modèle plus complet a

également été développé.
Un second modèle en 2D développé avec le logiciel COMSOL Multiphysics, qui prend en compte la réactivité du système et les différents transferts de chaleur et de masse. Ce modèle va permettre de réaliser l'analyse du fonctionnement du réacteur dans différents cas, à travers une étude paramétrique, présentée dans le Chapitre 4.

2.1 Présentation du procédé et du réacteur

Comme proposé au Chapitre 1, le réacteur est un lit mobile à courant croisé : le matériau solide circule à très faible vitesse de haut en bas du réacteur, et est traversé en courant croisé par le flux d'air humide, vecteur de la vapeur d'eau et de la chaleur. La Figure 2.1 présente le principe du procédé de stockage en période de charge (a.) et de décharge (b.).

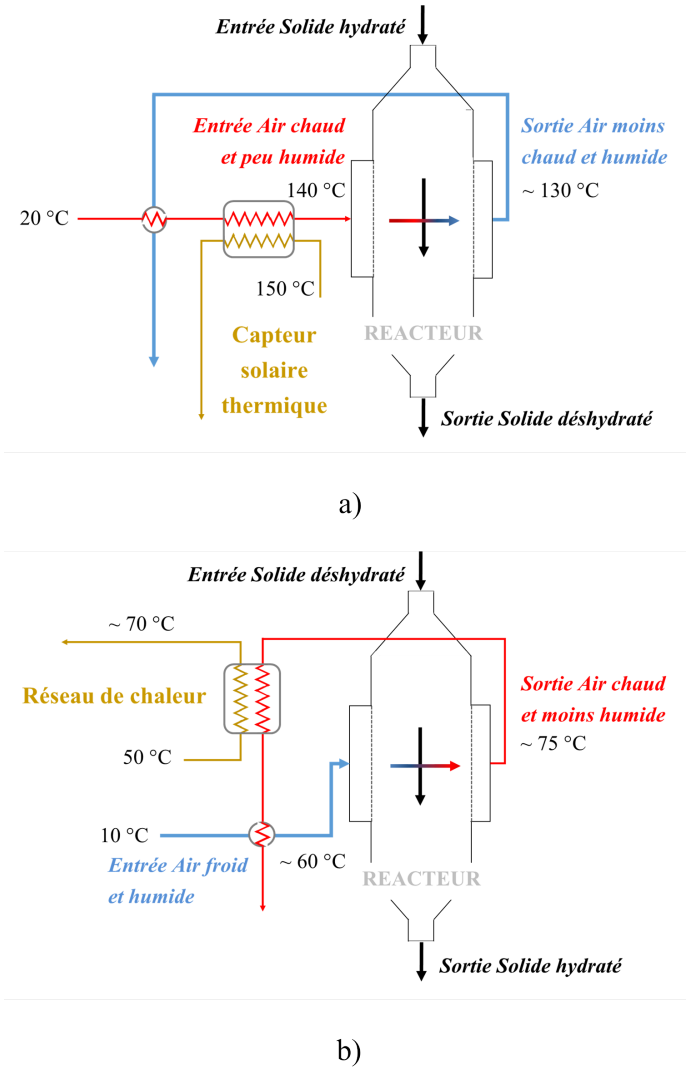


FIGURE 2.1 – Schéma de principe du procédé de stockage thermochimique en phase a) de charge b) de décharge

Lors de la phase de charge, l'air extérieur récupère l'énergie captée par les installations solaires via des échangeurs de chaleur. Il entre alors dans le réacteur (typiquement à 140 °C) et déshydrate le réactif solide préalablement hydraté pendant la phase de décharge (alimenté par le haut du réacteur via une trémie d'alimentation). L'air ressort donc moins chaud (typiquement autour de 130 °C) et plus humide. La chaleur résiduelle est alors fournie à l'air entrant en amont de l'échange avec les capteurs solaires, afin d'améliorer le bilan thermique du procédé.
Pendant la phase de décharge de l'énergie (hydratation du réactif, Figure 2.1 b.), le réacteur est alimenté d'air extérieur "froid" et humide. La vapeur d'eau contenue dans le courant d'air humide réagit avec le réactif solide. Cette réaction dégage de la chaleur, l'air ressort donc plus chaud et moins humide et transmet son énergie thermique au réseau de chaleur (application considérée dans ce projet) via un échangeur de chaleur et le surplus d'énergie permet de préchauffer l'air entrant, ce qui augmente la température d'équilibre de la réaction (voir Figure 1.5). En effet, les deux paramètres qui conditionnent la température de sortie de l'air sont la température et le titre de vapeur de l'air à l'entrée du réacteur.
Les débits massiques des flux solides et gazeux imposent la puissance thermique dégagée par le réacteur et doivent être adaptés l'un à l'autre de manière à ce que l'intégralité d'un solide sortant en bas du réacteur ait réagi (optimisation de la densité énergétique) mais également pour valoriser l'ensemble de la zone réactive (optimisation de la puissance thermique). En effet, comme décrit précédemment, il a été observé dans différentes études [25, 110] que la réaction s'effectue le long d'un front plus ou moins raide, qui sépare le réacteur en deux parties : une zone complètement hydratée et une zone complètement déshydratée. Si on fait l'hypothèse de la présence d'un front raide de réaction (hypothèse du modèle à front raide développé dans le §2.2), l'allure de ce front peut être schématisée, pour des conditions d'entrée de l'air (débit, température, humidité) données et en fonction de la vitesse du solide, sur la Figure 2.2.

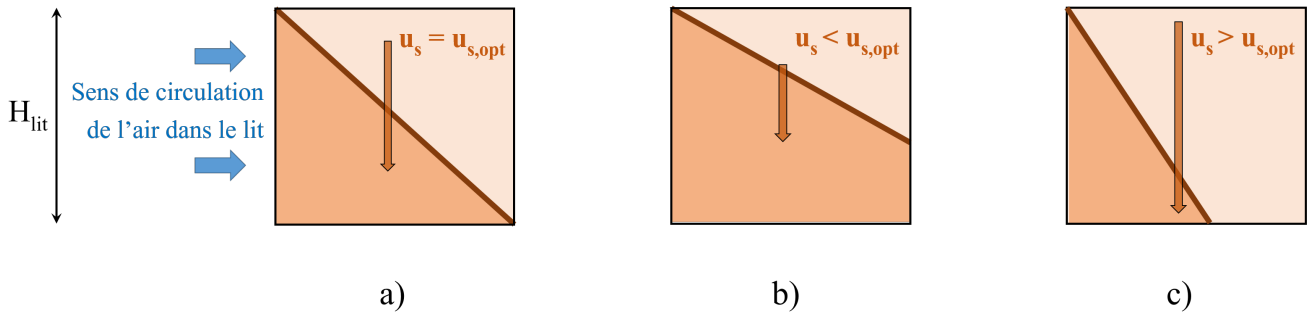


FIGURE 2.2 – Illustration de l'allure du front avec une vitesse de solide a) optimale, $u_s = u_{s,opt}$, b) $u_s < u_{s,opt}$ et c) $u_s > u_{s,opt}$

La vitesse de solide optimale, $u_{s,opt}$, est la vitesse qui permet au front de réaction d'atteindre le coin inférieur droit du réacteur et ainsi valoriser l'ensemble de la zone réactive (Figure 2.2.a).
Si la vitesse est inférieure à u_{opt} (Figure 2.2.b), le front n'atteint pas le coin inférieur droit du

réacteur et la partie basse de la zone réactive n'est pas valorisée, c'est à dire qu'aucune réaction n'y a lieu. Dans ce cas là, une partie de l'air traverse une zone neutre (non-réactive) du réacteur. Cela produit, en phase de déshydratation, la perte d'une partie de l'énergie qui aurait dû être stockée, et, en phase d'hydratation, un abaissement de la température de sortie de l'air car une partie de l'air qui traverse le lit ne capte pas de chaleur.
Dans le cas ou la vitesse du solide est supérieure à u_{opt} (Figure 2.2.c), en revanche, le front de réaction "dépasse" le coin inférieur droit du réacteur, c'est-à-dire qu'une partie du solide quitte la zone réactive sans avoir réagi. En phase de déshydratation, cela a pour conséquence de réduire la densité de stockage du procédé car une partie du réactif stocké sera encore hydraté. En phase d'hydratation, cela entraîne une baisse de la température moyenne de l'air en sortie de réacteur car la quantité de sel déshydraté qui capte une partie de l'énergie par chaleur sensible (en aval du front de réaction) est plus importante.
L'impact de la vitesse du solide sur les performances du réacteur sera étudié plus en détail à travers l'étude numérique présentée dans le Chapitre 4.

Le transport du réactif solide entre les cuves de stockage et le réacteur n'est pas un élément qui a été étudié dans ce projet. Le système qui a été installé sur le prototype pour le transport du solide (aspiration) n'a donc pas été optimisé. En principe, le système choisi doit éviter au maximum l'attrition du solide afin de ne pas défavoriser la cyclabilité du réactif mais également d'éviter la formation de poudre fine qui risque d'être entraînée par l'air en sortie du réacteur (colmatage des filtres, risque sanitaire). La présence de poudre fine réduit également la porosité et donc, la perméabilité, du lit de solide. De plus, le système de transport doit être le moins énergivore possible. Le système de transport par aspiration choisi pour la conception du prototype est décrit plus en détail dans le Chapitre 3.

Un réacteur à lit mobile est un système simple. Cependant, certaines problématiques doivent être prises en compte pour obtenir la meilleure efficacité du procédé. En effet, la circulation du solide doit être homogène dans le réacteur afin de pouvoir contrôler le débit de solide et donc la puissance thermique du réacteur. Cela implique aussi d'éviter la formation de voûte ou de cheminée stable qui bloque une partie (ou l'intégralité) du solide dans le réacteur et provoque des passages préférentiels de l'air. De plus, il est important de réduire au maximum les pertes de charge qui correspondent à la principale consommation énergétique de cette technologie et sont directement liées à l'épaisseur du lit réactif. Enfin, l'ensemble des équipements doivent supporter une température de 150 °C (température maximum prévue pour la phase de charge) et résister à la corrosion du sel.

2.2 Modèle à Front Raide - 1D

Un modèle simple du réacteur à lit mobile a été développé afin d'apporter un outils de dimensionnement du réacteur thermochimique à lit mobile fonctionnant sous air humide.
Le modèle à front raide est un modèle analytique 1D développé en 2012 au laboratoire PROMES [52] pour les réacteurs thermochimiques à lit fixe fonctionnant sous air humide. Ce modèle a été adapté à notre cas d'étude afin de simplifier l'analyse du réacteur et de déterminer de manière analytique le temps de séjour du solide dans le réacteur et ainsi, la vitesse optimale d'écoulement du réactif solide en fonction de la géométrie du réacteur.

2.2.1 Hypothèses du modèle

Le lit mobile est ici assimilé à une succession de tranches horizontales d'épaisseur ΔH infinitésimales et de longueur e_{lit}. Chaque tranche du lit réactif est ici assimilée à un lit fixe, auquel est attribuée la vitesse descendante u_s. L'hypothèse principale qui justifie le développement de ce modèle est la présence d'un front raide, au niveau duquel s'effectue exclusivement la réaction, qui se déplace dans une tranche du lit réactif dans le sens du flux d'air. La Figure 2.3 illustre le phénomène modélisé dans le cas de la réaction d'hydratation d'un solide déshydraté.

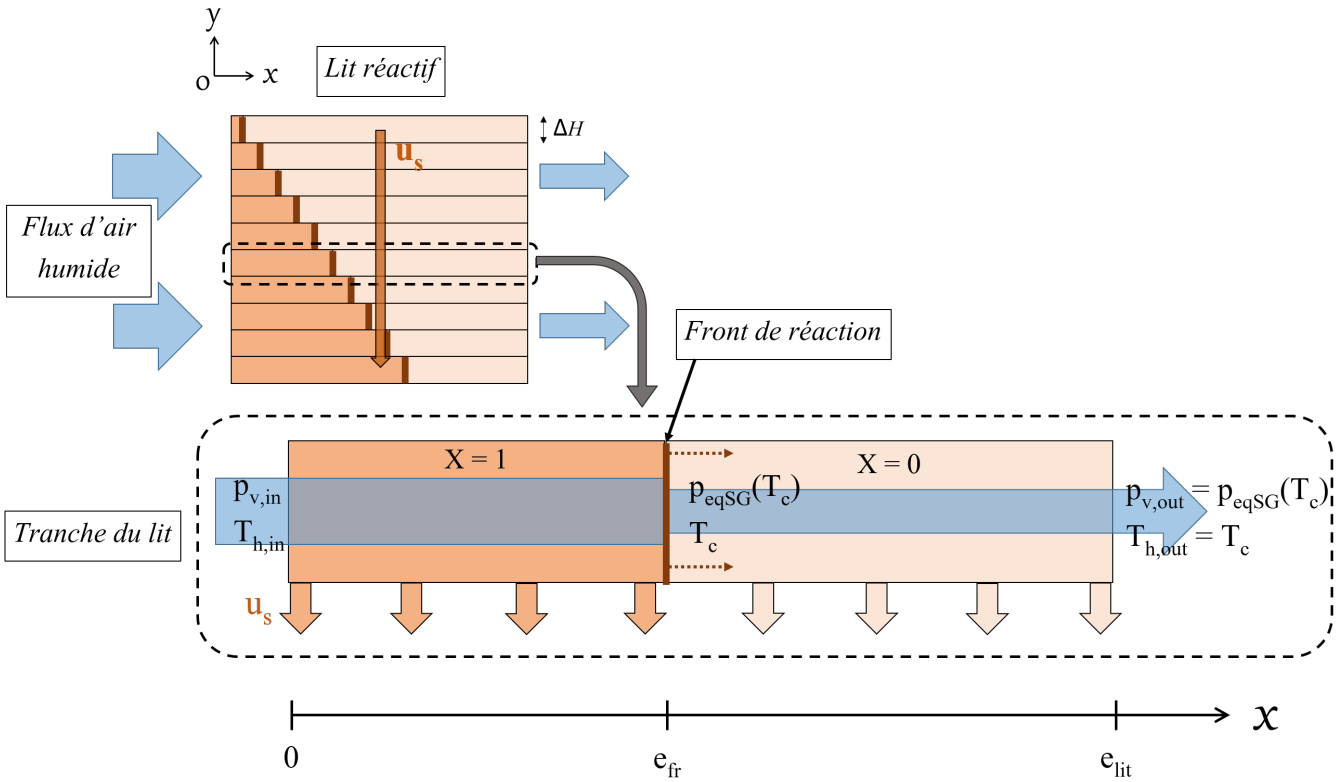


FIGURE 2.3 – Représentation du modèle à front raide en phase d'hydratation

Le déplacement du front dépend des conditions aux limites sur l'air ($p_{v,in}$ et $T_{h,in}$), imposées aux bornes verticales du lit. Une tranche est donc une fraction de lit réactif de longueur e_{lit}, traversée par un flux d'air humide, imposé par une différence de pression $\Delta p = p_{out} - p_{in}$ aux bornes du lit. En phase d'hydratation, le flux de vapeur, transporté par l'air humide, réagit avec le solide réactif au niveau du front. Chaque tranche du lit est alors séparée en deux zones : en amont du front, le solide est complètement hydraté ($X = 1$) et en aval du front, le solide est complètement déshydraté ($X = 0$). Au cours de la réaction, le front se déplace sur une couche du lit et sa position varie de 0 à e_{lit} sur cette couche. Ainsi l'ensemble du lit réactif est composé d'une succession de lits fixes empilés dont le front de réaction est plus avancé que celui du lit fixe supérieur (la tranche du dessus) (Figure 2.3).

En plus de l'hypothèse de la présence d'un front raide de réaction, on prend en compte les hypothèses suivantes :

a. L'air humide est assimilé à un mélange de gaz parfaits : l'air sec et la vapeur d'eau.
b. Le transfert de masse par convection lié à l'air humide au sein du lit poreux suit la loi de Darcy [11].
c. Les transferts de chaleur sont conductifs et convectifs.
d. La chaleur de réaction associée à un couple réactif, Δh_r°, est constante au cours de la réaction.
e. Le milieu est considéré comme pseudo-homogène (le solide et l'air humide ont la même température, T).
f. Les volumes molaires des solides hydraté et déshydraté sont indépendants de la température et de la pression.
g. Les propriétés thermiques des solides hydraté et déshydraté sont constantes.
h. La vitesse du solide est considérée constante et homogène le long du réacteur.

Certaines hypothèses spécifiques à la présence d'un front raide sont également énoncées :

i. Le transfert de masse est monodirectionnel (horizontal) dans une tranche du lit.
j. Le transfert de matière entre l'air et le solide est la limitation principale de la réaction et a lieu exclusivement au niveau du front de réaction.
k. La présence d'un front raide implique que la cinétique de réaction est non-limitante. Les conditions thermodynamiques au niveau du front correspondent donc aux conditions d'équilibre réactionnel.
l. La réaction est complète et parfaitement à l'équilibre au niveau du front.
m. La pression de vapeur en sortie du lit est égale à la pression de vapeur au front de réaction.
n. Le régime permanent de la réaction est atteint à tout moment, il n'y a donc pas de terme d'accumulation dans l'équation de conservation de la masse.

11. La validité de la loi de Darcy est discutée dans le §2.2.1.1

o. La transformation du solide réactif est quasi-statique, c'est-à-dire que toutes les propriétés physiques sont constantes entre X et $X + dX$ (porosité, perméabilité, densité, ...).

2.2.1.1 Validité de la loi de Darcy

La relation linéaire entre les pertes de charge et la vitesse du fluide, décrite par la loi de Darcy n'est plus valide lorsque le débit augmente très fortement [112]. Le domaine de validité de la loi de Darcy est déterminé par rapport au nombre de Reynolds de l'écoulement à travers les pores du milieu poreux par analogie avec l'écoulement dans un tube :

$$Re = \frac{\rho_h u_h d}{\mu_h} \tag{2.1}$$

La dimension caractéristique du milieu, d, peut être déterminée à partir du diamètre des grains mais le milieu poreux n'étant pas forcément homogène, certains auteurs choisissent de la définir à partir de la perméabilité du milieu, soit par la grandeur $d = \sqrt{\frac{\kappa_s}{\varepsilon_{lit}}}$, soit par $d = \sqrt{\kappa_s}$ [112]. Pour calculer le domaine de validité de la loi de Darcy dans notre cas d'étude, nous choisissons la première manière de calculer d, qui est la plus défavorable. On a donc :

$$Re = \frac{\rho_h u_h \sqrt{\frac{\kappa_s}{\varepsilon_{lit}}}}{\mu_h} \tag{2.2}$$

Il est considéré [112], que la loi de Darcy est valide lorsque le nombre de Reynolds ne dépasse pas une valeur critique comprise entre 1 et 10 selon les auteurs. Pour les essais réalisés avec le prototype OMBRES (qui sera décrit au Chapitre 3), on calcule un nombre de Reynolds compris entre 0,13 (essai H6) et 0,26 (essai H1). Nous sommes donc bien largement dans le domaine de validité de la loi de Darcy.

2.2.2 Conditions aux limites

2.2.2.1 Entrée

Les conditions d'entrée de l'air dans le lit réactif ($x = 0$) sont imposées. Il s'agit :

— d'un débit volumique d'air humide, Q_h,
— d'une fraction de vapeur d'eau contenue dans l'air, $y_{v,in}$,
— d'une température de l'air humide, $T_{h,in}$.

Sur le flux de solide, deux conditions sont imposées :

— une vitesse constante, u_s,
— un taux d'hydratation initial, $X_i = 0$ en phase d'hydratation et $X_i = 1$ en phase de déshydratation,
— une température de solide, $T_{s,in}$.

2.2.2.2 Sortie

Les conditions d'entrée de l'air conditionnent l'équilibre thermodynamique de la réaction. En effet, il a été démontré pour différents réactifs [25, 110], que l'état de l'air en sortie d'un réacteur à lit fixe contenant un sel hydraté, suit, sur le diagramme de Clausius-Clapeyron, une droite appelée "droite de charge" (Figure 2.4). Dans le cas d'une réaction complète (cas idéal) dans un régime établi, les conditions de sortie de l'air, $T_{h,out}$ et $p_{v,out}$, correspondent donc à l'intersection entre cette droite de charge et l'équation de Clausius-Clapeyron.
Dans le cadre de ce modèle, les hypothèses (k) et (l) nous permettent d'estimer que les conditions de sortie de l'air humide correspondent aux conditions thermodynamiques rencontrées à l'intersection entre la courbe d'équilibre du couple réactif (Equation de Clausius-Clapeyron [12] Eq. (1.2), page 21) et la droite de charge [25] (Eq. (2.3) et (2.4)). La Figure 2.4 montre l'exemple de deux "droites de charges", en hydratation et en déshydratation, pour le cas du couple $SrCl_2/SrCl_2.H_20$.

$$p_{v,DC}(T) = \frac{p_{atm}}{1 + \frac{M_v}{w(T)M_a}} \tag{2.3}$$

Avec, w, le titre massique de vapeur d'eau dans l'air humide, exprimé en fonction des conditions d'entrée de l'air [25] :

$$w(T) = w_{in} - \frac{Cp_a + w_{in}Cp_v}{\Delta h_r^\circ / M_v}(T - T_{h,in}) \tag{2.4}$$

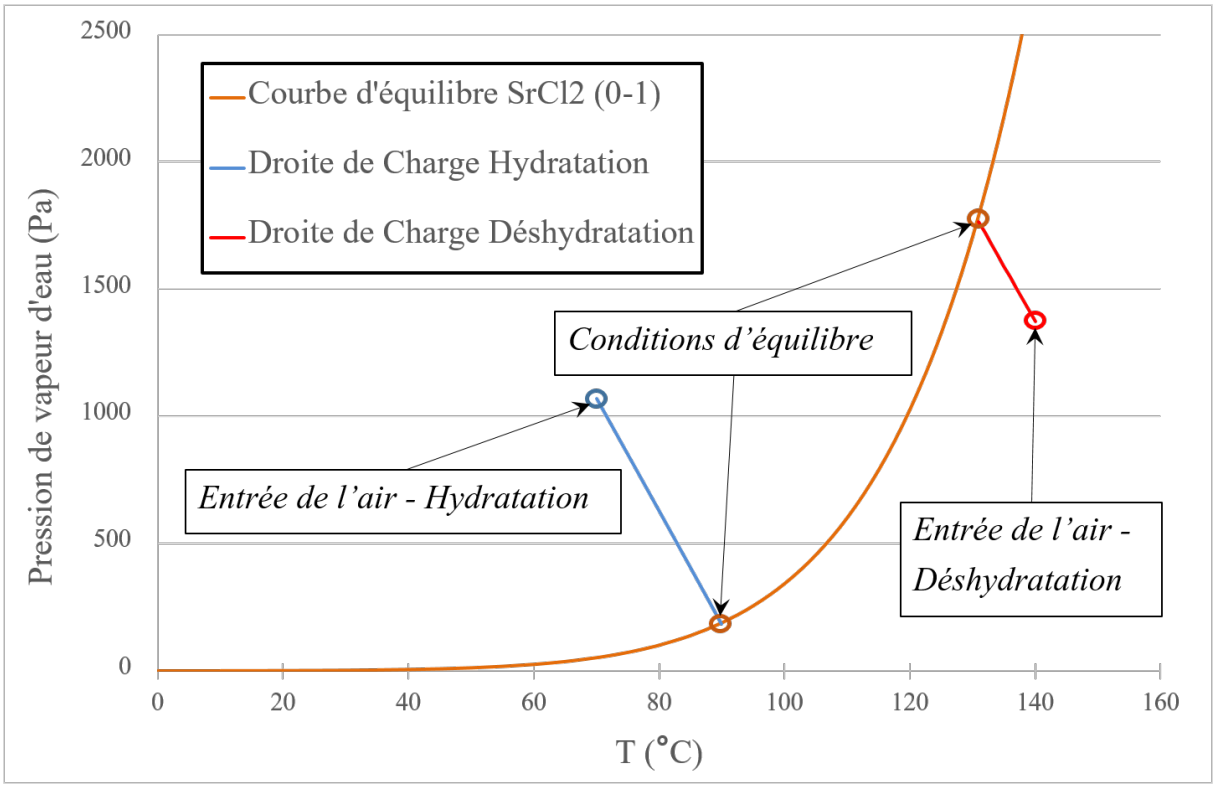


FIGURE 2.4 – Détermination des conditions de sortie de l'air humide à l'équilibre - cas du couple $SrCl_2$ (0-1)

2.2.3 Équations

Dans les équations suivantes, les indices $s0$, $s1$, h, a et v font référence respectivement au solide déshydraté, hydraté, à l'air humide, l'air sec et la vapeur d'eau.

2.2.3.1 Avancement de la réaction

L'avancement de la réaction est la fraction de solide hydraté rapportée à la quantité totale de solide. Avec les données du modèle à front raide, ce paramètre est donc défini selon la position du front de réaction par (voir notations sur la Figure 2.3) :

En hydratation

$$X = \frac{e_{fr}}{e_{lit}} \tag{2.5}$$

En déshydratation

$$X = 1 - \frac{e_{fr}}{e_{lit}} \tag{2.6}$$

2.2.3.2 Conservation de la masse sur l'air humide

D'après l'hypothèse (l) du modèle à front raide, l'équation de conservation de la masse sur l'air humide peut se simplifier comme suit :

$$0 = \phi_v - \frac{\partial j_h}{\partial x} \tag{2.7}$$

De même que dans le modèle 2D, ϕ_v le puits ou la source de vapeur (respectivement en hydratation et en déshydratation), exprimé en fonction de ν, le coefficient stœchiométrique représentant le nombre de mole de vapeur réagissant par mole de solide, n_s la densité molaire de sel (mol/m^3) et $\frac{dX}{dt}$ la vitesse de réaction ($1/s$) :

$$\phi_v = -\nu(1-\varepsilon)n_s\frac{dX}{dt} \tag{2.8}$$

Ici, la vitesse de réaction, $\frac{dX}{dt}$ n'est pas considérée au niveau local (contrairement au modèle 2D, qui sera présenté ultérieurement, dans lequel la cinétique de réaction est un paramètre limitant) mais d'un point de vue global sur l'ensemble de la tranche. La vitesse de réaction est donc définie comme l'évolution de l'avancement dans la tranche au cours de la réaction. On a donc, en hydratation : $\frac{dX}{dt} > 0$ et, en déshydratation : $\frac{dX}{dt} < 0$.
D'après l'hypothèse (i) et avec l'expression (2.8), l'équation (2.7) devient :

$$\frac{\partial j_h}{\partial x} = -\nu(1-\varepsilon)n_s\frac{dX}{dt} \tag{2.9}$$

En intégrant cette équation entre $x = 0$ et $x = e_{lit}$, on obtient :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{j_{h,in} - j_{h,out}}{\nu(1-\varepsilon)n_s e_{lit}} \tag{2.10}$$

Par définition : $j_v = y_v j_h$ et $j_a = (1-y_v)j_h$, avec $y_v = \frac{p_v}{p}$.

Donc,

$$j_{v,in} = y_{v,in}(j_a + j_{v,in}) \Rightarrow j_{v,in} = \frac{y_{v,in}}{1-y_{v,in}}j_a \tag{2.11}$$

De même,

$$j_{v,out} = y_{v,out}(j_a + j_{v,out}) \Rightarrow j_{v,out} = \frac{y_{v,out}}{1-y_{v,out}}j_a \tag{2.12}$$

On note $A_{lit} = H_{lit}l_{lit}$. Comme dans le flux d'air humide $V_a >> V_v$, en négligeant V_v, on peut écrire :

$$j_a = \frac{Q_h}{\varepsilon_{lit}A_{lit}V_m} = \frac{u_h}{V_m} \tag{2.13}$$

Avec, u_h, la vitesse de l'air dans le milieu poreux, calculée à partir de la loi de Darcy et V_m le volume molaire de l'air humide, considéré comme un gaz parfait (hypothèse (a)).

$$u_h = -\frac{k_s}{\mu}\frac{\Delta p}{e_{lit}} \tag{2.14}$$

Or, $j_{h,in} = j_a + j_{v,in}$ et $j_{h,out} = j_a + j_{v,out}$, donc en combinant les équations (2.10), (2.11), (2.12) et (2.13), on obtient l'expression de la vitesse de réaction totale sur une tranche du lit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{u_h(y_{v,in}(1-y_{v,out}) - y_{v,out}(1-y_{v,in}))}{\nu(1-\varepsilon)n_s e_{lit}(1-y_{v,in})(1-y_{v,out})V_m} \tag{2.15}$$

2.2.3.3 Temps de séjour et vitesse de solide

Le temps de séjour, t_{sej}, correspond au temps nécessaire au solide pour réagir intégralement dans une tranche du lit et donc au temps nécessaire au front de réaction pour atteindre e_{lit}. Soit, en hydratation : $X = 0$ à $t = 0$ et $X = 1$ à $t = t_{sej}$; et inversement, en déshydratation : $X = 1$ à $t = 0$ et $X = 0$ à $t = t_{sej}$.

En intégrant l'équation (2.15), on obtient alors l'expression du temps de séjour du solide pour une tranche du lit réactif :

$$t_{sej} = \frac{\nu(1-\varepsilon)n_s e_{lit}(1-y_{v,in})(1-y_{v,out})V_m}{u_h \Delta y_v} \tag{2.16}$$

Avec, $\Delta y_v = y_{v,in}(1-y_{v,out}) - y_{v,out}(1-y_{v,in})$ en hydratation et, $\Delta y_v = y_{v,out}(1-y_{v,in}) - y_{v,in}(1-y_{v,out})$ en déshydratation.

On en déduit ainsi la vitesse optimale du lit pour que le front de réaction atteigne le coin inférieur droit du réacteur de hauteur H_{lit} : $u_{s,opt} = \frac{H_{lit}}{t_{sej}}$

$$u_{s,opt} = \frac{H_{lit} u_h \Delta y_v}{\nu(1-\varepsilon)n_s e_{lit}(1-y_{v,in})(1-y_{v,out})V_m} \tag{2.17}$$

L'utilisation de la zone réactive est ainsi optimisée, comme expliqué au §2.1.

2.2.4 Application du modèle - dimensionnement du prototype

Le modèle à Front Raide développé est un outil d'aide au dimensionnement d'un réacteur de stockage thermochimique. Dans cette section est donc présentée l'application de ce modèle au dimensionnement du prototype de stockage qui a été construit pour réaliser l'étude expérimentale du système (cf §3).
Le modèle à front raide va nous permettre de déterminer la surface de la zone réactive permettant d'atteindre une puissance thermique de 1 à 3 kW en phase d'hydratation. Si l'on considère que le régime permanent réactif est atteint, la puissance du réacteur, P_r, peut être calculée avec l'équation suivante :

$$P_r = \nu \Delta h_r^\circ \frac{\rho_s}{M_s}(1-\varepsilon)e_{lit}l_{lit}u_s \tag{2.18}$$

En considérant l'équation 2.17, on obtient :

$$P_r = \Delta h_r^\circ \frac{\rho_s}{M_s}\frac{u_h \Delta y_v}{n_s(1-y_{v,in})(1-y_{v,out})V_m}A_{lit} \tag{2.19}$$

Selon les conditions d'entrée de l'air humide, il est donc possible de calculer la puissance du réacteur en fonction de la surface A_{lit}.
Dans la suite de cette étude 3.1.1, des tests de caractérisation vont permettre d'affiner le choix du réactif utilisé dans le prototype : le couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$, c'est pourquoi les calculs de dimensionnement du prototype sont fait avec les propriétés de ce couple, regroupées dans le Tableau 2.1. Les propriétés du sel correspondent aux propriétés de l'élément hydraté $SrCl_2.H_2O$ (cas le plus contraignant) :

Propriété	Valeur	Ref.
Δh_r°	66900 J/mol$_v$	[36]
Δs_r°	131 J/mol$_v$/K	[36]
ρ_s	2864 kg/m^3	[46]
M_s	0,177 kg/mol$_{s0}$	[46]
κ_s	59.10^{-12} m^2	[110] [12]

Table 2.1 – Propriétés physico-chimiques du couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$

Les conditions d'entrée de l'air humide correspondent à des conditions d'exploitation type pour un système de stockage thermique et sont définies par un titre de vapeur, $w_{in} = 3-5,6$ g$_v$/kg$_a$, et les pertes de charges, $\Delta p = 2300-3000$ Pa, aux bornes du lit d'épaisseur, $e_{lit} = 10$ cm, qui définissent la vitesse de l'air (Eq. (2.14)). Les résultats sont présentés dans la Figure 2.5.

12. Propriété du $SrBr_2.H_2O$

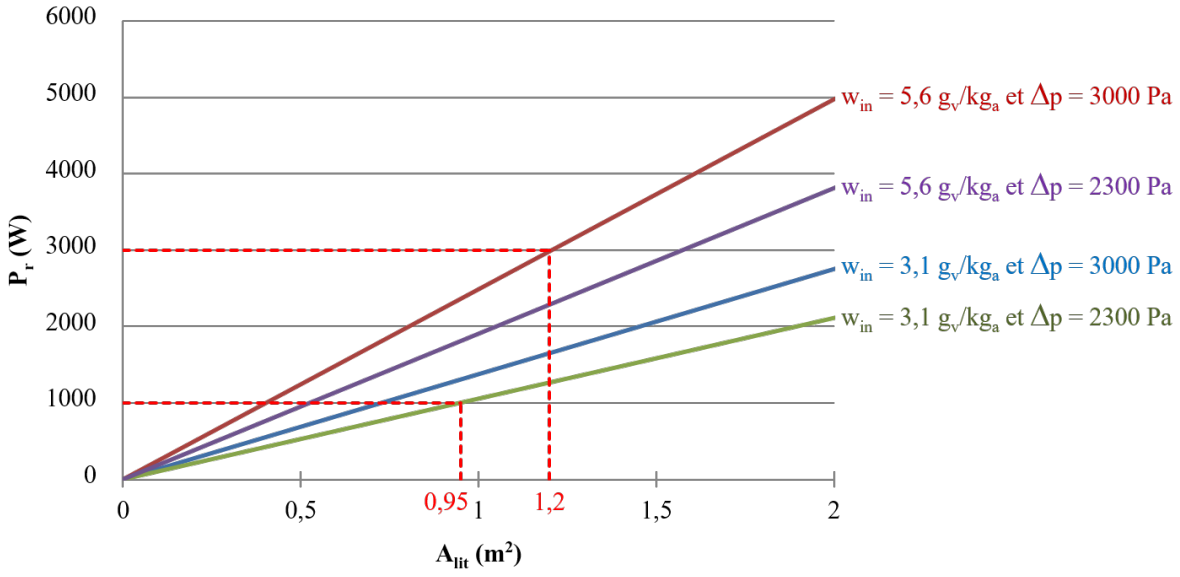


FIGURE 2.5 – Calculs de dimensionnement avec le modèle à Front Raide

Pour le dimensionnement d'un prototype à l'échelle d'un laboratoire, il faut également prendre en compte l'encombrement du réacteur, c'est pourquoi les résultats obtenus pour une surface de plus de 2 m^2 ne sont pas présentés. Ces résultats indiquent qu'une surface réactive de 0,95 m^2 permet d'atteindre une puissance de 1 kW même dans des conditions très défavorables (humidité basse et débit d'air faible). En revanche, pour atteindre 3 kW de puissance thermique, il est nécessaire d'avoir une surface de 1,2 m^2 et d'opérer à un fort débit (Δp = 3000 Pa) avec un taux d'humidité élevé (5,6 g_v/kg_a). Il est donc préconisé pour la conception du réacteur, une surface de lit comprise entre 0,95 et 1,2 m^2. Ces données seront ainsi utilisées dans le §3.2.1 afin de déterminer les dimensions précises du prototype.

2.2.5 Limites du modèle

Le modèle à Front Raide est un modèle analytique utile pour le pré-dimensionnement de systèmes de stockage thermochimiques à lit fixe ou à lit mobile. Cependant, il ne peut être utilisé qu'à titre indicatif, pour obtenir un ordre de grandeur des dimensions recherchées car ce modèle est confronté à plusieurs limites.

La première limite du modèle porte sur le choix des conditions aux limites au niveau du front de réaction. Ici nous avons choisi de prendre comme condition de sortie le point d'intersection (p_v, T) entre la droite d'équilibre solide/gaz du couple considéré et la droite de charge correspondant aux conditions d'entrée de l'air. Dans sa thèse, B. Michel [110] a étudié l'impact du choix de la température au niveau du front de réaction, en comparant les résultats du modèle à front raide pour un lit fixe, aux résultats expérimentaux obtenus avec son prototype de réacteur. Il a alors

montré que le choix de prendre comme condition, l'intersection de la droite d'équilibre et de la droite de charge avait pour conséquence de sous-estimer la vitesse de réaction réelle. Un écart de 19 % a été trouvé dans le cas de déshydratation étudié par B. Michel (à X = 0,5 ; pour la suite de la réaction, l'écart est encore plus important). Pour se rapprocher des valeurs expérimentales, B. Michel préconise d'utiliser, comme température au front de réaction, la température d'équilibre correspondant à la valeur de p_v expérimentale en sortie du lit. Cela implique donc de connaître en amont de la conception d'un réacteur, les valeurs réelles pouvant être obtenues lors de son exploitation.
L'écart entre la prévision du modèle à front raide et le temps de séjour réel est dû au choix de la température opératoire mais également au fait que le modèle à Front Raide estime que l'évolution du taux d'hydratation est linéaire dans le temps. Or, la vitesse de réaction est effectivement constante sur une grande partie de la réaction mais décroit lorsque X tend vers 1 (en hydratation) ou 0 (en déshydratation).
Ces observations indiquent que l'équilibre thermodynamique n'est jamais parfaitement atteint au front de réaction alors que le modèle présenté précédemment décrit le cas d'une réaction idéale et complète. De plus, l'étude de B. Michel montre que le modèle à Front Raide est très sensible au choix des conditions aux limites et n'est plus représentatif dès lors que la cinétique de réaction devient limitante.
Malgré cette limite, l'étude de B. Michel a montré que le modèle permet une bonne approximation des temps de séjour dans un réacteur thermochimique.

La seconde limite du modèle est spécifique à son application en lit mobile. En effet, le modèle prévoit que le front de réaction sépare le lit de solide en deux parties le long d'une diagonale parfaitement rectiligne, cependant il sera montré dans le chapitre 4 que la différence de perméabilité entre le solide hydraté et déshydraté donne au front de réaction, une allure légèrement courbe. La valeur de H_{lit} obtenue par le modèle à Front Raide sera donc encore sous-estimée.

Malgré ces limites, ce modèle simple permet une bonne approximation des temps de séjour dans un réacteur thermochimique [110] et donc des dimensions du réacteur. Un modèle plus précis a été développé et sera présenté dans la suite du chapitre afin de mieux décrire le fonctionnement de ce réacteur à lit mobile.

2.3 Modèle complet - 2D

Cette partie présente un modèle 2D du réacteur thermochimique solide/gaz et des transferts de masse et de chaleur qui ont lieu au sein du lit poreux réactif qui s'écoule dans le réacteur à lit mobile, décrit dans le chapitre précédent. Les simulations dynamiques de ce modèle ont été réalisées avec le logiciel COMSOL Multiphysics avec la méthode des éléments finis.

2.3.1 Hypothèses du modèle

Les hypothèses principales du modèle, validées par l'étude de B. Michel [52] sur les réacteurs thermochimiques à lit fixe sont identiques à celles du modèle à front raide présenté précédemment (hypothèses de (a) à (h)), exceptées les hypothèses liées à la présence d'un front raide de réaction (hypothèses de (i) à (o)). Pour rappel, les hypothèses communes aux deux modèles sont donc les suivantes :

a. L'air humide est assimilé à un mélange de gaz parfait : l'air sec et la vapeur d'eau.
b. Le transfert de masse par convection lié à l'air humide au sein du lit poreux suit la loi de Darcy.
c. Les transferts de chaleur sont conductifs et convectifs.
d. La chaleur de réaction associée à un couple réactifs, Δh_r°, est constante au cours de la réaction.
e. Le milieu est considéré comme pseudo-homogène (le solide et l'air humide ont la même température, T, sur une maille).
f. Les propriétés thermiques des solides hydraté et déshydraté, de l'air sec et de la vapeur d'eau sont constantes.
g. Les propriétés thermiques des solides hydraté et déshydraté sont constantes.
h. La vitesse du solide est considérée constante et homogène le long du réacteur.

2.3.2 Géométrie et conditions aux limites

Le lit réactif est représenté comme un domaine rectangulaire vertical de hauteur H_{lit} et d'épaisseur e_{lit} (Figure 2.6). Le solide circule de haut en bas du domaine et l'air y circule de gauche à droite à travers la porosité ε_{lit} du lit réactif.
Les conditions aux limites du modèle sont imposées à l'entrée des flux d'air et de solide (Figure 2.6). L'ensemble des faces extérieures du réacteur sont isolées et les pertes thermiques latérales sont donc négligées dans le modèle.

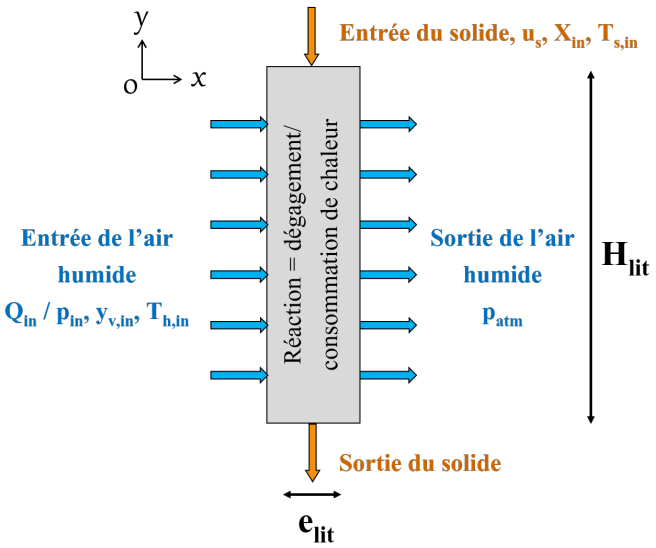


FIGURE 2.6 – Géométrie et conditions aux limites du modèle 2D

Le flux d'entrée de l'air humide est défini par :

— une pression d'entrée absolue, p_{in}, imposant les pertes de charges aux bornes du lit, Δp (la pression en sortie est imposée égale à la pression atmosphérique, on considère en effet que la sortie du réacteur est directement ouverte sur l'extérieur à p_{atm}),
— une fraction molaire de vapeur, $y_{v,in}$.
— un flux thermique d'entrée, $c_h(y_{v,in})u_hT_{h,in}$,

Le flux de solide est défini par :

— une vitesse de circulation, u_s,
— un taux d'hydratation à l'entrée, X_{in}.
— un flux thermique d'entrée, $c_s(X_{in})u_sT_{s,in}$,

2.3.2.1 Maillage

Le maillage du réacteur est un maillage rectangle affiné à l'entrée du réactif solide (Figure 2.7). Le maillage est bien plus resserré au niveau de l'entrée du solide pour réduire le gradient de X dans une maille imposé par l'entrée du solide.

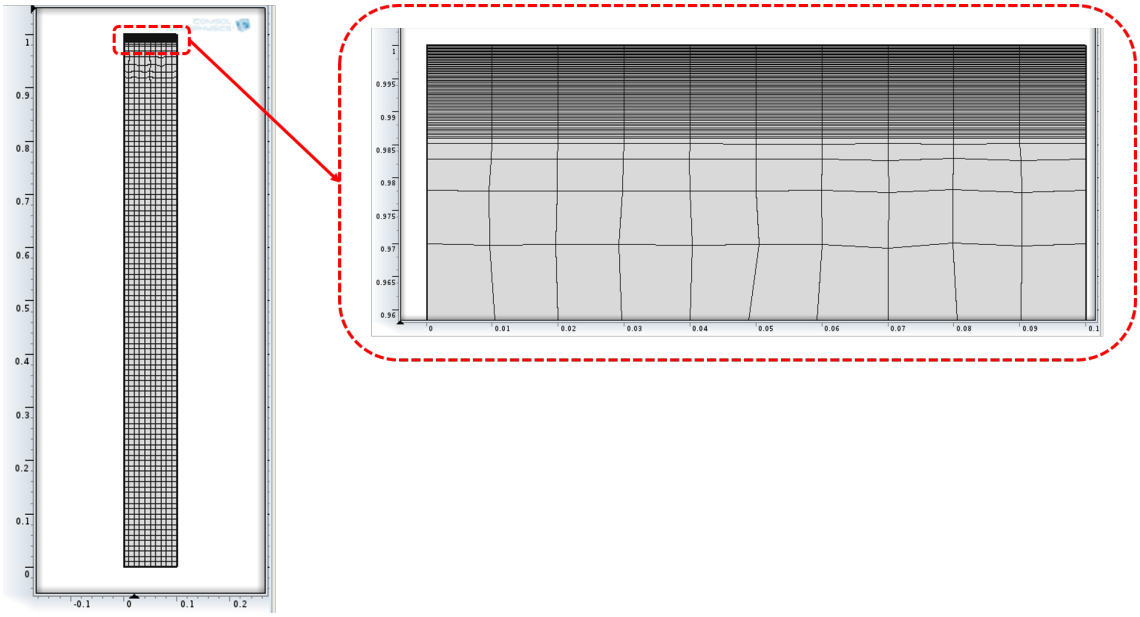


FIGURE 2.7 – Maillage du domaine représentant le réacteur modélisé

Ce maillage est plus ou moins fin en fonction des besoins de la simulation. En effet, lorsque les conditions d'entrée de l'air sont éloignées des conditions d'équilibre de la réaction, la réaction est rapide et les termes sources dans les équations de bilan de matière et de chaleur sont importants,

ce qui nécessite un maillage plus fin afin de limiter l'accumulation d'erreur dans les résultats. Le nombre de nœuds peut ainsi varier de 600 à 1400 éléments (le nombre de nœuds est ajusté au cas par cas afin d'assurer la convergence des calculs).

2.3.3 Équations

Durant la phase de charge, le contact entre les flux de solide et d'air humide entraîne une réaction de déshydratation du solide, ce qui génère de la vapeur d'eau (qui est donc captée par l'air) et consomme de la chaleur, abaissant ainsi la température du milieu poreux (solide + air humide). Durant la phase de décharge a lieu une réaction d'hydratation du solide, la vapeur d'eau contenue dans l'air est donc consommée, ce qui génère de la chaleur, augmentant ainsi la température du milieu. Les équations décrivant ces phénomènes sont présentées ci-après.

2.3.3.1 Conservation de la masse

Un bilan de matière est fait sur une maille du milieu réactif. On exprime ainsi la variation de densité molaire $\frac{\partial n_k}{\partial t}$ des composants du milieu (fluides et solides) dans cette maille en fonction de la variation des flux entrant et sortant, $\vec{\nabla} j_k$, de la maille et d'un terme, ϕ_v, représentant la quantité de vapeur échangée entre les milieux solide et gazeux. Ces flux de matière sont représentés pour la phase d'hydratation dans la Figure 2.8.

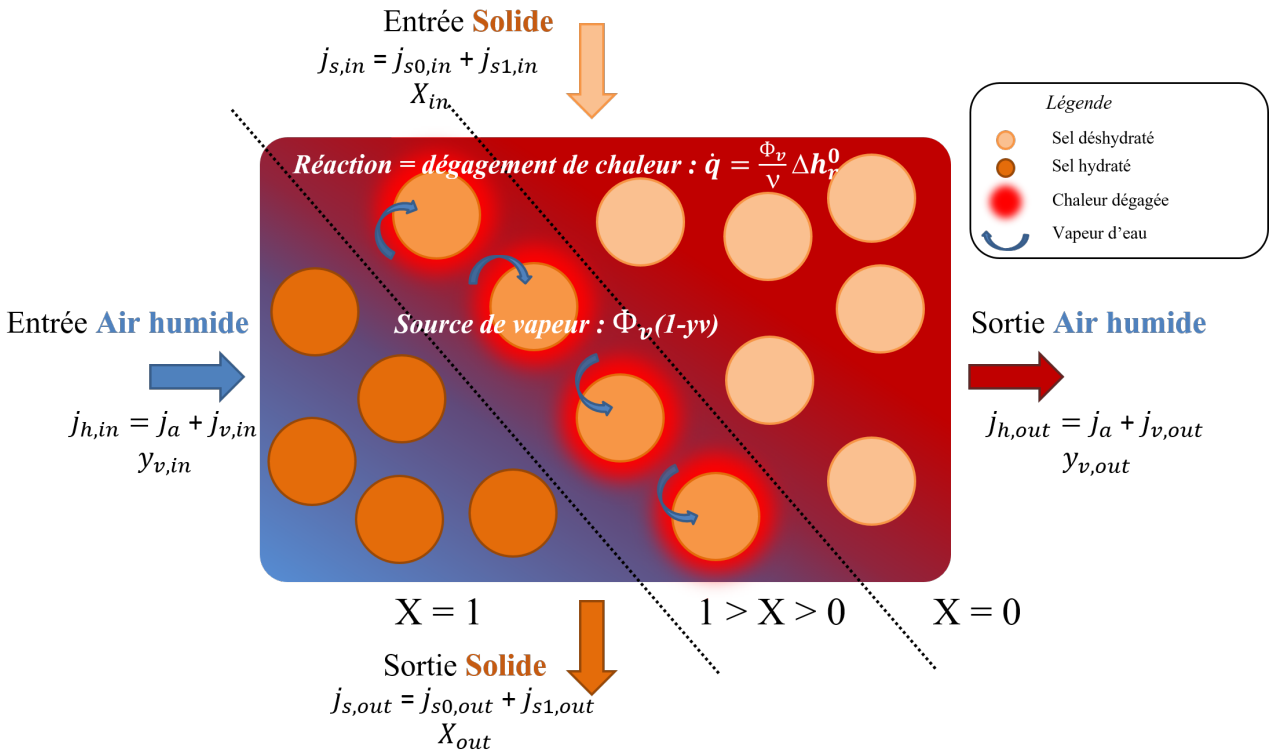


FIGURE 2.8 – Flux de matière et conditions dans le réacteur thermochimique en phase d'hydratation

Les différents flux, j_k, exprimés en mol/(m^2.s), sont les produits d'une densité molaire (en mol/m^3) et d'une vitesse (m/s). Ainsi :

- $j_h = n_h u_h$
- $j_a = (1 - y_v) n_h u_h$
- $j_v = y_v n_h u_h$
- $j_s = n_s u_s$
- $j_{s0} = (1 - X) n_s u_s$
- $j_{s1} = X n_s u_s$

<u>Sur l'air humide</u>, l'équation de conservation de la masse dans chaque maille s'écrit donc :

$$\frac{\delta \varepsilon n_h}{\delta t} = \phi_v - \vec{\nabla}[n_h.\vec{u_h}] \tag{2.20}$$

Avec, ϕ_v, le puits ou la source de vapeur (respectivement en hydratation et en déshydratation), exprimé comme écrit dans le §2.2.3 :

$$\phi_v = -\nu(1 - \varepsilon) n_s \dot{X}_r \tag{2.21}$$

Et u_h, la vitesse de l'air, donnée par la loi de Darcy [25, 110], dans laquelle l'effet de la pesanteur est négligé par rapport au terme de pression différentielle dans le lit :

$$\vec{u_h} = -\frac{k_s}{\mu} \vec{\nabla} p \tag{2.22}$$

L'évolution de la porosité du lit au cours de la réaction est prise en compte dans l'expression de la perméabilité, $k_s(X)$ (voir §2.3.4).

Il est possible de décomposer l'équation (2.20) en deux autres équations de conservation de la masse sur les deux composants de l'air humide :

Air sec

$$\frac{\delta \varepsilon n_a}{\delta t} = -\vec{\nabla}.[(1 - y_v) n_h \vec{u_h}] \tag{2.23}$$

Vapeur d'eau

$$\frac{\delta \varepsilon n_v}{\delta t} = \phi_v - \vec{\nabla}.[y_v n_h \vec{u_h}] \tag{2.24}$$

Avec, y_v la fraction molaire de vapeur d'eau dans l'air humide :

$$y_v = \frac{n_v}{n_h} \tag{2.25}$$

Or, en développant l'équation (2.24) avec (2.25), on obtient :

$$\varepsilon n_h \frac{\partial y_v}{\partial t} = \phi_v - n_h \vec{u_h}.\vec{\nabla} y_v - y_v \left(\frac{\partial \varepsilon n_h}{\partial t} + \vec{\nabla}.[n_h \vec{u_h}] \right) \tag{2.26}$$

Avec l'équation (2.20), on obtient alors la relation décrivant l'évolution de y_v dans le temps et le volume du réacteur :

$$\varepsilon n_h \frac{\partial y_v}{\partial t} = \phi_v (1 - y_v) - n_h \vec{u_h}.\vec{\nabla} y_v \tag{2.27}$$

Dans cette équation, la variation temporelle de la quantité de vapeur dans l'air humide, $n_h \frac{\partial y_v}{\partial t}$, s'exprime en fonction de la source/du puits de matière, lié à la réaction thermochimique : ϕ_v et le terme convectif, lié à la circulation de l'air : $n_h \vec{u_h}.\vec{\nabla} y_v$.

<u>Sur le solide réactif</u>, les équations de conservations de masse sont développées de la même manière :

$$\frac{\delta (1 - \varepsilon) n_s}{\delta t} = -\vec{\nabla}.[n_s \vec{u_s}] \tag{2.28}$$

De la même manière, cette équation peut être décomposée en deux équations sur les deux composants de la phase solide :

Solide hydraté

$$\frac{\delta (1 - \varepsilon) n_{s1}}{\delta t} = -\frac{\phi_v}{\nu} - \vec{\nabla}.[X n_s \vec{u_s}] \tag{2.29}$$

Solide déshydraté

$$\frac{\delta (1 - \varepsilon) n_{s0}}{\delta t} = \frac{\phi_v}{\nu} - \vec{\nabla}.[(1 - X) n_s \vec{u_s}] \tag{2.30}$$

Avec, X, l'avancement de la réaction qui correspond au taux de conversion du réactif solide :

$$X = \frac{n_{s1}}{n_s} \tag{2.31}$$

De même, si on développe l'équation (2.29) avec $n_{s1} = X n_s$, on obtient la relation suivante :

$$(1 - \varepsilon) n_s \frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{\phi_v}{\nu} - n_s \vec{u_s}.\vec{u_s} - X \left(\frac{\partial (1 - \varepsilon) n_s}{\partial t} + n\vec{abla}.[n_s \vec{u_s}] \right) \tag{2.32}$$

Avec l'équation (2.28), on obtient alors la relation décrivant l'évolution de X dans le temps et le volume du réacteur :

$$(1-\varepsilon)n_s\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{\phi_v}{\nu} - n_s\vec{u_s}.n\vec{a}blaX \tag{2.33}$$

Dans cette équation, la variation temporelle du taux d'hydratation de la phase solide, $(1-\varepsilon)n_s\frac{\partial X}{\partial t}$, s'exprime en fonction de la source/le puits de matière, lié à la réaction thermochimique : $\frac{\phi_v}{\nu}$ et le terme convectif, lié à la circulation du solide : $n_s\vec{u_s}.\vec{\nabla}X$.

2.3.3.2 Cinétique de réaction

L'évolution de la fraction de vapeur, y_v, et celle de l'avancement, X, dans le temps ainsi que le volume du réacteur sont couplées et dépendent de la cinétique de réaction, $\dot{X}_r$, qui apparaît dans le terme source/puits de matière (Eq. (2.8)). Des études [12] ont montré que la cinétique de réaction pouvait s'exprimer comme suit :

En hydratation

$$\dot{X}_r = K_{cin}(1-X)\left(1-\frac{p_{eqSG}(T)}{p_v}\right) > 0 \tag{2.34}$$

En déshydratation

$$\dot{X}_r = K_{cin}X\left(1-\frac{p_{eqSG}(T)}{p_v}\right) < 0 \tag{2.35}$$

La pression d'équilibre solide/gaz, p_{eqSG}, est exprimée en fonction de la température par la relation de Clausius-Clapeyron [12] :

$$p_{eqSG}(T) = p_{atm}exp\left(\frac{\Delta s_r^\circ}{R} - \frac{\Delta h_r^\circ}{RT}\right) \tag{2.36}$$

Dans les équations décrivant la cinétique de réaction, le coefficient, K_{cin} est un paramètre ajustable du modèle qui représente la vitesse de transformation des réactifs. Ce coefficient prend en compte la cinétique intrinsèque de la réaction mais également d'autres phénomènes influençant la réactivité du milieu tel que la diffusion de la vapeur dans les grains de solide.

2.3.3.3 Conservation de l'énergie

D'après le premier principe de la thermodynamique, la variation d'énergie interne, dU, du milieu dépend de la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur sous forme de chaleur, ∂q, et de travail, ∂W.
Avec les hypothèses (a) et (f), on estime que la transformation dans le milieu solide + air humide est isochore (pas de variation de volume), la production de travail est donc nulle et la variation de

l'énergie interne du système correspond donc à l'échange de chaleur du milieu.

Ainsi, l'équation de conservation de l'énergie s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = -\overbrace{\vec{\nabla}.(\lambda_{eff}\vec{\nabla}T)}^{Flux\ Conductif} - \underbrace{\vec{\nabla}\left[(1-y_v)n_h\vec{u_h}h_a + y_v n_h\vec{u_h}h_v + (1-X)n_s\vec{u_s}h_{s0} + Xn_s\vec{u_s}h_{s1}\right]}_{Bilan\ enthalpique\ entrée/sortie} \quad (2.37)$$

Avec, λ_{eff}, la conductivité thermique effective du milieu poreux (voir §2.3.4). En développant le terme de bilan enthalpie entrée/sortie lié à la circulation des composants du milieu (s0, s1, a et v), on obtient

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = &-\vec{\nabla}.(\lambda_{eff}\vec{\nabla}T) - [(1-y_v)n_h\vec{u_h}.\vec{\nabla}h_a + y_v n_h\vec{u_h}.\vec{\nabla}h_v + (1-X)n_s\vec{u_s}.\vec{\nabla}h_{s0} + Xn_s\vec{u_s}.\vec{\nabla}h_{s1} \\ &+ h_a\vec{\nabla}[(1-y_v)n_h\vec{u_h}] + h_v\vec{\nabla}[y_v n_h\vec{u_h}] + h_{s0}\vec{\nabla}[(1-X)n_s\vec{u_s}] + h_{s1}\vec{\nabla}[Xn_s\vec{u_s}]] \quad (2.38)\end{aligned}$$

Dans le cas d'une transformation isochore, la variation d'énergie interne peut également s'exprimer comme la variation d'enthalpie du milieu. Le bilan énergétique s'écrit donc :

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial h}{\partial t} = \sum_k n_k\frac{\partial h_k}{\partial t} + \sum_k h_k\frac{\partial n_k}{\partial t} \quad (2.39)$$

Appliquée au milieu réactif, l'équation précédente devient

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = &\varepsilon n_a\frac{\partial h_a}{\partial t} + \varepsilon n_v\frac{\partial h_v}{\partial t} + (1-\varepsilon)n_{s0}\frac{\partial h_{s0}}{\partial t} + (1-\varepsilon)n_{s1}\frac{\partial h_{s1}}{\partial t} + \\ &h_a\frac{\partial \varepsilon n_a}{\partial t} + h_v\frac{\partial \varepsilon n_v}{\partial t} + h_{s0}\frac{\partial (1-\varepsilon)n_{s0}}{\partial t} + h_{s1}\frac{\partial (1-\varepsilon)n_{s1}}{\partial t} \quad (2.40)\end{aligned}$$

A partir des équations de conservation de la masse (Eq. (2.23), (2.24), (2.29) et (2.30)), on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = &\varepsilon n_a\frac{\partial h_a}{\partial t} + \varepsilon n_v\frac{\partial h_v}{\partial t} + (1-\varepsilon)n_{s0}\frac{\partial h_{s0}}{\partial t} + (1-\varepsilon)n_{s1}\frac{\partial h_{s1}}{\partial t} - \\ &h_a\vec{\nabla}.[(1-y_v)n_h\vec{u_h}] + h_v(\phi_v - \vec{\nabla}.[y_v n_h\vec{u_h}]) + h_{s0}\left(\frac{\phi_v}{\nu} - \vec{\nabla}.[(1-X)n_s\vec{u_s}]\right) - h_{s1}\left(\frac{\phi_v}{\nu} + \vec{\nabla}.[Xn_s\vec{u_s}]\right) \quad (2.41)\end{aligned}$$

A partir des équations (2.38) et (2.41), on obtient :

$$\begin{aligned}&-\vec{\nabla}.(\lambda_{eff}\vec{\nabla}T) - ((1-y_v)n_h\vec{u_h}.\vec{\nabla}h_a + y_v n_h\vec{u_h}.\vec{\nabla}h_v + (1-X)n_s\vec{u_s}.\vec{\nabla}h_{s0} + Xn_s\vec{u_s}.\vec{\nabla}h_{s1}) = \\ &\varepsilon n_a\frac{\partial h_a}{\partial t} + \varepsilon n_v\frac{\partial h_v}{\partial t} + (1-\varepsilon)n_{s0}\frac{\partial h_{s0}}{\partial t} + (1-\varepsilon)n_{s1}\frac{\partial h_{s1}}{\partial t} - h_v\phi_v - h_{s0}\frac{\phi_v}{\nu} + h_{s1}\frac{\phi_v}{\nu} \quad (2.42)\end{aligned}$$

Or, selon l'hypothèse (g), les capacités calorifiques des composants du milieu sont constantes. On a donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial h_k}{\partial t} & = & c_k \frac{\partial T}{\partial t} \\ \\ et,\ \vec{\nabla} h_k & = & c_k \vec{\nabla} T \end{cases}$$

De plus, l'enthalpie de réaction, en J/mol_s, peux être exprimée par la formule suivante [113] :

$$\nu \Delta h_r^0 = h_{s1} - h_{s0} - \nu h_v \tag{2.43}$$

L'équation 2.42 s'écrit donc :

$$\begin{aligned} &\frac{\partial T}{\partial t}[\varepsilon n_a c_a + \varepsilon n_v c_v + (1-\varepsilon) n_{s0} c_{s0} + (1-\varepsilon) n_{s1} c_{s1}] = \\ &\quad - \vec{\nabla}.(\lambda_{eff} \vec{\nabla} T) - \vec{\nabla} T.[(1-y_v) n_h \vec{u_h} c_a + y_v n_h \vec{u_h} c_v + (1-X) n_s \vec{u_s} c_{s0} + X n_s \vec{u_s} c_{s1}] - \phi_v \Delta h_r^0 \end{aligned} \tag{2.44}$$

Soit,

$$\begin{aligned} &\frac{\partial T}{\partial t}[\varepsilon (1-y_v) n_h c_a + \varepsilon y_v n_h c_v + (1-\varepsilon)(1-X) n_s c_{s0} + (1-\varepsilon) X n_s c_{s1}] = \\ &\quad - \vec{\nabla}.(\lambda_{eff} \vec{\nabla} T) - \vec{\nabla} T.[(1-y_v) n_h \vec{u_h} c_a + y_v n_h \vec{u_h} c_v + (1-X) n_s \vec{u_s} c_{s0} + X n_s \vec{u_s} c_{s1}] - \phi_v \Delta h_r^0 \end{aligned} \tag{2.45}$$

Or, en prenant en compte les fractions molaires de vapeur et d'air sec dans la phase gazeuse, la capacité calorifique de l'air humide s'écrit :

$$c_h = y_v c_v + (1-y_v) c_a \tag{2.46}$$

De même, en prenant en compte les fractions molaires de solides hydraté et déshydraté dans la phase solide, la capacité calorifique de la phase solide s'écrit :

$$c_s = X c_{s1} + (1-X) c_{s0} \tag{2.47}$$

On obtient alors l'expression de l'équation de la chaleur du milieu poreux réactif (air humide et solide) :

$$\frac{\partial T}{\partial t}[\varepsilon n_h c_h + (1-\varepsilon) n_s c_s] = -\vec{\nabla}.(\lambda_{eff} \vec{\nabla} T) - \vec{\nabla} T.[n_h \vec{u_h} c_h + n_s \vec{u_s} c_s] - \phi_v \Delta h_r^0 \tag{2.48}$$

Dans cette équation, on distingue bien le terme de diffusion thermique : $\lambda_{eff} \vec{\nabla} T$, le terme lié aux

flux de matière : $n_h u_h c_h + n_s u_s c_s$ et le terme de source énergétique, lié à la réaction thermochimique : $\frac{\phi_v}{\nu}\Delta h_r^0$ (< 0 en hydratation et > 0 en déshydratation).

2.3.4 Propriétés physico-chimiques des réactifs

Les propriétés du solide dépendent de la fraction de solide hydraté et déshydraté, et donc, de l'avancement de la réaction, X.

2.3.4.1 Porosité

On définit dans ce modèle, deux notions de porosité différentes :

— La porosité globale, ε, qui prend en compte le volume d'air situé entre les grains de solide mais également celui contenu dans les pores des grains de solide. Cette valeur permet d'estimer la quantité de matière réactive par unité de volume.

— La porosité du lit, ε_{lit}, qui prend en compte uniquement l'air situé entre les grains de solide. Cette valeur permet d'estimer le volume occupé par la phase solide et la phase gazeuse dans le milieu poreux et donc, de calculer les surfaces, A_s et A_h, traversée respectivement par l'air humide et le solide.

La dilatation du solide pendant la phase d'hydratation modifie la porosité globale, ε, définie comme suit :

$$\varepsilon(X) = X\varepsilon_{s1} + (1 - X)\varepsilon_{s0} \tag{2.49}$$

La valeur de ε_{lit} quand à elle, dépend de la forme et de la répartition granulométrique de la poudre. Ne disposant pas d'outils expérimentaux pour déterminer cette donnée, elle est considérée constante et égale à 0,36. Cette valeur correspond à la porosité d'un lit compact de sphères de tailles égales.

2.3.4.2 Perméabilité

B. Michel a démontré [114] que l'évolution de la perméabilité du lit poreux pouvait être exprimée par les équations suivantes :

En hydratation

$$k_s(X) = \frac{1}{\frac{1-X}{k_{s0}} + \frac{X}{k_{s1}}} \tag{2.50}$$

En déshydratation

$$k_s(X) = Xk_{s1} + (1 - X)k_{s0} \tag{2.51}$$

2.3.4.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique du lit poreux, λ_{eff}, est déterminée par la loi d'Archie qui a été validée par Olivès et al. [115] pour les lit poreux réactif :

$$\lambda_{eff} = \lambda_s(1 - \varepsilon(X))^{1,5} \tag{2.52}$$

Avec λ_s, la conductivité thermique des grains solides.

2.3.4.4 Capacité calorifique massique

La capacité calorifique massique de la phase solide dépend également de l'avancement de la réaction :

$$Cp_s(X) = \frac{XM_{s1}Cp_{s1} + (1 - X)M_{s0}Cp_{s0}}{M_s(X)} \tag{2.53}$$

Avec

$$M_s(X) = XM_{s1} + (1 - X)M_{s0} \tag{2.54}$$

2.3.4.5 Masse volumique du solide

La masse volumique de la phase solide est déterminée avec les masses volumiques des solides hydraté et déshydraté :

$$\rho_s(X) = \frac{\rho_{s1}\rho_{s0}M_s(X)}{(1 - X)M_{s0}\rho_{s1} + XM_{s1}\rho_{s0}} \tag{2.55}$$

2.3.4.6 Densité molaire du solide

La densité molaire, en mol/m^3, varie avec le taux d'hydratation et est exprimée avec la formule suivante :

$$n_s(X) = \frac{\rho_s(X)}{M_s(X)} \tag{2.56}$$

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre sont présentés deux modèles mathématiques d'un réacteur de stockage thermochimique à lit mobile fonctionnant sous air humide : Un modèle analytique 1D et un modèle complet 2D.

Le premier modèle, simple, résulte de l'adaptation du modèle à Front Raide, présenté et validé dans la thèse de B. Michel [110]. Ce modèle a été appliqué pour le dimensionnement d'un prototype de réacteur dont la conception est présentée dans le chapitre suivant.

Le second modèle, plus complet, permet de rendre compte de manière plus précise des phénomènes de transfert de chaleur et de matière qui ont lieu dans le lit poreux réactif. Afin de valider ce modèle et d'analyser le fonctionnement du réacteur, une campagne de tests expérimentaux a été menée à l'aide d'un prototype de réacteur décrit dans le chapitre 3.

Chapitre 3

Étude expérimentale d'un prototype de réacteur à lit mobile OMBRES

Nous avons vu dans le chapitre précédent (§1.5), que le développement d'un système de stockage thermochimique fonctionnant sous air humide à pression atmosphérique présente de nombreux avantages (pas de diffuseur de gaz ni d'échangeur de chaleur intégré au réacteur, pas de composants spécifiques pour la tenue du vide, ...) et est particulièrement adapté aux opérations continues que nous souhaitons mettre en place. Le système que nous avons décidé d'étudier est un réacteur à lit mobile traversé en courant croisé par le flux d'air humide. Cette technologie présente les intérêts suivants :

- un système simple et adapté à une large gamme de granulométries de grains de solide,
- réduction du volume total par rapport au volume de solide traité (favorise la densité énergétique),
- pas de brassage du solide (favorise la cyclabilité du réactif).

OMBRES (pour Ombres is a Moving Bed Reactor for Energy Storage) est un prototype de réacteur à lit mobile qui a été mis en place afin d'étudier la faisabilité, le fonctionnement et les limites d'application de cette technologie pour des opérations de stockage thermochimique. Le principe de fonctionnement et la conception de ce prototype sont décrits dans ce chapitre.

Deux couples réactifs ont été pré-sélectionnés à partir de l'étude bibliographique (Chapitre 1) : le $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ et le $MgBr_2/MgBr_2.6H_2O$. La corrosivité de ces sels sur certains matériaux a été évaluée afin de faire un choix quant aux matériaux utilisés pour la conception du prototype mais également pour affiner la sélection du réactif qui fera l'objet de tests expérimentaux.
Un réacteur à lit mobile nécessite une bonne coulabilité du réactif solide. Afin d'étudier ce paramètre, qui servira également au dimensionnement du réacteur, des tests de cisaillement ont été effectués avec une boîte de Casagrande.

Les résultats des essais expérimentaux réalisés avec le prototype de réacteur à lit mobile développé sont également présentés dans ce chapitre.

3.1 Caractérisation des réactifs choisis

Il n'a pas été possible de trouver, dans la littérature, toutes les grandeurs utiles au développement du procédé, notamment la corrosivité et la coulabilité des matériaux solides. Ces données ont donc été mesurées. Les résultats de cette étude de caractérisation sont présentés dans cette section.

3.1.1 Corrosivité

Les premiers tests réalisés sont des essais de corrosivité afin de déterminer la compatibilité des réactifs solides sélectionnés avec les principaux matériaux choisis pour la conception du prototype (l'inox 316L et le cuivre). Différents tests ont été réalisés : les matériaux sélectionnés ont été mis en contact avec les réactifs suivants :

— une solution saturée de $MgBr_2$ à température ambiante (environ 20 °C),
— une solution saturée de $SrCl_2$ à température ambiante (environ 20 °C),
— du sel déshydraté de $MgBr_2$ à 150 °C,
— du sel déshydraté de $SrCl_2$ à 150 °C.

Les tests en solution saturée sont fait pour prévoir l'impact de la dissolution éventuelle du réactif dans le prototype. L'effet pile [13] potentiellement produit par l'association du cuivre et de l'inox a également fait l'objet de tests en mettant ces deux métaux en contact.

Le protocole expérimental de ces tests est le suivant :

1. Bien nettoyer les échantillons à l'eau distillée et à l'acétone.
2. Peser chaque échantillon de matériau avec la microbalance ($m_{ech,i}$).
3. Dans un creuset en porcelaine, immerger totalement l'échantillon dans le réactif à tester (sel déshydraté ou solution saturée).
4. Pour les tests en sel déshydraté, placer les creusets dans l'étuve à 150 °C, les échantillons en contact avec les solutions saturées sont laissés à température ambiante.
5. Laisser reposer pendant un mois (les solutions saturées sont régulièrement ré-alimentées en eau pour pallier à son évaporation).

13. Corrosion galvanique produite par la différence de potentiel de deux métaux en contact l'un avec l'autre.

6. Après un mois de mise en contact, bien nettoyer à l'eau et à l'acétone les échantillons de matériaux.
7. Peser à nouveau ces échantillons avec la microbalance ($m_{ech,f}$).

A partir de ces mesures, est calculée la perte de masse, pmc, de chaque échantillon :

$$pmc = \frac{m_{ech,i} - m_{ech,f}}{m_{ech,i}} \rightarrow Incertitude : \Delta pmc = pmc(\frac{2\Delta m}{m_{ech,i} - m_{ech,f}} + \frac{\Delta m}{m_{ech,i}}) \tag{3.1}$$

Avec $\Delta m = 0.001$ g, l'incertitude de mesure de la balance de précision.

Les premiers matériaux testés sont l'inox 316L et le cuivre, les composants principaux envisagés pour le réacteur. Chaque matériau a été testé séparément avec 2 répétitions. Les résultats des tests sont présentés dans la Figure 3.1.

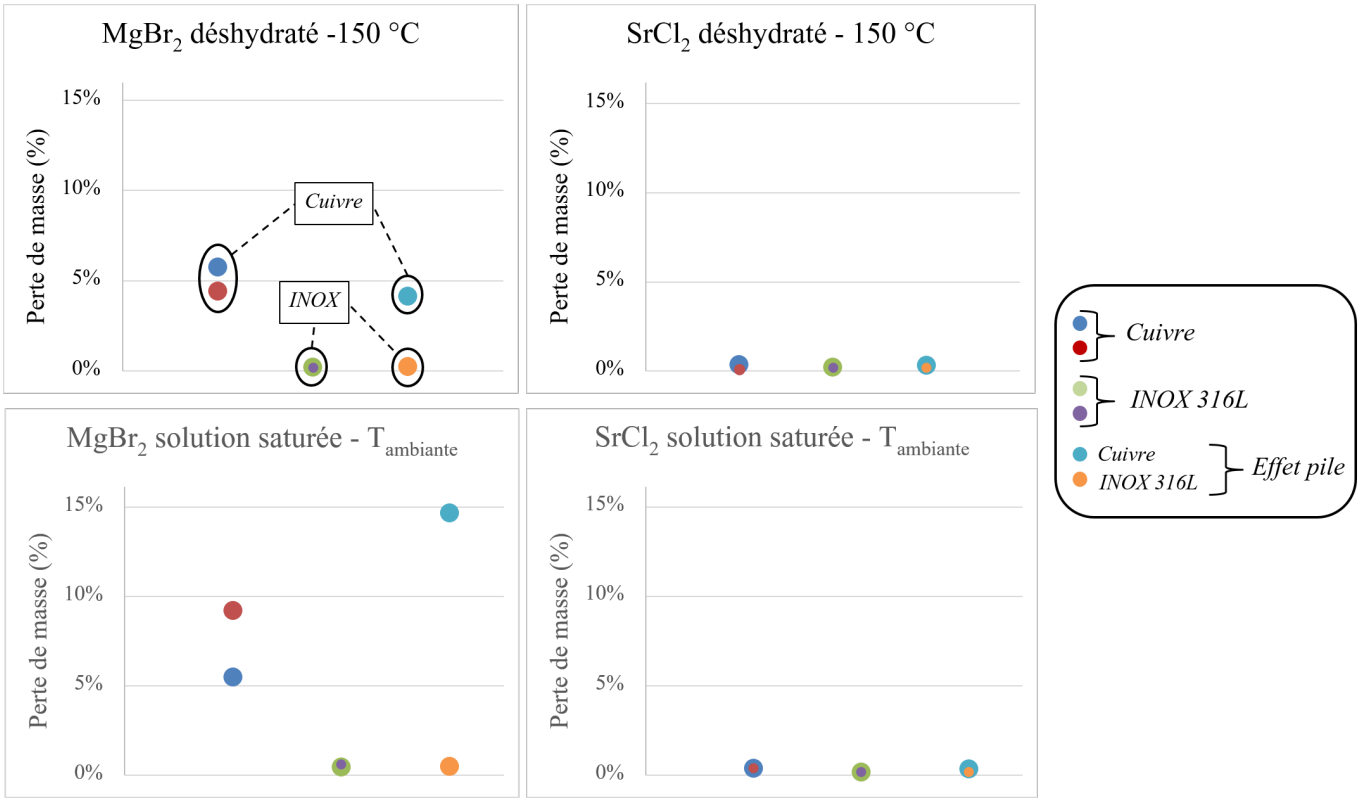


FIGURE 3.1 – Résultats des tests de corrosivité sur le Cuivre et l'inox 316L

Les incertitudes de mesure de perte de masse (non représentées sur les graphiques) sont de 0.033 à 0,035 % de perte de masse pour le cuivre et de 0,077 à 0,079 % de perte de masse pour l'inox. Ces valeurs sont suffisamment basses pour nous permettre une bonne interprétation des résultats.

Ces résultats indiquent que le $MgBr_2$ a un fort effet corrosif sur le cuivre, autant sous forme déshydraté (de 4,42 à 5,74 % de perte de masse) qu'en solution saturée (de 5,33 à 9,06 % de perte de masse). L'inox 316L, en revanche, est faiblement impacté par le contact du $MgBr_2$ (< 0,5 % de

perte de masse). L'utilisation du $SrCl_2$ ne semble pas contrainte par des effets de corrosion, tant sur le cuivre (< 0,25 % de perte de masse) que sur l'inox 316L (*pmc* non mesurable). L'effet pile ne semble pas significatif avec le $SrCl_2$ déshydraté ou en solution. Une corrosivité plus importante du cuivre est remarquée avec l'échantillon cuivre + inox en solution saturée de $MgBr_2$ mais cette variation peut également être due au manque de répétabilité de cet essai sur le cuivre. On observe effectivement une différence relative de 30 à 64 % (respectivement pour l'essai sel déshydraté et solution saturée) entre les résultats des différents essais $MgBr_2$/cuivre. Ces données ne sont donc pas suffisantes pour conclure sur l'influence ou non d'un effet pile dans ce cas-là.

On peut calculer la vitesse de corrosion, u_{corr}, avec la formule suivante [109] :

$$u_{corr} = \frac{m_{ech,i} - m_{ech,f}}{\rho A_{ech} \Delta t} \tag{3.2}$$

La durée de mise en contact étant très longue, on peut négliger l'incertitude relative de Δt par rapport aux autres sources d'incertitude de u_{corr}. On néglige également l'incertitude sur la masse volumique des matériaux. On a donc :

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta u_{corr}}{u_{corr}} = \frac{2\Delta m}{m_{ech,i} - m_{ech,f}} + \frac{\Delta A_{ech}}{A_{ech}} \tag{3.3}$$

La masse des échantillons étant faible, l'incertitude associée à la vitesse de corrosion peut être très importante. Le Tableau 3.1 regroupe les valeurs moyennes calculées pour les différentes vitesses de corrosion.

Matériau		Cuivre	Inox
$MgBr_2$	Déshydraté	26,60 cm/an ± 4,0 %	0,64 cm/an ± 41,6 %
	Solution	54,07 cm/an ± 3,7 %	1,15 cm/an ± 25,4 %
$SrCl_2$	Déshydraté	0,23 cm/an ± 13,0 %	4.10^{-3} cm/an ± 662,7 %
	Solution	1,24 cm/an ± 18,4 %	0,04 cm/an ± 280,4 %

Table 3.1 – Valeurs moyennes des vitesses de corrosion du $MgBr_2$ et du $SrCl_2$ sur le cuivre et l'inox

Les résultats de ces tests nous permettent de comparer les deux couples réactifs, $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ et $MgBr_2/MgBr_2.6H_2O$, par rapport à la robustesse du réacteur.
En effet, le couple $MgBr_2/MgBr_2.6H_2O$ apparaît plus corrosif que le $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ sur les matériaux testés et en particulier sur le cuivre. C'est pourquoi l'utilisation du couple réactif $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ est préconisé pour ce procédé, malgré ses performances thermiques (équilibre thermodynamique) moins favorables (voir Figure 1.5). Dans la suite de l'étude de caractérisation, les tests ne porteront donc plus que sur le couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$, car ces tests serviront à obtenir des données utiles au dimensionnement et à la modélisation du réacteur en vue de son utilisation

dans le procédé. Notamment, une série de tests de corrosivité complémentaire a été réalisée sur d'autres matériaux envisagés pour la conception du prototype (Polycarbonate, caoutchouc fluoré, téflon, caoutchouc siliconé et aluminium). Les résultats de ces tests sont présentés en Annexe A et confirment la possibilité d'utiliser le couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ avec les matériaux listés ci-avant, excepté le caoutchouc siliconé.

3.1.2 Porosité du solide

Dans cette partie, on appellera "porosité du solide" la porosité globale d'un volume de solide, c'est-à-dire le rapport entre le volume d'air total contenu dans un volume de réactif, et le volume de réactif (correspondant à ε définie au §2.3.4). Cette porosité prend donc en compte le volume d'air situé entre les grains de solide mais également celui contenu dans les pores des grains de solide. Cette valeur permet d'estimer la quantité de matière réactive par unité de volume mais elle ne peut pas être utilisée pour les calculs d'écoulement de l'air dans le lit poreux. Cette valeur de porosité a donc été utilisée dans le modèle 2D pour définir les quantités effectives du couple réactif $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ dans un volume du milieu poreux.
Pour déterminer la porosité globale du réactif solide, on mesure la masse volumique apparente du lit à l'aide d'une éprouvette graduée (V_{lit} = 500 ml +/- 5 ml) et d'une balance (m_{lit} +/- 0.1 g).

Masse volumique apparente :

$$\rho_{lit} = \frac{m_{lit}}{V_{lit}} \rightarrow \ Incertitude : \Delta\rho_{lit} = \rho_{lit}\left(\frac{\Delta m_{lit}}{m_{lit}} + \frac{\Delta V_{lit}}{V_{lit}}\right) \tag{3.4}$$

Porosité du lit réactif :

$$\varepsilon = \frac{V_{lit} - \frac{m_{lit}}{\rho_s}}{V_{lit}} \rightarrow \ Incertitude : \Delta\varepsilon = \varepsilon(\frac{\Delta V_{lit} + \Delta m_{lit}}{V_{lit} - \frac{m_{lit}}{\rho_s}} + \frac{\Delta V_{lit}}{V_{lit}}) \tag{3.5}$$

Avec, ρ_s, la masse volumique du réactif testé.

Chaque essai a été réalisé avec 6 répétitions. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.2.

Réactif	ρ_s[38, 46] (kg/m^3)	ρ_{lit} (kg/m^3)	ε_{lit}
$SrCl_2$	3052	944.8 ± 9.7	0.69 ± 0.014
$SrCl_2.H_2O$	2864	1037 ± 10.6	0.64 ± 0.013

TABLE 3.2 – Masses volumiques apparentes et porosités des solides réactifs

Ces valeurs de porosité, 0,69 et 0,64, sont importantes par rapport à la porosité généralement admise pour un lit de grains de solide assimilés à des sphères : 0,36. Ceci indique que chaque grain de solide possède une porosité intrinsèque non négligeable.

3.1.3 Coulabilité

La coulabilité des différents solides étudiés a été évaluée avec des tests de cisaillement par translation. Le principe de ces tests a été décrit dans le chapitre 1.4.4. Dans cette section est présenté le dispositif expérimental utilisé pour caractériser les réactifs solides et les résultats obtenus.

3.1.3.1 Description du dispositif

Le dispositif permettant d'effectuer des tests de cisaillement est une boîte de Casagrande (Figure 3.2).

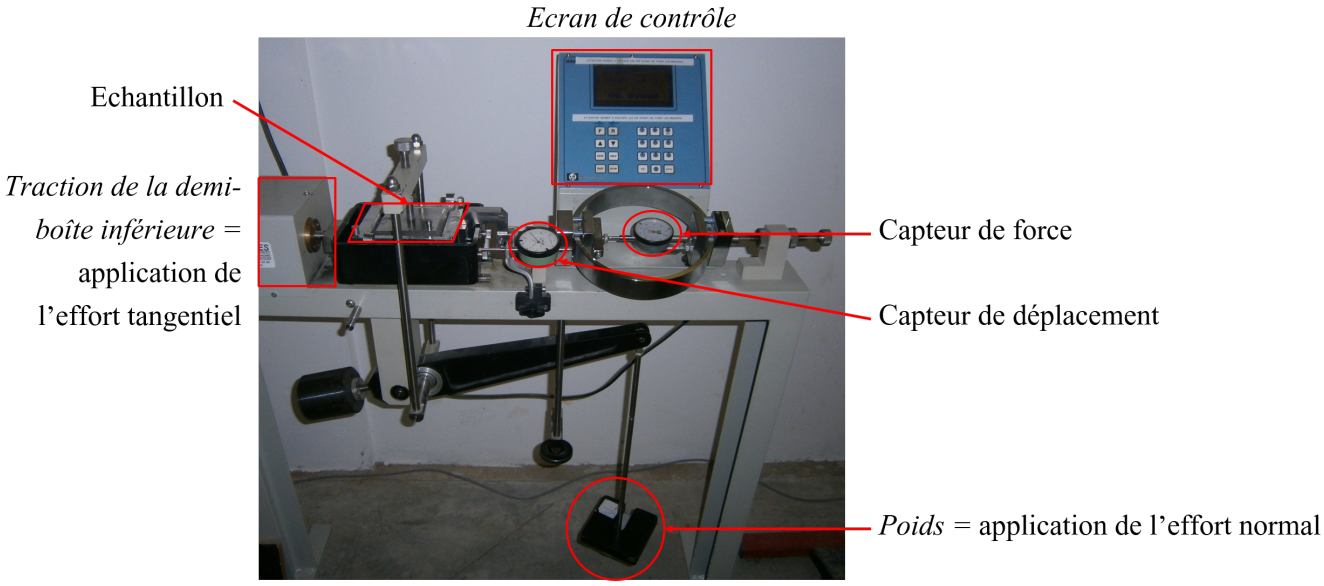


FIGURE 3.2 – Boîte de Casagrande utilisée pour réaliser les essais de cisaillement

Comme décrit dans le §1.4.4, le mouvement de translation est transmis à la partie inférieure de la boîte échantillon à une vitesse u_{boite} définie à l'aide de l'écran de contrôle. Pour l'ensemble des tests, cette vitesse est fixée à 2 mm/min. Un système de poids associé à un bras de levier permet d'imposer un effort normal, σ_N ($\pm$ 2,7 %), à l'échantillon. Un capteur de déplacement permet de mesurer le déplacement de la demi-boîte inférieure par rapport à la demi-boîte supérieure fixe ($\pm 0,5$ mm) . Un capteur de force permet de mesurer l'effort tangentiel, σ_H, appliqué par le moteur sur la demi-boîte inférieure ($\pm$ 2,8 %).

Pour chaque réactif, hydraté et déshydraté, deux tests différents ont été réalisés :

Test PP (Poudre - Poudre) : Un test avec du solide uniquement afin de déterminer l'angle de frottement poudre/poudre. L'échantillon testé est préparé avec de la poudre non-tassée.

Test PI (Poudre - Inox) : Un test avec du solide et une plaque d'inox 316L afin de déterminer l'angle de frottement poudre/parois.

La mise en place de l'échantillon est présentée dans les Figures 3.3 et 3.4.

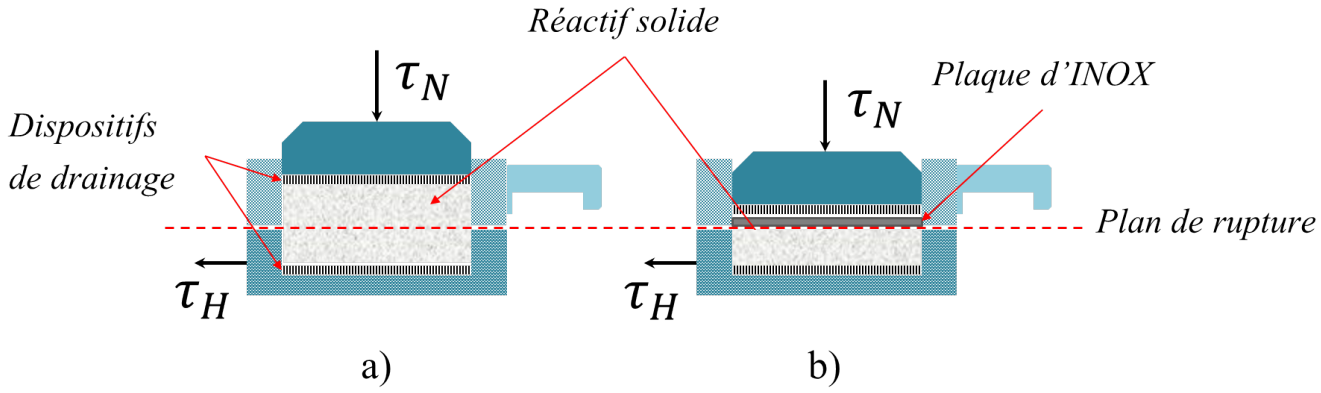


FIGURE 3.3 – Mise en place des échantillons pour les tests a) Poudre - Poudre et b) Poudre - Inox

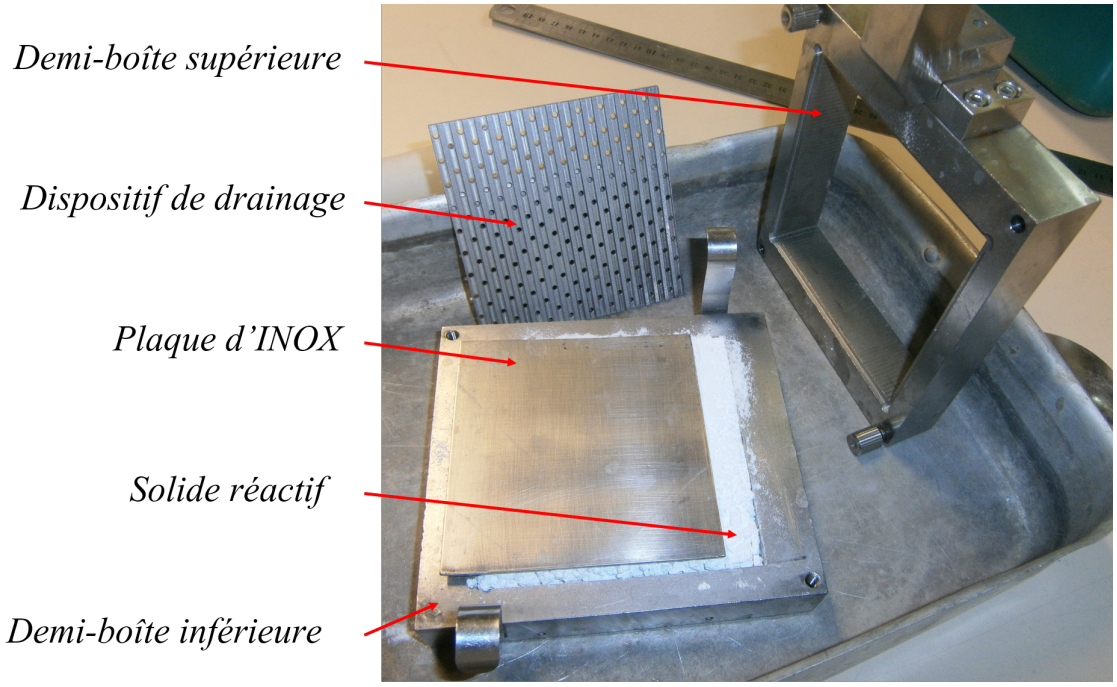


FIGURE 3.4 – Mise en place des échantillons pour les tests Solide - Inox

Un échantillon est donc composé des deux demi-boîtes non-solidaires et de deux plaques percées servant de dispositifs de drainage pour permettre une bonne adhésion du matériau à tester sur les parois de la boîte. Pour les tests PP, la boîte est entièrement remplie de solide (Figure 3.3.a.). Pour les tests PI, la boîte inférieure est remplie de solide tandis que la boîte supérieure est vide, une plaque d'inox découpée aux dimensions des boîtes est positionnée au niveau du plan de rupture, dans la boîte supérieure (Figure 3.3.b. et Figure 3.4). Pour que la plaque d'Inox ne passe pas sous le plan de rupture lors de l'application de la contrainte normale, le solide est préalablement bien tassé avec une contrainte supérieure à la contrainte normale.

3.1.3.2 Exploitation des résultats obtenus

Chaque essai réalisé nous permet de tracer une courbe de cisaillement dépendante des matériaux, de la contrainte normale, τ_N, appliquée à l'échantillon mais également de l'état de consolidation [14] de l'échantillon (pour les tests PP, la poudre est testée à l'état lâche, sans consolidation). Après la rupture, la contrainte tangentielle reste constante et égale à la contrainte de cisaillement à la rupture, $\tau_{H,rupt}$. On peut alors tracer une droite, appelée "lieu d'écoulement" modélisée par la loi de Coulomb :

$$\tau_{H,rupt} = C + \tau_N \tan \phi \tag{3.6}$$

Avec, τ_N, la contrainte normale appliquée à l'échantillon durant l'essai, $\tau_{H,rupt}$, la contrainte tangentielle provoquant la rupture de l'échantillon, C, la cohésion de la poudre qui correspond aux forces capillaires entre les grains, et ϕ, l'angle de frottement uniquement relatif aux forces de friction entre les particules (ou les forces de friction entre les particules et la plaque Inox dans le cas des tests PI).

La modélisation linéaire de la résistance au cisaillement par la loi de Coulomb (Eq. (3.6)) est une approximation qui s'éloigne du réel pour des valeurs de τ_N faibles. En effet, en traçant intégralement le lieu d'écoulement d'une poudre, on peut observer, dans certain cas, une courbure dans la gamme de τ_N faible, ce qui abaisse la valeur de cohésion obtenue (Figure 3.5). Pour déterminer la valeur de la cohésion des poudres étudiées, des tests complémentaires ont donc été réalisés avec une valeur de τ_N nulle (croix rouge sur la Figure 3.6.b.).

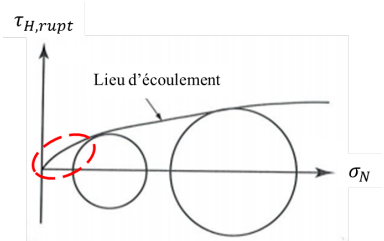


FIGURE 3.5 – Exemple de lieu d'écoulement réel

On considère généralement qu'une poudre est cohésive pour une valeur de cohésion de l'ordre de 10 à 100 kPa. En guise de comparaison, la cohésion du sable sec peut être mesurée à 0,3 - 0,52 kPa [118] et celle de l'argile, considérée comme une poudre très cohésive, peut atteindre les 75 kPa [119].

14. La consolidation d'une poudre est définie comme l'accroissement de sa densité à la suite d'un tassement

La Figure 3.6 illustre les résultats obtenus pour les tests Poudre - Poudre sur le $SrCl_2$ hydraté :

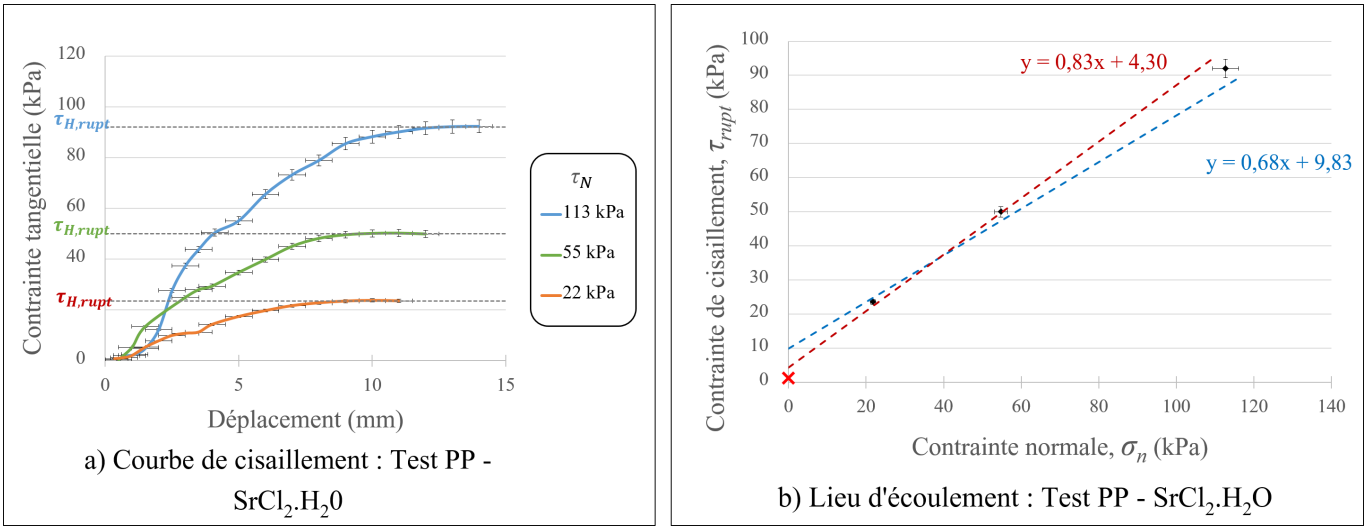


FIGURE 3.6 – Résultats des tests de cisaillement PP - $SrCl_2.H_2O$: a) Courbes de cisaillement ; b) Lieu d'écoulement

L'ensemble résultats obtenus par les essais réalisés avec la boîte de cisaillement et les calculs d'incertitude sont présentés en Annexe B et sont résumés dans le Tableau 3.3 :

Réactif	C (kPa)	ϕ_e (°)	ϕ_w (°)
$SrCl_2$	0,40 ± 0,01	38,6 ± 2,6	32,1 ± 1,9
$SrCl_2.H_2O$	1,21 ± 0,04	37,1 ± 4,1	26,8 ± 2,1

TABLE 3.3 – Résultats des tests de cisaillement

Les angles de frottement internes (tests PP), ϕ_e, obtenus pour les sels hydratés et déshydratés sont proches, avec un écart relatif de 4 %. L'incertitude de mesure sur ces valeurs varie de 6,8 à 11,1 %, ce qui est acceptable pour une juste interprétation.

L'écart relatif des angles de frottement poudre-inox (tests PI), ϕ_w, est plus important entre les sels hydraté et déshydraté (16,7 %) et les incertitudes obtenues sont du même ordre de grandeur pour les deux matériaux (respectivement 7,7 et 6,1 %).

Les valeurs de cohésion, C, des deux poudres sont bien inférieures à 10 kPa, on peut donc estimer que les sels réactifs non-tassés étudiés sont très peu cohésifs.

3.1.4 Conclusion des tests de caractérisation

Différents tests de caractérisation ont été menés sur les couples réactifs $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ et $MgBr_2$/ $MgBr_2.6H_2O$ qui avaient été pré-sélectionnés à partir de l'étude bibliographique. Ces tests ont permis, d'une part, d'affiner le choix du réactif utilisé pour les essais expérimentaux avec le prototype de réacteur et, d'autre part, d'obtenir certaines données utiles au dimensionnement du prototype et à la modélisation du lit poreux réactif.
En effet, une première série de tests de corrosivité sur l'inox et le cuivre a révélé le caractère très corrosif du $MgBr_2$ sur ces métaux, et particulièrement sur le cuivre. L'utilisation de ce réactif a donc été écartée pour ce procédé. Les autres tests de caractérisation ont donc été réalisés sur le couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ uniquement.
Tout d'abord, la mesure des densités apparentes des lits de réactif solide hydraté et déshydraté a permis de calculer les porosités globales des lits de solide hydraté et déshydraté qui prennent en compte la porosité du lit et également celle des grains de solide. Ce paramètre permet d'évaluer, dans le modèle complet 2D, la quantité de matière contenue dans un volume du réacteur.
Enfin, la coulabilité des réactifs solides a été étudiée à partir de tests de cisaillement réalisés avec une boîte de Casagrande. Ces tests ont montré que les réactifs considérés sont des poudres non-cohésives. Les angles de frottement "poudre-poudre" et "poudre-paroi" (inox) ont été déterminés. Ces paramètres vont permettre de dimensionner l'angle de la trémie d'alimentation.

3.2 Conception du prototype OMBRES

3.2.1 Dimensionnement

En pratique, le prototype est principalement composé d'une zone réactive, d'une trémie d'alimentation du solide en haut du réacteur et d'un bac de vidange du solide sous le réacteur. Les différentes parties du système doivent être dimensionnées de manière à répondre à deux critères :

— permettre une bonne coulabilité du solide,
— fournir une puissance thermique de 1 à 3 kW.

Pour répondre au premier critère, certaines zones du prototype peuvent être assimilées à des composantes de silos plans : la trémie correspondrait à une sortie de silo d'angle α et la zone réactive correspondrait à un silo d'angle égal à zéro. Ces considérations permettent d'appliquer les méthodes de dimensionnement détaillées dans [120] afin d'éviter la formation de voûte stable ou de cheminée (voir Figure 1.19, §1.4.4).

3.2.1.1 Angle de la trémie

A partir des caractéristiques d'écoulement d'une poudre, ϕ_e et ϕ_w, Jenike [120] propose un modèle permettant de déterminer l'angle de trémie nécessaire pour obtenir un écoulement en masse dans un silo conique. Ce modèle est représenté par des courbes dans la Figure 3.7.

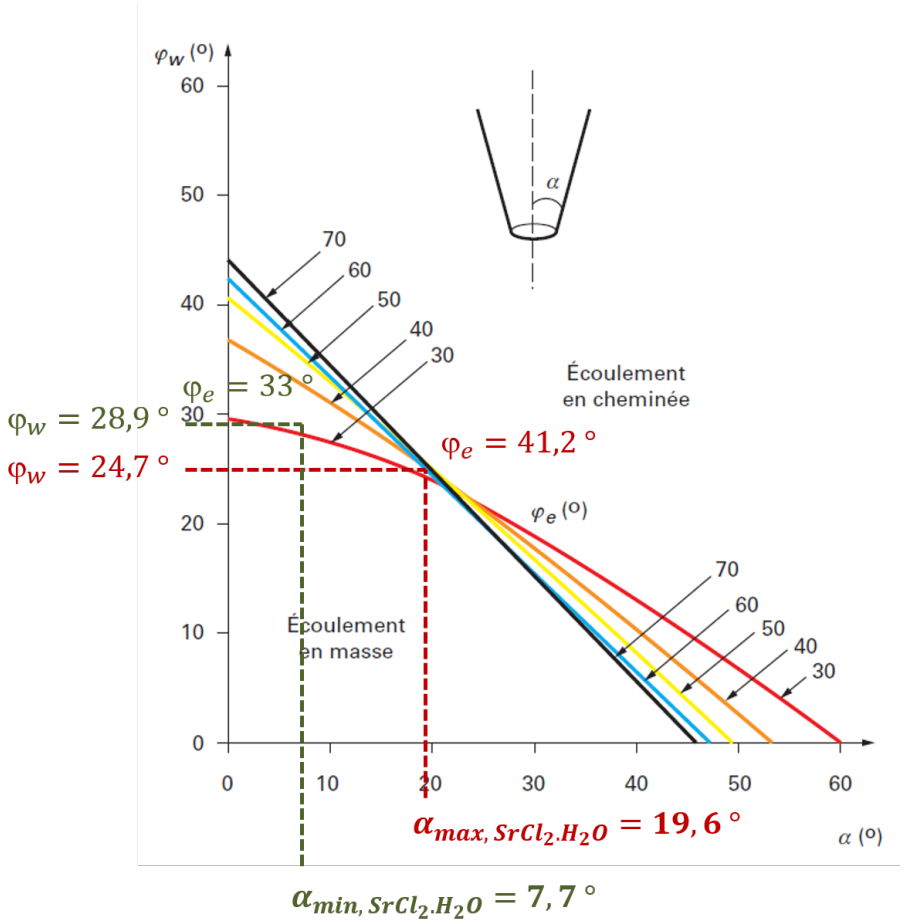


FIGURE 3.7 – Représentation du modèle de Jenike : détermination de l'angle de trémie pour un écoulement en masse [120]

Ce modèle ne correspond pas exactement au présent cas d'étude car la trémie serait plutôt associée à un silo plan. Cependant, il n'existe pas d'abaque équivalent pour les silos plans, celui-ci nous permet ainsi d'estimer l'ordre de grandeur de l'angle nécessaire pour éviter la formation de cheminée dans la trémie. A partir des données obtenues sur les angles de frottement des solides $SrCl_2$ et $SrCl_2.H_2O$ et en prenant en compte les incertitudes associées (§3.1.3), on cherche a estimer les angles α_{min} et α_{max} correspondants. Les valeurs des angles de frottement utilisées, en prenant en compte leurs plage d'incertitude, pour les calculs de α_{min} et α_{max}, ainsi que les résultats obtenus pour chaque réactif sont résumés dans le Tableau 3.4. Un exemple est illustré dans la Figure 3.7, pour montrer comment sont déterminées les valeurs des angles α_{min} et α_{max} pour le solide $SrCl_2.H_2O$.

	$SrCl_2$		$SrCl_2.H_2O$	
	α_{min}	α_{max}	α_{min}	α_{max}
ϕ_w	34 °	30,2 °	28,9 °	24,7 °
ϕ_e	36 °	41,2 °	33 °	41,2 °
α	**3,6 °**	**12,2 °**	**7,7 °**	**19,6 °**

TABLE 3.4 – Estimations de l'angle de trémie nécessaire à un écoulement en masse

Au regard de ces résultats, il serait donc préconisé d'installer une trémie ayant un angle de 3,6 ° afin d'assurer un écoulement intégral du solide. Cependant, pour un même volume de trémie, plus l'angle est faible, plus la trémie sera haute, et pour éviter l'encombrement en hauteur du prototype il faut donc augmenter l'angle α. Dans le cas du prototype développé, l'angle choisi pour la trémie correspondra alors à l'angle maximum obtenu par ces calculs et sera donc égal à 20 °. La formation éventuelle de cheminées dans la trémie devra être prise en compte durant les essais expérimentaux.

3.2.1.2 Épaisseur du lit réactif

L'épaisseur du lit réactif doit être suffisante pour empêcher la formation d'une voûte stable dans la zone réactive. Autrement dit, une voûte éventuelle doit naturellement pouvoir s'écrouler sous son propre poids c'est-à-dire que les forces de gravité doivent compenser les forces dues à la cohésion de la poudre.

L'exploitation des résultats obtenus grâce aux tests de cisaillement permet de négliger la cohésion des poudres testées non-tassées (voir §3.1.3). Comme ces sels hydratés sont des poudres non-cohésives, l'épaisseur du lit est une variable non-limitante dans le dimensionnement du réacteur, en ce qui concerne l'écoulement du solide. Cependant, la cohésion d'une poudre dépend de son état de consolidation, paramètre qu'il est difficile de prévoir au sein de la zone réactive car elle est susceptible d'évoluer au cours de la réaction en raison de l'augmentation/la réduction de la taille des particules lors de l'hydratation/la déshydratation, phénomène observé dans différents projets de stockage thermochimique utilisant ce type de matériau ([25, 114]), comme décrit précédemment.
Ainsi, l'épaisseur du lit ne doit pas être trop réduite mais son augmentation entraîne également une augmentation significative des pertes de charge dans le réacteur, défavorisant l'efficacité énergétique du procédé. Les données de perméabilité n'étant malheureusement pas connues, il n'est pas possible de calculer les pertes de charge induites par le lit avec le réactif sélectionné ($SrCl_2/SrCl_2.H_2O$). On se base alors sur l'étude menée par B. Michel [114] sur la perméabilité du couple $SrBr_2.H_2O/SrBr_2.6H2O$ pour effectuer un rapide calcul de pertes de charge en fonction de l'épaisseur du lit : on applique la loi de Darcy (Eq. (3.7)) en utilisant la perméabilité du sel hydraté

(cas le moins favorable), tiré de la thèse de l'étude de B. Michel [110], $k_{s1} = 1,4.10^{-10}$ m^2.

$$u_h = -\frac{k_s}{\mu}\nabla p \tag{3.7}$$

Dans la Figure 3.8 est présentée une estimation des pertes de charge obtenues dans un milieu poreux dont la surface traversée par l'air est de 1 m^2, en fonction du débit d'air et de l'épaisseur du lit.

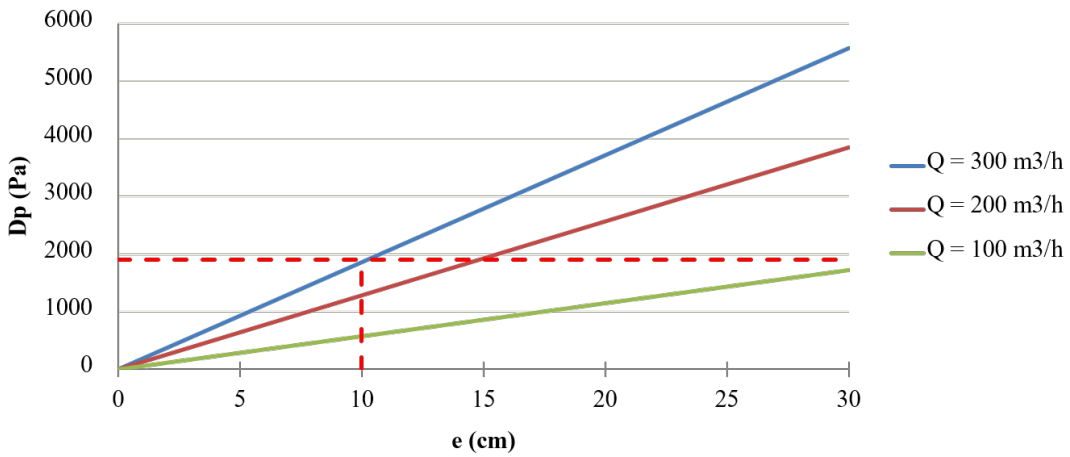


FIGURE 3.8 – Estimation des pertes de charge dans le lit réactif en fonction du débit d'air et de l'épaisseur du lit

On fixe alors une limite acceptable de 1900 Pa de pertes de charge, correspondant aux pertes de charge maximales que le banc d'expérimentation MATHER (utilisé pour l'exploitation du prototype) peut compenser dans le lit poreux. Une épaisseur de 10 cm pour le lit réactif semble donc être un bon compromis entre coulabilité (car la section traversée par le solide n'est pas trop étroite) et réduction des pertes de charge.

3.2.1.3 Surface d'entrée de l'air dans la zone réactive

Le dimensionnement de la surface de la zone réactive a été fait dans le chapitre 2, §2.2.4, en utilisant le modèle à Front Raide. Les résultats de ces calculs préconisent une surface comprise entre 0,95 et 1,2 m^2. Pour simplifier la géométrie et la conception du prototype, nous avons décidé de fixer : $H_{lit} = l_{lit} = 1$ m afin d'obtenir une surface de 1 m^2 en limitant l'encombrement du prototype.

3.2.2 Description du prototype

La Figure 3.9 présente un schéma du prototype mis en place pour effectuer les essais expérimentaux.

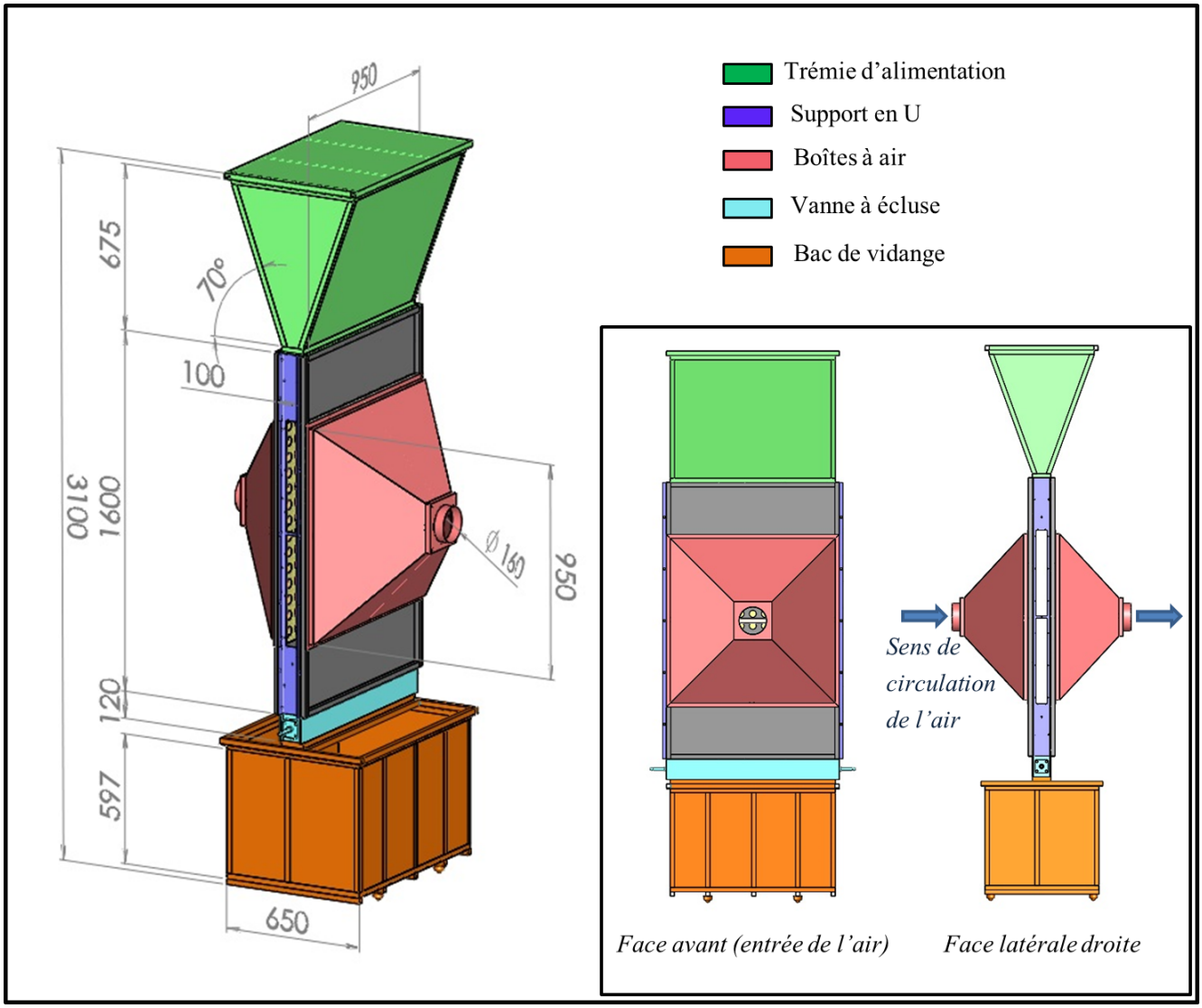


FIGURE 3.9 – Schéma et dimensions du prototype de réacteur à lit mobile. Présentation des deux plans, A et B, du réacteur.

Le réacteur tout inox est composé d'une trémie d'alimentation du solide (en vert sur le schéma) et d'un bac de vidange (orange) où se déverse, par l'action d'une vanne à écluse (bleu), le solide ayant réagi, ainsi que de deux boîtes à air (rouge) permettant la circulation homogène de l'air dans la zone réactive. La zone réactive est la partie du lit de solide située entre les deux boîtes à air et est maintenue par deux toiles en inox (entre-fil de 70 μm). On retrouve deux zones inertes (non-réactives), au dessus et en dessous de la zone réactive, à travers lesquelles l'air ne circule pas. Afin de réduire au maximum ces fuites, il est très important de rendre la réacteur le plus hermétique

possible lors de la conception du système. Cependant, la mise en place d'un réacteur séparé et fonctionnant en continu rend cette opération délicate car cela implique l'installation de pièces mobiles et/ou amovibles pour l'alimentation/la vidange du solide. Un autre moyen pour réduire l'impact des fuites éventuelles sur la circulation de l'air est de prévoir une hauteur suffisante de sel au dessus et en dessous de la zone réactive de manière à ce que les pertes de charge dans ces volumes "bloquent" le passage de l'air, ce qui a été choisi ici.
Le prototype est maintenu par un châssis en aluminium sur lequel est également fixée la centrale d'acquisition des mesures expérimentales (voir §3.2.3). La conception de la partie réactive est schématisée Figure 3.10.

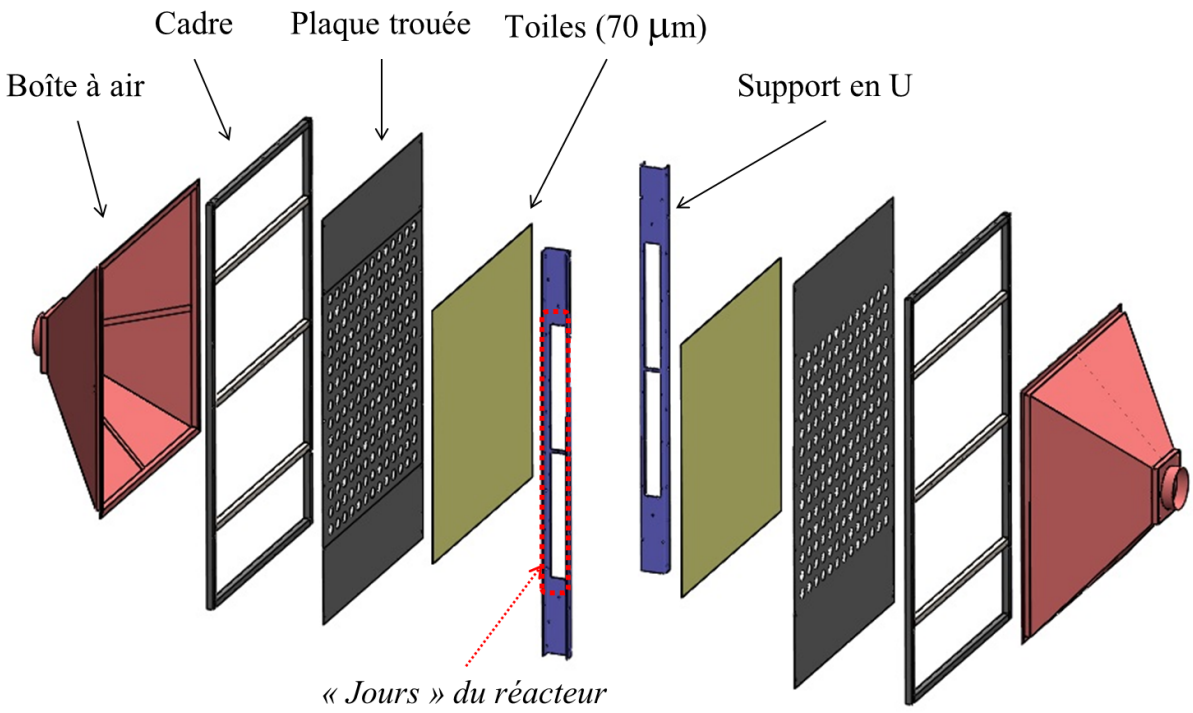


FIGURE 3.10 – Schéma de la conception de la zone réactive

Pour la construction du corps du réacteur, les toiles inox ont été montées sur une plaque trouée (diamètre des trous : 8 mm et entraxe : 12 mm) et maintenues par un cadre, le tout a été fixé sur des pièces en U (les côtés du réacteur) sur lesquels ont été placés des "jours" en plexiglas afin d'observer l'aspect du sel dans la zone réactive. Les toiles inox permettent la répartition du flux d'air sur toute la surface du réacteur mais empêchent également l'entraînement du sel par ce flux. La trémie et les boîtes à air sont également fixées sur les pièces en U.

La Figure 3.11 montre le prototype construit et installé, sans la boîte à air d'entrée ni la vanne à écluse.

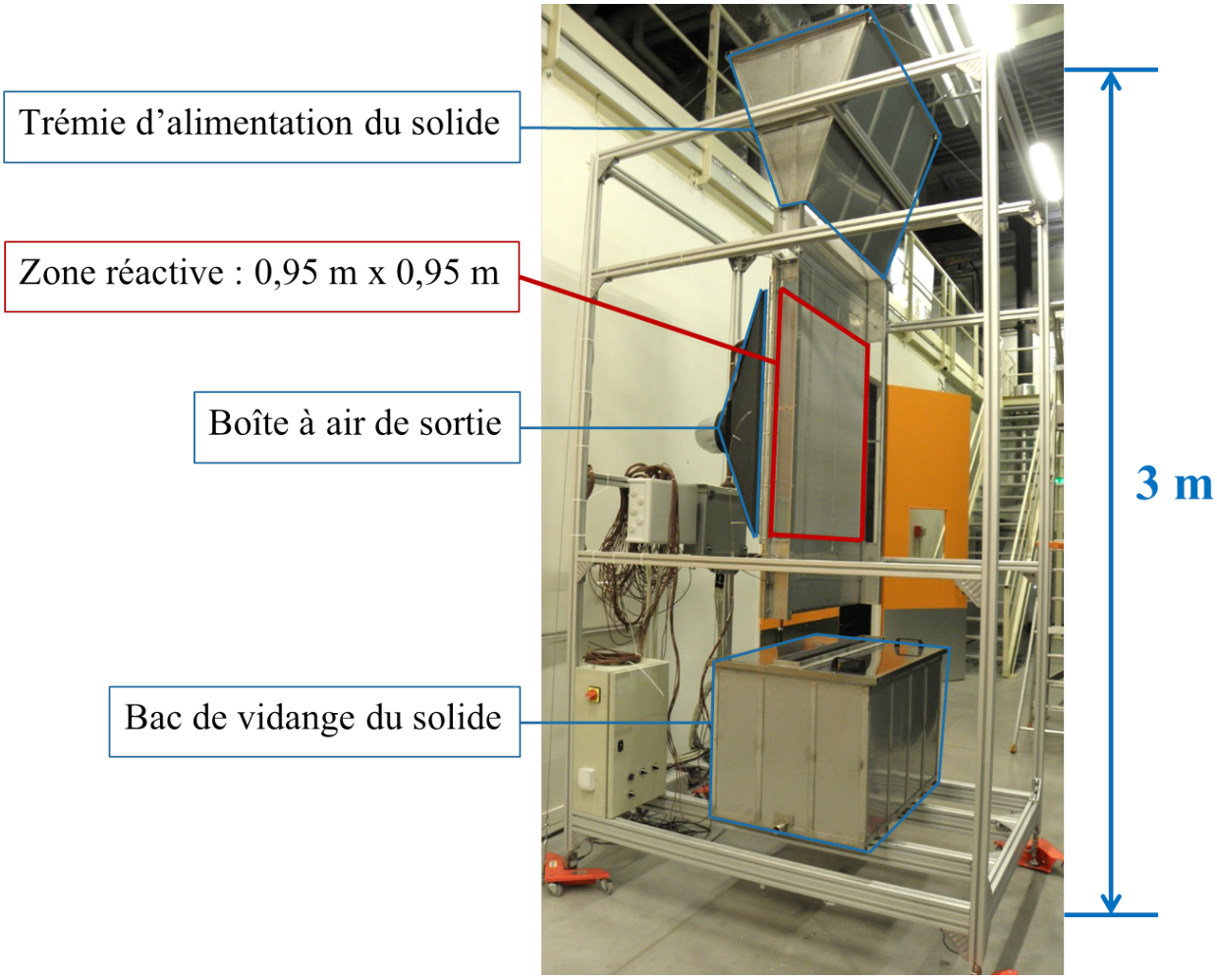
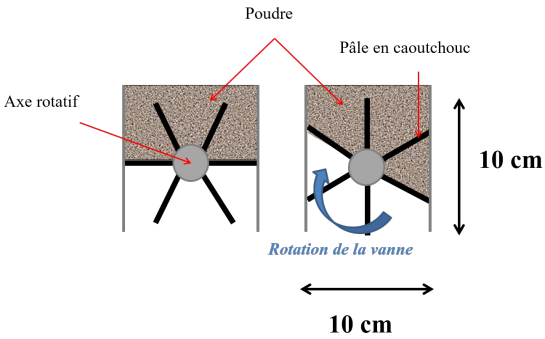


FIGURE 3.11 – Vu d'ensemble du prototype OMBRES

Le solide est retenu en bas du réacteur par une vanne à écluse dont une photo et le schéma de principe sont présentés Figure 3.12.

La vanne à écluse est composée d'un axe rotatif sur lequel sont fixées des pales en caoutchouc (6 pour le prototype) permettant d'entraîner une partie du solide de la partie supérieure (zone réactive) à la partie inférieure (bac de vidange) de la vanne.
Ce système permet de réguler le débit du sel par une circulation en "tout ou rien", c'est-à-dire que la vanne effectue une certaine fraction de tour à intervalle régulier, mais le reste du temps, le solide reste immobile dans l'enceinte. Le volume contenu entre chaque pale de la vanne est de 0,5 L, un tour de vanne correspondant à 6 fois ce volume, elle entraîne et évacue donc de la zone réactive environ 3 cm de hauteur de sel par tour. A la fin de l'essai, le solide ayant réagi se trouve dans le bac de vidange (le solide n'ayant pas du tout ou pas complètement réagi est laissé dans le réacteur). Le solide est alors transporté du bac vers la trémie d'alimentation par un système d'aspiration composé d'un tube d'aspiration, d'une turbine d'aspirateur et d'un cyclone en amont de la turbine qui sépare l'air aspiré et le solide, qui est dirigé vers la trémie. En aval du réacteur et du système d'aspiration sont placés deux filtres (10 μm puis 1 μm) afin de stopper les particules

a)



b)

FIGURE 3.12 – a) Photo de la vanne à écluse et b) Schéma de principe de la vanne à écluse

fines éventuellement entraînées par l'air car celui-ci est ensuite rejeté à l'atmosphère.

Le banc d'expérimentation utilisé pour ces tests est l'enceinte climatique MATHER du CEA. Ce banc génère un flux d'air à débit (ou pression) et à atmosphère contrôlés (température et taux d'humidité). Les gammes opératoires de la ligne d'air utilisée sont présentées dans le Tableau 3.5.

Débit	60 - 400 m^3/h
Pression	0 - 1900 Pa
Température	0 - 100 °C
Humidité Relative	0 - 90 %HR

TABLE 3.5 – Gammes opératoires de la petite ligne de MATHER

La température maximum de la gamme de fonctionnement du banc MATHER (100 °C) pouvant ne pas suffire à la déshydratation des réactifs choisis, une batterie chauffante a été installée pour augmenter le niveau de température à l'entrée du réacteur. Cependant, la mise en place des essais n'a finalement pas nécessité l'utilisation de cette batterie chauffante (voir §3.3), c'est pourquoi elle n'a pas été présentée dans ce chapitre.

3.2.3 Instrumentation

Le prototype est instrumenté par différentes sondes, dont une grande quantité de thermocouples (TC). Le détail des différents instruments de mesure et leurs incertitudes associées sont présentés dans le Tableau 3.6.

Valeur mesurée	Instruments de mesure	Incertitude absolue
Vitesse de l'air	Sonde VA 40/20	± 0,20 m/s
Température de l'air entrée/sortie	Sonde PT100	± 0,16 °C
Humidité relative de l'air entrée/sortie	Sonde HC2	± 3,4 %HR
Température dans la zone réactive et les boîtes à air	Thermocouples type T	± 0,2 °C
Pertes de charge aux bornes du lit réactif	Capteur de pression différentielle CAPR0179	± 4 Pa
Poids total du prototype	Jauges de contraintes type E 300 kg	± 0,39 kg

Table 3.6 – Instrumentation du prototype et incertitudes des sondes de mesure

Le positionnement des différents thermocouples installés dans le réacteur est détaillé la Figure 3.13.

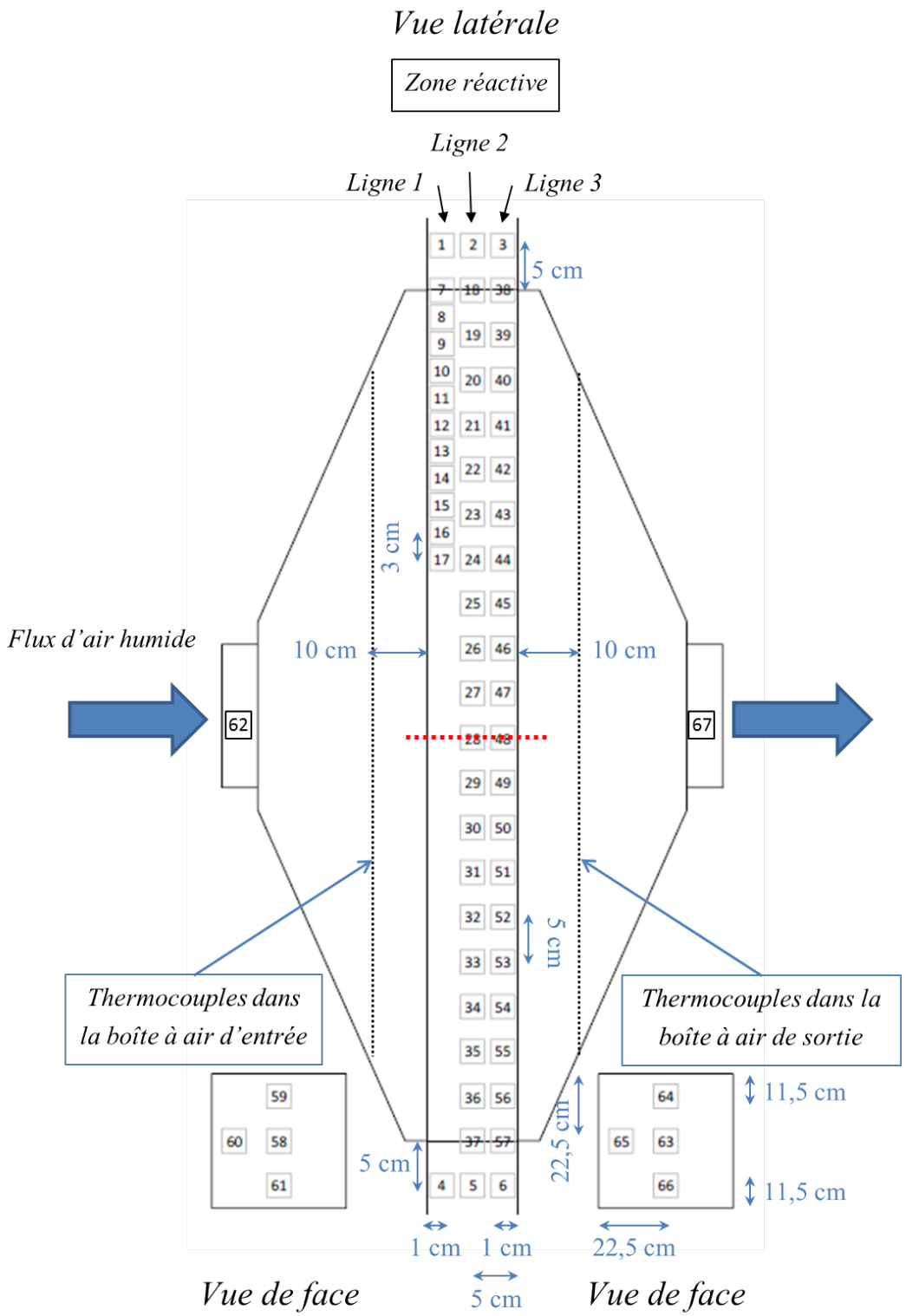
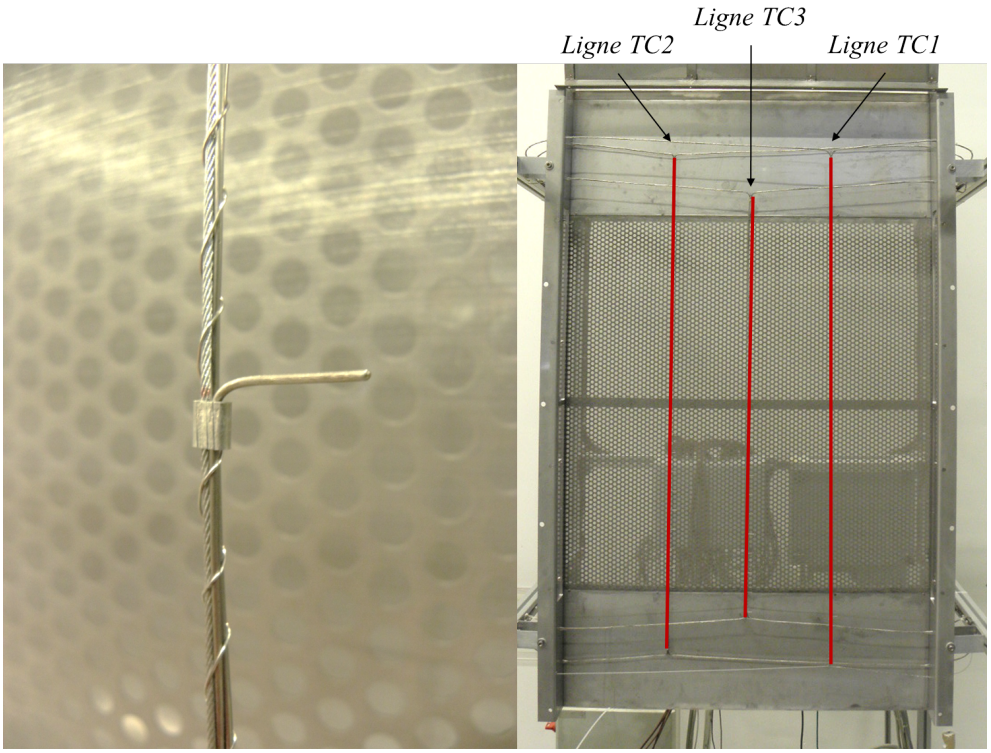


FIGURE 3.13 – Position et numérotation des thermocouples dans le réacteur et les boîtes à air

Dans la zone réactive, 51 thermocouples mesurent le profil de température afin d'évaluer la forme du front de réaction. Ces TC sont sertis (Figure 3.14.a) le long de trois câbles en inox tendus sur la hauteur du réacteur (Figure 3.14.b). L'orientation des TC est faite de manière à être perpendiculaire à l'écoulement de l'air (voir Figure 3.9) afin de limiter l'incertitude de position de la mesure (± 5 mm).



a) b)

FIGURE 3.14 – Vue de la face d'entrée de l'air : a) sertissage des thermocouples et b) câbles tendus pour le support des thermocouples

3 TC permettent de connaître la température du solide à l'entrée du réacteur (n° $\boxed{1}$, $\boxed{2}$ et $\boxed{3}$) et 3 autres, à la sortie du réacteur (n° $\boxed{4}$, $\boxed{5}$ et $\boxed{6}$). De plus, 5 TC sont placés dans chaque boîte à air (Figure 3.15) afin de savoir si la température de l'air est bien homogène aux bornes de la zone réactive (n° $\boxed{58}$ à $\boxed{62}$ dans la boite à air d'entrée et n° $\boxed{63}$ à $\boxed{67}$ dans la boîte à air de sortie). La Figure 3.15, présente l'installation des TC dans la boîte à air de sortie.

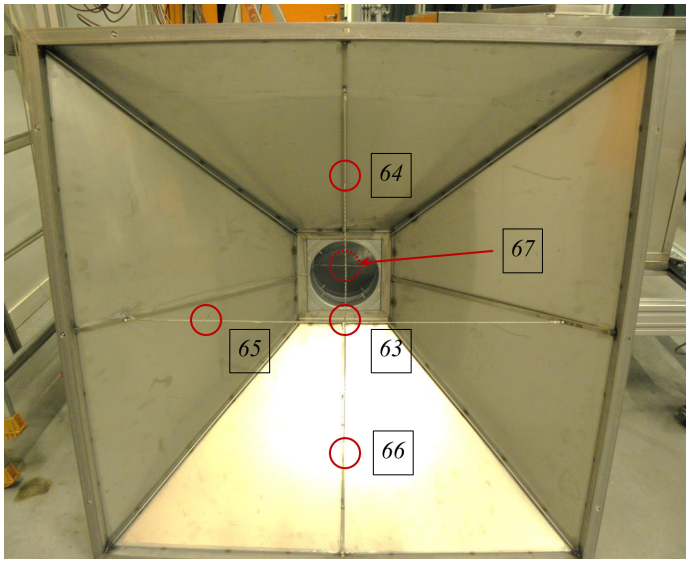


FIGURE 3.15 – Position des thermocouples dans la boîte à air de sortie

Le débit d'air ainsi que la pression, le taux d'humidité et la température de l'air quittant le banc MATHER sont mesurés par ses propres sondes (voir les 3 premières lignes du Tableau 3.6). Un capteur de pression différentielle est installé entre les boîtes à air d'entrée et de sortie afin de mesurer les pertes de charge dans le réacteur. Cependant, le dispositif choisi n'a pas permis d'enregistrer ces valeurs au cours des essais expérimentaux, les valeurs de pertes de charge ont donc été relevées au fur et à mesure de l'essai afin d'estimer la perméabilité du lit poreux.

A la sortie du flux d'air, une sonde d'humidité (HC2) et une sonde de température (PT100) permettent de connaître l'état de l'air en sortie de la boîte à air.

Enfin, 4 jauges de contraintes (Figure 3.16) sont installées à chaque pied de l'armature en aluminium sur laquelle est fixé l'ensemble du système. Afin de réduire l'influence des vibrations du banc MATHER sur les mesures des jauges, le réacteur est relié aux conduits de circulation d'air amont et aval par des tubes flexibles. Ces instruments nous donnent la masse totale de l'installation. L'accumulation de matière dans le réacteur correspond à la quantité d'eau ayant réagi avec le solide. Nous pouvons donc déduire, à partir de l'évolution de la masse de sel, m_s, l'évolution du taux d'hydratation moyen, X, dans le réacteur.

FIGURE 3.16 – Jauge de contrainte

En effet, le bilan matière sur la phase solide dans la zone réactive s'écrit :

$$\overbrace{\frac{\partial m_s}{\partial t}}^{accumulation\ dans\ la\ zone\ réactive} = \underbrace{\dot{m}_{s,in} - \dot{m}_{s,out}}_{bilan\ entrée/sortie\ liée\ à\ la\ circulation\ du\ solide} + \overbrace{\phi_{v,massique}}^{source\ liée\ à\ la\ réaction} \tag{3.8}$$

On cherche à exprimer ces termes en fonction de la variation du taux d'hydratation, X, dans cette zone, entre les instants t et $t + \Delta t$. La variation de la masse de la phase solide, dans la zone réactive, s'écrit :

$$\frac{\partial m_s}{\partial t} = \frac{\Delta m_s}{\Delta t} = \frac{\Delta X}{\Delta t} \nu \frac{M_{H_2O}}{M_s(X_t)} m_{s,t} \tag{3.9}$$

Avec, $\Delta X = X_{t+\Delta t} - X_t$, la différence du taux d'hydratation entre les temps t et $t + \Delta t$.

On a :

$$\dot{m}_{s,in} = \frac{X_i \nu M_{H_2O}}{M_s(X_i)} \rho_s(X_i) u_s (1 - \varepsilon(X_i)) e_{lit} l_{lit} \tag{3.10}$$

avec, X_i le taux d'hydratation initial et celui du sel entrant dans la zone réactive.
On a également,

$$\dot{m}_{s,out} = \frac{X_{out,t} \nu M_{H_2O}}{M_s(X_{out,t})} \rho_s(X_{out,t}) u_s (1 - \varepsilon(X_{out,t})) e_{lit} l_{lit} \tag{3.11}$$

avec, $X_{out,t}$, le taux d'hydratation en sortie du lit, à l'instant t. Les essais réalisés dans cette étude étant très courts, le taux d'hydratation moyen dans le lit ne dépasse pas les 10 % au cours d'un essai (voir §3.5). De plus, la vitesse u_s est faible, on considère alors pour ces essais, que le taux d'hydratation en sortie du lit est égal au taux d'hydratation moyen dans le lit ($X_{out,t} = X_t$).

En phase d'hydratation, le terme source provient de la réaction entre l'air humide et le sel déshydraté et correspond à la variation de masse du sel dans le prototype :

$$\phi_{v,massique} = \frac{m_{proto}(t + \Delta t) - m_{proto}(t)}{\Delta t} \tag{3.12}$$

A partir du bilan matière (Eq. (3.8)), on obtient l'expression du taux d'hydratation, $X(t)$:

$$X_{t+\Delta t} = X_t + \frac{u_s}{m_{s,t}} e_{lit} l_{lit} \Delta t \left[X_i \frac{M_s(X_t)}{M_s(X_i)} \rho_s(X_i)(1 - \varepsilon(X_i)) - X_t \rho_s(X_t)(1 - \varepsilon(X_t)) \right] + \frac{(m_{proto,t+\Delta t} - m_{proto,t}) M_s(X_t)}{M_{H_2O} \nu m_{s,t}} \tag{3.13}$$

Le taux d'hydratation du réactif solide est également mesuré initialement pour chaque essai

expérimental par échantillonnage : 2 échantillons de solide d'environ 5 g, ayant un taux d'hydratation, X_i, sont prélevés avant le début de chaque essai d'hydratation. Ils sont pesés à l'aide d'une balance de précision ($m_{ech,i}$) et sont ensuite passés à l'étuve (à température adaptée en fonction du sel, pendant 19 h) afin d'être complètement déshydratés et atteindre ainsi $X = 0$ ($m_{ech,f}$). Enfin, ils sont de nouveau pesés sur la balance de précision, la perte de masse calculée correspond alors à la quantité d'eau qui était contenue dans l'échantillon avant traitement, ce qui nous permet de calculer le taux d'hydratation initial des échantillons, X_i :

on a :

$$m_{ech,i} = n_s M_s(X_i) \ et \ m_{ech,f} = n_s M_{s0} \tag{3.14}$$

Or,

$$M_s(X_i) = X_i M_{s1} + (1 - X_i) M_{s0} \tag{3.15}$$

Donc

$$X_i = \left(\frac{m_{ech,i}}{m_{ech,f}} - 1 \right) / \left(\frac{M_{s1}}{M_{s0}} - 1 \right) \tag{3.16}$$

Le détail des calculs d'incertitude sur le taux d'hydratation moyen dans la zone réactive, X, et sur celui en entrée, X_i, en donné en Annexe C. Avec une incertitude de mesure de la balance de précision, $\Delta m = 0.001$ g. L'incertitude relative $\Delta X_i / X_i$ est de l'ordre de 0,4 % et, l'incertitude relative $\Delta X / X$ est de 42 % en moyenne. Cette valeur est élevée, ce qui signifie que les résultats obtenus pour la valeur de X devront être analysés avec précaution.

3.3 Problèmes rencontrés

La mise en place d'un prototype de réacteur à lit mobile pour des opérations de stockage thermochimique a permis d'observer certaines limites de cette technologie pour le traitement de poudres réactives telles que les sels hydratés. Les problèmes rencontrés par l'utilisation de ces matériaux au cours de l'étude sont décrits ci-dessous et ont nécessité des adaptations systématiques sur les réactifs, le réacteur et également sur les protocoles expérimentaux.

3.3.1 Granulométrie et perméabilité

Le premier problème auquel nous avons été confrontés est la sensibilité du réacteur à la perméabilité du lit. En effet, les pertes de charge induites par le milieu solide poreux sont proportionnelles au coefficient de perméabilité du lit, qui dépend de la porosité et de la taille des particules. Ces deux paramètres sont liés mais dépendent également de la taille des particules solides et de leur

répartition granulométrique [121].

Comme prévu lors de l'étude bibliographique, les essais devaient être réalisés avec le couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$. Cependant, les pertes de charge provoquées par le lit de solide se sont révélées trop importantes pour pouvoir réaliser les tests expérimentaux avec ce matériau. En effet, le banc expérimental MATHER ne peut fonctionner au delà de 1900 Pa de perte de charge dans le lit et les sondes de vitesse du banc ne peuvent mesurer de vitesse pour un débit inférieur à 60 m^3/h (Tableau 3.5). Cela signifie que, lors des essais effectués, la perméabilité du $SrCl_2.H_2O$ n'a pas permis de dépasser un débit de 60 m^3/h avec des pertes de charge égales à 1900 Pa dans le lit. Cela est dû à une taille de grain trop faible. La Figure 3.17 présente la répartition granulométrique du produit, obtenue par tamisage à partir de deux échantillons de 280 g et 240 g, respectivement A et B.

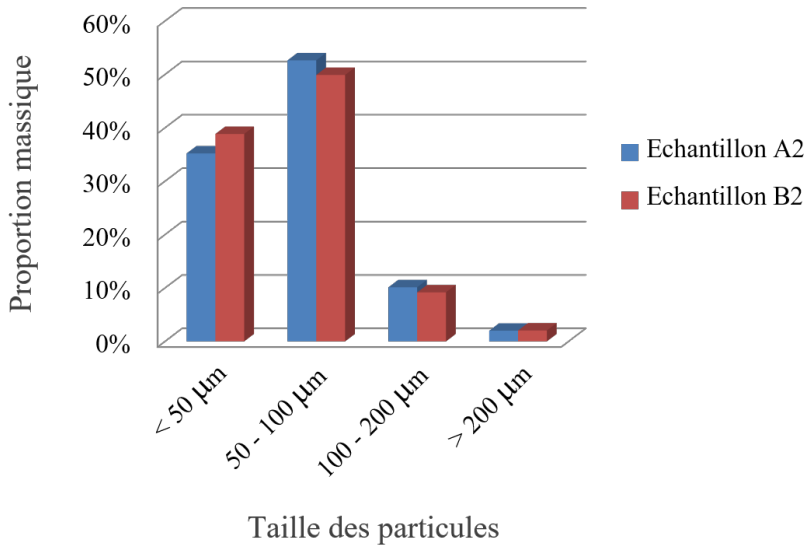


FIGURE 3.17 – Répartition granulométrique massique du $SrCl_2.H_2O$ commandé pour remplir le prototype

Ces tests montrent que près de la moitié des grains de sel avait une taille comprise entre 50 et 100 μm (51,3 % en moyenne) et plus d'un tiers une taille inférieure à 50 μm (37 % en moyenne).

Ces particules sont donc très fines et ne sont pas adaptées au prototype construit, notamment parce que les toiles inox, supposées stopper les particules de solide entraînées par l'air, ont une taille de maille de 70 μm. Outre le fait d'engendrer des pertes de charge très importantes, la présence de particules fines présente divers problèmes : des risques sanitaires en cas d'entraînement dans l'air, le colmatage précoce des filtres situés en aval du réacteur et l'usure par corrosion des canalisations et des organes d'aspiration d'air.

Ce problème de granulométrie trop faible n'avait pas été anticipé lors de la conception du prototype car l'échantillon de $SrCl_2$, venant d'un autre fournisseur et qui avait servi aux tests de caractérisation du sel avait une taille de grains adaptée à l'utilisation en lit mobile, comme présenté Figure 3.18.

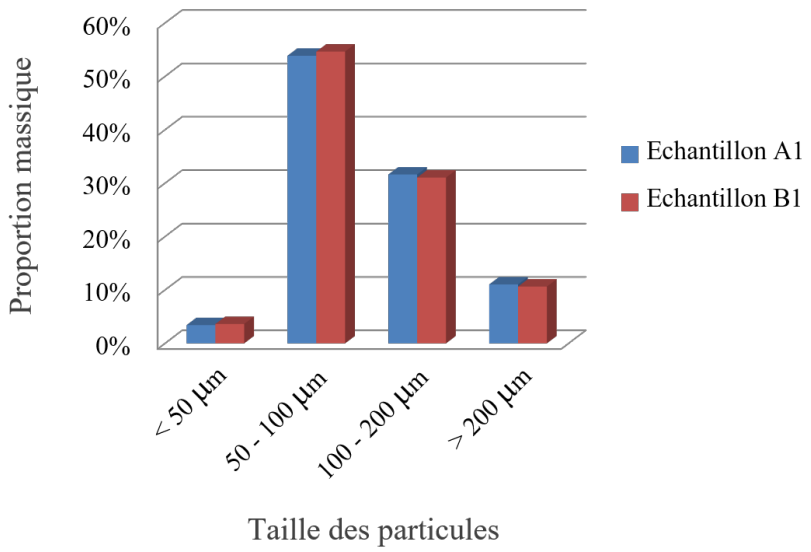


FIGURE 3.18 – Répartition granulométrique massique du $SrCl_2.H_2O$ utilisé pour les tests de caractérisation

Comme il n'était pas possible de réaliser les essais expérimentaux avec le $SrCl_2$ fourni, il a été décidé d'utiliser un autre réactif qui était rapidement disponible : le couple $SrBr_2.H_2O/SrBr_2.6H_2O$. Les niveaux de température de ce couple (40 °C en période de décharge) ne correspondent pas aux applications de l'étude (Les courbes d'équilibre des couples $SrBr_2$[1-6] et $SrCl_2$[0-1] sont tracées dans la Figure 3.19). De plus il a déjà été étudié plusieurs fois dans d'autres projets de stockage thermochimique [25, 114], ce qui réduit l'originalité de cette étude dans le domaine du stockage thermique. Cependant, ces essais permettront de valider le modèle 2D en lit mobile pour ensuite l'appliquer à d'autres réactifs, et plus particulièrement au couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$, qui nous intéresse.

Le produit dont nous avons disposé pour les essais a été cédé par l'entreprise Be-Sol (Belgique) suite à un autre projet sur le stockage thermique, sur lequel nous n'avons pas eu d'information. Nous n'avons donc pas la possibilité de connaître les antécédents du produit utilisé ni le nombre de cycles qu'il a déjà subi.

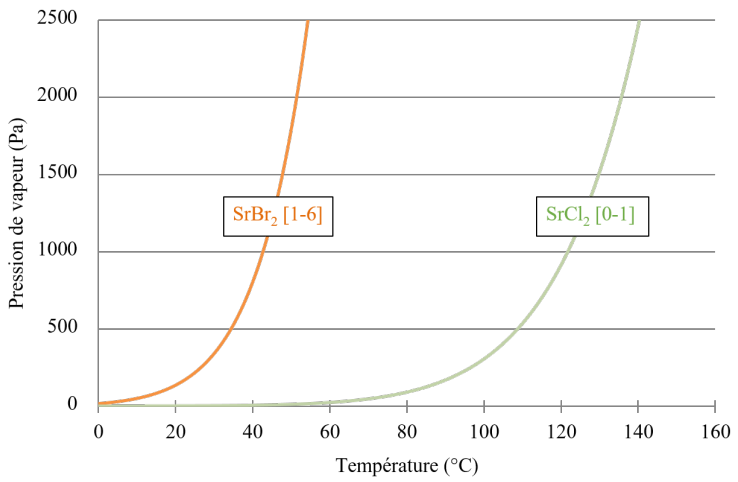


FIGURE 3.19 – Courbes d'équilibre des couples $SrBr_2.H_2O/SrBr_2.6H_2O$ et $SrCl_2.{}_2O/SrCl_2.H_2O$

3.3.2 Fuites et brassage du lit

La quantité de sel $SrBr_2$ qui a été récupérée n'a pas été suffisante pour remplir le réacteur, il a donc fallu modifier le prototype en réduisant de moitié la zone réactive par l'ajout de plaques en inox dans les boîtes à air (Figure 3.20). Par conséquent, les TC initialement présents sur la ligne 1 du lit (TC7 à 17, Figure 3.13) se sont révélés inutilisables, la ligne a donc été retirée. De plus, la quantité de sel était tout juste suffisante pour remplir la zone réactive, ce qui a impacté la circulation de l'air dans la partie haute de la zone réactive. En effet, la couche de sel au dessus de la zone réactive était trop faible pour créer des pertes de charge plus importantes qu'à travers le lit poreux, et une partie du flux d'air est donc passée au-dessus du lit au lieu de passer à travers (observation par la présence de jet de poudre, comme dans la Figure 3.21).

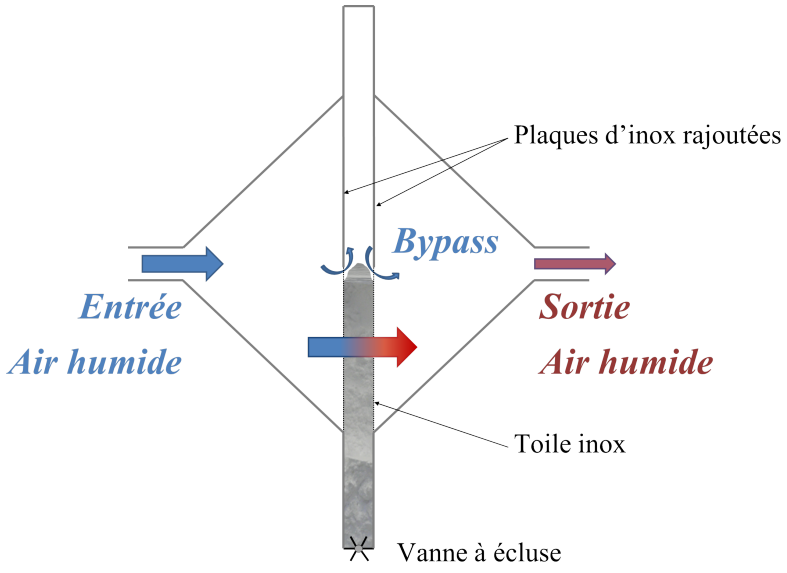


FIGURE 3.20 – Schéma du prototype présentant l'ajout de plaque d'inox dans les boîtes à air

FIGURE 3.21 – Observation d'un jet de solide entraîné par l'air en haut du réacteur

Pour réduire ce phénomène, la quantité de sel contenue dans le bac de vidange a dû être régulièrement reversée dans la trémie d'alimentation au cours de chaque essai, ce qui implique de stopper la circulation d'air pendant une période de 5 min maximum. De plus, ce phénomène devra être pris en compte lors de l'interprétation des résultats expérimentaux. On appellera "bypass" le flux d'air évitant le lit réactif.
Ces fuites d'air impliquent une perte de débit d'air traversant le lit et donc une baisse de la puissance thermique du réacteur et peuvent provoquer le brassage du lit de solide ce qui a deux inconvénients majeurs : le risque d'usure du solide (perte de réactivité, production de particules fines) et un problème de régulation des opérations car l'état du lit réactif (c'est-à-dire la répartition du taux d'hydratation) n'est plus connu en haut du réacteur.
En plus de nuire aux performances du réacteur, ces fuites d'air, et donc de particules fines éventuelles sont un problème sanitaire sérieux car ces poudres sont généralement classées dans la catégorie "Irritant" de la nomenclature des produits chimiques.

3.3.3 Coulabilité du solide

La limitation majeure de l'utilisation d'un réacteur à lit mobile pour la mise en place de réactions solide/gaz est liée à la coulabilité du lit de solide. En effet, pour les matériaux testés, chaque réactif solide, considéré séparément sous forme hydratée et déshydratée et sans réaction, a présenté une parfaite coulabilité au sein du réacteur. On obtient alors un écoulement en masse sans la formation de voûte stable.
Cependant, lorsque la réaction a lieu, des phénomènes gênent cet écoulement en créant des blocs de solide et des voûtes (Figure 3.22).

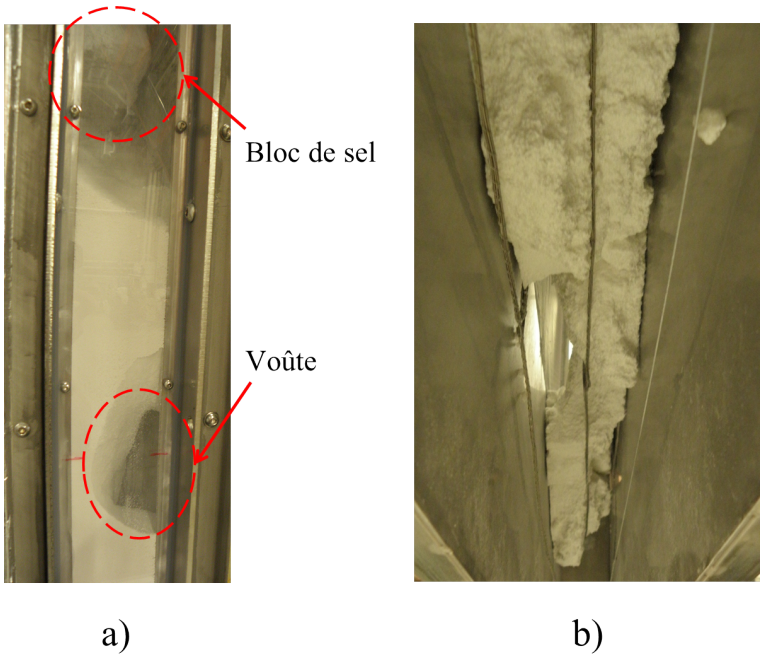


FIGURE 3.22 – Observation de bloc de solide et d'une voûte stable a) dans le réacteur, vue latérale (hydratation) b) par dessous le réacteur (déshydratation)

Ces blocages apparaissent autant en phase de charge que de décharge mais auraient des explications différentes.
En effet, lors de la phase de décharge, l'hydratation du solide provoque le "gonflement" des particules (réduction de la porosité globale et de la perméabilité du milieu). Ce gonflement, associé à l'espace confiné du réacteur et au poids de la colonne de sel située au-dessus de la zone réactive, entraîne une consolidation du sel (autrement-dit, un tassement) ce qui modifie le champ des contraintes appliquées au volume de sel. Dans ce cas là, la cohésion du sel ne semble plus négligeable, contrairement à l'état lâche, et on observe alors la formation de voûtes et de blocs de sels friables.
Lors de la phase de charge, le lit de solide aurait plutôt tendance à devenir plus lâche au cours de la réaction car les particules solides cèdent de la matière : l'eau évacuée par l'air au fur et à mesure de la réaction. Cependant, dans les parties supérieure et inférieure à la zone réactive (zones tampons), la température du solide a atteint la température opératoire d'entrée de l'air, ce qui peut provoquer sa déshydratation. En outre, l'air ne circule pas à travers ces couches de solide et l'humidité ainsi dégagée par le solide n'est pas évacuée. Cette humidité libérée reste donc entre les particules solides ce qui peut provoquer leur mise en solution. Ce phénomène, associé à une température élevée provoque la cristallisation du sel en blocs résistants et de taille importante. Ces blocs sont alors arrêtés par la vanne à écluse en bas du réacteur mais sont également bloqués dans la zone réactive et au dessus par les câbles des thermocouples. Lorsque de tels blocages apparaissent, la vanne à écluse doit être démontée afin de casser les blocs et vider le réacteur.

Afin de palier au problème de colmatage du solide, deux solutions sont envisagées : coller deux couches de matière isolante sur ces plaques inox (dans les boîtes à air) afin d'éviter de préchauffer le solide situé au desssus de la zone réactive, et augmenter la fréquence de rotation de la vanne à écluse (exemple pour une vitesse $u_s = 0{,}5$ cm/h : $1/6^{ème}$ de tour par h plutôt que 1/2 tour toutes les 3h). L'écoulement homogène du solide restant délicat, il n'a pas été possible d'automatiser l'action de la vanne à écluse. En effet, afin de favoriser l'écoulement, des chocs ont été appliqués manuellement sur le réacteur à l'aide d'un maillet, après chaque rotation de la vanne.

3.3.4 Usure du réacteur

Les différentes modifications du prototype nous ont contraint à ouvrir le réacteur, ce qui a permis d'observer l'impact du sel sur les matériaux choisis pour la construction du réacteur et en particulier l'inox 316L. Malgré l'utilisation de ce matériau robuste, des traces de rouille sont apparues sur les surfaces des boîtes à air et dans le bac de vidange. Nous ne pouvons comparer l'usure du réacteur avec les tests de corrosivité effectués au début de l'étude (voir §3.1.1) car le $SrBr_2$, utilisé pour les essais, ne faisait pas partie des réactifs testés. Cependant, ces traces d'usure sont apparues après seulement quelques mois de contact avec le métal (la Figure 3.23 montre les traces de rouille apparues dans la boîte à air de sortie du prototype), ce qui indique que la robustesse et la durée de vie d'un réacteur en inox utilisant ce type de matériau thermochimique sont très limitées.

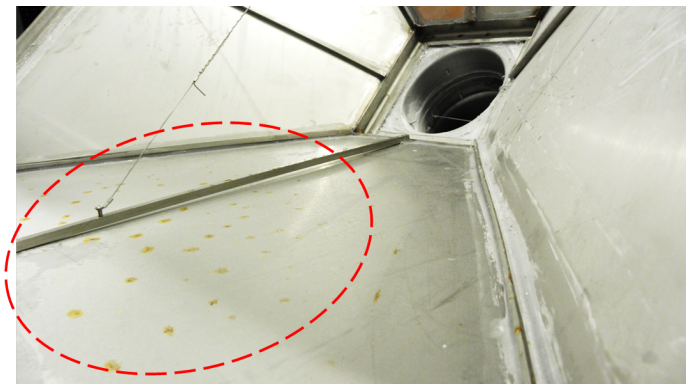


FIGURE 3.23 – Points de corrosion apparus à l'intérieur de la boîte à air de sortie du prototype

La rouille a également atteint rapidement la turbine installée pour l'aspiration du sel depuis le bac de vidange jusqu'à la trémie d'alimentation. En effet, le cyclone prévu en amont de la turbine n'a pas été suffisant pour séparer les particules fines présentes dans le flux d'air ayant traversé le lit de $SrCl_2$ (un cyclone n'est pas adapté pour cette granulométrie si faible, qui n'avait pas été prévue lors de la conception du prototype) qui se sont alors déposées dans la turbine et ont provoquées son usure. La turbine n'étant plus utilisable pour le transport du solide, le système d'aspiration du sel a été abandonné et la poudre a donc été transportée dans des seaux, du bac jusqu'à la trémie,

pour les besoins des essais expérimentaux. Aucune analyse n'a donc pu être faite de ce système de transport pneumatique.

3.4 Protocole d'essai

Les problèmes décrits dans le §3.3 ont largement retardé le début des essais expérimentaux, ce qui a mené à raccourcir la liste des essais possibles. Ainsi, il a été décidé de se concentrer sur le fonctionnement du réacteur en phase d'hydratation car c'est elle qui définit les performances du réacteur (puissance thermique et température de décharge). De plus, les essais d'hydratation ne pouvant être automatisés, ils ne peuvent pas s'effectuer pendant la nuit et ne durent qu'environ 10 h (la durée d'une journée de travail).
Entre chaque essai d'hydratation, la déshydratation du solide a été réalisée en deux phases et en lit fixe, afin d'assurer la déshydratation complète du réactif avant l'essai d'hydratation suivant. Dans la première phase, le solide contenu dans la zone réactive est déshydraté en lit fixe : la zone réactive est balayée par un air sec (titre de vapeur fixé à 0,6 g_v/kg_a, valeur minimale du banc MATHER) et l'air atteint la zone réactive à 75 °C. Le taux de déshydratation du solide est évalué en mesurant le titre de vapeur à l'entrée et à la sortie du réacteur : lorsque les valeurs sont égales, on estime que l'intégralité du solide présent dans la zone réactive est complètement déshydraté. Pour la seconde phase, l'intégralité du solide contenu entre la vanne à écluse et la zone réactive, est vidangé dans le bac puis ré-alimenté par la trémie afin de remplir la zone réactive. Le sel est alors déshydraté en lit fixe, dans les mêmes conditions que pendant la phase 1. Chaque phase de déshydratation dure au moins 24 h (car un fonctionnement en lit fixe permet de déshydrater le solide durant la nuit).
Lorsque l'intégralité du solide a été déshydraté, de l'air sec (0,6 g_v/kg_a) circule dans le lit poreux à température ambiante pendant 12 h afin de refroidir le lit tout en maîtrisant les conditions initiales du lit poreux au début de l'essai suivant d'hydratation.

Les essais d'hydratation sont réalisés avec les conditions présentées dans le Tableau 3.7). Il faut noter que la vitesse du solide est très faible le long du réacteur (0,5 - 1,5 cm/h).
Un plan d'expérience évaluant 3 paramètres (débit, humidité et vitesse du solide) à deux niveaux, ainsi que la répétabilité des tests, aurait nécessité au moins 9 essais. Cependant, le temps imparti pour faire les essais étant très court, le choix à été fait de réaliser un premier test représentatif des conditions d'humidité de l'air ambiant en période hivernal (H1), puis différents tests comparables à un test de référence (H3) afin d'évaluer l'impact des différents paramètres.
Ainsi, les essais H3 et H4 sont similaires et servent à vérifier la répétabilité de l'expérience ; les tests H5 et H1, permettent d'évaluer l'influence du titre de vapeur en entrée du réacteur ; l'essai H6 permet d'évaluer l'influence de la vitesse du solide ; l'essai H2 permet d'évaluer l'influence du débit d'air.

Essai	Débit, $Q_{h,in}$ (m^3/h)	Température, $T_{h,in}$ (°C)	Titre de vapeur, w_{in} (g_v/kg_a)	Fraction de vapeur, $y_{v,in}$	Vitesse du solide, u_s (cm/h)
H1	140	25	4	0,006	0,5
H2	110	21	12	0,02	0,5
H3	93	22	9	0,014	0,5
H4	90	22	9	0,014	0,5
H5	80 - 100	20,9	12	0,02	0,5
H6	80 - 100	20,9	9	0,014	1,5

Table 3.7 – Conditions d'entrée de l'air des essais expérimentaux réalisés avec le prototype OMBRES

Il a été décidé d'imposer un débit constant à l'entrée du réacteur car le banc MATHER permet ainsi d'obtenir des valeurs plus stables qu'avec une régulation en pression. Le choix des valeurs imposées pour les différents paramètres d'entrée sont expliqués ci-dessous :

$Q_{h,in}$ **:** Les essais étant très courts, le débit d'air a été fixé pour être le plus important possible (selon les capacités du banc expérimental et de la perméabilité du lit, variable selon les essais).
$T_{h,in}$ **:** La température d'entrée de l'air est égale à la température ambiante autour du prototype de réacteur (21 °C).
w_{in} **= 4/9/12 kg$_v$/kg$_a$:** La valeur de 4 kg$_v$/kg$_a$ correspond aux conditions d'humidité de l'air en période hivernale. Cependant, les essais étant courts, les titres de vapeur des autres essais sont plus élevés afin de favoriser la réaction et ainsi observer l'influence de ce paramètres sur le fonctionnement du réacteur (les valeurs de 9 et 12 kg$_v$/kg$_a$ correspondent respectivement à 60 et 80 %HR pour la température considérée (21 °C)).
u_s **= 0,5/1,5 cm/h :** La valeur de 0,5 cm/h correspond à la vitesse $u_{s,opt}$ pour les conditions des essais H3 et H4. La même vitesse à été choisie pour l'essai H5 afin de permettre la comparaison des résultats expérimentaux. La valeur de 1,5 cm/h est égale à 3 $\times u_{s,opt}$, ce qui nous permet d'observer l'impact de la vitesse du solide pour des conditions d'entrée de l'air équivalentes (essais H4 et H6).

Parmi les grandeurs citées ci-avant, celles permettant d'observer le comportement du lit réactif, listées ci-dessous, sont mesurées toutes les 10 secondes (voir Figure 3.13) :

- Conditions de sortie du banc MATHER (En amont du réacteur)
  - Débit d'air humide : Q_h
  - Température de l'air : T_{202E}
  - Titre de vapeur : w_{in}
- Températures à l'entrée du réacteur

— mesurée par le TC62, à l'entrée de la boîte à air : $T_{h,in}$
— mesurées par les TC 58, 59, 60 et 61, dans la boîte à air, en amont de la zone réactive : respectivement, T_{58}, T_{59}, T_{60} et T_{61}

❖ Températures dans la zone réactive
— Le long de la ligne TC2, mesurées par les TC de 28 à 37 : respectivement, T_{28} ... T_{37}
— Le long de la ligne TC3, mesurées par les TC de 48 à 57 : respectivement, T_{48} ... T_{57}

❖ Températures à la sortie du réacteur
— mesurée par le TC67, à la sortie de la boîte à air : $T_{s,out}$
— mesurées par les TC 63, 64, 65 et 66, dans la boîte à air, en aval de la zone réactive : respectivement, T_{63}, T_{64}, T_{65} et T_{66}

❖ Conditions de l'air en aval du réacteur (mesures du banc MATHER)
— Température de l'air : T_{202S}
— Titre de vapeur : w_{out}

❖ Masse totale du prototype, mesurée par les quatre jauges de contraintes : m_{totale}

❖ Température ambiante : T_{amb}

Les pertes de charge aux bornes du réacteur sont affichées par le capteur de pression différentielle mais cet instrument de mesure ne permet pas d'enregistrer les valeurs supérieures à 1050 Pa. Or, les pertes de charge obtenues lors des essais expérimentaux sont comprises entre 1500 et 1700 Pa. Les valeurs moyennes de pertes de charge ont donc été relevées pour chaque essai mais leur évolution plus précise au cours des tests n'a pas pu être étudiée. Cependant, les tests étant relativement courts par rapport à des opérations de stockage thermique (le taux d'hydratation moyenne du lit ne dépasse pas les 15 %), la perméabilité du lit de solide ne varie pas beaucoup durant l'essai et il a bien été constaté que les pertes de charge restaient constantes durant un essai.

3.5 Résultats expérimentaux

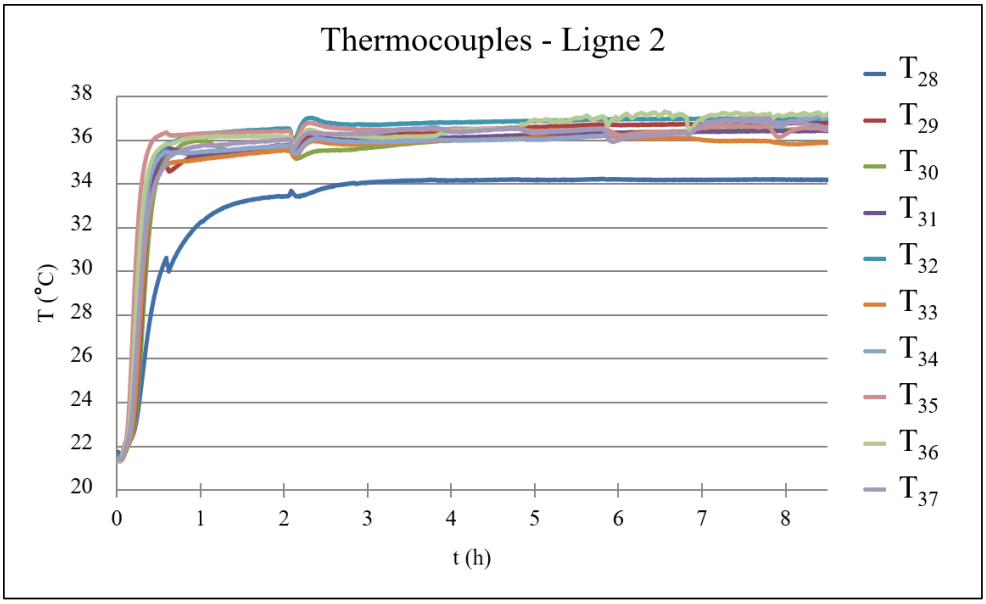
Le fonctionnement et les performances du prototype en phase d'hydratation (profils de température, évolution du taux d'hydratation et du titre de vapeur, bilan thermique) sont analysés, d'une part, à travers les résultats expérimentaux obtenus pour l'essai H3, et d'autre part, à travers la comparaison des résultats obtenus pour les différents essais.
L'ensemble des calculs d'incertitudes relatifs aux valeurs calculées à partir des mesures évoquées dans ce chapitre sont regroupés dans l'Annexe C.

3.5.1 Essai de référence, H3

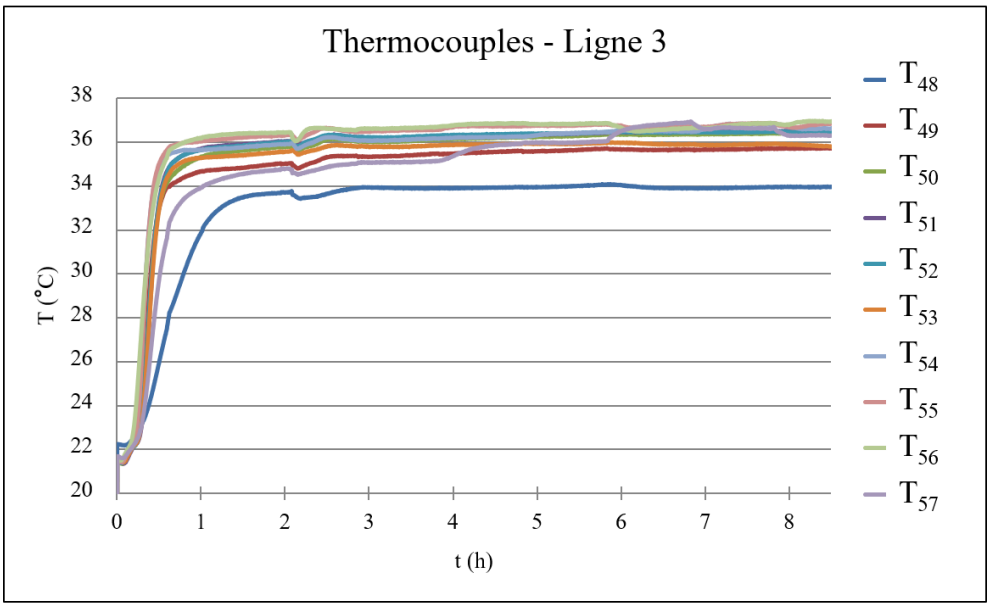
Dans cette section sont présentés les résultats expérimentaux obtenus pour l'essai d'hydratation H3, ainsi que l'analyse de ces résultats.

3.5.1.1 Profils de température dans le lit réactif

La Figure 3.24 présente les mesures des thermocouples situés dans la zone réactive sur les lignes 2 et 3 durant l'essai H3.



a)

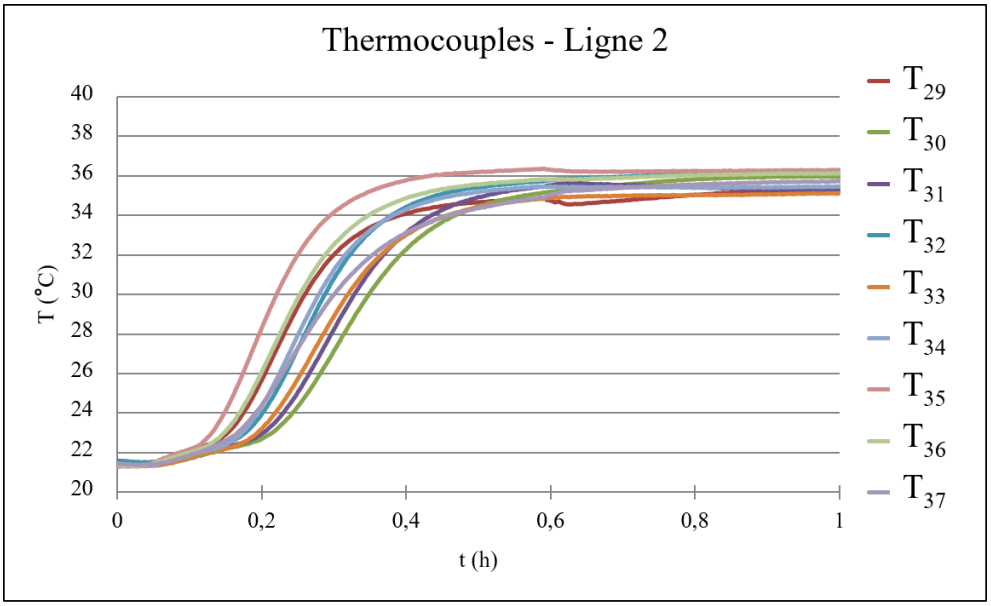


b)

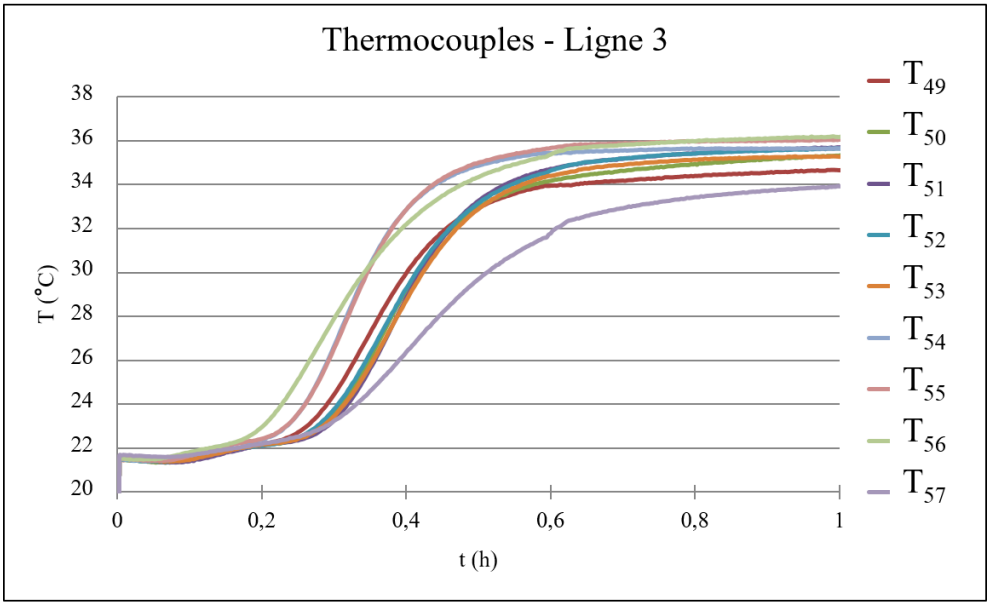
FIGURE 3.24 – H3 : Evolution de la température sur a) la ligne de thermocouples n°2 et b) la ligne de thermocouple n°3

Il apparaît une bonne homogénéité des températures le long de chaque ligne de thermocouples. Cependant, on observe que les valeurs mesurées par les TC28 et TC48 ne suivent pas cette tendance. En effet, ces thermocouples sont situés à l'extrémité haute de la zone réactive (Figure 3.13). On

remarque cependant que cet effet de bord est très réduit car il n'impacte pas les thermocouples TC29 et TC49, situés 5 cm en dessous des TC28 et TC48. En écartant les valeurs mesurées par ces derniers TC, on peut donc calculer une valeur moyenne sur les lignes 2 et 3, respectivement T_{ligne2} et T_{ligne3}. Ces valeurs seront utilisées dans la suite de cette section.
Si l'on observe en détail la première heure de l'essai (Figure 3.25), tous les TC n'atteignent pas la température d'équilibre à la même vitesse.



a)



b)

FIGURE 3.25 – H3, durant la 1ère heure : Evolution de la température sur a) la ligne de thermocouples n°2 et b) la ligne de thermocouple n°3

Afin étudier cette montée en température, on trace l'évolution du profil de température dans le lit, c'est-à-dire, les valeurs mesurées par les thermocouples pour chaque ligne, selon la hauteur dans le lit, h, et pour différentes valeurs de temps, t.

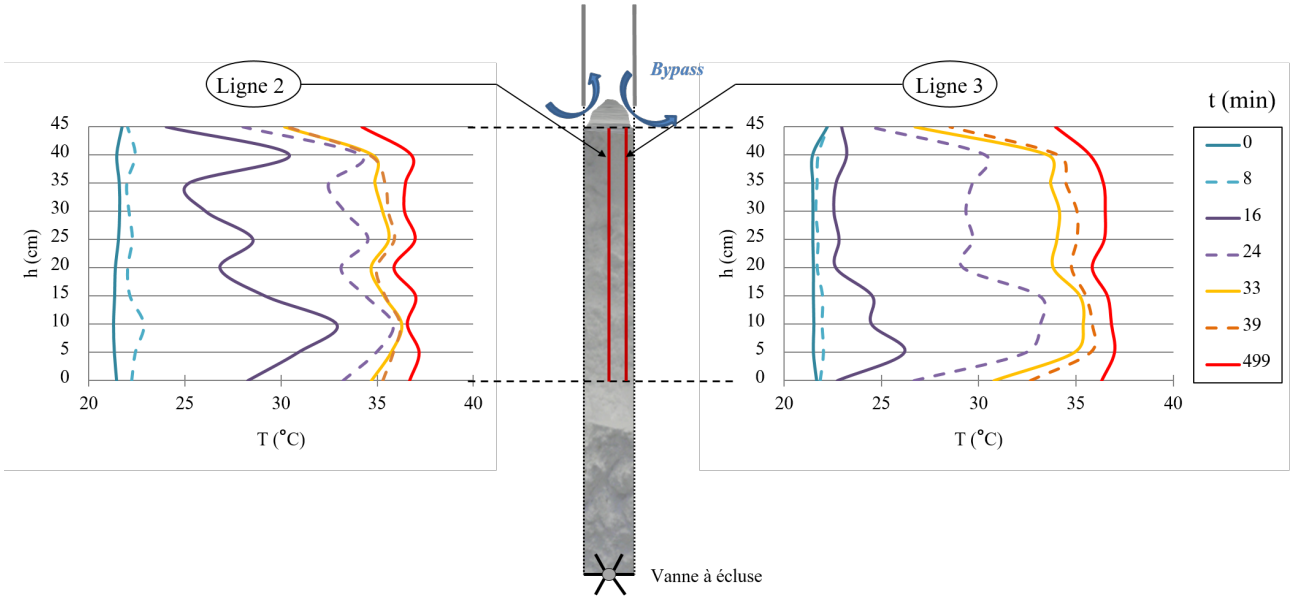


FIGURE 3.26 – H3 : Evolution des profils de température dans le lit

On observe effectivement des disparités de température entre les différentes hauteurs du lit. Cependant, ces dernières ne sont pas linéaires en fonction de la hauteur, elles sont donc certainement liées à l'incertitude associée à la position des thermocouples dans le lit. En effet, l'incertitude de position avait initialement été estimée à ± 0,5 cm, mais les étapes successives de vidange/remplissage du solide dans le réacteur ont augmenté cette incertitude, estimée finalement à ± 1 cm. On observe également une chute importante de la température en haut et en bas de chaque ligne, qui correspond à l'effet de bord évoqué précédemment.
Le régime permanent thermique est atteint lorsque le profil de température n'évolue plus, ou peu, le long de la ligne de thermocouple n° 3. Pour l'essai H3, ce régime permanent est atteint au bout d'environ 40 min. La température du lit augmente ensuite faiblement au cours du temps, mais on observe surtout que la différence de température entre les thermocouples d'une même ligne diminue également avec le temps et que les effets de bords s'estompent. Cela indique que la température du lit réactif est de plus en plus homogène au cours de l'essai.

Après avoir analysé le profil de température, on s'intéresse au fonctionnement global du réacteur. On trace alors, Figure 3.27, les différentes températures caractéristiques du milieu poreux ($T_{h,in}$, $T_{h,out}$, T_{ligne2} et T_{ligne3}).

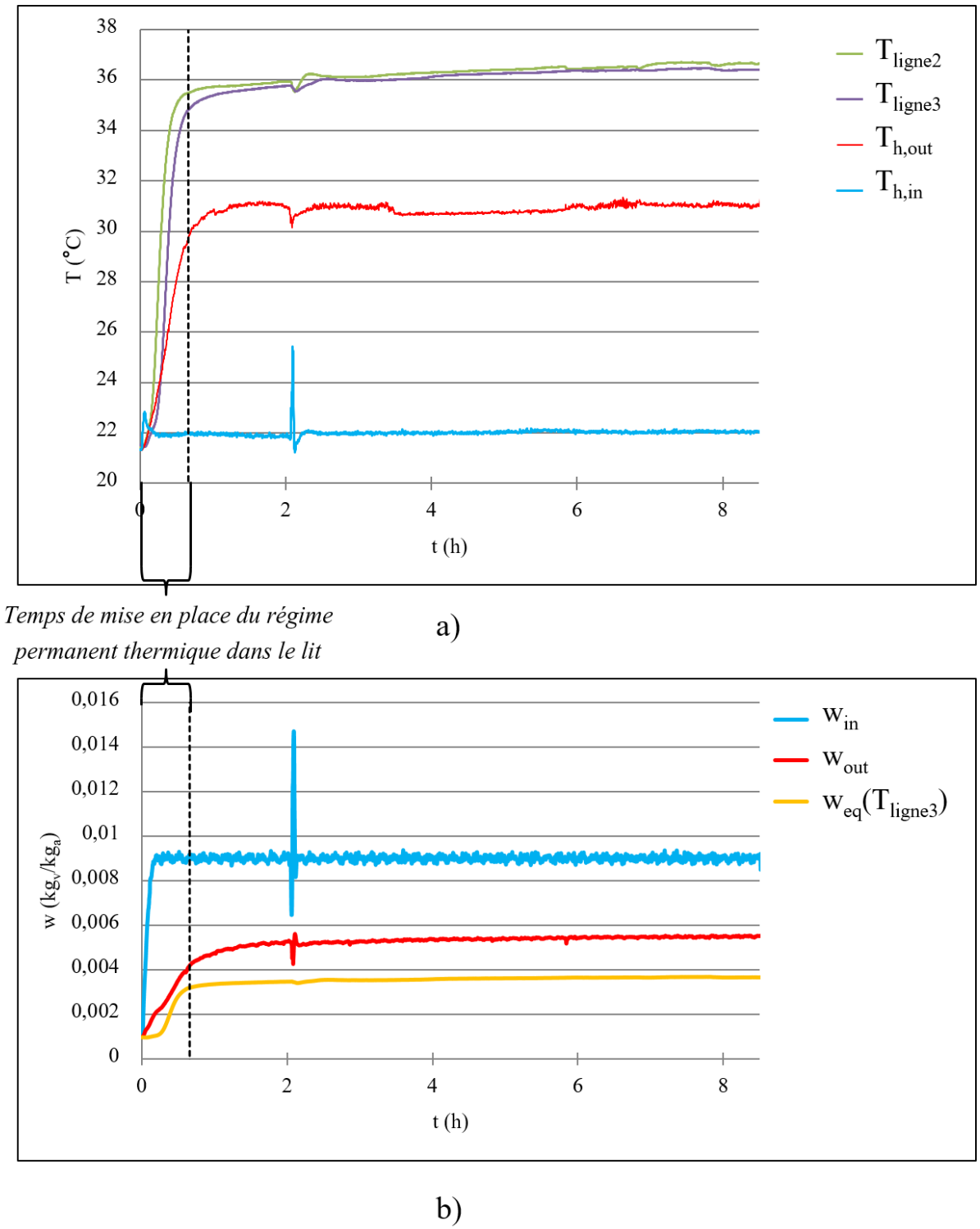


FIGURE 3.27 – H3 : Evolution dans le temps a) des températures caractéristiques du milieu et b) des titres de vapeur de l'air humide, en entrée, w_{in}, en sortie, w_{out}, et à l'équilibre avec la température du lit, w_{eq}

Sur la Figure 3.27.a., on observe bien le temps nécessaire à la mise en place du régime permanent thermique (en pointillé sur la figure), puis l'augmentation des températures devient plus douce, jusqu'à atteindre un régime permanent. Il existe une différence de température entre les lignes de thermocouples n° 2 et 3 au début de l'essai pendant l'échauffement du lit, puis, une fois le régime permanent atteint, les températures des deux lignes de thermocouples sont quasiment confondues, ce qui indique que la température devient homogène dans le lit.
L'évolution des températures influence l'évolution du titre de vapeur en sortie du lit (Figure 3.27.b.). En effet, l'allure de w_{out} suit celle du titre de vapeur à l'équilibre pour la température du lit $w_{eq}(T_{ligne3})$: la quantité de vapeur consommée est donc plus importante au début de la réaction puis se stabilise après avoir atteint le régime permanent thermique.

Il existe cependant, une différence importante entre les températures dans le lit (T_{ligne2} et T_{ligne3}, 36,5 °C en régime permanent) et la température de sortie $T_{h,out}$ (31 °C en régime permanent). De même, on retrouve une différence entre le titre de vapeur en sortie du réacteur, $w_{out} = 5,5\ g_v/kg_a$ en régime permanent, et le titre de vapeur correspondant à l'équilibre solide/gaz à la température du lit, $w_{eq}(T_{ligne3}) = 3,7\ g_v/kg_a$ en régime permanent. La différence de température peut être liée à deux phénomènes représentés dans la Figure 3.28 :

— les pertes thermiques aux parois du réacteur,
— la présence de passages préférentiels provoquant un "effet bypass", comme présenté précédemment.

La différence sur le titre de vapeur ne peut s'expliquer que par l'"effet bypass" qui implique qu'une partie de l'air contenu dans la boîte à air de sortie n'a pas réagi lors de son passage dans le réacteur et élève ainsi le titre de vapeur mesuré en sortie du réacteur. Ces deux points seront discutés par la suite.

3.5.1.2 Pertes thermiques

En phase de décharge, les pertes thermiques du prototype ont lieu essentiellement au niveau des parois de la boîte à air de sortie car l'air pénétrant dans le lit est à température ambiante et la boîte à air de sortie présente une surface extérieure importante. Des thermocouples sont répartis dans chaque boîte à air, à environ 10 cm de la grille inox retenant le lit réactif (Figure 3.13). Dans la boîte à air de sortie, cela nous permet de connaître le profil de température de l'air juste après la zone réactive, avec les thermocouples TC63 à TC65. De plus, le TC67 mesure la température de l'air, $T_{h,out}$ à la sortie de cette boîte à air.
La Figure 3.29 présente les mesures des thermocouples situés dans la boîte à air de sortie au cours de l'essai H3. Un schéma rappelle la position des TC dans la boîte en vue de face.

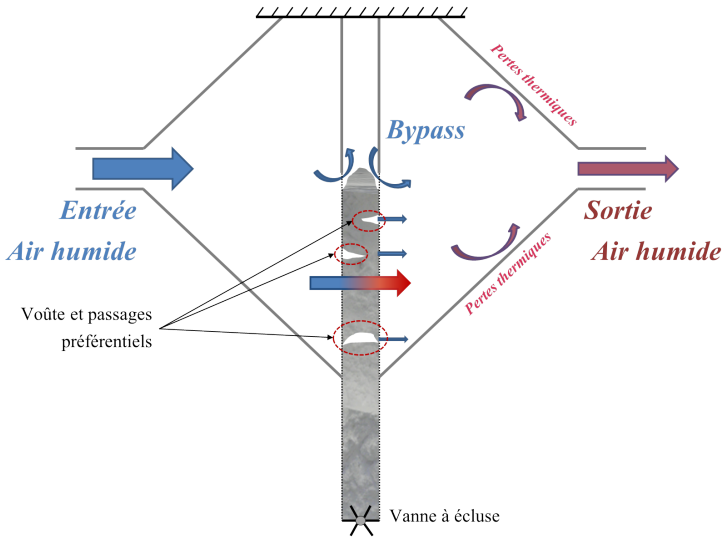


FIGURE 3.28 – Schématisation du "l'effet bypass" à travers le lit réactif (la partie haute du réacteur n'est pas représentée, il s'agit d'un volume vide et fermé à l'atmosphère)

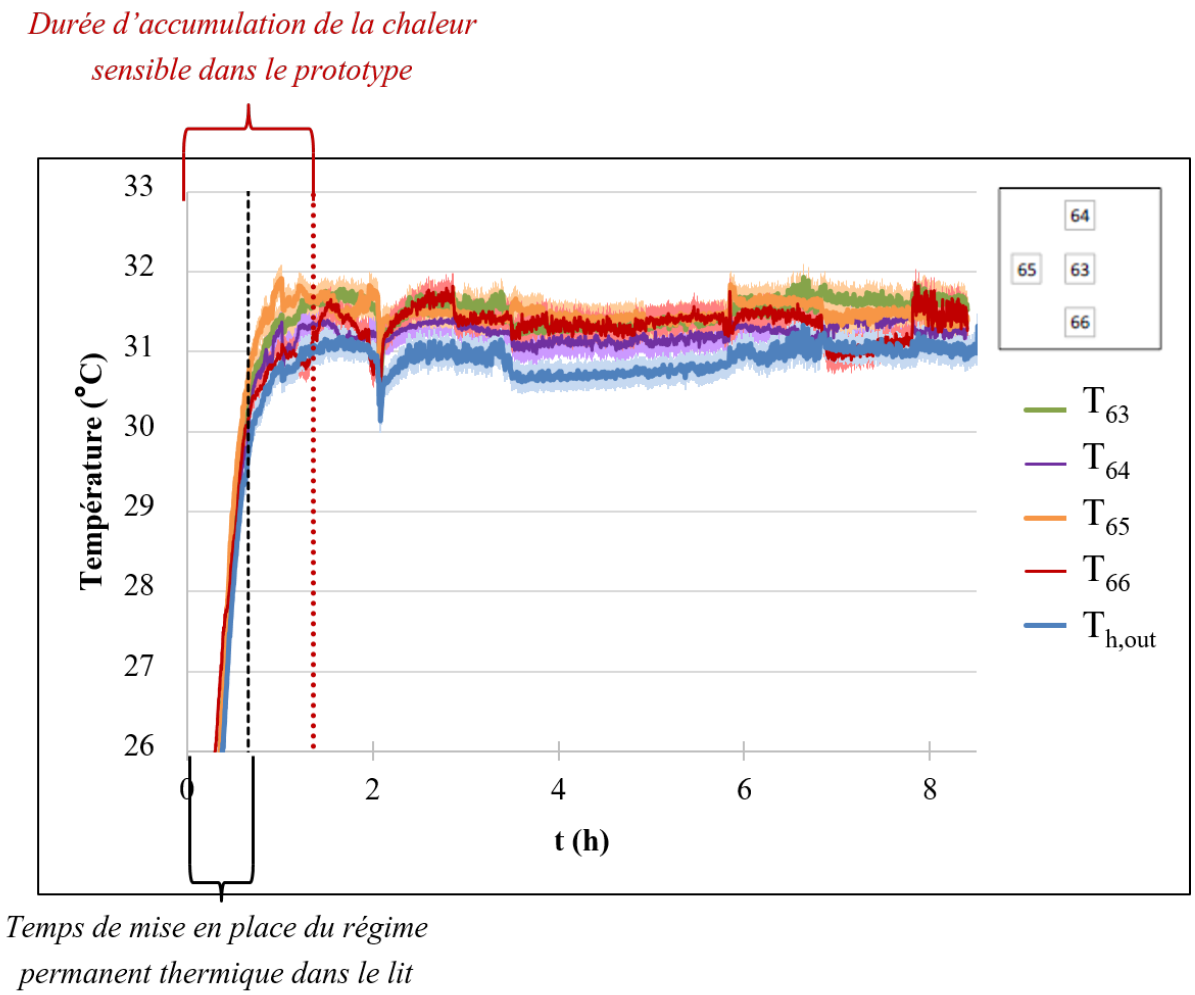


FIGURE 3.29 – H3 : Profil de température dans la boîte à air de sortie

Sur la Figure 3.29, on observe que les courbes de température mesurées par les TC sont toutes pratiquement confondues (en prenant en compte les incertitudes de mesure), ce qui indique que la température est bien homogène dans la boîte à air de sortie. Cependant, un effet de bord est tout de même visible car la température au centre de la boîte (TC63, en vert sur la figure) est légèrement supérieure aux températures proches des parois (0,8 °C maximum de différence entre TC63 et TC66) et la température de sortie de l'air, $T_{h,out}$, mesurée en aval de la boîte, est inférieure à ces deux valeurs. A partir de ces mesures, on peut estimer les pertes thermiques aux parois de la boîte à air de sortie :

$$\dot{q}_{pertes} = \dot{m}_{a,in}(Cp_a + w_{out}Cp_v)(T_{h,out} - T_{63}) \tag{3.17}$$

Pour l'essai d'hydratation H3, ces pertes thermiques sont au maximum égales à 28,1 W et correspondent à une perte de moins de 0,18 kWh sur l'ensemble du test. Ces pertes sont donc très faibles.

On observe également que le temps de mise en place du régime permanent dans le lit réactif (en pointillés noirs sur la figure) ne correspond pas à la stabilisation de la température de l'air dans la boîte qui est plus tardive (en pointillés rouges sur la figure). En effet, l'accumulation de chaleur sensible dans le lit réactif influence la monté en température dans le lit (présentée dans la Figure 3.25) et l'accumulation de chaleur sensible dans les parois en inox du réacteur impacte uniquement la température de l'air dans la boîte à air de sortie. La température de l'air atteint l'état permanent lorsqu'il n'y a plus d'accumulation de chaleur (au bout de 1 h 22 min pour l'essai H3). La quantité de chaleur sensible accumulée dans les parois en inox, $E_{sensible,inox} = 0{,}41$ kWh, est dix fois supérieure à l'énergie accumulée dans le lit réactif, $E_{sensible,lit} = 0{,}04$ kWh.

3.5.1.3 Estimation de "l'effet bypass"

"L'effet bypass", schématisé dans la Figure 3.28 est provoqué par une fraction du débit d'air entrant qui ne traverse pas ou pas intégralement le lit poreux et donc, ressort du réacteur sans avoir réagi. Des passages préférentiels peuvent effectivement être provoqués, d'une part, par une mauvaise répartition des particules solides et par la présence de voûtes stables dans le lit, et d'autre part, par un espace présent au dessus du lit réactif car la quantité de sel est trop faible pour remplir l'intégralité de la zone réactive (voir §3.3). Ce dernier point est très spécifique aux essais présentés dans ce chapitre et augmente fortement l'"effet bypass".
Cet "effet bypass" provoque un mélange au niveau de la boîte à air de sortie entre le courant de bypass et l'air ayant traversé intégralement le lit. Pour un souci de simplification, on considère que le courant de bypass est un flux d'air n'ayant pas du tout réagi, il est donc aux même conditions de température et d'humidité que l'air entrant. On considère également que l'air traversant le lit a atteint la même température que le lit en sortie de la zone réactive (système pseudo-homogène). Avec ces hypothèses, on peut quantifier la fraction d'air correspondant à cet "effet bypass".

On définit, $F_b = \frac{\dot{m}_{a,bypass}}{\dot{m}_{a,in}}$, le facteur de bypass, avec, $\dot{m}_{a,bypass}$, le débit d'air sec évitant le lit, et $\dot{m}_{a,in}$, le débit d'air sec total entrant dans le réacteur.
Pour s'affranchir de l'effet des pertes thermiques sur le calcul de F_b, on prendra la valeur mesurée par TC63 (situé au centre de la boîte à air de sortie, à 10 cm de la zone réactive) comme température de sortie de l'air. On fait un bilan thermique entre les flux d'air entrant et sortant de la boîte à air :

$$F_b \dot{m}_{a,in} Cp_{h,in} T_{h,in} + (1 - F_b) \dot{m}_{a,in} Cp_{h,r} T_{ligne3} = \dot{m}_{a,in} Cp_{h,out} T_{63} \tag{3.18}$$

avec, $Cp_{h,in} = Cp_a + w_{in} Cp_v$, $Cp_{h,r} = Cp_a + w_r Cp_v$, et $Cp_{h,out} = Cp_a + w_{out} Cp_v$.

Ainsi qu'un bilan matière sur la vapeur entre l'entrée et la sortie de la boîte à air :

$$F_b \dot{m}_{a,in} w_{in} + (1 - F_b) \dot{m}_{a,in} w_r = \dot{m}_{a,in} w_{out} \tag{3.19}$$

Ce système de deux équations (Eq. (3.18) et (3.19)) nous permet de calculer, d'une part, le facteur de bypass :

$$F_b = \frac{Cp_{h,in}(T_{ligne3} - T_{h,in}) + Cp_{h,out}(T_{ligne3} - T_{63}) - \sqrt{\Delta}}{2Cp_{h,in}(T_{ligne3} - T_{h,in})} \tag{3.20}$$

Avec,

$$\Delta = [Cp_{h,in}(T_{h,in} - T_{ligne3}) + Cp_{h,out}(T_{63} - T_{ligne3})]^2 - 4Cp_{h,in}(T_{ligne3} - T_{h,in}) Cp_{h,out}(T_{ligne3} - T_{63}) \tag{3.21}$$

Et, d'autre part, le titre de vapeur de l'air dans le lit poreux, w_r ;

$$w_r = \frac{w_{out} - F_b w_{in}}{1 - F_b} \tag{3.22}$$

La Figure 3.30 présente la valeur du facteur de bypass calculé lors de l'essai H3. Pour cet essai, on trouve un facteur de bypass moyen très important de 32,9 %.

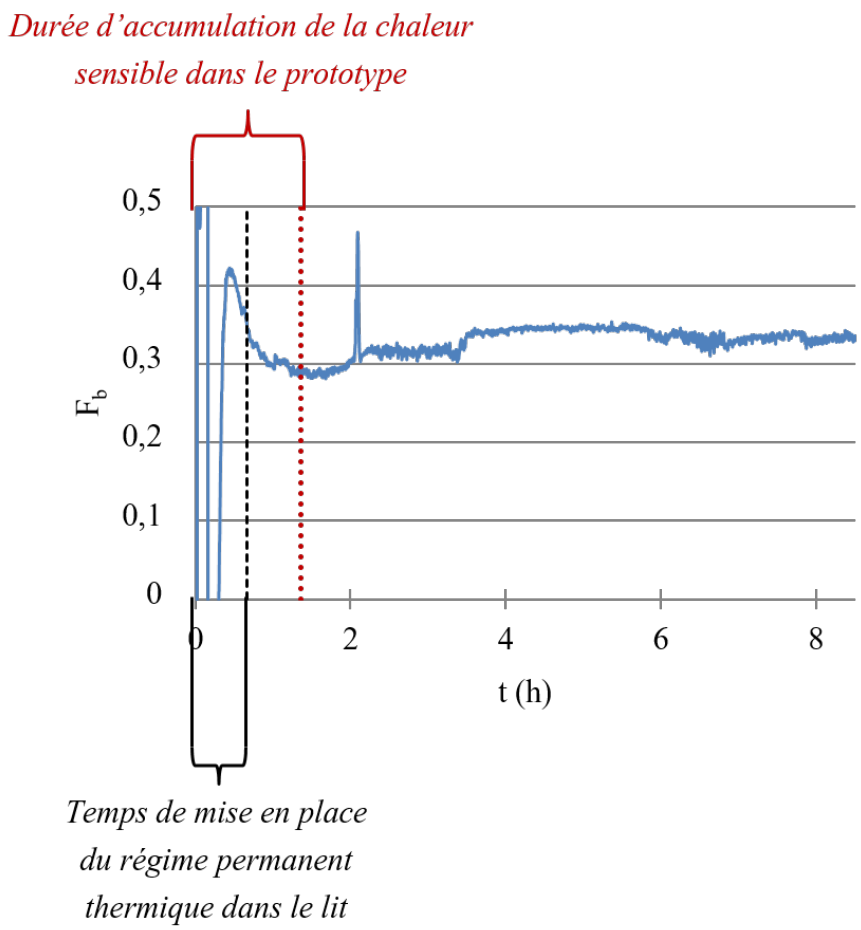


FIGURE 3.30 – H3 : Facteur de bypass, F_b, en fonction du temps

La valeur de F_b n'a de sens qu'une fois que la température est stabilisée dans la boîte à air de sortie (pointillés rouge sur la Figure 3.30). En effet, le facteur de bypass est estimé en fonction de la différence de température entre l'air en sortie du lit réactif et l'air en sortie de réacteur, ce calcul ne prend donc pas en compte l'influence sur la température de sortie de l'échauffement du solide et des parties métalliques du réacteur en contact avec le lit. L'accumulation de chaleur sensible dans ces parties du réacteur doit effectivement être ajoutée à l'effet bypass dans l'explication de la diminution de la température de sortie de l'air.

On peut calculer, en prenant en compte F_b, le titre de vapeur de l'air en sortie du lit réactif, w_r, pour le comparer au titre de vapeur à l'équilibre thermochimique. On fait un bilan matière sur la vapeur entre l'entrée et la sortie de la boîte à air :

$$F_b \dot{m}_{a,in} w_{in} + (1 - F_b) \dot{m}_{a,in} w_r = \dot{m}_{a,in} w_{out} \tag{3.23}$$

$$\Rightarrow w_r = \frac{w_{out} - F_b w_{in}}{1 - F_b} \tag{3.24}$$

La Figure 3.31, compare les valeurs de w_r et w_{eq} calculées pour l'essai H3, aux valeurs mesurées au cours de l'essai.

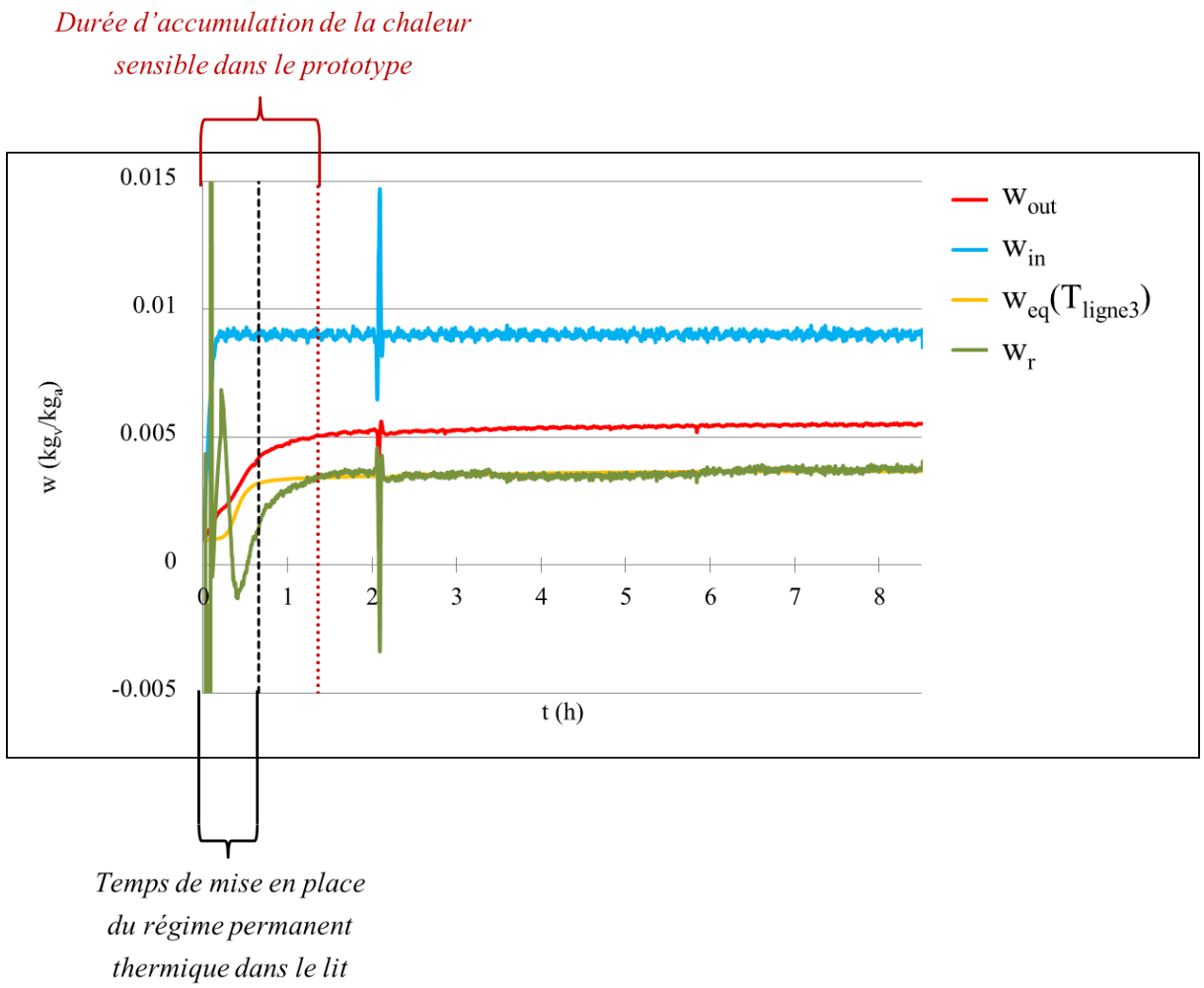


FIGURE 3.31 – H3 : Titre de vapeur de l'air humide en entrée, w_{in}, en sortie, w_{out}, à l'équilibre avec la température du lit, w_{eq} et à la sortie du lit, w_r

Il y a, dans les premiers instants de l'essai, une incohérence sur la valeur calculée, w_r, due à l'inertie thermique du lit. En effet, au début, w_r est soit supérieure à w_{out}, soit inférieure à w_{eq}, ce qui est impossible car, en théorie, w_r est située entre ces deux valeurs. Au delà de 1 h 22 min, le régime est permanent et l'estimation du facteur de bypass nous permet de calculer des valeur de w_r cohérentes. Ce résultat semble donc confirmer la présence d'un bypass et le fait que le titre de vapeur de l'air ayant réellement traversé le lit atteint parfaitement la valeur d'équilibre thermochimique.

3.5.1.4 Bilan Thermique

La température effective de l'air en sortie de réacteur est un critère de performance caractérisant un système de stockage thermique. Un autre critère important est la puissance du réacteur qui correspond au flux de chaleur entraîné par l'air, $\dot{q}_h$. En régime permanent, la puissance du réacteur est égale à la puissance dégagée par la réaction, $\dot{q}_r$, à laquelle sont soustraites les pertes thermiques, $\dot{q}_{pertes}$. En régime non-permanent, au début de la réaction, la variation d'énergie dans le réacteur, $\frac{\partial U}{\partial t}$, correspond à la chaleur sensible accumulée par le réactif solide, $\dot{q}_{sensible,s}$, ainsi que par les parois en inox du prototype, $\dot{q}_{sensible,inox}$.

Le bilan thermique sur le réacteur s'exprime de la manière suivante :

$$\dot{q}_r - \frac{\partial U}{\partial t} = \dot{q}_h + \dot{q}_{pertes} \tag{3.25}$$

L'expression de la puissance dégagée par la réaction est définie dans [122, 123]. En prenant en compte le facteur de bypass, on obtient :

$$\dot{q}_r = (1 - F_b)\dot{m}_{a,in}\frac{w_{in} - w_r}{M_v}\Delta h_r^\circ \tag{3.26}$$

Avec, $\dot{m}_{a,in}$, le débit massique d'air sec à l'entrée du réacteur :

$$\dot{m}_{a,in} = \frac{Q_{h,in}\rho_{h,in}}{1 + w_{in}} \tag{3.27}$$

La variation de l'énergie interne du réacteur s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \dot{q}_{sensible,s} + \dot{q}_{sensible,inox} = m_{s,i}Cp_s(X_i)\frac{\partial T_{lit}}{\partial t} + \dot{q}_{sensible,inox} \tag{3.28}$$

$$\dot{q}_h = \dot{m}_{a,in}\left[(Cp_a + w_{out}Cp_v)T_{h,out} - (Cp_a + w_{in}Cp_v)T_{h,in})\right] \tag{3.29}$$

L'expression permettant de calculer les pertes thermiques a été discutée dans le §3.5.1 :

$$\dot{q}_{pertes} = \dot{m}_{a,in}(Cp_a + w_{out}Cp_v)(T_{h,out} - T_{63}) \tag{3.30}$$

Pour mettre en évidence les différents phénomènes, il a été décidé de représenter, Figure 3.32, la valeur de $\dot{q}_r - \dot{q}_{pertes}$ (courbe bleue), $\dot{q}_h$ (courbe jaune) et $\dot{q}_h + \dot{q}_{sensible,s}$ (courbe verte), au cours de l'essai H3.

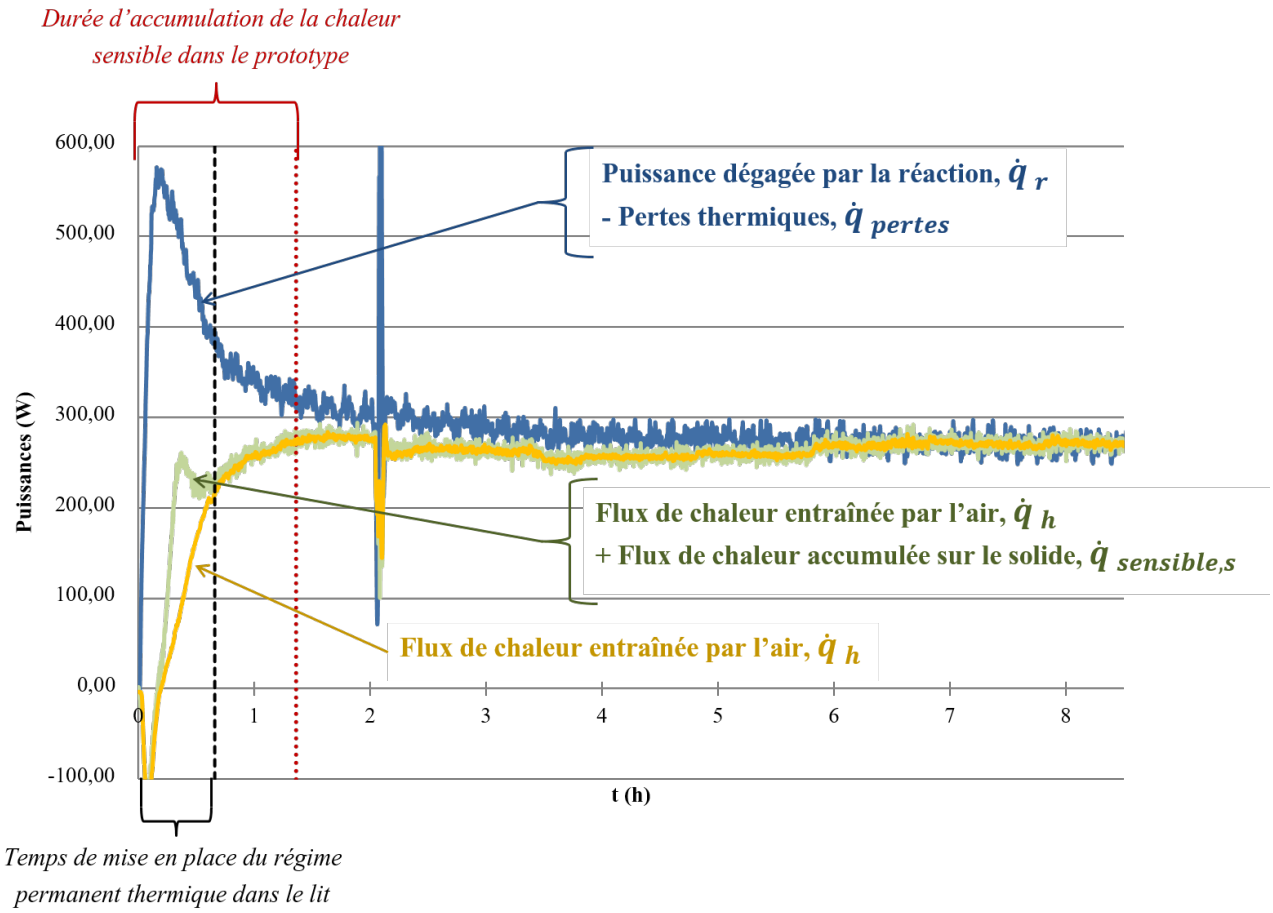


FIGURE 3.32 – H3 : Bilan thermique au cours de l'essai

La température des parois en inox n'a pas été mesurée au cours de l'essai, le flux de chaleur vers les parois en inox n'a donc pas été pris en compte dans les courbes tracées sur la figure mais la quantité d'énergie accumulée en tout correspond à l'aire comprise entre la courbe bleue ($\dot{q}_r - \dot{q}_{pertes}$) et la courbe verte ($\dot{q}_h + \dot{q}_{sensible,s}$). Cette valeur est de 0,43 kWh.
La quantité d'inox, en contact avec le lit réactif et le flux d'air chaud, est estimée à $m_{inox} = 200$ kg. La quantité d'énergie accumulée dans ces parties métalliques est calculée avec la formule suivante :

$$E_{sensible,inox} = m_{inox} Cp_{inox} (T_{inox,f} - T_{inox,i}) \tag{3.31}$$

La capacité calorifique de l'inox étant de 500 J/kg.K et en prenant comme températures initiale, $T_{inox,i}$, et finale, $T_{inox,f}$, les températures initiale et finale du lit réactif : $T_{inox,i} = T_{lit,i} = 21{,}5$ °C et $T_{inox,f} = T_{lit,f} = 36{,}1$ °C, on obtient alors une quantité de chaleur sensible, $E_{sensible,inox} = 0{,}41$ kWh, qui correspond bien à la valeur de l'aire située entre les deux courbes : 0,43 kWh.

Le bilan thermique du système est cohérent. Sur la Figure 3.32 apparaît le temps de mise en place du régime permanent thermique dans le lit qui correspond à la durée d'accumulation de la

chaleur sensible dans le lit de sel, 40 min pour cet essai (comparaison des courbes jaune et verte). On observe également la durée d'accumulation de la chaleur sensible dans le prototype, 1 h 20 min pour cet essai, qui influence la température de l'air en sortie du réacteur et que l'on distingue clairement en comparant les courbes jaune et bleue : lorsque toute la chaleur possible a été accumulée dans le prototype, la puissance thermique transportée par l'air (courbe jaune) est équivalente à la puissance dégagée par la réaction (en prenant en compte les pertes thermiques, courbe bleue).
En régime permanent, la puissance du réacteur est de l'ordre de 270 W, soit 3 kW/m^3. Si "l'effet bypass" n'était pas présent, cette puissance serait de 410 W, soit 4,56 kW/m^3. Par comparaison, un réacteur à lit fixe utilisant le couple $SrBr_2.H_2O/SrBr_2.6H_2O$ peut atteindre une puissance de 2,96 kW/m^3 [93].

3.5.1.5 Taux d'hydratation

La Figure 3.33 présente l'évolution du taux d'hydratation moyen du sel dans le réacteur au cours de l'essai H3, mesuré à partir de l'évolution de la masse totale du réacteur (Eq. (3.13), §3.2.3).

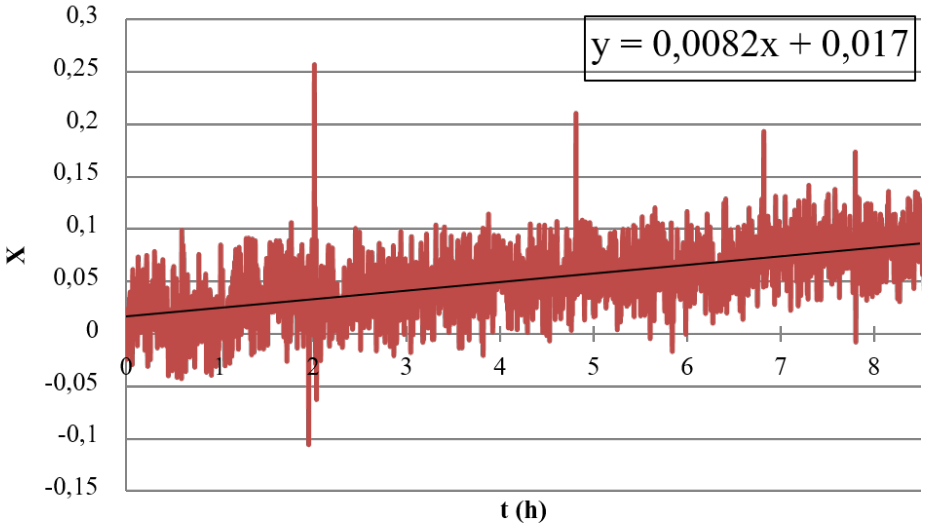


FIGURE 3.33 – H3 : Evolution du taux d'hydratation du sel

Ces mesures sont très bruitées de part la grande sensibilité des jauges de contraintes car le réacteur est relié à MATHER par des tuyaux flexibles qui transmettent donc des vibrations qui ont un impact sur le poids total mesuré du prototype. De plus, l'incertitude sur cette valeur est importante (± 42 % en moyenne), il n'est donc pas possible d'estimer la valeur réelle du taux d'hydratation moyen au cours du temps. Cependant on observe une courbe de tendance régulière qui semble se rapprocher d'une droite. On constate alors que la durée de l'essai (8 h 30 min) est très courte pour cette réaction thermochimique car le taux d'hydratation ne dépasse pas 10 %.

3.5.2 Comparaison des différents essais

A partir des résultats de ces différents essais, il est possible, d'une part, de vérifier la répétabilité des expérimentations (comparaison des essais H3 et H4), et, d'autre part, d'évaluer l'impact de la variation du titre de vapeur (H3 - H5), du débit d'air (H2 - H5) et de la vitesse du solide (H3 -H6), sur les températures caractéristiques. L'analyse de ces résultats est présentée ci-dessous.

3.5.2.1 Répétabilité des essais

La Figure 3.35.a. présente les résultats obtenus pour les deux essais similaires H3 et H4 et les Figures 3.35.b. et c. rappellent les conditions de l'air à l'entrée du réacteur (débit et humidité) afin de mettre en évidence les différences opératoires entre les essais.

On observe une bonne répétabilité des essais H3 et H4. En effet, les courbes de températures T_{ligne2} et T_{ligne3}, sont quasiment confondues. On observe uniquement un léger décalage de ces courbes au début de l'essai : la montée en température est plus rapide pour l'essai H3, car le débit d'air est également supérieur, la vitesse de l'air est donc plus importante dans le lit, ce qui favorise la vitesse globale de réaction dans le lit. Cette analyse se confirme avec l'estimation du taux d'hydratation global dans le lit au bout de 8 h. Pour l'essai H3, il atteint 8,26 % contre 7,36 % pour l'essai H4 (Les courbes de tendance du taux d'hydratation des deux essais sont présentés Figure 3.34)

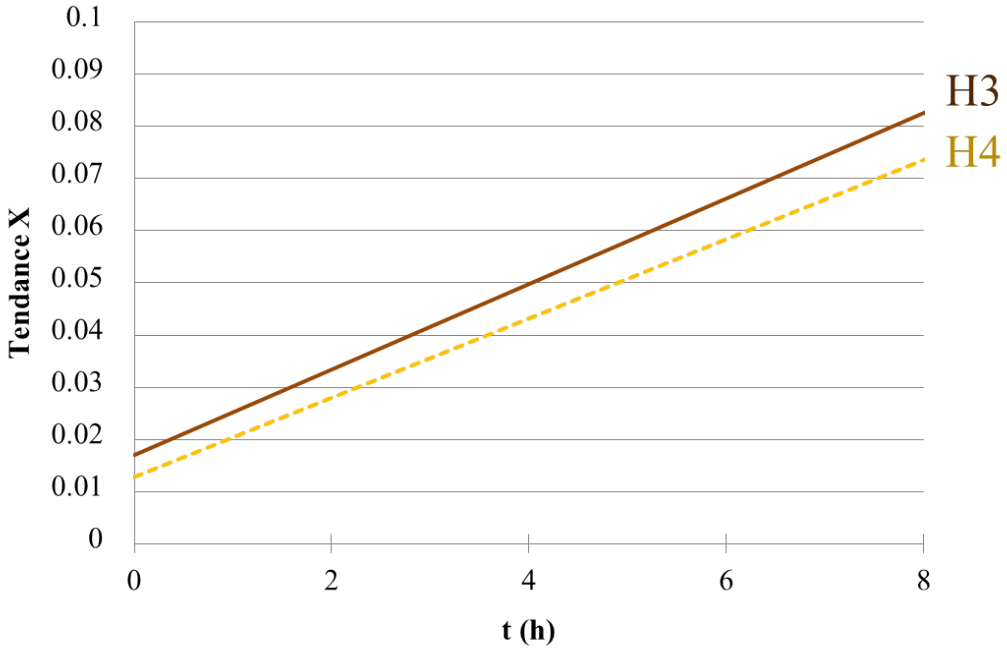
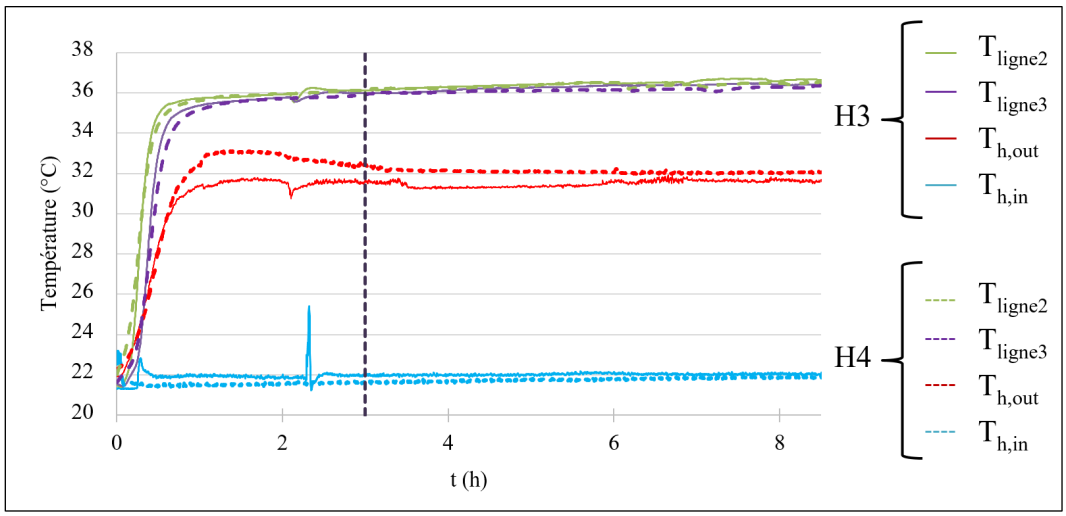
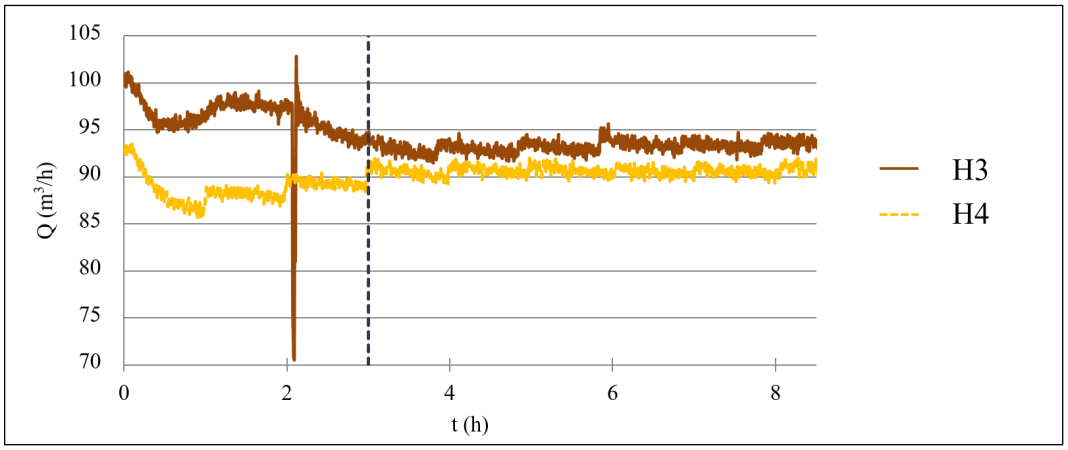


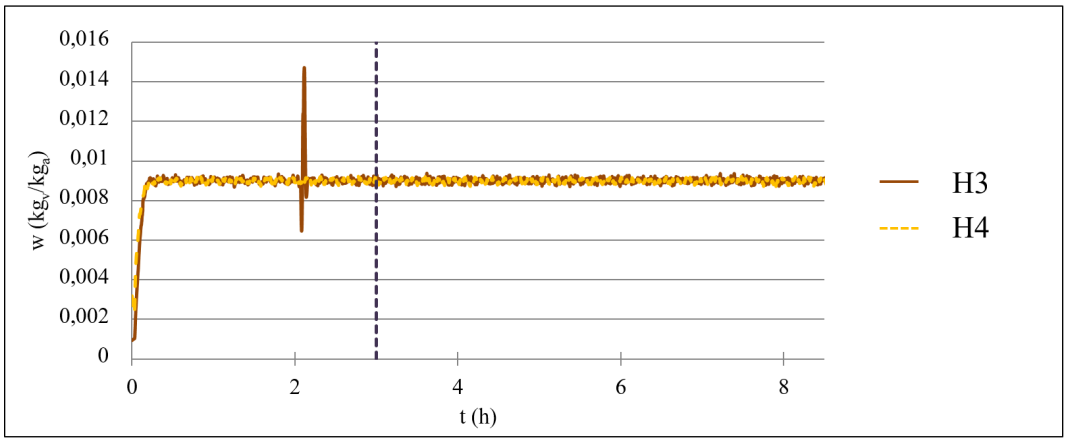
FIGURE 3.34 – Comparaison des essais H3 et H4 : évolution du taux d'hydratation en fonction du temps



a)



b)



c)

FIGURE 3.35 – Comparaison des essais H3 et H4 : a) Températures caractéristiques en fonction du temps b) débit d'air humide et c) titre de vapeur en entrée

Une fois le régime permanent atteint, les courbes de température T_{ligne2} et T_{ligne3} sont parfaitement confondue. Cela est cohérent car le niveau de température dans le lit dépend uniquement des conditions de température et d'humidité de l'air à l'entrée du réacteur, qui sont similaires pour ces essais.
En ce qui concerne la température de sortie de l'air, $T_{h,out}$, elle est influencée par le débit de l'air : on observe effectivement que pour un débit d'air légèrement plus faible (essai H4), l'air en sortie sera plus chaud. Lorsque les valeurs de débit se rapprochent, l'écart de température entre les deux essais se réduit également. Cela est dû au fait qu'un débit plus élevé entraîne des pertes de charge plus importantes dans le lit et "l'effet bypass" est donc augmenté (Figure 3.36), ce qui réduit la température de sortie de l'air.

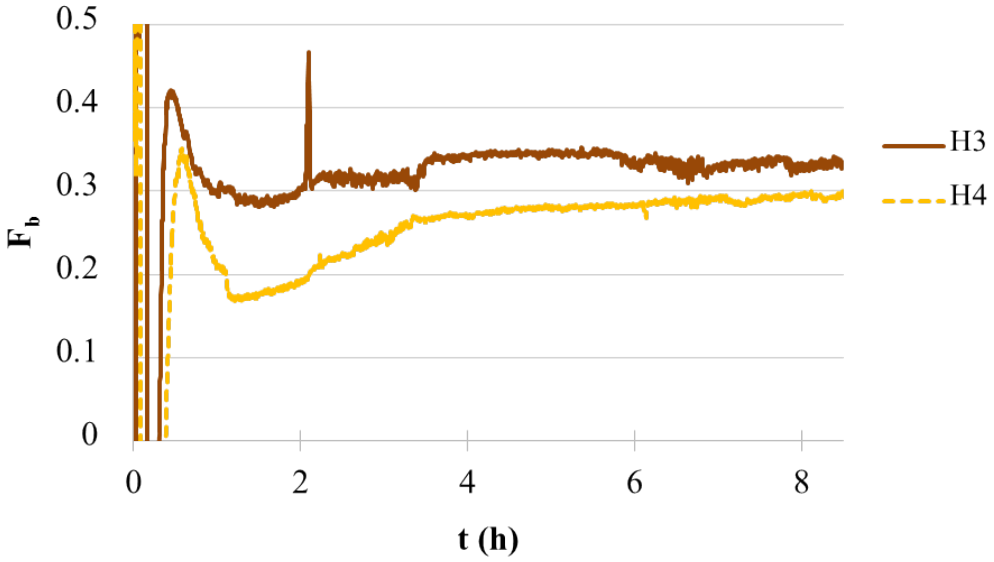
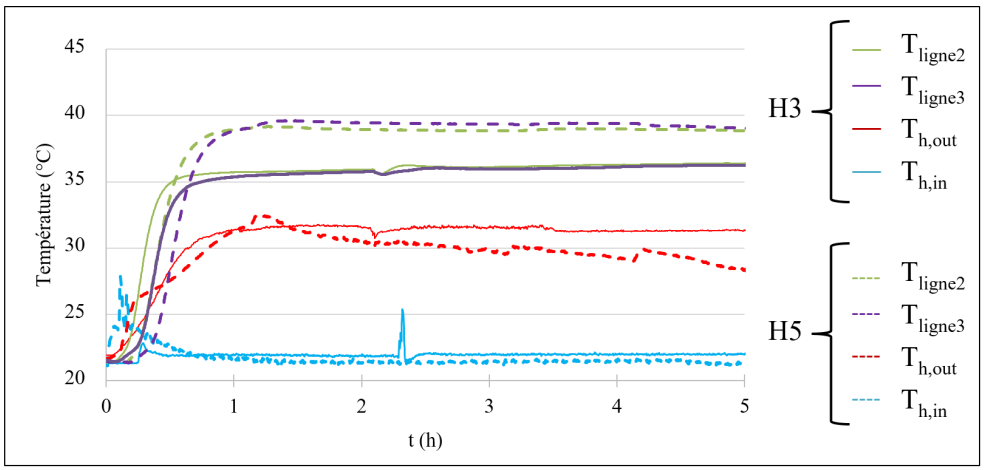


FIGURE 3.36 – Comparaison des essais H3 et H4 : Facteur de bypass en fonction du temps

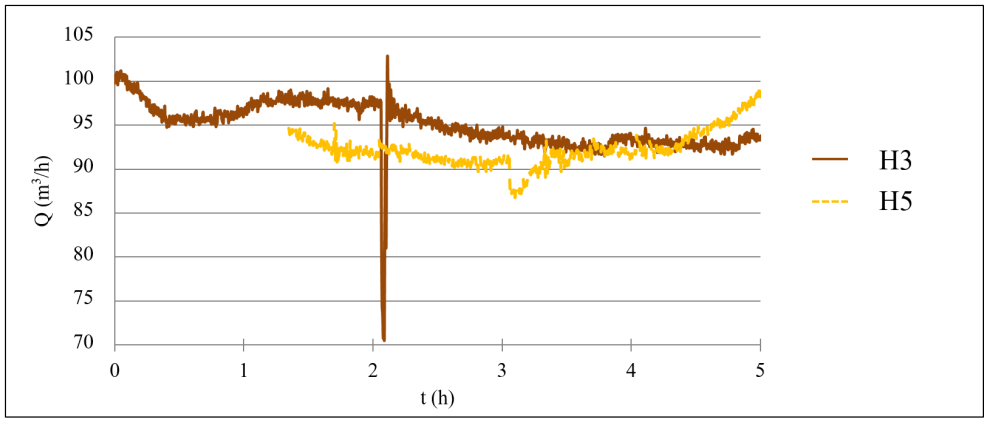
On constate effectivement que le facteur de bypass durant l'essai H3 est supérieur à celui de l'essai H4 et que l'écart entre ces valeurs se réduit au même titre que l'écart entre les débit des deux essais. Pour l'essai H4, le facteur de bypass est en moyenne de 26,5 % contre 32,9 % pour l'essai H3.

3.5.2.2 Influence de la fraction de vapeur à l'entrée du réacteur, $y_{v,in}$

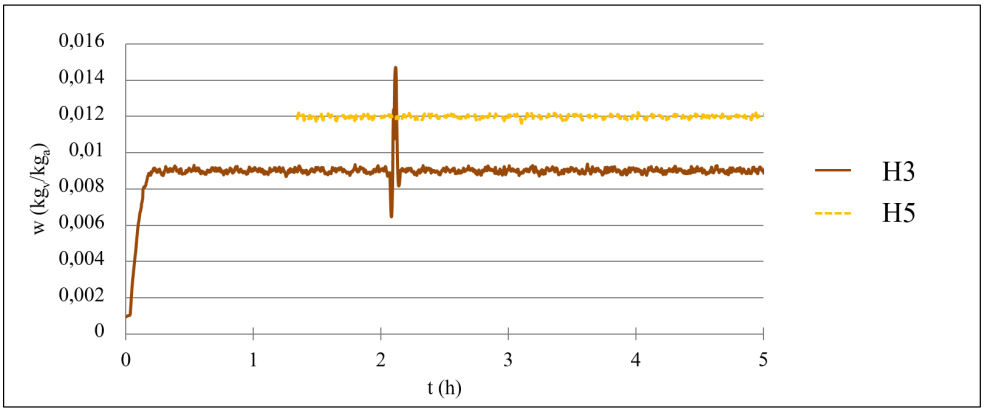
La Figure 3.37.a. présente les résultats obtenus pour les deux essais H3 et H5 et les Figures 3.37.b. et c. rappellent les conditions de l'air à l'entrée du réacteur (débit et humidité) afin de mettre en évidence les différences opératoires entre les essais. Les valeurs d'entrée de l'essai H5 n'ont pas été enregistrées durant 1h30, elles ne sont donc pas tracées sur les figures pour le début de l'essai.



a)



b)



c)

FIGURE 3.37 – Comparaison des essais H3 et H5 : a) Températures caractéristiques en fonction du temps b) débit d'air humide et c) titre de vapeur en entrée

Lors de l'essai H5 (en pointillé sur la Figure 3.37) les variations de la température $T_{h,out}$ sont liées à la fluctuation du débit d'entrée. Les niveaux de température dans le lit sont supérieurs pour l'essai H5, ce qui est cohérent avec la différence du titre de vapeur de l'air entrant. En effet, l'équilibre thermochimique implique que la température de réaction augmente avec la pression de

vapeur dans l'air.
Des problèmes expérimentaux qui ont eu lieu durant l'essai H5 empêchent une analyse plus poussée de ces résultats. En effet, un problème technique au début de l'essai H5 n'a pas permis d'enregistrer les valeurs de débit et du titre de vapeur à l'entrée du réacteur. De plus, "l'effet bypass" semble avoir été très fort durant cet essai. En effet, le facteur de bypass varie de 32,5 % à 66,5 % avec une moyenne de 43,9 % sur l'ensemble de l'essai.

Par ailleurs, l'essai H1 à été réalisé avec un titre de vapeur représentatif des conditions d'humidité de l'air atmosphérique que l'on peut atteindre en Isère sur la période de décembre à février (80 - 85 %HR, soit 4 g_v/kg_a) [85]. La Figure 3.38 présente les températures caractéristiques des cet essai.

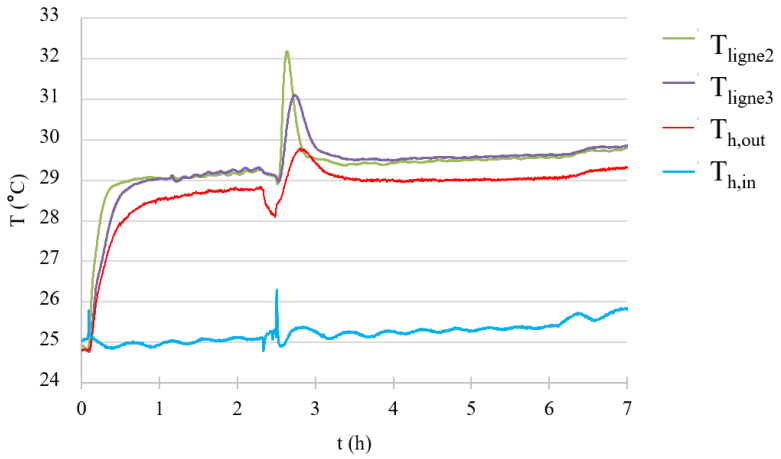
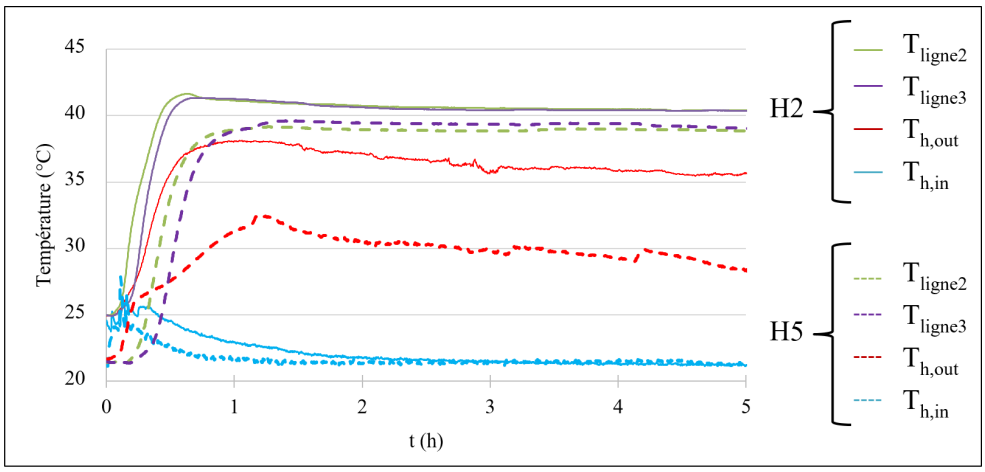


FIGURE 3.38 – H1 : Températures caractéristiques en fonction du temps

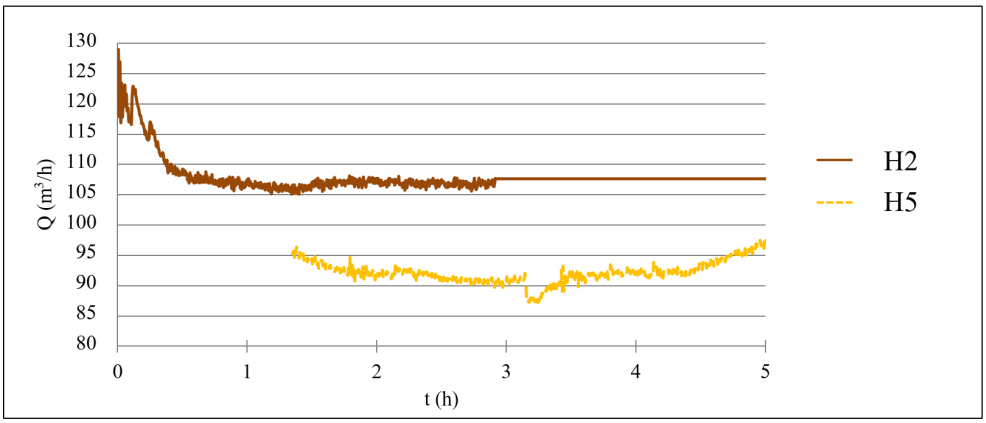
Les températures de réaction sont faibles et la différence de température apportée par la réaction ne dépasse pas 5 °C au cours de l'essai. Avec de telles conditions, la puissance du réacteur, sans prendre en compte "l'effet bypass", serait de 200 W en régime permanent, soit 2,11 kW/m^3. Cet essai permet de se rendre compte d'une limitation majeure des systèmes de stockage thermochimique due à la faible humidité atmosphérique rencontrée en hiver, lors de la phase de décharge de l'énergie. Il est donc important de choisir un matériau réactif dont les températures opératoires en conditions atmosphériques correspondent bien aux besoins et, si nécessaire, de prendre en compte, dans le bilan énergétique du procédé, l'éventuelle humidification de l'air à l'entrée du réacteur.

3.5.2.3 Variation du débit d'air humide, $Q_{h,in}$

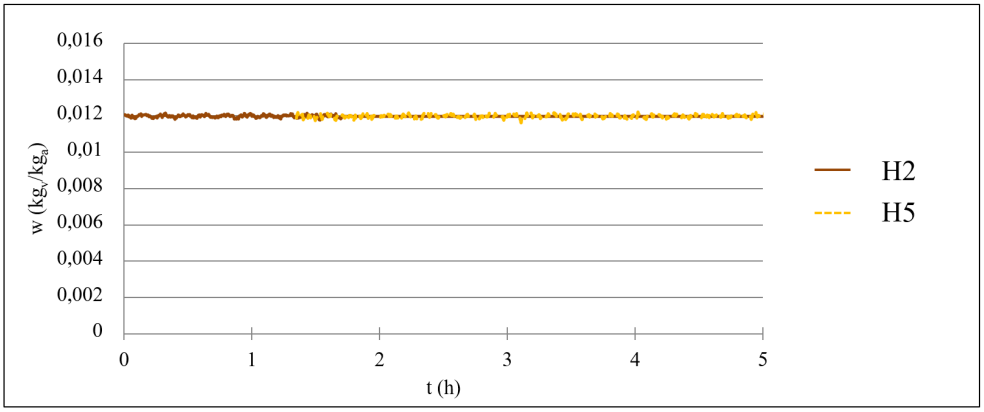
La Figure 3.39.a. présente les résultats obtenus pour les deux essais H2 et H5 et les Figures 3.39.b. et c. rappellent les conditions de l'air à l'entrée du réacteur (débit et humidité) afin de mettre en évidence les différences opératoires entre les essais.



a)



b)



c)

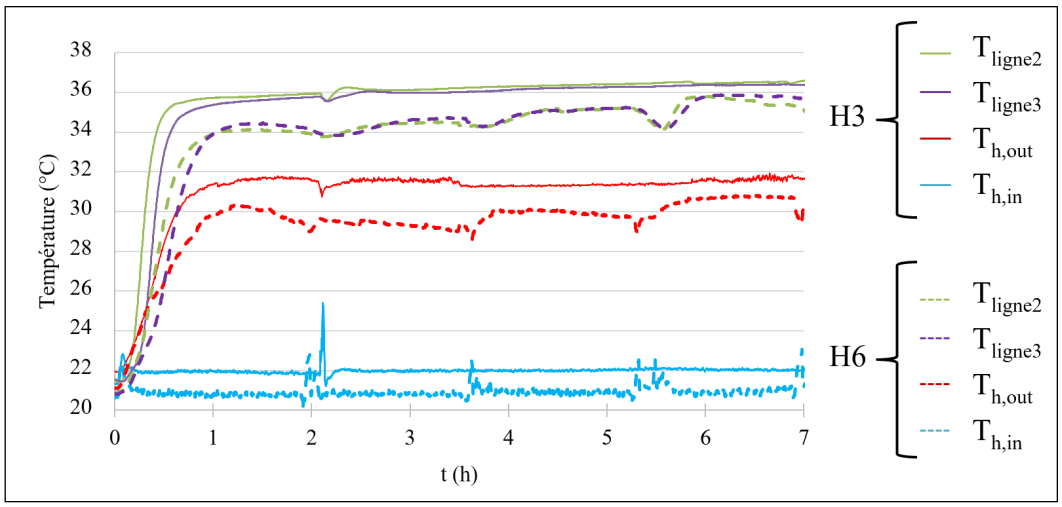
FIGURE 3.39 – Comparaison des essais H2 et H5 : a) Températures caractéristiques en fonction du temps b) débit d'air humide et c) titre de vapeur en entrée

La différence de débit d'air a un large impact sur le niveau de température de sortie de l'air car cela augmente le facteur de bypass, ce qui est lié aux problèmes de mise en œuvre de ce prototype en particulier. On a donc un facteur de bypass de 22,5 % pour l'essai H2 et de 43,9 % pour l'essai H5.

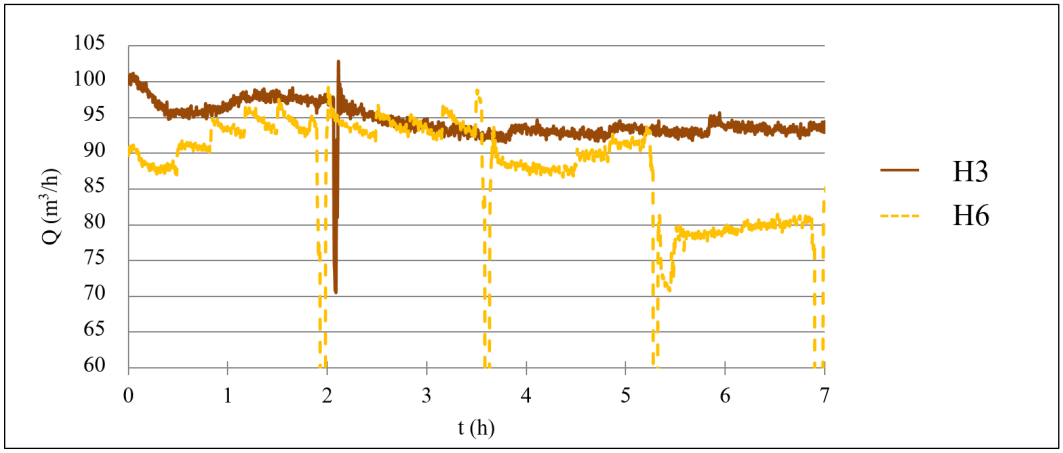
D'une manière plus générale aux systèmes de stockage thermochimique, on observe que l'augmentation de température dans le lit durant l'essai H5 est retardée par rapport à l'essai H2, pour lequel le débit est plus important. Le débit de vapeur dans le lit a donc une influence sur la vitesse globale de réaction dans le lit. La valeur du débit d'air conditionne la quantité de vapeur disponible (débit de vapeur) ce qui influence la diffusion de la vapeur dans les grains de solide et les échanges de matière entre les phases solide et gazeuse. Ces résultats indiquent que la cinétique intrinsèque de la réaction est non-limitante par rapport au phénomène de transfert de matière.
L'écart de température dans le lit entre les deux essais est de 0,44 °C, la précision de mesure pour ces températures étant de 0,168 °C, on peut estimer que le débit d'air n'a pas d'influence significative sur la température de réaction.

3.5.2.4 Influence de la vitesse du solide, u_s

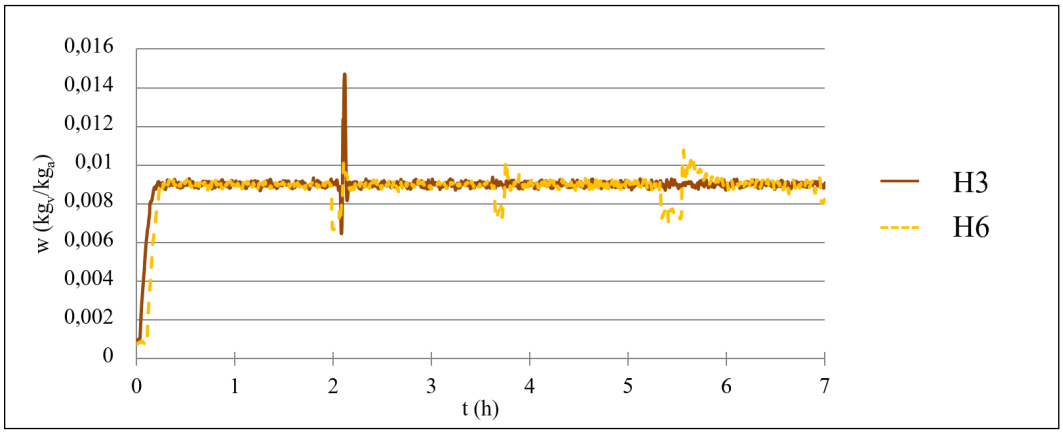
La Figure 3.40.a. présente les résultats obtenus pour les deux essais H3 et H6 et les Figures 3.40.b. et c. rappellent les conditions de l'air à l'entrée du réacteur (débit et humidité) afin de mettre en évidence les différences opératoires entre les essais. La principale différence entre ces essais est la vitesse du solide, 3 fois supérieure pour l'essais H6.



a)



b)



c)

FIGURE 3.40 – Comparaison des essais H3 et H6 : a) Températures caractéristiques en fonction du temps b) débit d'air humide et c) titre de vapeur en entrée

Les différences de température de réaction entre les deux essais s'expliquent par la différence entre les températures d'entrée de l'air qui influencent l'équilibre thermochimique. La Figure 3.41 présente les profils de température verticaux dans le lit en régime permanent pour les essais H3 et H6. Pour ne pas prendre en compte les effets de bords, les valeurs extrêmes (h = 0 et 45 cm) ne sont pas présentées dans la figure.

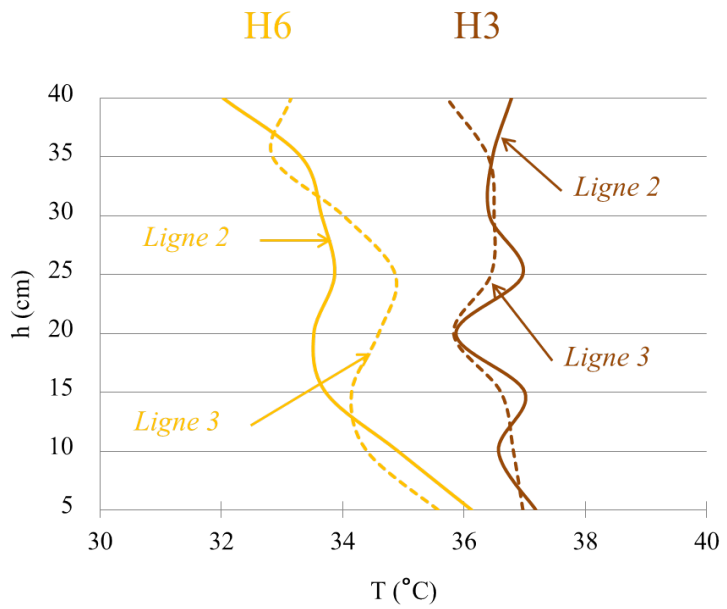


FIGURE 3.41 – Comparaison des essais H3 et H6 : Profils de température en régime permanent le long des lignes n°2 et 3

Le profil de température apparaît moins homogène lorsque la vitesse du solide augmente. En effet, lors de l'essai H3, la vitesse du solide est faible, à l'échelle de la durée d'un essai (0,5 cm/h). Pour l'essai H6, la vitesse du solide est 3 fois plus élevée (1,5 cm/h), le solide est donc renouvelé plus souvent dans la zone réactive. L'alimentation d'une quantité de solide plus froid en haut du réacteur provoque ce profil de température particulier.

Les conditions d'entrée et de sortie (température et pression de vapeur) de l'air humide en régime permanent pour les essais H3 et H6 sont reportées sur un diagramme de Clausius-Clapeyron dans la Figure 3.42.

On observe nettement l'influence de la vitesse du solide : un abaissement du point d'équilibre atteint par la réaction. Cependant, la durée des essais est trop courte pour conclure de manière définitive à propos de l'impact de la vitesse du solide sur les performances du réacteur.

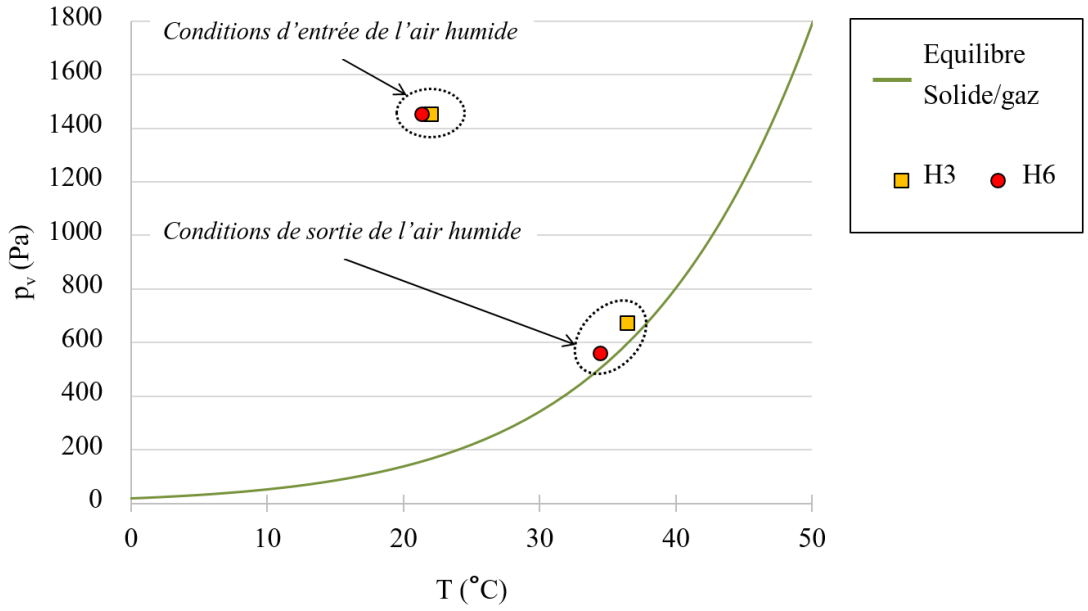


FIGURE 3.42 – Comparaison des essais H4 et H8 : Conditions d'entrée et de sortie de l'air humide sur le diagramme de Clausius-Clapeyron

3.5.2.5 Performances des différents essais

Les différents essais peuvent être comparés en terme de performance en évaluant la puissance thermique dégagée par la réaction, en régime permanent. Le Tableau 3.8 résume les valeurs obtenues pour les différents essais : le facteur de bypass moyen lors de l'essai, $F_{b,moy}$ la puissance thermique dégagée par la réaction, $P_{th,expérimentale}$, et la puissance thermique théorique, $P_{th,théorique}$, c'est-à-dire, si le facteur de bypass était négligeable.

Essai	$F_{b,moy}$	$P_{th,expérimentale}$ (kW/m^3)	$P_{th,théorique}$ (kW/m^3)
H1	0,21	1,76	2,22
H2	0,23	4,57	5,92
H3	0,33	3,00	4,56
H4	0,26	2,56	3,78
H5	0,44	2,56	5,11
H6	0,31	2,00	3,00

TABLE 3.8 – Résultats des essais expérimentaux réalisés avec le prototype OMBRES

On observe que la puissance thermique dépend essentiellement du titre de vapeur de l'air à l'entrée du réacteur. En effet, les essais H2 et H5, qui ont été réalisés avec un titre de vapeur de 12 g_v/kg_a, présentent une puissance thermique théorique supérieure aux autres. La puissance de l'essai H2 étant supérieure car le débit d'air est également plus élevé. De même, les essais H3, H4

et H6, qui ont été menés avec un titre de vapeur de 9 g_v/kg_a, dégagent une puissance supérieure à l'essai H1, dont le titre de vapeur était de 4 g_v/kg_a, bien que ce dernier ai été réalisé avec un débit d'air et une température d'entrée plus élevés que tous les autres essais. Le titre de vapeur de l'air à l'entrée du réacteur est donc un paramètre essentiel pour la performance d'un système de stockage thermochimique.
Comme il a été évoqué précédemment lors de l'analyse des résultats de l'essai H3, le facteur de bypass réduit de manière importante la puissance de la réaction. Pour les essais qui ont été réalisés avec le prototype OMBRES, le facteur de bypass est non-négligeable à cause du manque de solide au dessus de la zone réactive, il est donc délicat de généraliser les résultats obtenus. Cependant, avec ce type de solide, et particulièrement avec un réacteur en lit mobile, il existe toujours un risque de formation de passages préférentiels dans le lit pouvant entraîner un "effet bypass", et qui doivent donc être soigneusement maitrisés.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés dans un premier temps les tests de caractérisation qui ont été effectués sur les matériaux réactifs préséléctionnés à partir de l'étude bibliographique (Chapitre 1) : les couples $MgBr_2/MgBr_2.6H_2O$ et $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$. Ces tests ont permis de mettre en évidence la corrosivité du $MgBr_2$ particulièrement sur le cuivre, c'est pourquoi le couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ semble plus adapté à cette application, car moins corrosif. Les tests de caractérisation ont également permis d'obtenir des données utiles au dimensionnement du prototype (coulabilité) et à la modélisation du réacteur (porosité du milieu).

Le prototype qui a été construit pour réaliser les essais expérimentaux a été décrit. Cependant, un problème de disponibilité et de mise en forme du sel, n'a pas permis de réaliser les tests avec le couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ qui avait été sélectionné. Le couple $SrBr_2.H_2O/SrBr_2.6H_2O$ a donc été utilisé, mais la quantité de réactif disponible était légèrement insuffisante. Les essais expérimentaux réalisés ont été décrits et analysés dans ce chapitre.
L'analyse des mesures expérimentales a révélé une bonne répétabilité des essais et a montré la cohérence des résultats. Certains phénomènes ont été observés sur l'ensemble des essais :

- Les temps caractéristiques de la montée en température du réacteur ont été mis en évidence. Cette inertie thermique est liée à l'accumulation de chaleur dans la phase solide et dans les parois métalliques et peut durer de 1 à 2 h, ce qui est significatif à l'échelle d'une journée mais qui est négligeable pour des opérations de stockage thermique intersaisonnier qui peuvent atteindre 200 h de réaction.
- Une fois le régime permanent atteint, la température est homogène dans l'ensemble du lit.
- La présence d'un "effet bypass" de l'air dans le lit réactif a été observé. Cette fraction d'air

évitant la zone réactive a un effet non négligeable sur les performances du système par l'abaissement de la température de l'air et donc, de la puissance thermique du réacteur. Cependant, dans un procédé réel, la difficulté liée à la disponibilité du sel ne sera pas présente et l'"effet bypass" pourra être très amoindri.
— En prenant en compte cet "effet bypass", le bilan thermique du prototype est équilibré.

De plus, l'influence des paramètres opératoires a été analysée. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette étude :

— Le titre de vapeur de l'air à l'entrée du réacteur a une influence majeure sur la température de réaction atteinte dans le lit poreux. Parmi d'autres paramètres tels que le débit ou la température de l'air à l'entrée, il a été observé que le titre de vapeur à l'entrée est le plus déterminant pour favoriser la puissance dégagée par la réaction.
— La cinétique intrinsèque de la réaction thermochimique étudiée apparaît comme non-limitante dans ce système.
— La circulation du solide entraîne un profil de température particulier dans le lit réactif et abaisse légèrement le point d'équilibre atteint par la réaction.

Chapitre 4

Analyse numérique du système

Ce chapitre présente l'étude numérique du comportement et des performances du réacteur à lit mobile présenté dans le Chapitre 3. Cette étude numérique est réalisée à partir du modèle complet 2D, développé avec le logiciel COMSOL Multiphysics, qui a été présenté dans le Chapitre 2 et dont la validation expérimentale est faite dans ce chapitre.

L'ensemble de cette étude numérique se base sur le couple réactif $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$, sélectionné à partir de l'étude bibliographique présentée dans le Chapitre 1 et des résultats de tests de caractérisations (voir §3.1.1). Comme expliqué dans le Chapitre 3, les essais expérimentaux n'ont pas pu être réalisés avec ce couple réactif. Cependant, il a été sélectionné car il correspond au contexte de l'étude : le stockage de chaleur adapté aux réseaux de chaleur moyenne température (60 - 110 °C). C'est pourquoi l'étude théorique se base sur ce réactif, dont les propriétés sont détaillées au début de ce chapitre.

Cette étude se concentre sur le comportement du lit réactif en phase de décharge de la chaleur car c'est particulièrement durant cette phase que les conditions d'exploitation doivent être régulées en fonction des besoins et que sont définies les performances du réacteur (voir §4.2.3).
Dans ce chapitre est présenté, dans un premier temps, le comportement du lit réactif dans un cas de référence à travers la répartition du taux d'hydratation et les champs de pression, de température et de vitesses dans le lit poreux.
Les performances du système sont caractérisées par la température de sortie de l'air, la puissance thermique dégagée par la réaction thermochimique et la consommation énergétique du réacteur pour la ventilation de l'air dans le milieu poreux. Dans ce chapitre est évaluée l'influence, sur ces performances, des paramètres d'entrée de l'air humide dans le réacteur, qui correspondent aux conditions d'exploitation du système pour des opérations de déstockage de chaleur. L'impact de la vitesse du solide sur les performances du réacteur est étudié afin de déterminer les conditions optimales du système.
Enfin, une étude comparative du réacteur à lit mobile avec un réacteur à lit fixe est proposée dans

ce chapitre.

Dans cette étude, et pour tous les résultats présentés, le comportement du lit est analysé en régime stationnaire. On définit le régime stationnaire du système d'un point de vue réactif, c'est-à-dire que le régime stationnaire est atteint lorsque la répartition du taux d'hydratation dans le lit réactif ne varie plus. Le régime stationnaire est atteint plus tard que le régime permanent thermique évoqué dans les chapitres précédents.

4.1 Validation du modèle 2D

Le modèle complet 2D développé dans ce chapitre a été validé en utilisant le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics, et en comparant les résultats numériques aux données expérimentales obtenues dans la littérature, d'une part, et lors des essais d'hydratation réalisés avec le prototype de réacteur thermochimique à lit mobile OMBRES qui a été présenté en détail dans le Chapitre 3, d'autre part.

Pour la simulation des essais réalisés avec le prototype OMBRES, les conditions aux limites utilisées dans le modèle ($Q_{h,in}$, $T_{h,in}$ et $y_{v,in}$) sont les valeurs expérimentales mesurées à l'entrée du réacteur pour chaque essai. Ces conditions d'entrée ont été lissées avec la méthode de la moyenne glissante afin de permettre une bonne convergence des calculs. La valeur initiale de la température du lit, T_i, est égale à la température ambiante lors des essais. La valeur initiale de la pression de vapeur dans le lit poreux est égale à la pression de vapeur à l'équilibre correspondante : $y_{v,i} = \frac{p_{eqSG}(T_i)}{p_{atm}}$. La valeur initiale du taux d'hydratation dans le lit est celle mesurée par échantillonnage pour chaque essai (voir §3.2.3).
Pour la simulation des essais tirés de la thèse de B. Michel [110], les données d'entrée moyennes ont été utilisées en tant que conditions initiales et conditions aux limites.
Les valeurs de perméabilité du milieu sont tirées de [110]. Les pertes de charges aux bornes du lit n'ont pas pu être enregistrées au fur et à mesure des essais mais une valeur moyenne a été relevée pour chaque essai. Ceci a permis de vérifier la cohérence des résultats numériques concernant la circulation de l'air dans le lit.
Pour les essais réalisés avec le prototype OMBRES, le lit est initialement déshydraté. Les valeurs de porosité des produits $SrBr_2.H_2O$ et $SrBr_2.6H_2O$ n'ont pas été mesurées lors des tests de caractérisation. La porosité initiale du lit a donc été calculée directement à partir du volume et de la masse du lit poreux dans le réacteur avant d'effectuer les essais (Eq. (3.5), §3.1.2) et correspond donc, dans le modèle, à la valeur de $\varepsilon_{s0} = 0{,}462$. La valeur de $\varepsilon_{s1} = 0{,}383$, est tirée de [110].
Comme il sera discuté par la suite, le coefficient cinétique de la réaction est un paramètre ajustable du modèle.
Enfin, les pertes thermiques aux parois du réacteur sont négligées pour les essais OMBRES, car

elles ont essentiellement lieu dans la boîte à air de sortie du réacteur et donc, en aval de la zone réactive (voir §3.5.1). Les pertes thermiques ont également été négligées pour les essais d'hydratation issus de la thèse de B. Michel car la température du réacteur étant proche de la température ambiante, l'effet est non significatif [110].

4.1.1 Détermination des paramètres de simulation

Les propriétés physico-chimiques prises en compte pour les simulations sont résumées dans le Tableau 4.1

Paramètre	Valeur	Ref.
Δh_r° (J/kg$_v$)	67400	[36]
Δs_r° (J/kg$_v$.K)	175	[36]
ρ_{s0} (kg/m^3)	3601	[54]
ρ_{s1} (kg/m^3)	2385	[54]
Cp_{s0} (J/kg.K)	456	[116]
Cp_{s1} (J/kg.K)	968	[116]
λ_s (W/m.K)	1	[116]
M_{s0} (kg/mol)	0,26544	[46]
M_{s1} (kg/mol)	0,35552	[46]
ε_{s0}	0,424	
ε_{s1}	0,383	[110]
ε_{lit}	0,36	
κ_{s0} (m^2)	5,6.10^{-10}	[110]
κ_{s1} (m^2)	1,6.10^{-10}	[110]

TABLE 4.1 – Propriétés physico-chimiques du couple $SrBr_2$ utilisés pour la simulation des essais expérimentaux

Les valeurs expérimentales utilisées dans ce paragraphe pour comparer avec les résultats numériques ont été obtenues à partir de différents dispositifs expérimentaux détaillés dans le §3.2.3 : la température dans le lit est mesurée grâce à deux lignes de thermocouples de type T (ligne 2 et ligne 3), le taux d'hydratation du lit réactif est calculé à partir de la variation de masse du réacteur.

Afin de valider le modèle complet 2D, un essai de référence (H3) a été simulé et les résultats de la simulation sont confrontés aux mesures expérimentales.

Un premier résultat notable des simulations numériques est l'homogénéité de la température le long d'une même ligne de thermocouple, ce qui a été observé lors des essais expérimentaux (voir

§3.5.1). C'est pourquoi, dans le reste de cette étude, on ne présentera qu'une température pour chaque ligne de thermocouples.

Dans le modèle développé, le coefficient cinétique, K_{cin}, est le paramètre adaptable qui permet de "caler" les résultats numériques aux mesures expérimentales.

La Figure 4.1 présente la comparaison simulation/expérimentation de l'essai H3 pour différentes valeurs de K_{cin}, à travers, d'une part, l'allure du front de réaction en régime permanent thermique, et, d'autre part, l'évolution des températures des lignes n°2 et n°3 et du taux d'hydratation sur l'ensemble de l'essai.

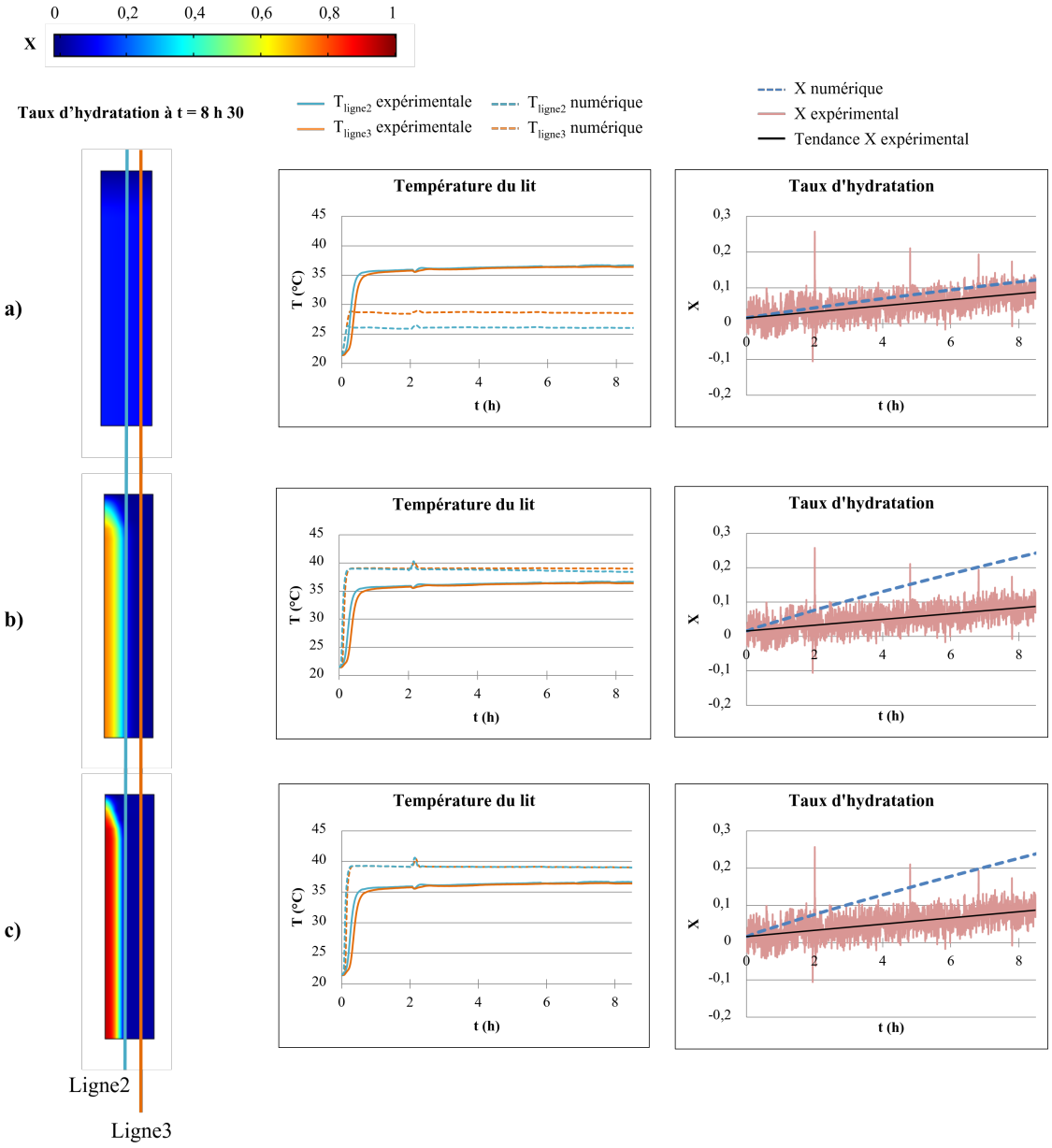


FIGURE 4.1 – Taux d'hydratation dans le lit à la fin de l'essai H3, températures dans le lit et taux d'hydratation en fonction du temps, valeurs expérimentales et numériques pour a) $K_{cin} = 5.10^{-6}$ s^{-1}, b) $K_{cin} = 5.10^{-5}$ s^{-1} et c) $K_{cin} = 5.10^{-4}$ s^{-1}

Les résultats obtenus sont cohérents avec les différentes valeurs de K_{cin} utilisées pour ces simulations. En effet, on observe que pour un coefficient cinétique faible, l'évolution du taux d'hydratation est lente et quasi-homogène dans le lit réactif (Profil de X, Figure 4.1.a.). L'augmentation du coefficient cinétique fait apparaître un front de réaction dans le lit (Profil de X, Figure 4.1.b.), dont l'épaisseur diminue avec l'augmentation de K_{cin} (Profil de X, Figure 4.1.c.).
Lorsque le front de réaction est bien distinct, on observe également la présence d'un palier de température (Température dans le lit, Figure 4.1.b. et c.). La valeur maximale de température prédite par la simulation est supérieure à celle obtenue lors des essais expérimentaux (courbe de température de la Figure 4.1.b. et c.). Il est possible que l'incertitude associée aux valeurs des propriétés du matériau, tirées de la littérature, puisse expliquer ces différences. Cette hypothèse est donc étudiée par la suite.
Le profil du taux d'hydratation permet d'observer la présence ou l'absence d'un front de réaction dans le lit. La valeur de K_{cin} a donc un impact direct sur l'épaisseur de ce front de réaction. En effet, avec un K_{cin} de 5.10^{-6} s^{-1} (Figure 4.1.a.), aucun front n'est visible : la réaction s'effectue de manière homogène dans le lit. En revanche, lorsque la cinétique de réaction augmente, la réaction s'effectue le long d'un front, plus ou moins épais (Figure 4.1.b. et c.). L'augmentation de K_{cin} influence donc le taux d'hydratation moyen dans le lit ainsi que l'évolution de la température dans le lit, jusqu'à une certaine valeur de K_{cin}. Dans le cas de l'essai H3, on observe ainsi que la température du lit et le taux d'hydratation ne subissent plus l'influence de la variation de K_{cin} au delà d'une valeur de 5.10^{-5} s^{-1} (Figure 4.1.b. et c.).
Compte tenu de la courte durée des essais réalisés dans cette étude (8h30 pour l'essai H3), le profil de température ne permet pas d'estimer la valeur exacte du coefficient cinétique de la réaction. C'est pourquoi, afin de définir une valeur cohérente de K_{cin} et d'étudier son influence sur le fonctionnement du réacteur, le modèle a été utilisé pour simuler un essai expérimental de 140 h réalisé avec le couple $SrBr_2.H_2O/SrBr_2.6H_2O$ dans un réacteur à lit fixe durant la thèse de B. Michel [110]. Il ne correspond pas exactement à notre cas d'étude, mais il s'agit de l'expérience de longue durée la plus proche de notre système que l'on puisse trouver. Le réacteur à lit fixe correspondant à un réacteur à lit mobile dont la vitesse de solide est nulle, cet essai permet de déterminer certains paramètres de simulation.
Le Tableau 4.2 regroupe les conditions aux limites prises en compte pour la simulation de l'essai H2 de la thèse de B. Michel.
La Figure 4.2 présente l'évolution, pour deux valeurs de K_{cin}, du taux d'hydratation et de la température dans le lit mesurée par 4 thermocouples dont la position est rappelée dans un schéma également dans la Figure 4.2.

$Q_{h,in}$ (m^3/h) [15]	38,9
$y_{v,in}$	0,009684
$T_{h,in}$ (°C)	25
u_s (m/s)	0

TABLE 4.2 – Conditions aux limites utilisées pour simuler l'essai expérimental H2 de la thèse de B. Michel [110]

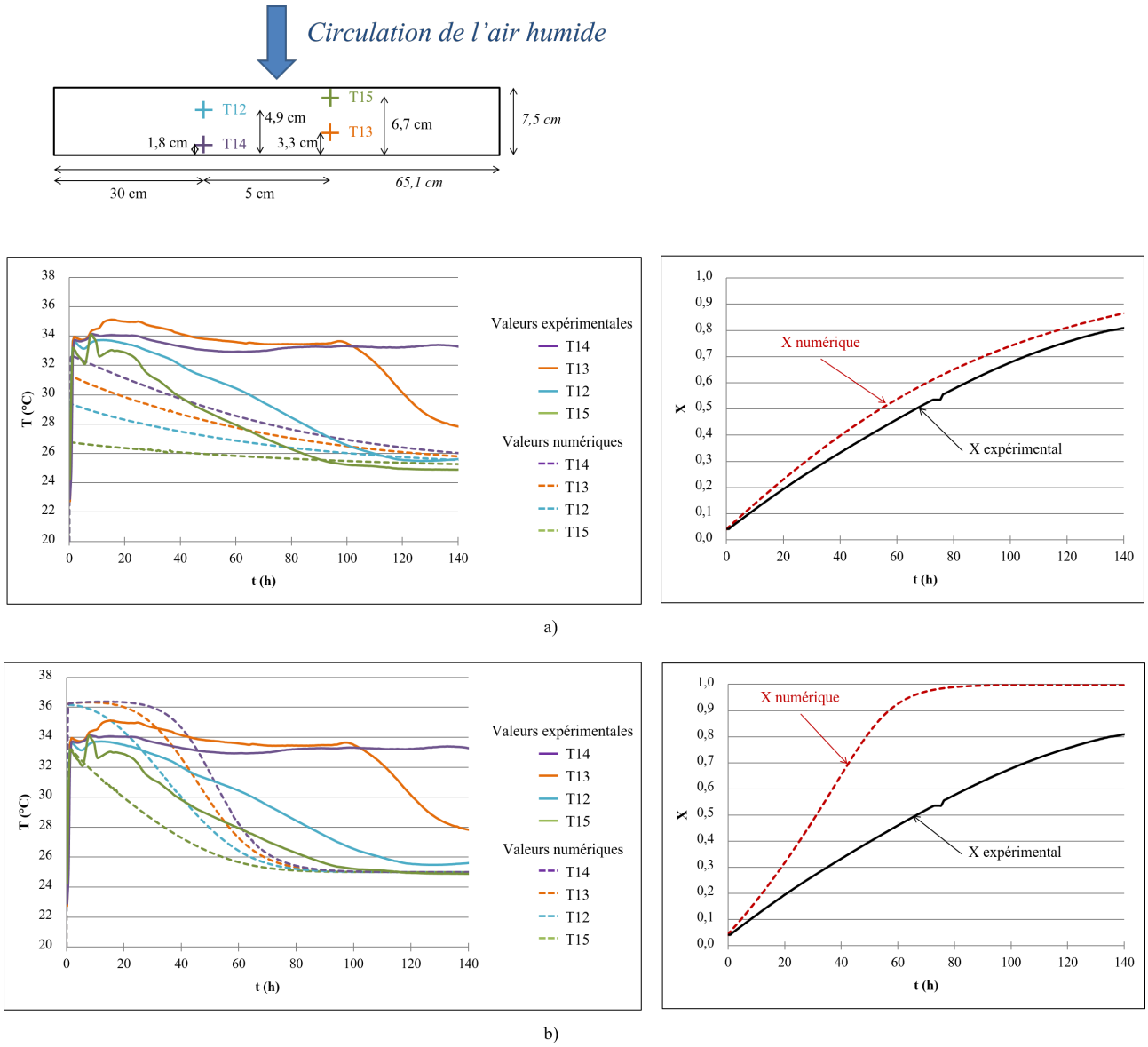


FIGURE 4.2 – Essai H2 de la thèse de B. Michel [110] : Températures dans le lit et taux d'hydratation, valeurs expérimentales et numériques pour a) $K_{cin} = 5{,}5.10^{-6}$ s^{-1}, b) $K_{cin} = 4.10^{-5}$ s^{-1}

15. Débit traversant un seul tiroir parmi les 8 présents dans le réacteur

On observe ici l'influence de la valeur du coefficient cinétique sur l'évolution du taux d'hydratation dans le lit et l'allure des courbes de température. La première valeur de K_{cin} = 5,5.10^{-6} s^{-1}, est la valeur qui permet de faire correspondre l'évolution du taux d'hydratation expérimentale et numérique (Figure 4.2.a.). Cependant, la valeur et l'allure des courbes de température ainsi obtenues ne ressemble pas à celle des courbes expérimentales. La seconde valeur de K_{cin} = 4.10^{-5} s^{-1}, ne permet pas de "caler" l'évolution de X au cours de l'essai (l'hydratation complète du lit est trop rapide) mais augmente le niveau de température atteint dans le lit (36 °C contre 32 °C pour un K_{cin} plus faible) et permet de prédire un début de palier de température observé expérimentalement dans le lit (Figure 4.2.b.). Les courbes de température expérimentales et numériques ne sont pas confondues mais cette valeur de K_{cin} permet de retrouver une pente de courbe similaire (principalement les courbes T13 et T15). Le paramètre K_{cin} ne permet donc pas d'expliquer, seul, les différences observées. On s'oriente donc sur une analyse paramétrique plus large.
En effet, il existe également un décalage entre les températures maximales obtenues entre simulation et expérimentation (courbe de température de la Figure 4.2.b.).

La valeur de Δh_r° utilisée est issue d'une seule source bibliographique [36] mais une étude menée par N. Le Pierrès [117] sur l'équilibre thermodynamique du couple $BaCl_2$-NH_3, plus étudié que le couple $SrBr_2.H_2O/SrBr_2.6H_2O$ utilisé ici, à mis en évidence que l'enthalpie de réaction pouvait varier de 3,5 % selon les auteurs. On s'intéresse donc à l'influence de ce paramètre sur la valeur du palier de température, observé dans le lit.
La Figure 4.3 montre les résultats de simulation obtenus avec un coefficient cinétique de 4.10^{-5} s^{-1} (afin de garder une bonne allure des courbes de température numériques par rapport aux courbes expérimentales) et une valeur de l'enthalpie de réaction du couple $SrBr_2.H_2O/SrBr_2.6H_2O$, Δh_r°, abaissée de 1 % par rapport aux valeurs tirées de la littérature [36].

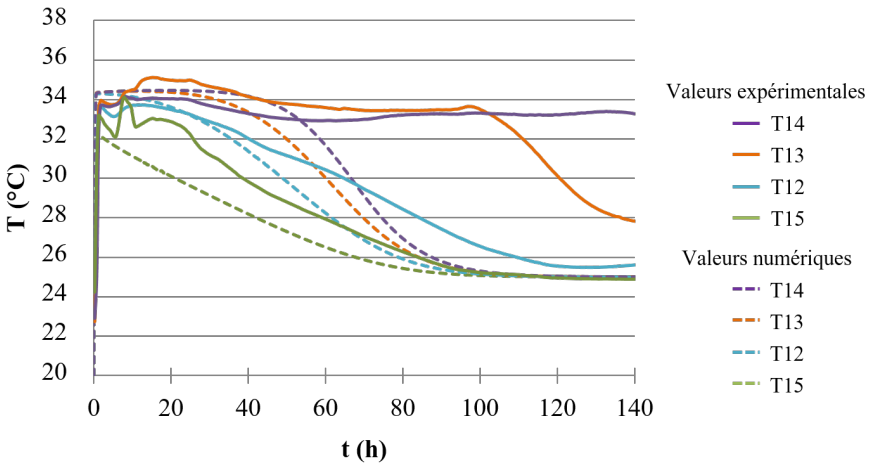


FIGURE 4.3 – Températures dans le lit et taux d'hydratation : confrontation des valeurs expérimentales et numériques pour l'essai H2 réalisé durant la thèse de B. Michel [110] avec Δh_r° = 66726 J/kg$_v$

Une variation de - 1 % de l'enthalpie de réaction permet donc une bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux concernant la température maximale atteinte dans le lit. Cette valeur d'incertitude est cohérente pour ce paramètre.
Le palier de température est alors bien visible, cependant, l'allure des courbes de température dans le lit ne correspond pas aux résultats expérimentaux. En effet, la température de palier chute et atteint la température d'entrée de l'air lorsque l'intégralité du solide a réagi, ce qui n'est pas le cas à la fin de cet essai : la simulation prédit que l'intégralité du lit a réagi au bout de 100 h de réaction, alors que lors des essais expérimentaux, le lit n'a pas entièrement réagi au bout de 140 h. Cela peut indiquer que la masse initiale de sel, et donc, la quantité de matière disponible dans le réacteur est sous-estimée dans la simulation.
La Figure 4.4 montre les résultats de simulation obtenus avec les mêmes paramètres que la simulation précédente mais en prenant en compte une incertitude de + 10 % sur la valeur de la masse initiale de sel dans le réacteur, ce qui correspond à une variation de - 10 % sur les valeurs de ε_{s0} et ε_{s1}, qui seront donc modifiées dans le modèle.

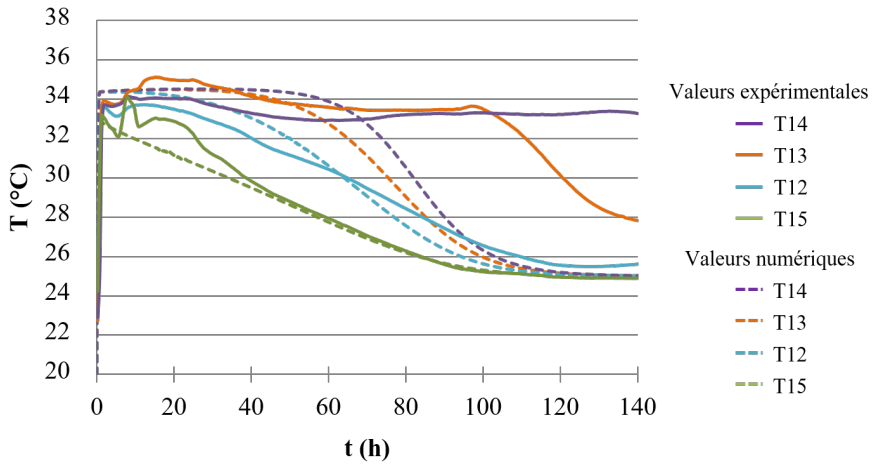


FIGURE 4.4 – Températures dans le lit et taux d'hydratation : confrontation des valeurs expérimentales et numériques pour l'essai H2 réalisé durant la thèse de B. Michel [110] avec $\Delta h_r^\circ = 66726$ J/kg$_v$, $\varepsilon_{s0} = 0{,}38$ et $\varepsilon_{s1} = 0{,}35$

Avec la prise en compte des incertitudes sur l'enthalpie de réaction et la masse initiale de solide (porosité du lit de solide), les courbes de température simulées sont plus proches, mais encore différentes des courbes expérimentales. En effet, avec les simulations, le palier de température est bien visible et son niveau de température correspond aux résultats expérimentaux. De plus, l'allure des courbes de température T15 et T12 numériques et expérimentales sont similaires mais on observe un net décalage pour les températures T13 et T14. Cependant, l'écart important entre les différentes courbes de température expérimentales n'est pas cohérent avec la position des thermocouples dans le lit (Figure 4.2), on suppose donc qu'il existe un biais expérimental non-maitrisé,

qui n'est pas pris en compte dans le modèle et qui modifie l'évolution du taux d'hydratation du lit et ainsi, l'allure des courbes de température. L'essai H2 étant le deuxième essai d'hydratation, effectué avec le prototype, le lit a déjà subi une hydratation et une déshydratation, ces réactions ont donc pu créer un tassement non-homogène du lit par la formation de blocs de poudre ou une réorganisation des grains dans le lit liée à la position horizontale du lit et au sens de circulation de l'air.

4.1.2 Simulation des essais OMBRES : validation du modèle

Les conclusions du paragraphe précédent ont été obtenues à partir d'un essai expérimental réalisé avec un réacteur à lit fixe. Afin de valider ces observations, les essais réalisés avec le prototype OMBRES ont fait l'objet de simulation en utilisant la modification apportée sur l'enthalpie de réaction. Les Figures 4.5 et 4.6 comparent les résultats de simulation obtenus et les données expérimentales.

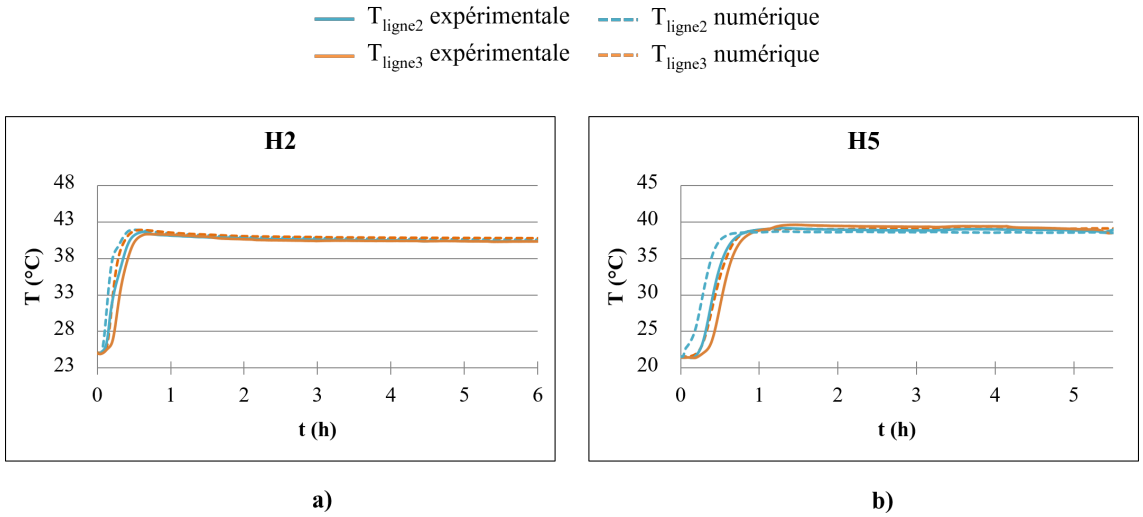


FIGURE 4.5 – Températures dans le lit : valeurs expérimentales et numériques pour les essais réalisés avec le prototype OMBRES a) H2 et b) H5

Les courbes de températures numériques des essais H2 et H5 correspondent bien aux courbes expérimentales. Pour les essais H1, H3, H4 et H6, en revanche, on distingue encore un décalage entre les résultats expérimentaux et numériques concernant les températures maximales atteintes dans le lit (Figure 4.6).

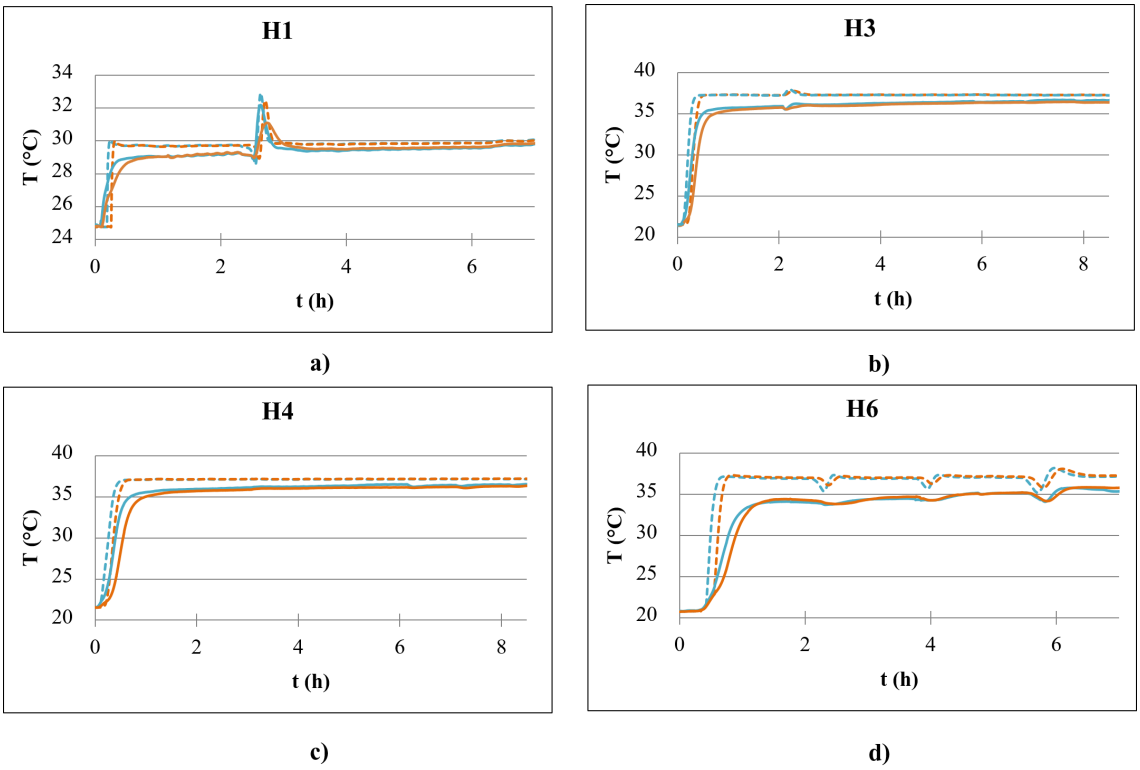


FIGURE 4.6 – Températures dans le lit : valeurs expérimentales et numériques pour les essais réalisés avec le prototype OMBRES a) H1, b) H3, c) H4 et d) H6

Durant ces 4 essais, le titre de vapeur de l'air à l'entrée était inférieur à celui des essais H2 et H5 (4 ou 9 g_v/kg_a contre 12 g_v/kg_a) pour lesquels le profil de température est correctement prédit par le modèle. Avec les 4 essais présentés dans la Figure 4.6, il existe un écart de température entre les résultats expérimentaux et numériques (entre 1 et 3 °C). On observe, cependant, que cet écart de température tend à se réduire au cours des essais. La réduction du titre de vapeur ralenti la diffusion de l'air dans les pores des grains de solide entraînant un effet inertiel au début de la réaction. Avec un titre de vapeur faible à l'entrée du réacteur, le transfert de matière devient donc limitant par rapport à la cinétique intrinsèque de la réaction.
Pour illustrer ce phénomène, une modélisation plus fine de la diffusion de la vapeur dans les grains de solide devrait être réalisée. Cet élément n'a pas fait, ici, l'objet d'une étude détaillée car les temps de réaction sont très long pour ce type de système de stockage (100 à 200 h) et la modélisation du système ne nécessite pas de connaître précisément le comportement réactif du lit dans la première heure de réaction.

4.2 Application du modèle

4.2.1 Paramètres de simulation

Le réacteur faisant l'objet des simulations présentées dans ce chapitre a pour dimensions une épaisseur, $e_{lit} = 10$ cm, une hauteur, $H_{lit} = 1$ m, et une largeur, $l_{lit} = 1$ m.
Les valeurs des propriétés physico-chimiques du couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$, utilisées lors des simulations numériques sont listées dans le Tableau 4.3.

Propriété	Valeur	Ref.
Δh_r°	**66900 J/mol$_v$**	[36]
Δs_r°	**131 J/mol$_v$/K**	[36]
ρ_{s0} (kg/m^3)	3052	[38]
ρ_{s1} (kg/m^3)	2864	[38]
Cp_{s0} [17]	456 J/kg.K	[116]
Cp_{s1} [17]	968 J/kg.K	[116]
λ_s [17]	1 W/m.K	[116]
M_{s0}	**0,159 kg/mol$_{s0}$**	[46]
M_{s1}	**0,177 kg/mol$_{s1}$**	[46]
ε_{s0}	**0,690**	
ε_{s1}	**0,638**	
ε_{lit}	0,36	
κ_{s0} [16]	570.10^{-12} m^2	[110]
κ_{s1} [16]	59.10^{-12} m^2	[110]

TABLE 4.3 – Propriétés physico-chimiques du $SrCl_2$ (S0) et $SrCl_2.H_2O$ (S1) [36, 38, 46, 110, 116]

Certains paramètres (en gras dans le tableau) ont été déterminés lors de cette étude, à partir de la littérature (voir §1.2.4) et de tests de caractérisation (voir §3.1.2). D'autres paramètres ne sont pas des valeurs propres au couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$ car l'étude bibliographique n'a pas permis de les obtenir. Ces valeurs ont donc été choisies arbitrairement et correspondent aux propriétés du couple $SrBr_2.H_2O/SrBr_2.6H_2O$ [110].

4.2.2 Cas de référence

Dans cette première section est étudié le comportement du lit réactif mobile et du flux d'air dans le réacteur une fois le régime stationnaire atteint, dans le cas de référence, défini, pour la

16. Propriété du $SrBr_2.6H_2O$

phase d'hydratation, avec les paramètres suivants :

- $\Delta p = 2300\ Pa$
- $y_{v,in} = 0,005\ mol_v/mol_h$
- $T_{h,in} = 60\ °C$
- $T_{s,in} = 10\ °C$
- $u_s = 9,8.10^{-6}\ m/s = 3,5\ cm/h$
- $K_{cin} = 1.10^{-4}\ s^{-1}$

La valeur de Δp équivaut à un débit d'environ 290 m^3/h pour les dimensions du réacteur, ce qui correspond à des conditions opératoires réelles pour ce type de système (deux à trois fois le débit imposé pour les essais expérimentaux avec un lit de même épaisseur et de surface deux fois moins grande, voir Tableau 3.7).
La fraction de vapeur considérée correspond à un titre de vapeur de 3,1 g_v/kg_a, qui peut être mesurée lors d'un hiver sec dans la région de Grenoble. Elle correspond donc à une utilisation directe de l'air ambiant dans le cas le plus défavorable, sans humidification. De même, la valeur de $T_{s,in}$ est une moyenne des températures ambiantes rencontrées sur la période hivernale dans cette région [85].
La valeur de $T_{h,in}$ correspond au niveau de température attendu après préchauffage de l'air pour des applications en réseaux de chaleur basse température (voir Figure 2.1, §2.1).
La valeur de K_{cin} correspond à une réaction non-limitante. Cette hypothèse a été étudiée et validée expérimentalement dans [12] pour plusieurs réactifs thermochimiques. L'étude n'a pas portée sur le couple $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$, mais nous considérerons tout de même dans ce projet que la cinétique de réaction est non-limitante. La vitesse du solide, u_s est adaptée à ces conditions afin d'optimiser le fonctionnement du réacteur (voir §2.1).

La Figure 4.7, présente le taux d'hydratation, X, en régime stationnaire dans le réacteur.

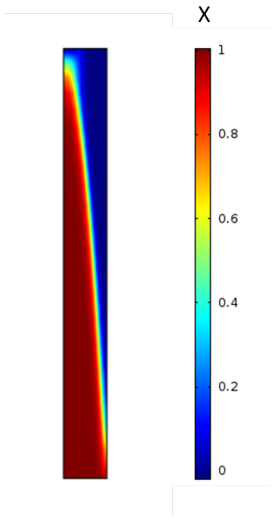


FIGURE 4.7 – Répartition du taux d'hydratation de solide en régime stationnaire pour le cas de référence

On observe que la réaction a lieu au niveau d'un front étroit qui s'étend dans le réacteur le long d'une diagonale séparant la partie complètement hydratée (X = 1, en rouge sur la figure) et la partie complètement déshydratée (X = 0, en bleu sur la figure). L'allure du front de réaction est due au fait que les flux d'air et de solide sont perpendiculaires entre eux. Ici, la vitesse du solide est bien adaptée aux conditions de circulation de l'air humide car le solide évacué en bas du réacteur est complètement hydraté.
La Figure 4.8, présente les champs de température (a.), de pression (b.) et de vitesses (c. et d.) en régime stationnaire dans le réacteur pour le cas de référence.

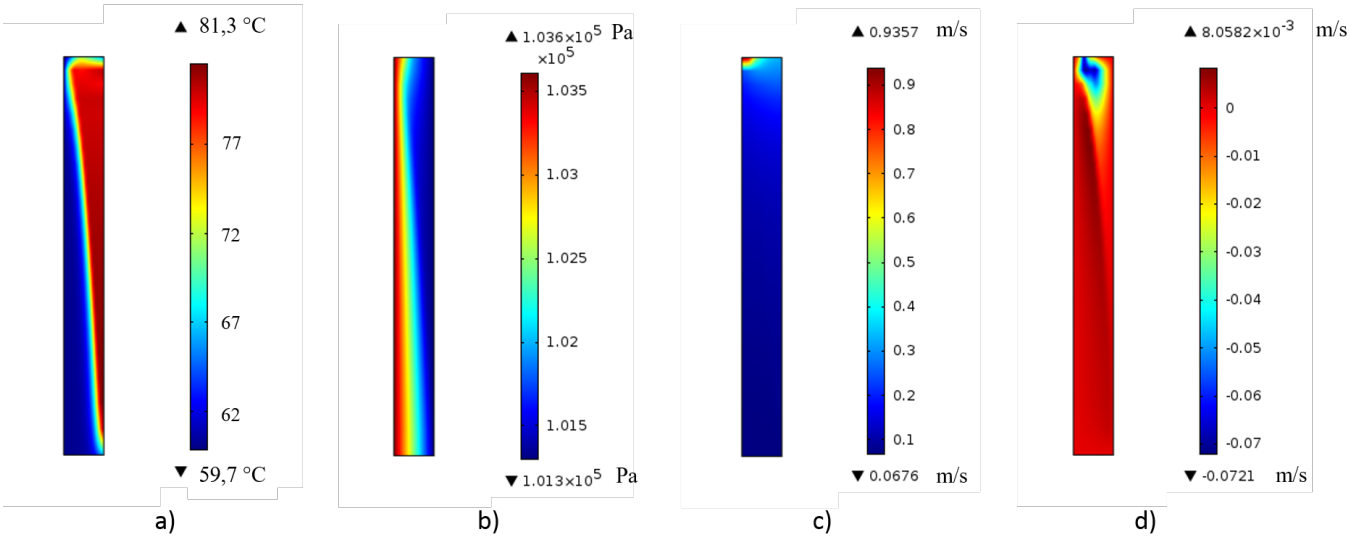


FIGURE 4.8 – Cas de référence en régime stationnaire : a) Champ de température, b) Champ de pression, c) Champ de la composante horizontale de la vitesse de l'air, d) Champ de la composante verticale de la vitesse de l'air

Plusieurs observations peuvent être faites à partir de ces figures :

— Le champ de température suit l'allure du front de réaction (Figure 4.8.a.).
— Dans la zone déshydratée, la température du lit atteint quasiment la température d'entrée de l'air (T_{s0} = 59,7 °C et $T_{h,in}$ = 60 °C ; Figure 4.8.a.) car la vitesse de l'air est bien plus importante que celle du solide (en moyenne, $u_h = 6,8.10^{-2}\ m/s$ » $u_s = 9,8.10^{-6}\ m/s$, Figure 4.8.c.).
— Les pertes de charge dans le réacteur sont principalement localisées dans la partie basse du réacteur (Figure 4.8. b.), où la partie hydratée, ayant une perméabilité plus faible, est la plus importante.
— Un effet inertiel apparaît clairement à l'entrée du solide n'ayant pas réagi (en haut à gauche du lit réactif, Figure 4.8.a.) : dans la partie haute du réacteur, le front de réaction est plus large que dans le reste du lit. Cela est dû au fait que la vitesse de l'air est plus élevée (Figure 4.8.c.) car la perméabilité globale est plus faible dans cette partie du lit, ce qui augmente l'épaisseur du front de réaction.
— La différence de perméabilité entre la zone hydratée et déshydratée engendre un profil de vitesse de l'air particulier : la vitesse de l'air augmente dans la couche de solide déshydraté et le flux d'air descend le long du front de réaction pour équilibrer le champs de pression dans le lit (Figure 4.8.b.). Dans la majeure partie du réacteur, le flux d'air a tendance à remonter au niveau du front de réaction (Figure 4.8.d.) pour atteindre la zone déshydratée. C'est pourquoi le front de réaction n'est pas parfaitement rectiligne le long de la diagonale du réacteur, mais présente une légère courbe. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle 1D à front raide (voir §2.2.5), le modèle 2D permet donc de déterminer plus précisément la valeur de $u_{s,opt}$.

4.2.3 Évaluation des performances

Les performances du réacteur sont évaluées grâce à deux paramètres :

— la température opératoire, définie comme la température moyenne à la sortie de l'air, $T_{h,out}$:
$$T_{h,out} = \int_0^{h_{lit}} T dy \tag{4.1}$$
— la puissance thermique transmise à l'air lors de la réaction, P_{th}, calculée avec l'expression 4.2
$$P_{th} = \dot{q}_{h,out} - \dot{q}_{h,in} \tag{4.2}$$

Avec, $\dot{q}_{h,in}$, la puissance thermique apportée par le débit d'air humide à l'entrée du réacteur :

$$\dot{q}_{h,in} = u_h A_h \rho_a \left[Cp_a + \frac{y_{v,in} M_v Cp_v}{(1 - y_{v,in}) M_a} \right] T_{h,in} \tag{4.3}$$

Et, $\dot{q}_{h,out}$, la puissance thermique évacuée par le débit d'air humide, intégrée sur la surface de

sortie du réacteur :

$$\dot{q}_{h,out} = \int_0^{h_{lit}} u_h \varepsilon_{lit} l_{lit} \rho_a \left[Cp_a + \frac{y_v M_v Cp_v}{(1-y_v)M_a} \right] T dy \tag{4.4}$$

Pour que la puissance thermique du réacteur soit importante, les vitesses de l'air et du solide doivent être les plus élevées possible, cela favorise également l'écoulement du flux de solide. Cependant, en augmentant le débit d'air, on augmente également les pertes de charge, et donc, l'énergie nécessaire pour la ventilation de l'air dans le réacteur. Un compromis doit donc être trouvé, c'est pourquoi les performances du réacteur sont également évaluées selon le facteur P_q/P_{th}, appelé critère de performance, qui représente la puissance énergétique consommée par le procédé, P_q, sur la puissance, P_{th}, qu'il fournit. La puissance consommée est calculée avec la formule suivante :

$$P_q = \frac{(p_{in} - p_{out}) u_h A_h}{\eta_v} \tag{4.5}$$

Avec, A_h, la surface du lit traversée par l'air humide et η_v, l'efficacité des ventilateurs servant à la circulation de l'air dans le système. Pour ces calculs, on choisira une valeur de $\eta_v = 64$ % qui correspond à l'efficacité des équipements de ventilation utilisés pour les tests expérimentaux (MATHER).

4.2.3.1 Front de réaction et vitesse du solide

Dans ce paragraphe est étudié l'impact de la vitesse du solide, et donc, de l'allure du front de réaction, sur les performances du réacteur.
La Figure 4.9 présente l'allure du front de réaction pour le cas de référence ($y_{v,in} = 0.005$ et Δp = 2300 Pa) avec des vitesses de solide différentes. Comme expliqué dans le §2.1, si la vitesse du solide est trop faible (Figure 4.9.a.), cela engendre une zone morte dans le réacteur où aucune réaction n'a lieu. D'un autre côté, si la vitesse du solide est trop élevée (Figure 4.9.c.), une partie du solide quitte le réacteur sans avoir réagi. La vitesse optimale du solide correspond donc au cas où l'intégralité du solide a réagi en sortie de réacteur et où toute la zone réactive est valorisée (Figure 4.9.b.).

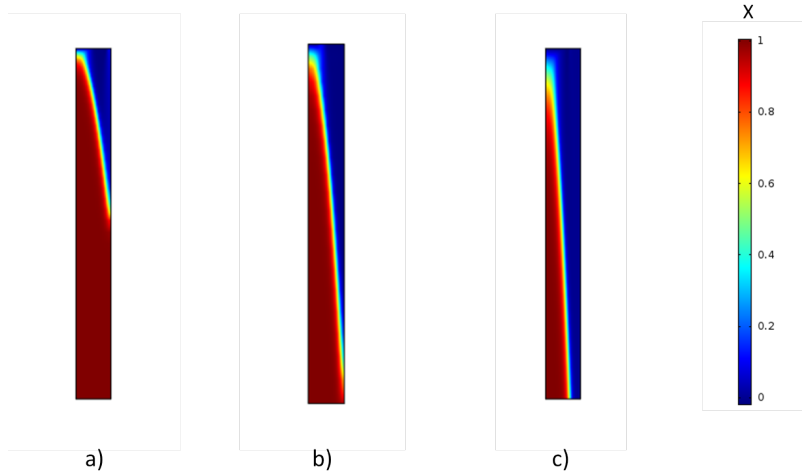


FIGURE 4.9 – Allure du front de réaction pour le cas de référence avec différentes vitesse de solide : a) 1,8 cm/h, b) 3,5 cm/h et c) 7,2 cm/h

L'impact de la vitesse du solide sur les performances du réacteurs est présenté dans la Figure 4.10.

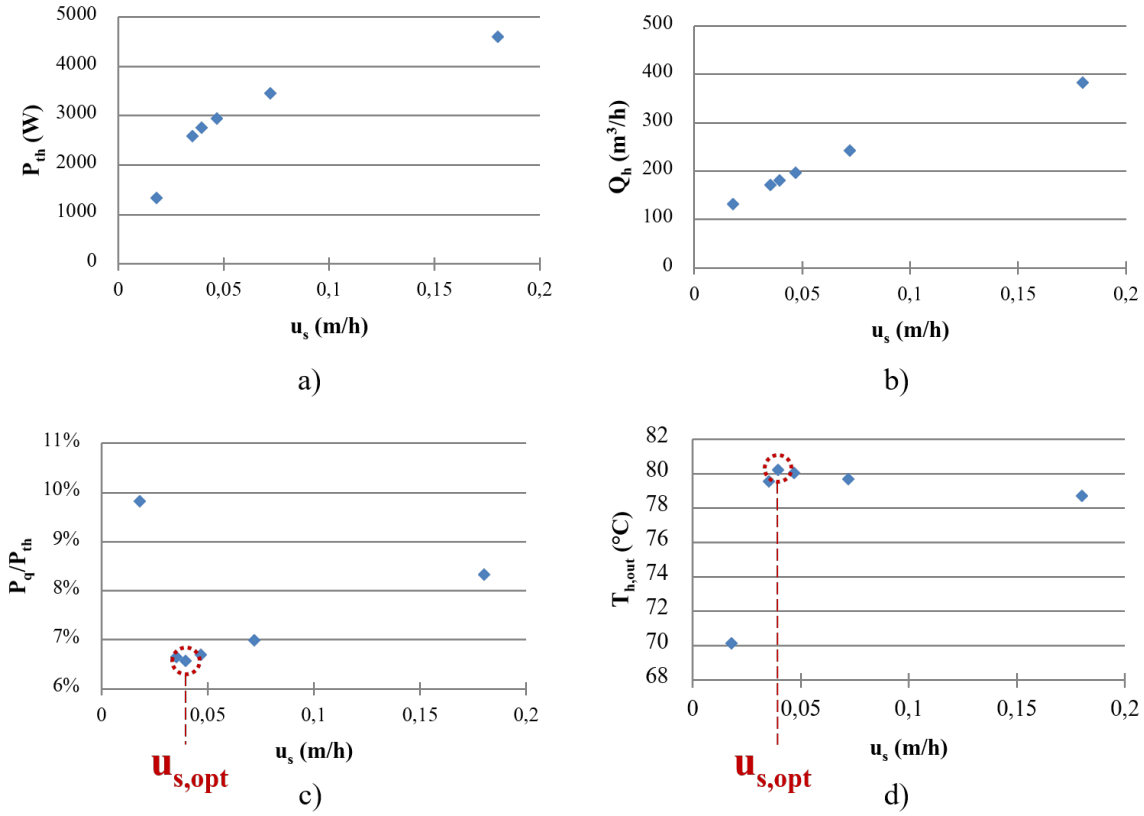


FIGURE 4.10 – Influence de la vitesse du solide sur a) la puissance thermique du réacteur, b) le débit d'air humide, c) le critère de performance et d) la température de sortie de l'air, en régime stationnaire pour le cas de référence

On observe que, plus la vitesse du solide augmente, plus la puissance thermique du réacteur, P_{th}, est élevée (Figure 4.10.a.). Cela est dû à l'augmentation de la perméabilité globale du lit car la zone complètement déshydratée dans le réacteur, qui présente une perméabilité plus importante que la zone hydratée, augmente. Le débit volumique, Q_h, augmente donc également pour une valeur de Δp constante (Figure 4.10.b.). Mais cela augmente également la puissance nécessaire à la ventilation de l'air dans le réacteur, P_q. Si l'on étudie le critère de performance P_q/P_{th} (Figure 4.10.c.), on observe qu'il existe bien une valeur de u_s pour laquelle le facteur est minimum.
En ce qui concerne la température opératoire, $T_{h,out}$ (Figure 4.10.d.), on constate que l'augmentation de la vitesse de solide au-delà d'une valeur optimale, $u_{s,opt}$, tend à diminuer la température de sortie de l'air. En effet, après le passage du front de réaction, le flux d'air aura tendance à perdre de la chaleur sensible en traversant la zone de solide déshydraté plus froid. En revanche, pour une vitesse de solide inférieure à $u_{s,opt}$, la température de l'air en sortie chute très vite car le flux d'air passant dans la partie basse du réacteur ne réagit pas et reste donc à sa température d'entrée.

Afin de valoriser toute la capacité de stockage du matériau solide, celui-ci doit être totalement hydraté à la sortie basse du réacteur. D'un autre côté, pour obtenir les performances optimales du réacteur, pour une valeur de Δp donnée, le front de réaction doit atteindre le coin inférieur droit du réacteur aussi précisément que possible. La vitesse de solide optimale doit donc être trouvée en fonction des dimensions du réacteur (H_{lit} et e_{lit}) et des paramètres d'entrée de l'air. La Figure 4.11 présente l'évolution de la vitesse optimale du solide en fonction de la pression et du taux d'humidité de l'air en entrée du réacteur pour un lit de hauteur, $H_{lit} = 1$ m, et d'épaisseur, $e_{lit} =$ 10 cm.

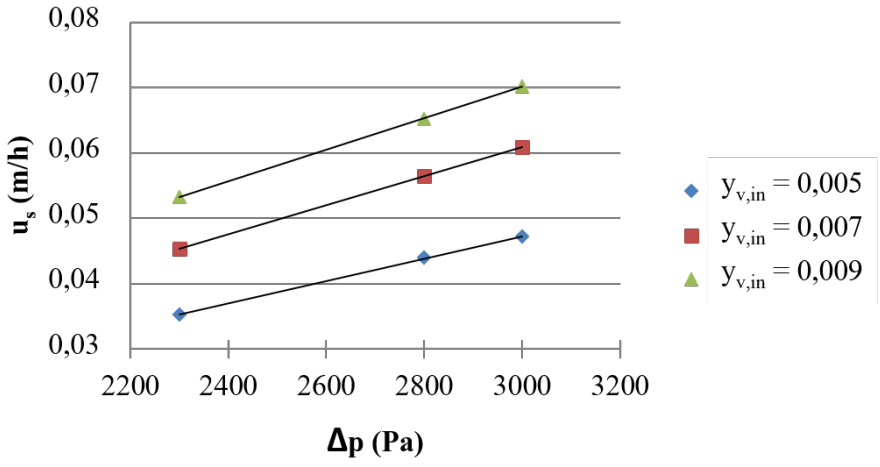


FIGURE 4.11 – Vitesse de solide optimale en fonction des pertes de charges et du taux d'humidité de l'air en entrée du réacteur

La vitesse optimale du solide augmente avec les paramètres Δp et $y_{v,in}$. Cela montre l'importance de la régulation de la vitesse du solide en fonction des conditions opératoires de déstokage de l'énergie ($y_{v,in}$ et $T_{h,in}$), qui sont variables au cours d'une saison.

4.2.3.2 Paramètres d'entrée dans le réacteur

Une étude paramétrique permet d'étudier l'évolution des performances du réacteur en fonction des paramètres d'entrée de l'air dans le réacteur, Δp et $y_{v,in}$. Les valeurs retenues pour cette étude paramétrique correspondent à des conditions d'exploitation type pour un système de stockage thermique. Elles sont résumées ci-dessous :

- Température d'entrée du solide, $T_{s,in} = 10$ °C
- Température d'entrée de l'air, $T_{h,in} = 60$ °C
- Perte de charge imposées aux bornes du lit, $\Delta p = 2300$; 2800 ; 3000 Pa
- Fraction molaire de vapeur dans l'air à l'entrée, $y_{v,in} = 0,005$; $0,007$; $0,009$ mol_v/mol_h (correspondant respectivement à $w_{in} = 3,1$; $4,4$; $5,6$ g_v/kg_a) [17]
- Gamme de vitesse du solide, $u_s = u_{s,opt} = 3,5 - 7$ cm/h (adaptée aux conditions d'entrée de l'air afin d'optimiser la puissance thermique et la densité énergétique du système)
- Constante cinétique, $K_{cin} = 1.10^{-4}$ s^{-1}

La Figure 4.12 présente la puissance thermique du réacteur, P_{th} (a.) et le critère de performance, $\frac{P_q}{P_{th}}$ (b.), selon les paramètres d'entrée de l'air (Δp et $y_{v,in}$).

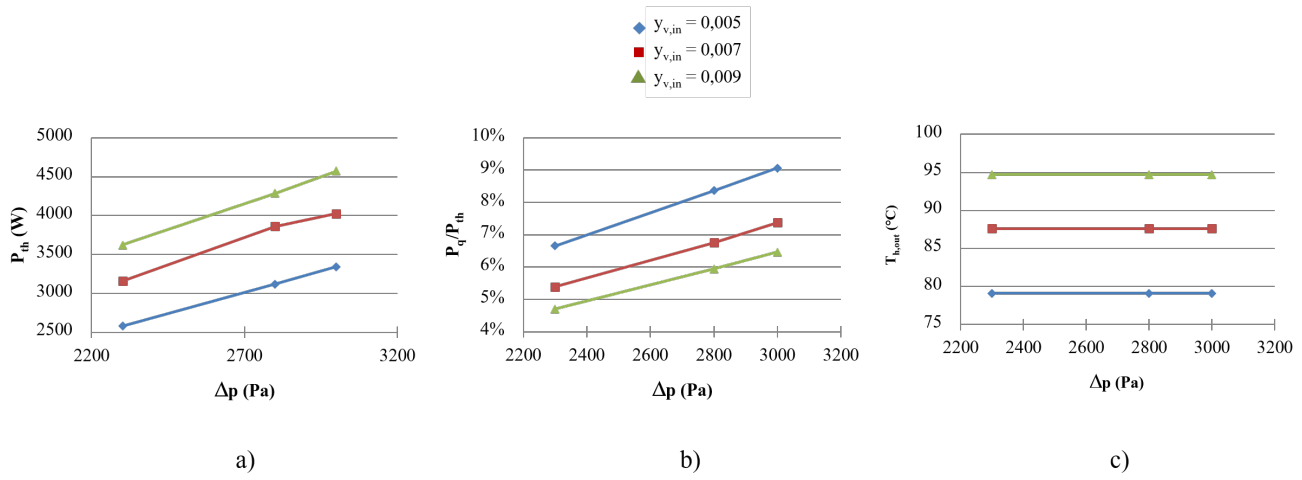


FIGURE 4.12 – a) Puissance thermique du réacteur, b) Critère de performance et c) Température de sortie de l'air, en régime stationnaire et en fonction des pertes de charges et du taux d'humidité de l'air en entrée

La puissance thermique du réacteur augmente avec le titre de vapeur à l'entrée du réacteur car ce paramètre conditionne fortement la température de réaction atteinte dans le lit, et donc, la température de l'air en sortie (Figure 4.12.c.). Elle augmente également avec les pertes de charges imposées aux bornes du lit car ce paramètre est directement lié au débit d'air traversant le lit.
On observe que le facteur $\dfrac{P_q}{P_{th}}$, qui est un facteur limitant dans le dimensionnement du réacteur, dé-

17. Valeurs cohérentes avec l'humidité de l'air mesurée pour la période de Novembre à Avril 2016, à Grenoble [85]

pend fortement des pertes de charges induites par le lit poreux, car celles-ci impactent directement le paramètre P_q. Le critère de performance est également dépendant des conditions d'humidité de l'air en entrée du réacteur car cette variable influence le paramètre P_{th} (Figure 4.12.a.). Ainsi, en toute logique, plus les pertes de charges sont élevées et plus le facteur est important, et plus l'humidité à l'entrée du réacteur est élevée et plus le facteur est faible.

4.2.4 Comparaison Lit Mobile / Lit Fixe

La vitesse du solide dans le réacteur est suffisamment lente pour considérer que le lit mobile se comporte de la même manière qu'un lit fixe (en terme de porosité, perméabilité, transferts de masse et de chaleur) qui s'écoule très lentement avec une vitesse constante, u_s. La similarité de ces deux technologies permet ainsi de comparer leurs performances, dans des conditions similaires, avec le modèle 2D en considérant une vitesse, $u_s = 0\ m/s$, dans le cas d'un réacteur à lit fixe. L'intérêt de cette étude est de comparer deux technologies proches dont l'une est adaptée à un procédé à réacteur intégré (Lit fixe), alors que l'autre peut être utilisée dans un procédé à réacteur séparé (Lit mobile).

Les résultats de simulation présentés ci-dessous, ont été obtenus avec les conditions aux limites correspondant au cas de référence.

Les Figures 4.13, 4.14 et 4.15, comparent respectivement la température de sortie de l'air, $T_{h,out}$, la puissance thermique du réacteur, P_{th}, et le facteur P_q/P_{th}, dans le cas d'un lit mobile et d'un lit fixe.

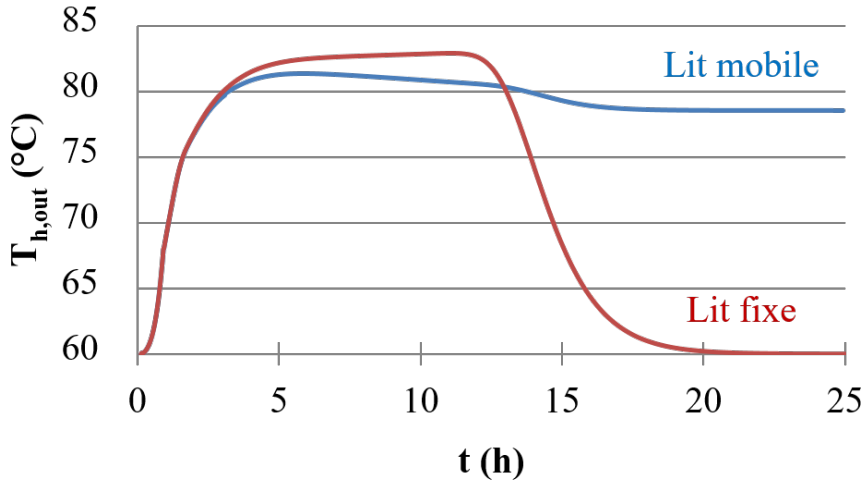


FIGURE 4.13 – Comparaison entre un lit mobile et un lit fixe : Température de sortie de l'air

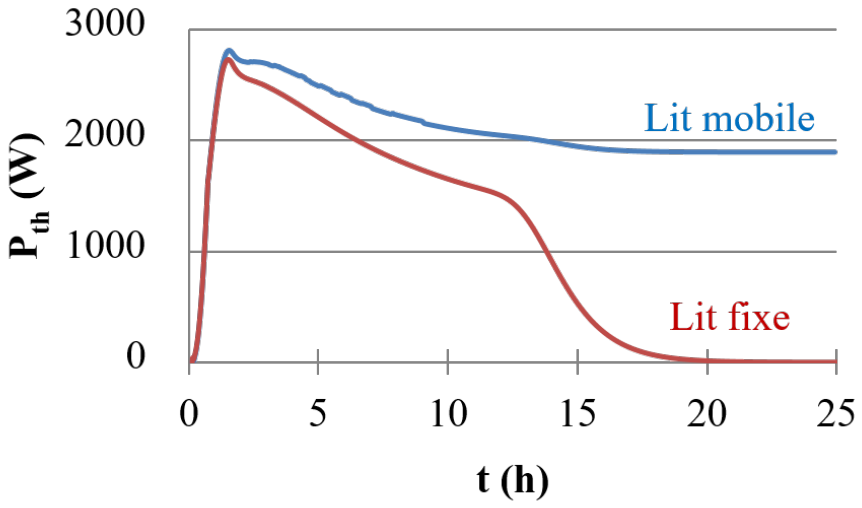


FIGURE 4.14 – Comparaison entre un lit mobile et un lit fixe : Puissance thermique des réacteurs

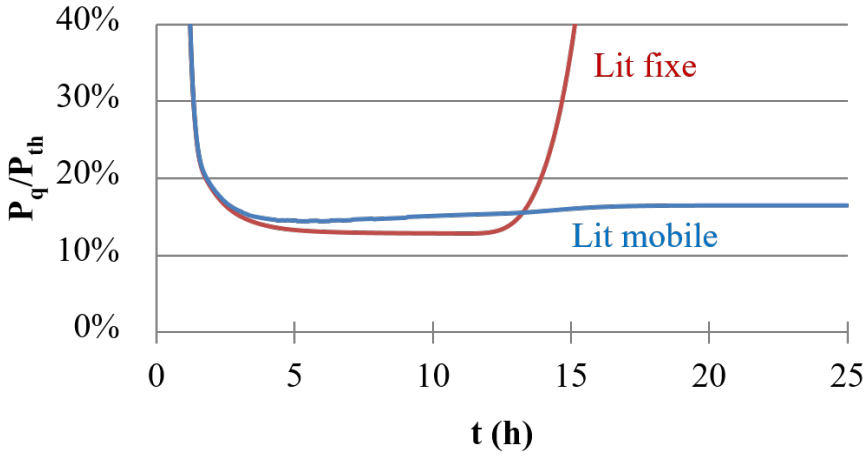


FIGURE 4.15 – Comparaison entre un lit mobile et un lit fixe : Critère de performance

Ces figures mettent en évidence la nature continue et discontinue du lit mobile et du lit fixe, respectivement. On peut observer que le lit fixe atteint une température supérieure au lit mobile (Figure 4.13) parce que la vitesse, u_s, choisie pour les simulations n'est pas vraiment optimale (voir §4.2.3). Cela n'implique pas forcément une puissance thermique supérieure (Figure 4.14). En effet, dans le lit mobile, la zone hydratée est toujours plus importante que dans le lit fixe, pour les même conditions d'exploitation (Δp et $y_{v,in}$). La perméabilité globale, et donc, le débit volumique de l'air, est ainsi plus élevée dans un lit mobile que dans le lit fixe. Ce phénomène est illustré dans la Figure 4.16 qui présente l'allure du front de réaction dans les deux cas (lit mobile et lit fixe) alors que le régime stationnaire n'a pas encore été atteint.

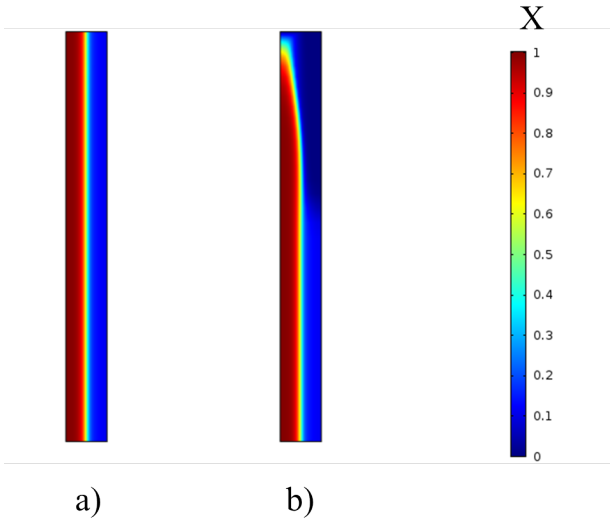


FIGURE 4.16 – Répartition du taux d'hydratation, X, au bout de 5 h, pour les conditions du cas de référence, dans a) le lit fixe et b) le lit mobile

Cela signifie également que le lit fixe nécessite une puissance inférieure, P_q, pour la circulation de l'air dans le lit poreux (Figure 4.15). Il apparaît ainsi que le facteur P_q/P_{th} atteint une valeur équivalente au cours de la réaction dans un lit fixe (7 % au minimum) que dans un lit mobile (8,27 % au minimum et 9,92 % en régime stationnaire : à partir de 21 h). Une fois que tout le solide a réagi dans le lit fixe, la puissance thermique, P_{th}, est nulle et le facteur P_q/P_{th} augmente donc très rapidement à la fin de la réaction (c'est pourquoi la Figure 4.15 ne montre que les 16 premières heures de fonctionnement du lit fixe).

Au regard des ces résultats, les performances d'un réacteur à lit fixe semblent légèrement supérieures à celles d'un réacteur à lit mobile, car la température de sortie de l'air, $T_{h,in}$, est un critère essentiel dans les opérations de déstockage de chaleur. Cependant, la nature continue du réacteur à lit mobile apparaît comme une excellente solution pour les installations de grande capacité, telles que les systèmes de stockage pour des applications en réseau de chaleur (> 300 kW [1]). En effet, le principal avantage des technologies fonctionnant en continu est la possibilité d'obtenir des performances stables dans le temps qui peuvent être aisément régulées selon les besoins.

4.3 Conclusion

Dans un premier temps, le modèle complet 2D a été validé en confrontant les résultats de simulation à des données expérimentales tirées, d'une part, de la littérature et, d'autre part, de l'exploitation du prototype OMBRES, développé pour cette étude (voir Chapitre 3).
Afin d'obtenir une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et numériques, deux paramètres du réactif solide (l'enthalpie de réaction et la masse initiale) ont fait l'objet d'une mo-

dification par rapport aux données tirées de la littérature. Cette variation est expliquée par les incertitudes de mesure associées à ces paramètres. La simulation des essais expérimentaux réalisés avec le prototype OMBRES a permis de valider cette affirmation.

Ce chapitre présente également l'étude numérique d'un réacteur à lit mobile à courants croisés fonctionnant sous air humide, dans lequel s'effectue la réaction thermochimique du couple $SrCl_2/SrCl_2.6H_2O$. Le comportement du lit poreux réactif et les performances du réacteur sont évaluées selon les conditions opératoires définies par les paramètres d'entrée de l'air humide dans le réacteur. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel de simulation par éléments finis, COMSOL Multiphysics. Le modèle utilisé pour mener cette étude numérique a été présenté et validé au Chapitre 2.

Dans un premier temps, la simulation d'un cas de référence nous permet d'étudier le comportement du lit réactif à travers la répartition du taux d'hydratation et des différents champs de pression, de température et de vitesse de l'air. On observe la formation d'un front de réaction qui sépare le lit en deux parties le long de sa diagonale : une zone totalement hydratée (en bas du réacteur) et une zone complètement déshydratée (en haut du réacteur). La différence de perméabilité importante entre les zones hydratée et déshydratée crée un profil de vitesse de l'air non-homogène et bidirectionnel, donnant une allure courbe au front de réaction.

Une étude paramétrique montre que les conditions d'entrée de l'air (pression et taux d'humidité) influencent grandement les performances du réacteur, évaluées par la température de sortie de l'air, la puissance thermique du réacteur ainsi que le rapport entre la puissance nécessaire à la ventilation de l'air dans le lit poreux et la puissance thermique. Cette analyse pointe l'importance de la régulation des conditions d'entrée du flux d'air humide mais également celle de la vitesse du solide. En effet, ce paramètre a un grand impact sur les performances du système et doit être adapté aux conditions de l'air afin d'atteindre des valeurs optimales de température et de puissance thermique.

Une étude comparative entre un réacteur à lit mobile et un réacteur à lit fixe, dans les mêmes conditions d'exploitation, est proposée. Les performances du réacteur à lit fixe apparaissent légèrement supérieures en terme de température et de consommation énergétique (relative à la puissance nécessaire à la ventilation de l'air dans le lit). Cela est principalement dû à la difficulté d'adapter parfaitement la vitesse du solide afin d'obtenir les performances optimales du réacteur. Cependant, le caractère continu du réacteur à lit mobile est un avantage pour les opérations de stockage de chaleur de grande capacité car cela permet de réduire la taille du réacteur (qui n'est pas lié directement à la capacité de stockage) et d'obtenir des performances stables, régulées selon les besoins.

Conclusion et Perspectives

Les réactions thermochimiques sont des solutions intéressantes pour le stockage de chaleur issue de sources renouvelables car ces dernières sont, par nature, intermittentes, et cette technique de stockage ne présente pas de pertes thermiques durant la période de stockage, ce qui permet d'emmagasiner l'énergie sur de plus longues durées que les autres solutions (chaleur sensible et latente). Cette technologie permet donc d'envisager le stockage de la chaleur solaire captée en été et utilisée en période hivernale. De plus, les réactions thermochimiques présentent une densité de stockage supérieure aux autres solutions, permettant ainsi de réduire le volume occupé par le système de stockage.

Le travail de thèse a porté sur l'étude d'un réacteur de stockage thermochimique à lit mobile fonctionnant sous air humide. Le cadre de cette étude porte sur le stockage de chaleur pour des applications en réseaux de chaleur (RC). En effet, les RC rassemblent les systèmes de production, de stockage et de distribution de l'énergie à l'échelle d'un quartier, ce qui présente plusieurs avantages : la diversification possible des sources d'énergie (essentielle pour l'exploitation des énergies renouvelables) et l'adaptabilité du réseau aux fluctuations de production/consommation. Ce projet a pour but de développer et d'analyser une technologie de réacteur séparé du système de stockage. Cette solution technique a pour avantage majeur de dissocier la puissance thermique produite ou consommée de la capacité de stockage du procédé, augmentant ainsi la densité énergétique du système.
Une étude comparative des différents réacteurs solide/gaz, présentée dans le Chapitre 1, prenant en compte les contraintes de l'étude (granulométrie du solide, optimisation du contact entre les phases, réduction du volume total, ...) a abouti au choix du réacteur à lit mobile à courant croisé : le solide s'écoule lentement de haut en bas du réacteur et est traversé en courant croisé par un flux d'air humide transportant la vapeur d'eau et la chaleur.
Afin d'analyser les différents phénomènes mis en jeu dans ce type de technologie, le système a été étudié d'un point de vue pratique à travers l'expérimentation d'un prototype de réacteur, et numérique, à travers la modélisation du réacteur développé.

Le choix de développer un réacteur à lit mobile fonctionnant sous air humide a été fait à partir d'une large étude bibliographique, faisant l'objet du Chapitre 1 de ce manuscrit. Ce choix repose

sur le fait que cette technologie est simple et permet un bon contact entre le réactif solide et l'air humide tout en réduisant au minimum le volume d'air nécessaire par rapport au volume de solide. De plus, ce type de réacteur est adapté à une large gamme de granulométrie de solide.
Dans ce premier Chapitre est également dressé un inventaire des différents matériaux solides thermochimiques, qui a permis de présélectionner les deux couples réactifs dont les niveaux de température sont les mieux adaptés à des applications en réseau de chaleur : les couples $SrCl_2/SrCl_2.H_20$ et $MgBr_2/MgBr_2.6H_20$.

Le deuxième Chapitre présente les deux modèles développés pour simuler le fonctionnement du réacteur : le modèle à Front Raide et le modèle 2D complet.
Le modèle à Front Raide est un modèle analytique 1D. Il permet d'estimer la vitesse optimale du solide en fonction de la surface d'entrée de l'air et des conditions opératoires de l'air humide (débit, température et taux d'humidité). Ainsi, il s'agit d'un bon outil de pré-dimensionnement d'un réacteur thermochimique à lit mobile.
Cependant, ce modèle présente certaines limites, ce qui nécessite le développement d'un modèle plus complet, prenant en compte la réactivité du système ainsi que les phénomènes de transfert de masse et de chaleur au sein de la zone réactive. Ce modèle complet 2D a été exploité avec le logiciel de simulation par éléments finis COMSOL Multiphysics et a été validé avec les résultats expérimentaux obtenus avec le prototype de réacteur donc la conception et l'exploitation sont présentés dans le Chapitre 3.

Le troisième Chapitre présente, dans un premier temps, les différents tests de caractérisation menés sur les couples réactifs présélectionnés dans le Chapitre 1. Ces tests ont permis, d'une part, d'obtenir des données utiles à la simulation numérique du système et, d'autre part, d'affiner le choix du réactif pour l'exploitation expérimentale. En effet, le couple $MgBr_2/MgBr_2.6H_20$ s'est avéré particulièrement corrosif, c'est pourquoi son utilisation a été écartée pour cette étude.
Dans un second temps, ce chapitre présente la conception et la réalisation du prototype de réacteur à lit mobile qui servira à l'analyse expérimentale du système. Un certain nombre de problèmes ont été rencontrés. Le principal est lié à l'approvisionnement du réactif solide dont la granulométrie, et donc la perméabilité, ne correspondait pas à celle observée lors des tests de caractérisation, empêchant ainsi son utilisation pour les essais expérimentaux. Par manque de temps, un autre réactif a été utilisé, en faible quantité par rapport à la capacité prévue du prototype, ce qui a largement limité son exploitation.
Malgré tout, des tests expérimentaux d'hydratation ont été réalisés et ont permis, d'une part, d'observer le comportement physique du lit (écoulement du lit, passage préférentiels, formation de bloc) et donc, les limitations de cette technologie avec ce type de matériaux et, d'autre part, d'étudier le comportement réactif et thermique de ce système dans les premières heures de la réaction. En effet, les observations suivantes ont été faites :

— Les temps caractéristiques de la montée en température du lit réactif ont notamment été mis en évidence. Cette inertie thermique d'une durée de 1 à 2 h est significative à l'échelle d'une journée et doit donc être prise en compte lors des opérations d'arrêt et de relance du procédé.
— Il apparaît que l'impact des passages préférentiels dans le lit sur les performances du réacteur est non-négligeable. Ils doivent donc être très limités, c'est pourquoi une bonne coulabilité du solide est essentielle afin de réduire la formation de voûte stable dans le lit.
— Le titre de vapeur de l'air à l'entrée du réacteur est le paramètre le plus déterminant pour favoriser la puissance de la réaction. Ceci est un inconvénient car le taux d'humidité de l'air ambiant en période de déstockage de l'énergie (période hivernale) est souvent faible et l'humidification de l'air est un procédé très énergivore.
— La circulation du solide abaisse sensiblement le point d'équilibre atteint pas la réaction.

Le dernier chapitre présente l'étude numérique du réacteur avec le couple réactif sélectionné pour cette étude mais qui n'a pas pu faire l'objet de tests expérimentaux : $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$. Il s'agit de l'analyse du fonctionnement du réacteur à lit mobile à travers le profil de température, de pression, de vitesse de l'air et du taux d'hydratation du solide dans la zone réactive, ainsi que l'évaluation des performances du réacteur (puissance et température en sortie du lit).
Une étude paramétrique a été menée afin d'estimer l'influence des conditions opératoires (débit et humidité de l'air, vitesse du solide) sur les paramètres cités ci-avant.
Il a été mis en évidence la présence d'un front de réaction qui sépare le lit le long de sa diagonale entre une zone complètement hydratée et une autre zone complètement déshydratée. Ce front de réaction dépend fortement des conditions d'entrée de l'air dans le réacteur. La différence de perméabilité importante entre les zones hydratée et déshydratée, provoque un profil de vitesse de l'air non-homogène et bidirectionnel qui donne une allure légèrement courbe au front de réaction.

De manière générale, cette étude expérimentale et numérique a mis en évidence les avantages et les limitations du réacteur à lit mobile par rapport aux réacteurs à lit fixe, communément développés pour des applications de stockage thermochimique.
En effet, le fait de pouvoir mener des opérations continues permet d'obtenir des performances stables dans le temps, qui peuvent être régulées selon les besoins. La nature continue des réacteurs séparés est donc une bonne solution pour les installations de grandes capacités, tels que les réseaux de chaleur (> 300 kW), car cela permet de concentrer les contraintes techniques sur le réacteur et d'utiliser une simple cuve de stockage pour le matériau thermochimique.
Cependant, la circulation du solide peut s'avérer délicate selon les matériaux solides. Une mauvaise coulabilité du solide peut entraîner l'apparition de passages préférentiels dans le lit et compliquer l'automatisation du procédé. C'est pourquoi le choix du réactif est plus contraignant avec l'utili-

sation d'un réacteur à lit mobile. De plus, une bonne coulabilité est nécessaire au bon contrôle de la vitesse du solide, ce qui est important pour l'optimisation des performances.

Quelle que soit la technologie choisie, l'humidité de l'air à l'entrée du réacteur reste une problématique majeure pour les systèmes de stockage par voie thermochimiques. Ce paramètre est déterminant pour les performances du réacteur alors qu'en période de décharge de l'énergie, typiquement la période hivernale, le titre de vapeur de l'air atmosphérique est faible.
Pour pallier à cette problématique il serait important de se pencher sur des sources d'énergies gratuites pour l'humidification de l'air, telle que la géothermie.

Á partir de ses résultats, on peut citer quelques points qui restent encore à approfondir afin d'évaluer la faisabilité pratique de son utilisation.
En premier lieu, il est important de mener une campagne d'exploitation complète du réacteur, en s'affranchissant des problèmes techniques rencontrés durant de cette thèse. Ainsi, le fonctionnement de la vanne pourra être automatisé et des essais plus long pourront être réalisés. La mise en arrêt et le redémarrage du réacteur pourront également faire l'objet d'une étude expérimentale afin d'estimer l'inertie thermique du réacteur et valider l'hypothèse selon laquelle, l'état réactif du lit ne varie pas significativement lorsque le réacteur n'est pas en fonctionnement. De plus, le transport du solide, du réacteur à la zone de stockage (et inversement) est un aspect important dans l'utilisation de réacteurs séparés. Une prochaine étude pourrait approfondir la question en effectuant, par exemple, des tests avec le système d'aspiration initialement prévu avec le présent prototype, en prenant en compte son utilisation dans le rendement de l'installation.
Comme perspective de ces travaux, il serait intéressant de mener une étude plus large sur la coulabilité de différents matériaux thermochimiques en prenant en compte leur réactivité (ex : variation du volume) afin d'assurer une circulation homogène dans le lit. Les matériaux composites semblent être des candidats intéressants pour ce type d'application. En effet, l'utilisation de matériaux composites formés du réactif imprégné sur une matrice poreuse, tels que la zéolithe ou le gel de silice, permettrait de s'affranchir des phénomènes de gonflement et d'agglomération rencontrés lors de l'hydratation de sels thermochimiques [24] tout en ayant une densité de stockage supérieure aux autres techniques de stockage d'énergie thermique (sensible et latente) pour une efficacité comparable [77]. De plus, des études permettent de supposer que la coulabilité de ces matériaux serait adaptée à l'utilisation d'un réacteur à lit mobile [96, 124].
Les analyses expérimentales et numériques présentées ont porté uniquement sur la phase de décharge de l'énergie, il serait donc intéressant d'étudier le réacteur également en phase de charge.
Le modèle 2D a permis d'étudier le comportement du lit réactif et de prédire ses performances en fonction des conditions opératoires. Au regard des conclusions de cette étude, ce modèle peut être amélioré, notamment en couplant les phénomènes réactifs au phénomène de transfert thermique par convection entre l'air et les grains de solide. Cela revient à ne plus considérer que le système est

pseudo-homogène. Le modèle devra également être validé avec des essais complets (ayant atteints le régime stationnaire) en hydratation et en déshydratation.
Des expériences numériques pourraient être menées afin d'analyser les performance du réacteurs pour différents matériaux thermochimiques et différentes géométries de réacteur qui pourront ainsi être optimisées. Enfin, une étude numérique approfondie permettrait de mettre en place des corrélations décrivant le fonctionnement du réacteur pour développer un méta-modèle pouvant être intégré dans un modèle plus global du procédé, prenant en compte les conduites d'air, les cuves de stockage, le transport du solide, le réseaux de chaleur et les capteurs solaires, les conditions atmosphériques et l'humidification éventuelle de l'air entrant.

Bibliographie

[1] http ://reseaux-chaleur.cerema.fr/. Enquête nationale 2013 du chauffage urbain et de la climatisation urbaine ; Les réseaux de chaleur en France ; Les réseaux de chaleur en Europe et dans le monde.

[2] H. Lund, S. Werner, R. Wiltshire, S. Svendsen, J. E. Thorsen, F. Hvelplund, and B. Vad Mathiesen. 4th generation district heating (4gdh) integrateing smart thermal grids into fututre sustainable energy systems. *Energy*, 68 :1–11, 2014.

[3] International Energy Agency. Technology roadmap - energy storage, 2014.

[4] Loi 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du grenelle de l'environnement.

[5] F. Agyenim and N. Hewitt. The development of a finned phase change material (pcm) storage system to take advantage of off-peak electricity tariff for improvement in cost of heat pump operation. *Energy and Building*, 42 :1552–60, 2010.

[6] A.B. Gallo, J.R. Simoes-Moreira, H.K.M. Costa, M.M. Santos, and E. Moutinho dos Santos. Energy storage in the energy transition context : A technology review. *Ren and Sust Energy Review*, 65 :800–22, 2016.

[7] http ://www.smartgrids-cre.fr/. Dossier : Les réseaux de chaleur et de froid intelligents.

[8] N. mazet, laboratoire promes.

[9] K.E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, and L. Luo. A review on long-term sorption solar energy storage. *Ren and Sust Energy Reviews*, 13 :2385–96, 2009.

[10] W.M. Raldow and W.E. Wentworth. Chemical heat pumps - a basic thermodynamic analysis. *Sol Energy*, 23 :75–9, 1979.

[11] V. Goetz, B. Spinner, and E. Lepinasse. A solid-gas thermochemical cooling system using $BaCl_2$ and $NiCl_2$. *Energy*, 22 :19–58, 1997.

[12] N. Mazet, M. Amouroux, and B. Spinner. Analysis and experimental study of the transformation of a non-isothermal solid/gas reacting medium. *Chem Eng Comm*, 99 :155–74, 1991.

[13] N. Yu, R.Z. Wang, and L.W. Wang. Sorption thermal storage for solar energy. *Prog in Energy and Comb Science*, 39 :489–514, 2013.

[14] H. Zondag, B. Kikkert, S. Smeding, R. Boer, and M. Bakker. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Appl Energy*, 109 :360–5, 2013.

[15] J. Xu, R.Z. Wang, and Y. Li. A review of available technologies for seasonal thermal energy storage. *Sol Energy*, 103 :610–38, 2014.

[16] H. Zondag, M. van Essen, L. Bleijendaal, J. Cot, R. Schuitema, W. van Helden, W. Planje, T. Epema, and H. Oversloot. Comparison of reactor concepts for thermochemical storage of solar heat. Technical report, ECN and TNO, Netherland, 2013.

[17] M. Neises, S. Tescari, L. Oliveira, M. Roeb, C. Sattler, and B. Wong. Solar-heated rotary kiln for thermochemical energy storage. *Sol Energy*, 86 :3040–8, 2012.

[18] P. Pardo. *Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2013.

[19] N. Mazet. *Etude de la transformation et des transferts de chaleur en milieu réactionnel solide-gaz : modélisation et identification*. PhD thesis, Université de Perpignan, 1988.

[20] P. Prades. *Transferts thermiques en milieu poreux composite : caractérisation et développement de réactifs consolidés pour transformateur thermochimique solide-gaz*. PhD thesis, Université de Perpignan, 1992.

[21] O. Coudevylle. *Elaboration, caractérisation texturale et optimisation d'un milieu poreux composite pour transformateur thermochimique*. PhD thesis, Université de Perpignan, 1995.

[22] N. Tonnet, S. Biscaglia, A.-L. Dubilly, P. Canal, and J. Faure. Etude sur le potentiel du stockage d'énergie. Technical report, ADEME, France, Octobre 2013.

[23] P. Tatsidjodoung. *Procédé de stockage d'énergie solaire thermique par adsorption pour le chauffage des bâtiments : Modélisation et Simulation numérique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014.

[24] J Cot-Gores, A Castell, and L.F. Cabeza. Thermochemical energy storage and conversion : A-state-of-the-art review of the experimental research under pratical conditions. *Ren and Sust Energy Reviews*, 16 :5207–24, 2012.

[25] F.E. Marias. *Analyse, conception et expérimentation de procédés de stockage thermique résidentiel de longue durée par réaction thermochimique à pression atmosphérique.* PhD thesis, LETh - CEA Grenoble/LITEN/DTS, 2014.

[26] E.A. Levitskij, Y.I. Aristov, M.M. Tokarev, and V.N. Parmon. Chemical Heat Accumulators : A new approach to accumulating low potential heat. *Sol Energy Mat Sol Cells*, 44 :219–235, 1996.

[27] B. Michel, P. Neveu, and N. Mazet. Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications. *Energy*, 72 :702–16, 2014.

[28] A.H. Abedin and M. A. Rosen. Closed and open thermochemical energy storage : energy- and exergy-based comparison. *Energy*, 41 :83–92, 2012.

[29] S. Mauran, H. Lahmidi, and V. Goetz. Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60 kWh by a solid/gas reaction. *Sol Energy*, 82 :623–36, 2008.

[30] A. Hauer. Thermal energy storage with zeolite for heating and cooling applications. Technical report, ZAE Bayern, Germany, 2002.

[31] H. Shao et al. Non-equilibrium thermo-chemical heat storage in porous media : Part 2 - A 1D computational model for a calcium hydroxide reaction system. *Energy*, pages 1–12, 2013.

[32] I.M. Van de Voort. Characterization of a thermochemical storage material, March 2007.

[33] C.J. Ferchaud, H.A. Zondag, J.B.J. Veldhuis, and R. De Boer. Study of the reversible water vapour sorption process of $MgSO_4.7H_2O$ and $MgCl_2.6H_2O$ under the condition of seasonal solar heat storage. In *6th European Thermal Science Conference (Eurotherm 2012)*, 2012.

[34] K.E. N'Tsoukpoe, T. Schmidt, H.U. Rammelberg, B.A. Watts, and Ruck W.K.L. A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage. *Appl Energy*, 124 :1–16, 2014.

[35] J. Guion, J.D. Sauzade, and Laügt M. Critical examination and experimental determination of melting enthalpies and entropies of salt hydrates. *Thermochim Acta*, 67 :167–79, 1983.

[36] D.D. Wagmann, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, and S.M. et al Bailey. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 ans C2 organic substances in SI units. *J Phys Chem*, 11 :2.1–2.385, 1982.

[37] K. Yasuda. Method of recovering heat of reaction. U.S. patent US4616692 A, 1986.

[38] D.R. Lide. *Physical constants of inorganic compounds.* CRC press, 2009.

[39] M. Molenda, J. Stenger, M Linder, and A. Wörmer. Reversible hydration behavior of $CaCl_2$ at high H_2O partial pressures for thermochemical energy storage. *Thermochim Acta*, 560 :76–81, 2013.

[40] F. Trausel, A.-J. de Jong, and R. Cuypers. A review on the properties of salt hydrates for thermochemical storage. *Energy Proc*, 48 :447–52, 2014.

[41] K. Vissher, J.B.J. Veldhuis, H.A.J. Oonk, P.J. van Ekeren, and J.G. Blok. Compacte chemische seizoensoplag van zonnewarmte. *ECN-C–04-074*, 2004.

[42] B. Zalba, J.M. Marin, Cabeza L.F., and Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change : materials, heat transfert analysis and applications. *Appl Therm Eng*, 23 :251–83, 2003.

[43] Z. Iyimen-Schwarz and M.D. Lechner. Energiespeucherung durch chemische reaktionen. I. DSC-messungen zur quantitativen verfolgung der enthalpieänderungen von speicherstoffen für dir hin- und rückreaktion. *Thermochim Acta*, 68 :349–61, 1983.

[44] ftp ://ftp.pmel.noaa.gov/newport/evans/NeMO2006/haz1.5-hydrate(jtb).htm.

[45] J. D'Ans, E. Lax, and R. Blachnik. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker : Band 3 : Elemente, anorganische Verbindungen und Materialen, Minerale : Bd. III. 4th ed.* Springer DE, 1998.

[46] D.L. Perry. *Handbook of inorganic compounds, 2nd ed.* CRC press, 2011.

[47] W. Voigt and D. Zeng. Solid-liquid equilibria in mixtures of molten salt hydrates for the design of heat storage materials. *Pure Appl Chem*, 74 :1909–20, 2002.

[48] F.H. Getman. Equilibrium in the system H_2O-$MgBr_2$. *Recl Trav Chim Pays-Bas*, 54 :866–72, 1935.

[49] K-D Grevel and J. Majzlan. Internally consistent thermodynamic data for magnesium sulfate hydrates. *Geochim Cosmochim Acta*, 73 :6805–15, 2009.

[50] H. Zondag, B. Kikkert, S. Smeding, R. De Boer, and M. Bakker. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Appl Energy*, 109 :360–5, 2013.

[51] G.G.T. Guarini and S. Piccini. The dehydration of $Na_2S_2O_3.5H_2O$ single crystals as studied by thermal analysis and optical microscopy. *J Chem Soc Faraday Trans*, 84 :331–42, 1988.

[52] B. Michel, N. Mazet, S. Mauran, D. Stitou, and J. Xu. Thermochimical process for seasonal storage of solar energy : characterization and modeling of a high density reactive bed. *Energy*, 31 :155–60, 2012.

[53] H. Lahmidi, S. Mauran, and V. Goetz. Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems. *Sol Energy*, 80 :883–93, 2006.

[54] Pistorius C.W.F.T. Polymorphism and incongruent melting of $SrCl_2.6H_2O$ to 50 kilobars. *Z Für Phys Chem*, 31 :155–60, 1962.

[55] P. Patnaik. *Handbook of inorganic chemicals.* McGraw-Hill Professional, 2003.

[56] V. Van Essen, J. Cot Gores, L.P. Bleijendaal, H. Zondag, R. Schuitema, and W.G. Van Helden. Characterization of salt hydrates for compact seasonal thermochemical storage. In *Proceedings of the ASME 3rd international conference on energy sustainability*, July 19-23 2009.

[57] A-F. Basha and M.A.F. Basha. Structural and thermal degradation studies on thin films of the nanocomposite system PVP-Ce($SO_4.4H_2O$. *Polym Bull*, 68 :151–65, 2012.

[58] D.A. Deshpanded, K.R. Ghormare, N.D. Deshpanded, and A.V. Tankhiwale. Dehydration of crystalline $K_2CO_3.1,5H_2O$. *Thermochim Acta*, 202 :301–6, 1992.

[59] A.K. Galwey and M.E. Brown. *Thermal decomposition of ionic solids : chemical properties and reactivities of ionic crystalline phases. 1st ed.* Elsevier Science, 1999.

[60] J. Jänchen and H. Stach. Adsorption properties of porous materials for solar thermal energy storage and heat pump applications. *Energy Proc*, 30 :289–93, 2012.

[61] S.K. Henninger, F.P. Schmidt, and Henning H.-M. Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications. *Appl Therm Eng*, 30 :1692–702, 2010.

[62] J. Jänchen and H. Stach. Shaping adsorption properties of nano-porous molecular sieves for solar thermal energy storage and heat pump applications. *Sol Energy*, 104 :16–8, 2014.

[63] K.C. Ng, H.T. Chua, C.Y. Chung, C.H. Loke, T. Kashiwagi, A. Akisawa, and B.B. Saha. Experimental investigation of the silica gel-water adsorption isotherm characteristics. *Appl Therm Eng*, 21 :1631–42, 2001.

[64] Xin Li, Z. Li, Q. Xia, and H. Xi. Effect of pore sizes of porous silica gels on desorption activation energy of water vapour. *Appl Therm Eng*, 27 :867–76, 2007.

[65] S.K. Henninger, G. Munz, K.-F. Ratzsch, and P. Schossig. Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machine. *Ren Energy*, 173 :86–91, 2011.

[66] W. Lutz, H. Toufar, D. Heidemann, N. Salman, C.H. Rüscher, T.M. Gesing, J.-C. Buhl, and R. Bertram. Siliceous extra-framework species in dealuminated Y zeolites generated by steaming. *Microporous Mesoporous Mat*, 104 :171–8, 2007.

[67] J.C. Moïse, J.P. Bellat, and A. Méthivier. Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium. *Microporous Mesoporous Mat*, 43 :91–101, 2001.

[68] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, and Brösicke. Studies of the water adsorption on zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat. *Sol Energy*, 76 :339–44, 2004.

[69] M.-H. Simonot-Grange, A. Elm'Chaouri, and G. Weber. Characterization of the dealumination effect into h faujasites by adsorption : Part 1. the water molecule as a structural aluminum ion selective probe. *Zeolites*, 12 :155–9, 1992.

[70] T. H. Herzog, J. Jänchen, E. M. Kontogeorgopoulos, and W. Lutz. Steamed zeolites for heat pump applications and solar driven thermal adsorption storage. *Energy Proc*, 48 :380–3, 2014.

[71] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler, and W. Stach, H. Brösicke. Calorimetric investigation on zeolites, $AlPO_4$'s and $CaCl_2$ impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat. *Thermochim Acta*, 434 :37–41, 2005.

[72] H. van Heyden, G. Munz, L. Schnabel, F. Schmidt, S. Mintova, and T. Bein. Kinetics of water adsorption in microporous aluminophosphate layers for regenerative heat exchangers. *Appl Therm Eng*, 29 :1514–22, 2009.

[73] A. Rezk, R. Al-Dadah, S. Mahmoud, and A. Elsayed. Characterization of metal organic frameworks for adsorption cooling. *Int J Heat Mass Trans*, 55 :7366–74, 2012.

[74] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, Fröde H., A. Henschel, S. Siegle, and S. Kaskel. Characterization of metal organic frameworks by water adsorption. *Microporous Mesoporous Mat*, 120 :325–30, 2009.

[75] F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, and C. Janiak. MIL-100(Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes - a promising application. *J Mater Chem*, 22 :10148–51, 2012.

[76] M. Takbiri, K.J. Jozani, A.M. Rashidi, and H.R. Bozorgzadeh. Preparation of nanostructured activated alumina and hybrid alumina-salica by chemical precipitation for natural gas dehydratation. *Microporous Mesoporous Mat*, 82 :708–16, 2013.

[77] H. Wu, S. Wang, and D. Zhu. Effects of impregnating variables on dynamic sorption characteristics and storage properties of composite sobent for solar heat storage. *Sol Energy*, 81 :864–71, 2007.

[78] K. Posern and C. Kaps. Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of $MgSO_4$ and $MgCl_2$. *Thermochim Acta*, 502 :73–6, 2010.

[79] Y.Y. Tanashev, A.V. Krainov, and Y.I. Aristov. Thermal conductivity of composite sorbent salt in porous matrix for heat storage and transformation. *Appl Therm Eng*, 61 :401–7, 2013.

[80] B. Dawoud and Y.I. Aristov. Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on selective water sorbents, silica gel and alumina under typical operating conditions of sorption heat pump. *Int J Heat Mass Trans*, 46 :273–81, 2001.

[81] Y.I. Aristov, I.V. Koptyug, L.G. Gordeeva, L.Y. Il'ina, and I.S. Glaznev. Dynamics of water vapor sorption in a $CaCl_2$/silica gel/binder bed : The effect of the bed pore structure. *Kinetics Catalysis*, 47 :776–81, 2006.

[82] S. Afflerbach, M. Kappes, A. Gipperich, R. Trettin, and W. Krumm. Semipermeable encapsulation of calcium hydroxide for thermochemical heat storage solutions. *Sol Energy*, 148 :1–11, 2017.

[83] Wagner W. Modularer energiespeicher nach dem sorptionsprinzip mit hoher energiedichte : (modestore) ; ein projektbericht im rahmen der programmlinie : Haus der zukunft. *Bundesministerium für Verkehr Innovation und Technologie*, Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften, 2006.

[84] T. NUNEZ, H.M. Henning, and W. Mittelbach. High energy density heat storage system - achievements and future work. In *9th International Conference on Thermal Energy Storage*, 2003.

[85] http ://www.meteofrance.com/. Grenoble, Isère, France.

[86] B. Mette, H. Kerskes, and H. Drück. Concepts of long-term thermochemical energy storage for solar thermal applications – selected examples. *Energy Proc*, 30 :321–30, 2012.

[87] K. Iammak, W. Wongsuwan, and T. Kiatsiriroj. Investigation of modular chemical energy storage performance. In *The Joint Internationnal Conference on "Sustainable Energy and Environment"*, 2004.

[88] R. Boer, W.G. Haije, J.B.J. Velhuis, and S.F. Smeding. Solid sorption cooling with integrated storage : The SWEAT prototype. Technical report, ECN, Netherland, 2004.

[89] D. Jaehnig, R. Hausner, W. Wagner, and C. Isaksson. Thermo-chemical storage for solar space heating in a single- family house. Technical report, AEE - Institute for Sustainable Technologies, Austria, 2006.

[90] C. Bales. Laboratory tests of chemical reactions and prototype sorption storage units. Technical report, SERC, Sweden, 2008.

[91] H.A. Zondag, B.W.J. Kikkert, S. Smeding, and M. Bakker. Thermochemical seasonal solar heat storage with $MgCl_2.6H_2O$: first upscaling of the reactor. Technical report, ECN, Netherland, 2011.

[92] S. Hongois. *Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2012.

[93] B. Michel, N. Mazet, and P. Neveu. Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with a hydrate salt and moist air for thermal storage of solar energy : Global performance. *Applied En*, 129 :177–86, 2014.

[94] B. Mette, H. Kerskes, H. Drück, and H. Müller-Steinhagen. New highly efficient regeneration process for thermochemical energy storage. *Appl Energy*, 2013.

[95] A. Lass-Seyouma, D. Borozdenko, T. Friedrich, T. Langhof, and S. Mackb. Practical test on a closed sorption thermochemical storage system with solar thermal energy. *Energy Proc*, 91 :182–9, 2016.

[96] H. Kerskes, B. Mette, F. Bertsch, S. Asenbeck, and Drück H. Chemical energy storage using reversible solid/gas-reaction (CWS) - results of the research project. *Energy Proc*, 30 :294–304, 2012.

[97] M.N. Azpiazu, J.M. Morquillas, and A. Vazquez. Heat recovery from a thermal energy storage based on the $Ca(OH)_2/CaO$ cycle. *Appl Therm Eng*, 23 :733–41, 2003.

[98] C. Laguérie. Techniques de mise en contact entre phases solides et gazeuses. *Techniques de l'Ingénieur*, a5850, 1988.

[99] M. Barati Dalenjan, E. Jamshidi, and H. Ale Ebrahim. A screw-brush feeding system for uniform fine zinc oxide powder feeding and obtaining a homogeneous gas-particule flow. *Adv Powder Technol*, 26 :303–8, 2015.

[100] C. Feng, P. Vueyuan, X. Ziwen, and S. Pencheng. thermodynamic performance simulation of a twin-screw multiphase pump. *Proc Instn Mech Engrs*, 215 :Part E, 2001.

[101] P. Trambouze. Réacteurs chimiques - Technologie. *Techniques de l'Ingénieur*, j4020, 1993.

[102] D. Geldart. Types of gas fluidization. *Powder Tech*, 7 :285–92, 1973.

[103] J. Villermaux. Réacteurs chimiques - Principes. *Techniques de l'Ingénieur*, j4010, 1994.

[104] A. Accary and C. Eyraud. Analyses thermique et calorimétrique différentielles. *Techniques de l'Ingénieur*, p1295, 1992.

[105] K. Saleh and P. Guigon. Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés physiques des solides divisés. *Techniques de l'Ingénieur*, j2251, 2014.

[106] R. Condotta. *Coulabilité des poudres cohésives : mesures aux faibles contraintes, granulaires humides et application à une poudre industrielle.* PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.

[107] Y. Jannot. *Théorie et pratique de la métrologie thermique.* LEMTA, 2011.

[108] U.R. Evans. An introduction to metallic corrosion, 1963.

[109] L. Jaubert. *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non-alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques.* PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.

[110] B. Michel. *Procédé thermochimique pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire : modélisation multiéchelles et expérimentation d'un prototype sur air humide.* PhD thesis, Université Via Domitia Perpignan, 2012.

[111] H Lahmidi. *Stockage d'énergie solaire par procédé à sorption solide/gaz : application au chauffage et à la climatisation.* PhD thesis, Université de Perpignan, 2005.

[112] G. Puaux. *Simulation numérique des écoulements aux échelles microscopique et mésoscopique dans le procédé RTM.* PhD thesis, Université de recherche Paris Science et Lettres - Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2011.

[113] P. Neveu. Propriétés thermodynamiques des systèmes réactifs solide/gaz. *Document interne, CNRS, PROMES, Université de Perpignan*, 2012.

[114] B. Michel, N. Mazet, and P. Neveu. Experimental investigation of an open thermochemical process operating with a hydrate salt for thermal storage of solar energy : local reactive bed evolution. *Appl Energy*, 180 :234–44, 2016.

[115] R Olivès and S. Mauran. A highly conductive porous medium for solid-gas reactions : effect of the dispersed phase on the thermal tortuosity. *Transport in Porous Media*, 43 :377–94, 2001.

[116] A. Fopah Lele. *At thermochemical heat storage system for households : thermal transfers coupled to chemical reaction investigations.* PhD thesis, Faculty of Sustainability, Lüneburg, 2015.

[117] N. Le Pierrès. *Procédé solaire de production de froid basse température (- 28 °C) par sorption solide-gaz.* PhD thesis, Université Via Domitia Perpignan, Septembre 2005.

[118] R. W. Krantz. Measurements of friction coefficients and cohesion for faulting and fault reactivation in laboratory models using sand and sand mixtures. *Tectonophysics*, 188 :203–7, 1991.

[119] E. Cokca, O. Erol, and F. Armangil. Effects of compaction moisture content on the shear strentgh of an unsaturated clay. *Geotechnical and Geological Engineering*, 22 :285–97, 2004.

[120] K. Saleh and P. Guigon. Mise en œuvre des poudres - Stockage et écoulement des silos. *Techniques de l'Ingénieur*, j2255, 2012.

[121] A. Caravella, S. Hara, A. Obuchi, and J. Uchisawa. Role of the bi-dispersion of particle size on tortuosity in isotropic structures of spherical particles by three-dimensional computer simulation. *Chemical Engineering Science*, 84 :351–71, 2012.

[122] K. Talukdar and T.K. Gogoi. Exergy analysis of a combined vapor power cycle and boiler flue gas driven double effect water-libr absorption refrigeration system. *Energy conversion and management*, 108 :468–77, 2016.

[123] K. Johannes, F. Kuznik, J.-L. Hubert, F. Durier, and C. Obrecht. Design and characterisation of a high powered energy dense zeolite thermal energy storage system for buildings. *Appl Energy*, 159 :80–6, 2016.

[124] E.C. Abdullah, A.M. Salam, and A.R. Aziz. Cohesiveness and flowability properties of silica gel powder. *Physics International*, 1 :16–21, 2010.

Annexe A

Résultats de la 2ème série de tests de corrosivité

Cette série de tests de corrosivité fait suite à la première série de tests présentée dans le §3.1.1, page 82.
A ce stade de l'étude, au regard des résultats obtenus après la première série de tests de corrosivité sur l'inox 316L et le cuivre, l'utilisation du $MgBr_2$, trop corrosif, a été écarté pour les tests expérimentaux sur le prototype de réacteur afin de prévenir sa dégradation à long terme. Il a été décidé dès lors, afin de réduire la taille de l'échantillonnage, que les prochains tests de corrosivité ne seraient effectués qu'avec le $SrCl_2$ sous forme déshydratée et en solution saturée en suivant le même protocole que pour la première série de tests. Cette deuxième série de tests concerne d'autres matériaux envisagés pour la conception du prototype (Figure A.1) : le polycarbonate, le caoutchouc fluoré, le téflon, le caoutchouc siliconé et l'aluminium, dont les utilisations sont détaillées par la suite.
Les résultats des tests sont présentés dans la Figure A.2.

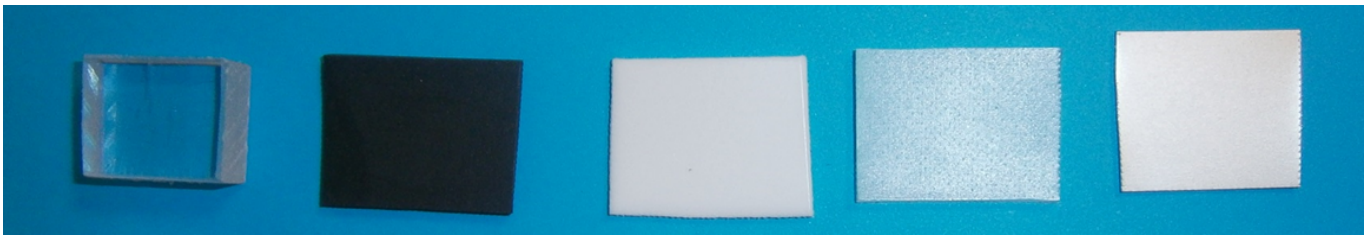


FIGURE A.1 – Matériaux testés en corrosivité, de gauche à droite : Polycarbonate (PC), caoutchouc fluoré (F), téflon (T), caoutchouc siliconé (S), aluminium (A)

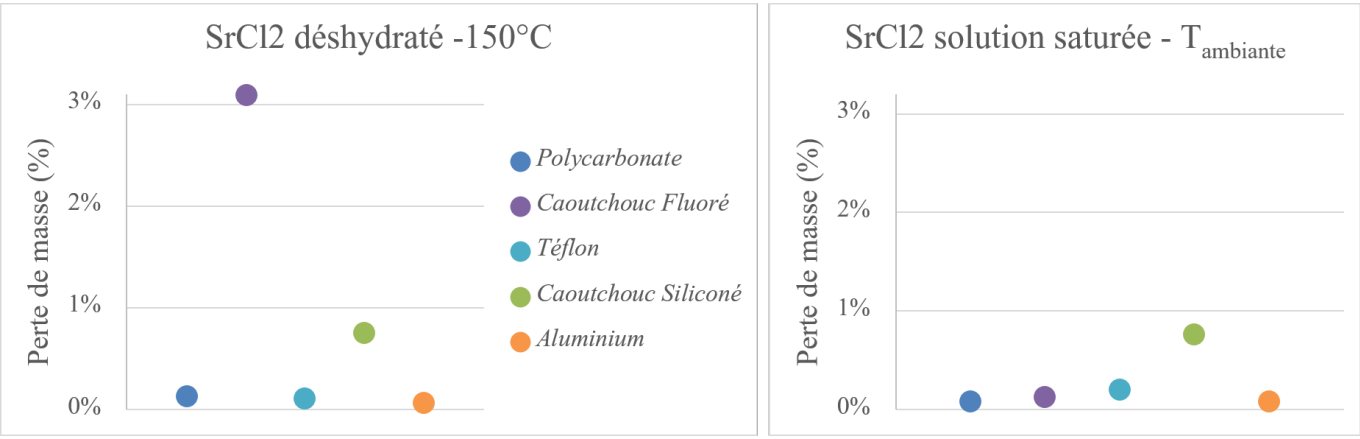


FIGURE A.2 – Résultats des tests de corrosivité sur les matériaux présentés dans la Figure A.1

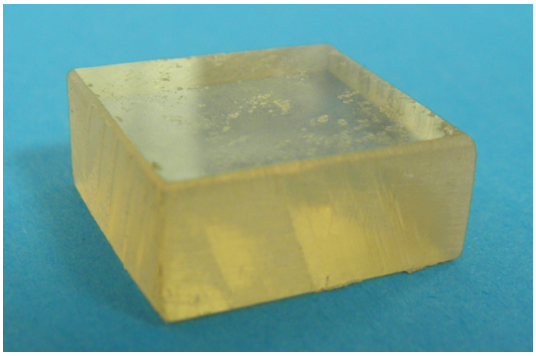


FIGURE A.3 – Aspect du polycarbonate après un mois en contact avec du $SrCl_2$ à 150 °C

Le Tableau A.1 regroupe les valeurs des différentes vitesses de corrosion des différents matériaux :

Matériau	$SrCl_2$	
	Déshydraté	Solution Saturée
PC	0,82 cm/an ± 258 %	0,56 cm/an ± 66 %
F	4,50 cm/an ± 1 %	1,14 cm/an ± 217 %
S	6,52 cm/an ± 47 %	5,43 cm/an ± 55 %
T	0,07 cm/an ± 2005 %	0 cm/an
A	0,11 cm/an ± 995 %	0,33 cm/an ± 328 %

TABLE A.1 – Valeurs moyennes des vitesses de corrosion du $SrCl_2$

Ces résultats permettent d'éliminer certains matériaux pour la réalisation du prototype. Notamment le caoutchouc siliconé qui présente une perte de masse de 0.56 ± 0.28 % (u_{corr} = 6,52 cm/an ± 47 %) en solution saturée et 0.65 ± 0.27 % (u_{corr} = 5,43 cm/an ± 55 %) à 150 °C (à noter que les incertitudes de ces mesures sont très élevées en raison de la faible masse initiale de l'échantillon, les valeurs obtenues doivent donc être interprétées avec précaution). Le caoutchouc

fluoré quant à lui présente une perte de masse de 2.99 ± 0.17 % (u_{corr} = 4,50 cm/an ± 1 %) lors des essais sur le sel déshydraté à 150 °C, cependant on ne constate pas de perte de masse significative de ce matériau lors des essais en solution saturée, cette détérioration semble donc être plutôt due à la montée en température de 150 °C. Le polycarbonate ne semble pas être détérioré par le sel, cependant l'échantillon testé à 150 °C devient orange et plus opaque (Figure A.3), ce qui doit donc être dû à la haute température et non au contact du réactif. Le téflon et l'aluminium ne présentent aucun signe de corrosion au contact du $SrCl_2$.

Le prototype est principalement conçu en inox 316L mais les matériaux précédemment testés ont également servi à sa construction :

— l'aluminium (A) a servi à l'élaboration de l'armature du réacteur, il n'est pas en contact du sel mais les tests de corrosivité ont tout de même été réalisés sur ce matériau afin de prévenir les risques de dégradation en cas de fuite de solide du réacteur.
— Le polycarbonate (PC) a été utilisé pour l'installation des "jours" situés sur les côtés du réacteur.
— Le téflon a servi à la construction de la vanne à écluse afin d'assurer son étanchéité. Ce matériau a également été utilisé pour l'isolation thermique du réacteur : il a été placé sur les jonctions entre le réacteur et l'armature afin d'éviter les ponts thermiques.
— Le caoutchouc fluoré a présenté des signes de dégradation lors des tests réalisés avec du sel déshydraté à 150 °C. Il a été estimé, au vu du résultat du test en solution saturée, que cette dégradation était due essentiellement à la chaleur, ce matériau a donc tout de même été utilisé dans la construction de la vanne à écluse (il constitue les pâles de la vanne) qui sera suffisamment éloignée de la zone réactive pour ne pas atteindre des températures trop élevées.

Annexe B

Résultats des tests de cisaillement - $SrCl_2/SrCl_2.H_2O$

Les résultats des tests de cisaillement décrits dans le chapitre §3.1.3, page 86, sont détaillés dans cette Annexe. Ces résultats sont présentés sous forme de courbes de cisaillement et de lieux d'écoulement (Figures B.1, B.2, B.3 et B.4). Les différents tests ont été réalisés avec du $SrCl_2$ et du $SrCl_2.H_2O$. Les tests Poudre - Poudre (PP) ont permis de déterminer l'angle de frottement interne de chaque réactif et d'estimer leurs cohésions, les tests Poudre - INOX ont permis de déterminer les angles de frottement poudre/parois.

B.1 Calculs d'incertitudes

Les grandeurs mesurées lors des tests de cisaillement sont les suivantes :

Grandeurs	Incertitude
Longueur de la boîte, L	$\Delta L = 1\ mm$
Déplacement, d	$\Delta d = 0,5\ mm$
Effort horizontal, σ_h	$\Delta\sigma_h = 0,0403\ kN$
Masse appliquée sur le bras de levier, m	$\Delta m = 1\ g$

Table B.1 – Incertitudes de mesures des grandeurs relevées - tests de cisaillement

Incertitudes sur les contraintes mesurées

La contrainte de cisaillement horizontale, τ est calculée avec la formule suivante :

$$\tau = \frac{\sigma_h}{A} \tag{B.1}$$

Avec, A, la surface intérieure de la boîte de cisaillement : $A = L \times (L - d)$. L'incertitude sur la contrainte horizontale est donc calculée avec la relation suivante :

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{\Delta\sigma_h}{\sigma_h} + \frac{\Delta A}{A} \tag{B.2}$$

Avec,

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{(2L + d)\Delta L + L\Delta d}{L(L - d)} \tag{B.3}$$

Le bras de levier applique un rapport de 10 par rapport à la masse disposée, la contrainte normale est donc exprimée par :

$$\sigma_n = \frac{m \times 9,81 \times 10}{A} \tag{B.4}$$

Son incertitude est donc calculée comme suit :

$$\frac{\Delta\sigma_n}{\sigma_n} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta A}{A} \tag{B.5}$$

Incertitude sur les angles de frottement et la cohésion

Les angles de frottement sont déterminés à partir de la loi de Coulomb :

$$\tau_{rupt} = C + \sigma_n \tan\phi \tag{B.6}$$

Les valeurs et les incertitudes associées des paramètres C et $\tan\phi$ sont déterminés graphiquement en prenant en compte l'incertitude de chaque point de la droite. En effet, en traçant les barres d'incertitude, on obtient des zones d'incertitudes rectangulaires qui comprennent en théorie la valeur réelle de chaque mesure. Le but de la méthode est de tracer les deux droites extrêmes (ayant la pente la plus forte et la plus faible possible) comprises dans les zones d'incertitude de chaque point (Figure B.1 b.). On obtient ainsi deux équations de droite : en rouge sur la Figure, $y = a_1x + b_1$, et en bleu, $y = a_2x + b_2$.
La droite retenue pour le calcul des paramètres de coulabilité ne sera donc pas la courbe de tendance des points expérimentaux mais la droite centrale comprise entre ces deux droites extrêmes (la "moyenne" des deux droites). Les incertitudes attribuées à la pente et au coefficient directeur de la droite centrale correspondent à l'écart entre cette droite et les droites extrêmes.
On obtient alors :

$$\tan\phi = \frac{a_1 + a_2}{2} \pm \frac{a_1 - a_2}{2} \tag{B.7}$$

et,

$$C = \frac{b_1 + b_2}{2} \pm \frac{b_1 - b_2}{2} \tag{B.8}$$

B.2 Résultats expérimentaux

$SrCl_2$ / Poude - Poudre (Figure B.1)

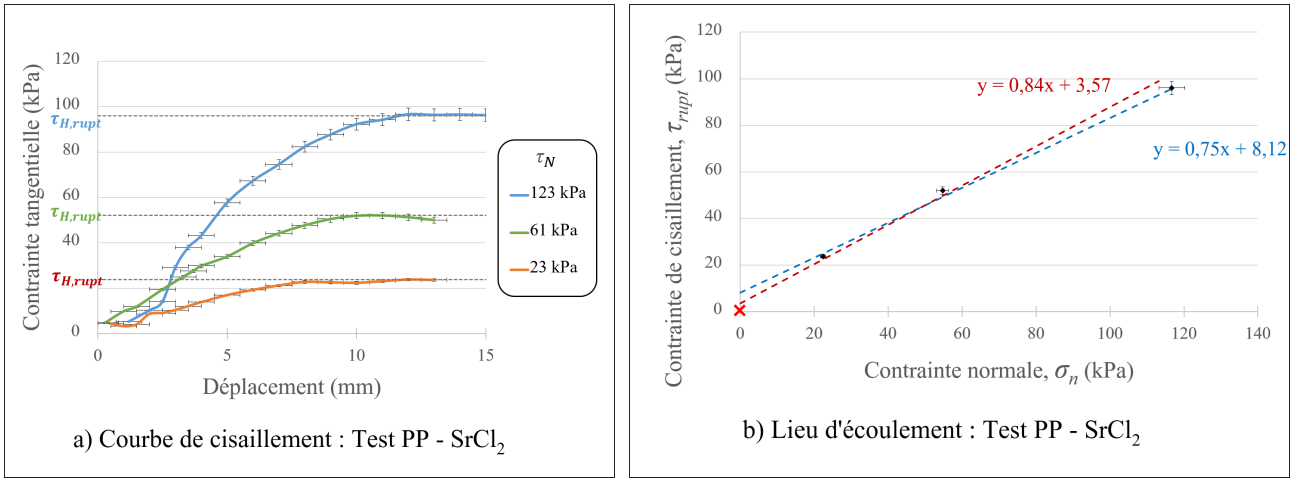


FIGURE B.1 – Résultats des tests de cisaillement PP du $SrCl_2$

A partir de ces résultats, nous pouvons en déduire que :

$$\phi_{e,SrCl_2} = \arctan(0,80) \pm \arctan(0,05) = 38,6 \pm 2,6\ ^\circ$$

$SrCl_2.H_2O$ / Poude - Poudre (Figure B.2)

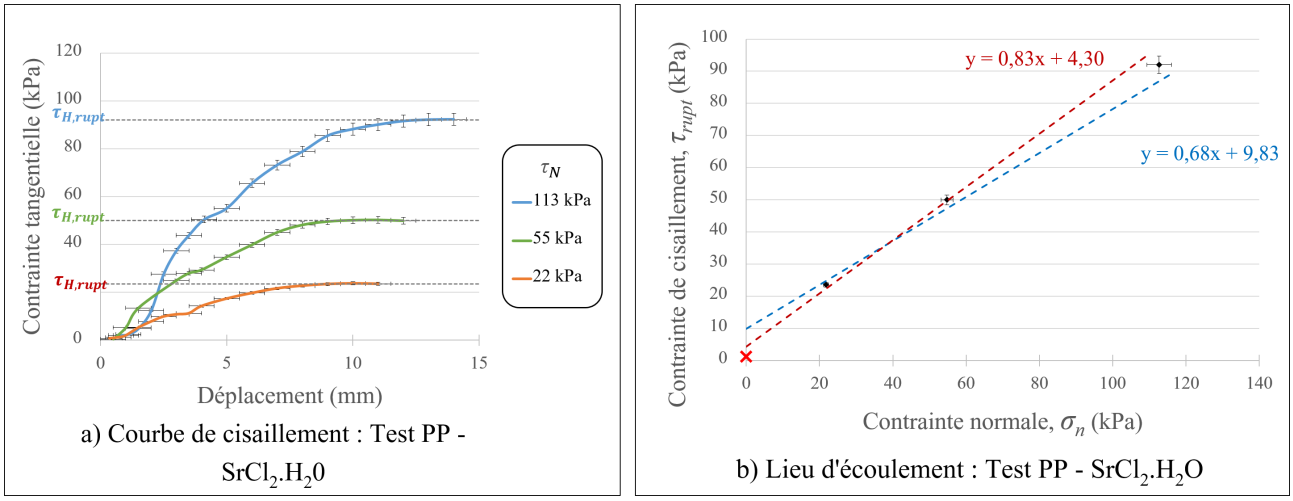


FIGURE B.2 – Résultats des tests de cisaillement PP du $SrCl_2.H_2O$

A partir de ces résultats, nous pouvons en déduire que :

$$\phi_{e,SrCl_2.H_2O} = \arctan(0,76) \pm \arctan(0,07) = 37,1 \pm 4,1\ ^\circ$$

$SrCl_2$ / Poude - INOX (Figure B.3)

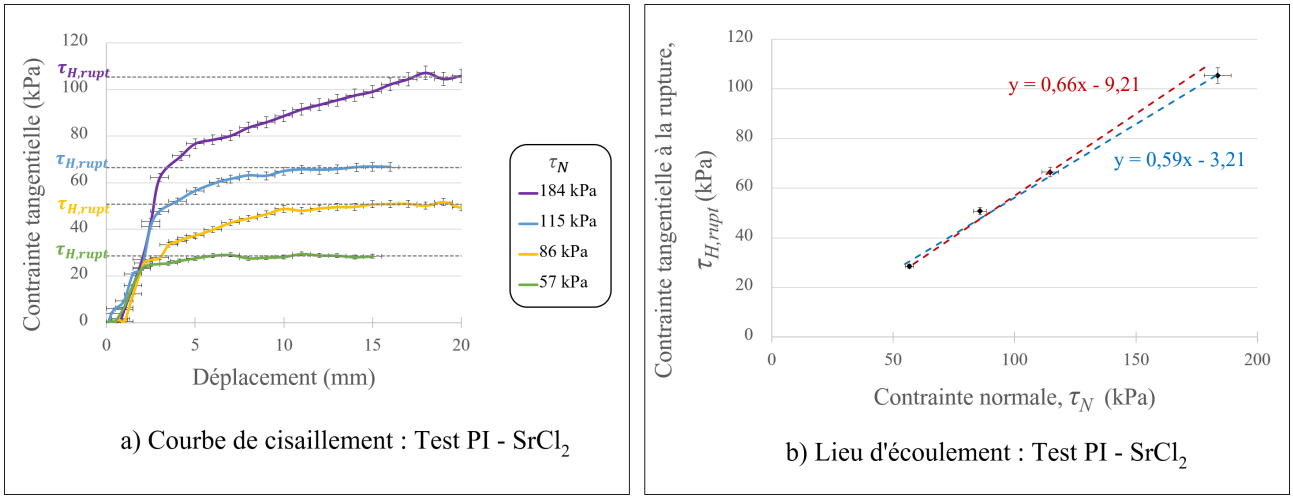


FIGURE B.3 – Résultats des tests de cisaillement PI du $SrCl_2$

A partir de ces résultats, nous pouvons en déduire que :

$$\phi_{w,SrCl_2} = \arctan(0,63) \pm \arctan(0,03) = 32,1 \pm 1,9\ ^\circ$$

$SrCl_2.H_2O$ / Poude - INOX (Figure B.4)

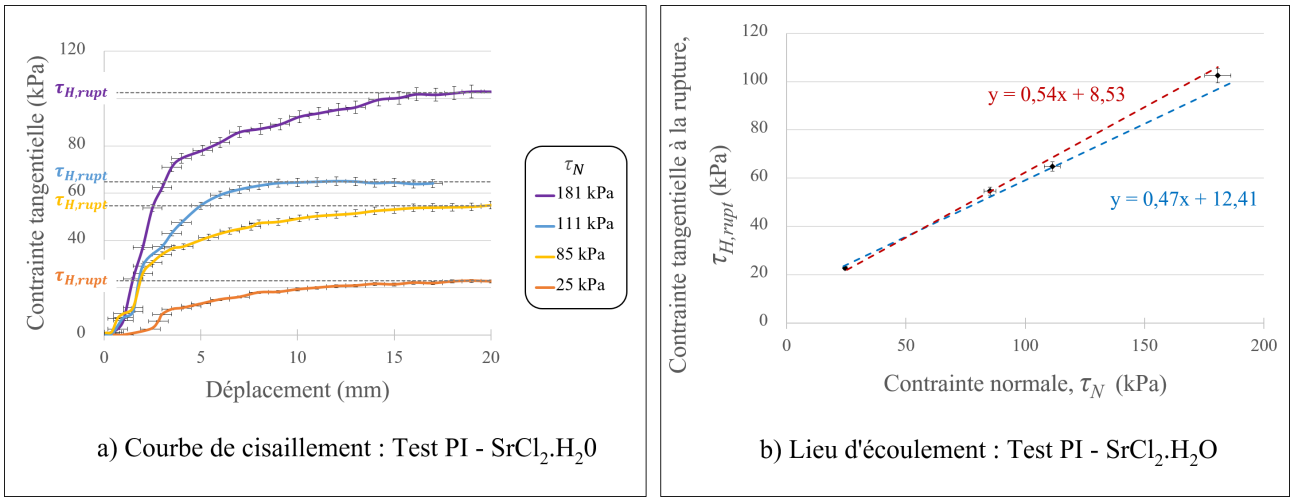


FIGURE B.4 – Résultats des tests de cisaillement PI du $SrCl_2.H_2O$

A partir de ces résultats, nous pouvons en déduire que :

$\phi_{w,SrCl_2.H_2O} = \arctan(0,50) \pm \arctan(0,04) = 26,8 \pm 2,1\ ^\circ$

Bilan

Les résultats obtenus par les essais réalisés avec la boîte de cisaillement sont résumés dans le Tableau B.2, l'interprétation de ces résultats est présentée dans le chapitre §3.1.3 :

Réactif	C (kPa)	ϕ_e (°)	ϕ_w (°)
$SrCl_2$	0,40 ± 0,01	38,6 ± 2,6	32,1 ± 1,9
$SrCl_2.H_2O$	1,21 ± 0,04	37,1 ± 4,1	26,8 ± 2,1

Table B.2 – Résultats des tests de cisaillement

Annexe C

Calculs d'incertitude des paramètres expérimentaux

Dans l'ensemble de cette étude, les incertitudes de mesure expérimentale sont déterminées par la méthode du calcul différentiel logarithmique. Cette annexe présente les calculs d'incertitude relatifs à l'étude expérimentale détaillée dans le chapitre 3, §3.5.
Cette annexe résume également la valeur moyenne de l'incertitude relative de ces valeurs sur l'ensemble des essais expérimentaux.

C.1 Calculs d'incertitude

C.1.1 Incertitude sur le taux d'hydratation au temps t, X_t

Le calcul du taux d'hydratation a été présenté dans le §3.2.3 :

$$X_{t+\Delta t} = X_t + \frac{u_s}{m_{s,t}} e_{lit} l_{lit} \Delta t \left[X_i \frac{M_s(X_t)}{M_s(X_i)} \rho_s(X_i)(1-\varepsilon(X_i)) - X_t \rho_s(X_t)(1-\varepsilon(X_t)) \right] + \frac{(m_{s,t+\Delta t} - m_{s,t}) M_s(X_t)}{M_v \nu m_{s,t}} \tag{C.1}$$

Pour des soucis de simplification des calculs d'incertitude, on considère que la vitesse du solide étant très faible et la durée des essais relativement courts, le second terme de l'équation peut être négligé. Si l'on considère l'évolution du taux d'hydratation entre les temps t = 0 et t, on obtient alors :

$$X_t = X_i + \frac{(m_{s,t} - m_{s,i}) M_s(X_i)}{M_v \nu m_{s,i}} \tag{C.2}$$

Sachant que $\Delta M_{s,i} = \Delta X_i (M_{s0} + M_{s1})$, on a

$$\rightarrow Incertitude : \Delta X_t = \Delta X_i \frac{M_v \nu m_{s,i} + (M_{s0} + M_{s1})(m_{s,t} - m_{s,i})}{M_v \nu m_{s,i}} + \Delta m_{jauges} \frac{(m_{s,i} + m_{s,t}) M_s(X_i)}{M_v \nu m_{s,i}^2} \tag{C.3}$$

Or, le taux d'hydratation initial s'exprime (voir §3.2.3) :

$$X_i = \left(\frac{m_{ech,i}}{m_{ech,f}} - 1 \right) / \left(\frac{M_{s1}}{M_{s0}} - 1 \right) \tag{C.4}$$

A partir de l'équation C.4, l'incertitude sur X_i se calcule avec la formule suivante :

$$\rightarrow Incertitude : \Delta X_i = X_i \left(\frac{2\Delta m}{m_{ech,i} - m_{ech,f}} + \frac{\Delta m}{m_{ech,f}} \right)$$

Avec $\Delta m = 0.001$ g, l'incertitude de mesure de la balance de précision. L'incertitude relative $\Delta X_i / X_i$ est de l'ordre de 0,4 % et, en estimant l'incertitude relative sur la vitesse du solide, $\Delta u_s / u_s$ = 10 %, l'incertitude relative $\Delta X / X$ est de 42 % en moyenne.

C.1.2 Incertitude sur le titre de vapeur de l'air humide, w

Le titre de vapeur de l'air humide à l'entrée et à la sortie du réacteur est calculé à partir de la mesure de l'humidité relative dont l'incertitude de mesure absolue est de 3,448 %HR :

$$w = \frac{M_v p_v}{M_a (p_{atm} - p_v)} \tag{C.5}$$

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta p_v}{p_v} \left(\frac{p_{atm}}{p_{atm} - p_v} \right) \tag{C.6}$$

Or,

$$p_v = \frac{\%HR p_{sat}}{100} \tag{C.7}$$

En négligeant l'incertitude sur la p_{sat},

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta p_v}{p_v} = \frac{\Delta \%HR}{\%HR} \tag{C.8}$$

On obtient donc,

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta \%HR}{\%HR} \left(\frac{p_{atm}}{p_{atm} - p_v} \right) \tag{C.9}$$

C.1.3 Incertitude sur le débit d'air sec, $\dot{m}_a$

Le débit d'air sec est calculé avec la formule suivante :

$$\dot{m}_a = \frac{Q_h \rho_h}{1+w} \tag{C.10}$$

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta \dot{m}_a}{\dot{m}_a} = \frac{\Delta Q_h}{Q_h} + \frac{\Delta \rho_h}{\rho_h} + \frac{\Delta w}{1+w} \tag{C.11}$$

Avec, $\frac{\Delta Q_h}{Q_h} = \frac{\Delta u_h}{u_h}$. Et, $\frac{\Delta \rho_h}{\rho_h} = \frac{\Delta p}{p_{in}} + \frac{\Delta T_{TC}}{T_{h,in}}$. La vitesse de l'air, u_h, est mesurée par une sonde VA 40/20 dont l'incertitude de mesure est de ± 0,20 m/s. La pression de l'air, p_{in}, est mesurée par un capteur de pression différentielle dont l'incertitude de mesure est de ± 4,041 Pa, et la température de l'air est mesurée par un thermocouple type T dont l'incertitude de mesure est de ± 0,168 °C.

C.1.4 Incertitude sur le facteur de bypass, F_b

Comme expliqué dans le §3.5.1, le facteur de bypass est calculé par l'expression suivante :

$$F_b = \frac{T_{63} - T_{ligne3}}{T_{h,in} - T_{ligne3}} \tag{C.12}$$

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta F_b}{F_b} = 2\Delta T_{TC} \left(\frac{1}{T_{63} - T_{ligne3}} + \frac{1}{T_{h,in} - T_{ligne3}} \right) \tag{C.13}$$

Les températures prises en compte pour calculer le facteur de bypass sont également mesurées par des thermocouples type T dont les incertitudes de mesure sont de ± 0,168 °C.

C.1.5 Incertitude sur le titre de vapeur en sortie du lit réactif, w_r

Le titre de vapeur à la sortie du lit réactif est calculé à partir du facteur de bypass par l'expression suivante :

$$w_r = \frac{w_{out} - F_b w_{in}}{1 - F_b} \tag{C.14}$$

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta w_r}{w_r} = \frac{\Delta w_{out} + w_{in} \Delta Fb + F_b \Delta w_{in}}{w_{out} - F_b w_{in}} + \frac{\Delta F_b}{1 - F_b} \tag{C.15}$$

C.1.6 Incertitude sur les puissances thermiques

Le bilan thermique du réacteur thermochimique est décrit dans le §3.5.1.

Pertes thermiques, $\dot{q}_{pertes}$

Les pertes thermiques sont calculées avec l'équation suivante :

$$\dot{q}_{pertes} = \dot{m}_{a,in}(Cp_a + w_{out}Cp_v)(T_{h,out} - T_{63}) \tag{C.16}$$

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta\dot{q}_{pertes}}{\dot{q}_{pertes}} = \frac{\Delta\dot{m}_a}{\dot{m}_a} + \frac{\Delta w_{out}}{Cp_a + w_{out}Cp_v} + \frac{2\Delta T_{TC}}{T_{h,out} - T_{63}} \tag{C.17}$$

Puissance de réaction, $\dot{q}_r$

La puissance de réaction est calculée avec l'équation suivante :

$$\dot{q}_r = (1 - F_b)\dot{m}_{a,in}\frac{w_{in} - w_r}{M_v}\Delta h_r^\circ \tag{C.18}$$

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta\dot{q}_r}{\dot{q}_r} = \frac{\Delta F_b}{1 - F_b} + \frac{\Delta\dot{m}_a}{\dot{m}_a} + \frac{\Delta w_{in} + \Delta w_{out}}{w_{in} - w_{out}} \tag{C.19}$$

Flux de chaleur entraîné par l'air, $\dot{q}_h$

Le flux de chaleur entraîné par l'air est calculé avec l'équation suivante :

$$\dot{q}_h = \dot{m}_{a,in}(Cp_a + w_{out}Cp_v)(T_{h,out} - T_{h,in}) \tag{C.20}$$

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta\dot{q}_h}{\dot{q}_h} = \frac{\Delta\dot{m}_a}{\dot{m}_a} + \frac{\Delta w_{out}}{Cp_a + w_{out}Cp_v} + \frac{2\Delta T_{TC}}{T_{h,out} - T_{h,in}} \tag{C.21}$$

C.1.7 Incertitude sur la chaleur sensible accumulée par l'inox, $E_{sensible,inox}$

La chaleur sensible accumulée par l'inox est exprimée par l'équation suivante :

$$E_{sensible,inox} = m_{inox}Cp_{inox}(T_{inox,f} - T_{inox,i}) \tag{C.22}$$

$$Incertitude \rightarrow \frac{\Delta E_{sensible,inox}}{E_{sensible,inox}} = \frac{2\Delta m_{jauge}}{m_{inox}} + \frac{2\Delta T_{TC}}{T_{inox,f} - T_{inox,i}} \tag{C.23}$$

C.2 Valeurs moyennes des incertitudes relatives

Le Tableau C.1 regroupe les valeurs moyennes, sur l'ensemble des essais expérimentaux, calculées pour les différents paramètres présentés dans cette annexe.

Paramètres	Incertitude relative moyenne
w_{in}	3,0 %
w_{out}	10,9 %
$\dot{m}_{a,in}$	2,8 %
F_b	8,4 %
w_r	26,2 %
$\dot{q}_{pertes}$	53,8 %
$\dot{q}_r$	29,2 %
$\dot{q}_h$	6,3 %
$E_{sensible,inox}$	2,3 %

Table C.1 – Valeurs moyennes des incertitudes relatives des paramètres expérimentaux

Annexe D

Fiches De Sécurité des produits manipulés au cours de l'étude

RUBRIQUE 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

1.1 Identificateur de produit

Nom du produit ***Magnesium bromide***

Code du produit 46120
No CAS:
13446-53-2
Numéro CE:
232-170-9
1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées.
Utilisation identifiée: SU24 Recherche et développement scientifiques

1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité
Producteur/fournisseur :
Thermo Fisher (Kandel) GmbH
Zeppelinstr. 7b
76185 Karlsruhe / Germany
Tel: +49 (0) 721 84007 280
Fax: +49 (0) 721 84007 300
Email: tech@alfa.com
www.alfa.com
Service chargé des renseignements : Département sécurité du produit.
1.4 Numéro d'appel d'urgence:
Carechem 24: +44 (0) 1235 239 670 (Multi-langue, numéro d'urgence 24 heures)
Giftnotruf Universität Mainz / Poison Information Centre Mainz
www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon:+49(0)6131/19240

RUBRIQUE 2: Identification des dangers

2.1 Classification de la substance ou du mélange
Classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008

GHS07

Skin Irrit. 2 H315 Provoque une irritation cutanée.
Eye Irrit. 2 H319 Provoque une sévère irritation des yeux.
STOT SE 3 H335 Peut irriter les voies respiratoires.
Autres dangers qui ne nécessitent pas une classification Aucune information connue.

2.2 Éléments d'étiquetage
Etiquetage selon le règlement (CE) n° 1272/2008 La substance est classifiée et étiquetée selon le règlement CLP.
Pictogrammes de danger

GHS07

Mention d'avertissement Attention
Mentions de danger
H315 Provoque une irritation cutanée.
H319 Provoque une sévère irritation des yeux.
H335 Peut irriter les voies respiratoires.
Conseils de prudence

P261	Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.
P280	Porter des gants de protection / un équipement de protection des yeux / un équipement de protection du visage.
P305+P351+P338	EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
P304+P340	EN CAS D'INHALATION: transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer.
P405	Garder sous clef.
P501	Éliminer le contenu/récipient conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.

2.3 Autres dangers
Résultats des évaluations PBT et vPvB
PBT: Non applicable.
vPvB: Non applicable.

RUBRIQUE 3: Composition/informations sur les composants

3.1 Substances
No. CAS Désignation
13446-53-2 Magnesium bromide
La concentration: ≤100%
Code(s) d'identification
Numéro CE: 232-170-9

RUBRIQUE 4: Premiers secours

4.1 Description des premiers secours
après inhalation :
Donner de l'air frais. Assistance respiratoire si necessaire. Tenir le malade au chaud. Si les troubles persistent, consulter un médecin.
Demander immédiatement conseil à un médecin
après contact avec la peau :
Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer.
Demander immédiatement conseil à un médecin
après contact avec les yeux : Lavage avec de l'eau en écartant les paupières plusieurs minutes et consulter un médecin.
après ingestion : Recourir à un traitement médical
4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés
Provoque une irritation cutanée.
Provoque une sévère irritation des yeux.
4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires Pas d'autres informations importantes disponibles.

RUBRIQUE 5: Mesures de lutte contre l'incendie

5.1 Moyens d'extinction
Moyens d'extinction approprié: Adapter les mesures de protection dans la lutte contre l'indendie à l'environnement.
5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange
Si ce produit est impliqué dans un incendie, ce qui suit peuvent être dégagées:
Bromure d'hydrogène (HBr)

(suite page 2)

Nom du produit ***Magnesium bromide***

(suite de la page 1)

Fumée d'oxyde métallique
5.3 Conseils aux pompiers
Equipement spécial de sécurité :
Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant
Porter un vêtement de protection totale

RUBRIQUE 6: Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence
Porter un équipement de sécurité. Eloigner les personnes non protégées.
Veiller à une aération suffisante
6.2 Précautions pour la protection de l'environnement: Ne pas rejeter à l'égout, ni dans le milieu naturel.
6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage: Assurer une aération suffisante.
Prévention des risques secondaires: Aucune mesure particulière n'est requise.
6.4 Référence à d'autres rubriques
Afin d'obtenir des informations sur une manipulation sûre, consulter le chapitre 7
Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8
Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13

RUBRIQUE 7: Manipulation et stockage

7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger
Manipuler sous gaz de protection sec.
Tenir les emballages hermétiquement fermés
Conserver au frais et au sec en fûts très bien fermés
Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail.
Préventions des incendies et des explosions: Le produit n'est pas combustible

7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités
Stockage :
Exigences concernant les lieux et conteneurs de stockage : Aucune exigence particulière.
Indications concernant le stockage commun :
Ne pas conserver avec de l'eau
Ne pas conserver avec les agents d'oxydation
Autres indications sur les conditions de stockage :
Conserver dans le gaz inerte sec.
Le produit est hygroscopique
Tenir les emballages hermétiquement fermés
Stocker au frais et au sec dans des fûts bien fermés
Protéger contre l'humidité de l'air et contre l'eau
7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s) Pas d'autres informations importantes disponibles.

RUBRIQUE 8: Contrôles de l'exposition/protection individuelle

Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques :
Hotte de laboratoire fonctionnant correctement, conçue pour les produits chimiques dangereux, et ayant une vitesse moyenne d'aspiration de 30 mètres par minute.

8.1 Paramètres de contrôle
Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail :
Le produit ne contient pas en quantité significative des substances présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail.
Indications complémentaires : Aucune donnée

8.2 Contrôles de l'exposition
Equipement de protection individuel :
Mesures générales de protection et d'hygiène :
Respecter les mesures de sécurité usuelles pour l'utilisation de produits chimiques.
Tenir à l'écart de produits alimentaires, de boissons et de nourriture pour animaux.
Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés.
Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail.
Eviter tout contact avec les yeux et avec la peau
Maintenir un environnement ergonomique de travail approprié.
Protection respiratoire : Protection respiratoire en cas de fortes concentrations
Filtre recommandé pour une utilisation momentanée :
Utiliser un respirateur avec type N95 (Etats-Unis) ou PE (EN 143) cartouches de sauvegarde pour un contrôle technique. L'évaluation des risques doit être effectuée pour déterminer si l'air des appareils respiratoires est appropriée. Les équipements uniquement testé et approuvé selon les normes gouvernementales appropriées.
Protection des mains :
Contrôler l'état en bonne forme des gants de protection avant chaque usage.
Le choix de gants appropriés ne dépend pas seulement du matériau, mais également d'autres critères de qualité qui peuvent varier d'un fabricant à l'autre.
Matériau des gants Gants étanches
Protection des yeux :
Protection du visage
Lunettes de sécurité avec protections latérales / NIOSH (US) ou EN 166 (EU)
Protection du corps : Vêtements de travail protecteurs.

RUBRIQUE 9: Propriétés physiques et chimiques

9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles
Indications générales.
Aspect:

Forme :	cristallin
Odeur :	inodore
Seuil olfactif:	Non déterminé.
valeur du pH:	Non applicable.
Modification d'état	
Point de fusion :	172 °C
Point d'ébullition :	non déterminé
Température et début de la sublimation :	non déterminé
Inflammabilité (solide, gazeux) :	Non déterminé.
Température d'inflammation :	Non déterminé
Température de décomposition :	Non déterminé
Auto-imflammabilitité :	Non déterminé.
Danger d'explosion :	Non déterminé.
Limites d'explosivité :	
inférieure :	Non déterminé
supérieure :	Non déterminé
Pression de vapeur :	Non applicable.
Densité à 20 °C:	2 g/cm³

(suite page 3)

Nom du produit ***Magnesium bromide***

(suite de la page 2)

Densité relative.	Non déterminé.
Densité de vapeur:	Non applicable.
Vitesse d'évaporation.	Non applicable.
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau :	soluble
Coefficient de partage (n-octanol/eau) :	Non déterminé.
Viscosité :	
dynamique :	Non applicable.
cinématique :	Non applicable.
9.2 Autres informations	Pas d'autres informations importantes disponibles.

RUBRIQUE 10: Stabilité et réactivité

10.1 Réactivité Aucune information connue.
10.2 Stabilité chimique Stable dans les conditions recommandées de stockage.
Décomposition thermique / conditions à éviter : Pas de décomposition en cas de stockage et de manipulation conformes.
10.3 Possibilité de réactions dangereuses Réactions aux agents d'oxydation puissants
10.4 Conditions à éviter Pas d'autres informations importantes disponibles.
10.5 Matières incompatibles:
Agents d'oxydation
Eau/humidité
10.6 Produits de décomposition dangereux:
Bromure d'hydrogène
Fumée d'oxyde métallique

RUBRIQUE 11: Informations toxicologiques

11.1 Informations sur les effets toxicologiques
Toxicité aiguë : Aucun effet connu.
Valeurs LD/LC50 déterminantes pour la classification : Aucune donnée
Irritation de la peau ou de la corrosion:
Provoque une irritation cutanée.
Irritation des yeux ou de la corrosion:
Provoque une sévère irritation des yeux.
Sensibilisation : Compte tenu des données disponibles, les critères de classification ne sont pas remplis.
Mutagénicité sur les cellules germinales Aucun effet connu.
Carcinogenicity:
Aucune donnée de classification disponible concernant les propriétés cancérigènes de cette matière de la part de EPA, IARC, NTP, OSHA et ACGIH.

Toxicité pour la reproduction: Aucun effet connu.

Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition répétée: Aucun effet connu.

Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition unique: Peut irriter les voies respiratoires.

Risque d'aspiration: Aucun effet connu.
Toxicité subaiguë à chronique: Aucun effet connu.
Indications toxicologiques complémentaires :
D'après ce que nous savons, la toxicité aiguë et chronique de cette substance n'est pas complètement connue.

RUBRIQUE 12: Informations écologiques

12.1 Toxicité
Toxicité aquatique : Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.2 Persistance et dégradabilité Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.3 Potentiel de bioaccumulation Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.4 Mobilité dans le sol Pas d'autres informations importantes disponibles.
Autres indications écologiques :
Indications générales :
Catégorie de pollution des eaux 1 (Classification propre) : peu polluant
Ne pas laisser le produit, non dilué ou en grande quantité, pénétrer la nappe phréatique, les eaux ou les canalisations.
Une pénétration dans l'environnement est à éviter.
12.5 Résultats des évaluations PBT et VPVB
PBT: Non applicable.
vPvB: Non applicable.
12.6 Autres effets néfastes Pas d'autres informations importantes disponibles.

RUBRIQUE 13: Considérations relatives à l'élimination

13.1 Méthodes de traitement des déchets
Recommandation :
Remettre à la collecte de déchets toxiques ou apporter à la déchetterie pour déchets dangereux.
Doit faire l'objet d'un traitement spécial conformément aux prescriptions légales.
Consulter les réglementations d'État, locales ou nationales pour une élimination appropriée.
Emballages non nettoyés :
Recommandation : Evacuation conformément aux prescriptions légales.
Produit de nettoyage recommandé : Eau, éventuellement avec addition de produits de nettoyage.

RUBRIQUE 14: Informations relatives au transport

Numéro ONU **ADR, ADN, IMDG, IATA**	Non applicable
14.2 Désignation officielle de transport de l'ONU **ADR, ADN, IMDG, IATA**	Non applicable
14.3 Classe(s) de danger pour le transport **ADR, ADN, IMDG, IATA** **Classe**	Non applicable
Groupe d'emballage **ADR, IMDG, IATA**	Non applicable
14.5 Dangers pour l'environnement:	Non applicable.
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	Non applicable.
14.7 Transport en vrac conformément à l'annexe II de la convention Marpol et au recueil IBC	Non applicable.
"Règlement type" de l'ONU:	Non applicable

(suite page 4)

Nom du produit ***Magnesium bromide***

(suite de la page 3)

RUBRIQUE 15: Informations relatives à la réglementation

15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement

Directive 2012/18/UE
Substances dangereuses désignées - ANNEXE I la substance n'est pas comprise
Prescriptions nationales :
Indications sur les restrictions de travail :
Respecter les limitations d'emploi pour les jeunes
Pour l'utilisation: seulement par des personnes techniquement qualifiées.

Classe de pollution des eaux : Classe de danger pour l'eau 1 (Classification propre) (classe de pollution des eaux 1) : peu polluant
Autres prescriptions, restrictions et règlements d'interdiction
Substances extrêmement préoccupantes (SVHC) selon le Règlement (CE) n o de 1907/2006 REACH. La substance n'est pas répertoriée.
Les conditions de restrictions conformément à l'article 67 et à l'annexe XVII du règlement (CE) n ° 1907/2006 (REACH) pour la fabrication , la mise sur le marché et l'utilisation doivent être respectées.
la substance n'est pas comprise
Annexe XIV du Règlement REACH (nécessitant l'autorisation pour l'utilisation) la substance n'est pas comprise
15.2 Évaluation de la sécurité chimique: Une évaluation de la sécurité chimique n'a pas été réalisée.

RUBRIQUE 16: Autres informations

Les employeurs devraient considérer cette information seulement comme complément à leurs propres informations et devraient, de manière autonome, décider si cette information doit être appliquée afin d'assurer une utilisation correcte et de protéger la santé et la sécurité des employés. Cette information est fournie sans garantie et toute utilisation du produit non conforme à cette fiche de données de sécurité, ou en combinaison avec tout autre produit ou procédé, incombe à la responsabilité de l'utilisateur.

Service établissant la fiche de données de sécurité: Global Marketing
Acronymes et abréviations:
ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route
IMDG: Code maritime international des marchandises dangereuses
IATA: transport aérien international
GHS: Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals
EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)
LC50: Lethal concentration, 50 percent
DL50: dose létale, 50 pour cent
PBT: Persistent, Bioaccumulative and Toxic
SVHC: Substances of Very High Concern
vPvB: very Persistent and very Bioaccumulative
ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (USA)
OSHA: sécurité et administration de la santé au travail (USA)
NTP: National Toxicology Program (USA)
IARC: International Agency for Research on Cancer
EPA: Environmental Protection Agency (USA)
CLP: The regulation on classification, labelling and packaging.
Skin Irrit. 2: Corrosion cutanée/irritation cutanée – Catégorie 2
Eye Irrit. 2: Lésions oculaires graves/irritation oculaire – Catégorie 2
STOT SE 3: Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique) – Catégorie 3

SECTION 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

1.1 Identificateur de produit

Nom du produit ***Strontium chloride, anhydrous***

Code du produit 16790
No CAS:
10476-85-4
Numéro CE:
233-971-6
1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées.
Utilisation identifiée: SU24 Recherche scientifique et développement

1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité
Producteur/fournisseur :
Thermo Fisher (Kandel) GmbH
Zeppelinstr. 7b
76185 Karlsruhe / Germany
Tel: +49 (0) 721 84007 280
Fax: +49 (0) 721 84007 300
Email: tech@alfa.com
www.alfa.com
Service chargé des renseignements : Département sécurité du produit.
1.4 Numéro d'appel d'urgence:
Carechem 24: +44 (o) 1235 239 670 (Multi-langue, numéro d'urgence 24 heures)
Giftnotruf Universität Mainz / Poison Information Centre Mainz
www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon:+49(0)6131/19240

SECTION 2: Identification des dangers

2.1 Classification de la substance ou du mélange
Classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008

GHS05 corrosion

Eye Dam. 1 H318 Provoque des lésions oculaires graves.

GHS07

Acute Tox. 4 H302 Nocif en cas d'ingestion.
Skin Irrit. 2 H315 Provoque une irritation cutanée.
STOT SE 3 H335 Peut irriter les voies respiratoires.

Classification selon la directive 67/548/CEE ou directive 1999/45/CE
Xn; Nocif
R22: Nocif en cas d'ingestion.

Xi; Irritant
R37/38-41: Irritant pour les voies respiratoires et la peau. Risque de lésions oculaires graves.
Indications particulières concernant les dangers pour l'homme et l'environnement: néant
Autres dangers qui ne nécessitent pas une classification Aucune information connue.

2.2 Éléments d'étiquetage
Etiquetage selon le règlement (CE) n° 1272/2008 La substance est classifiée et étiquetée selon le règlement CLP.
Pictogrammes de danger

GHS05 GHS07

Mention d'avertissement Danger
Mentions de danger
H302 Nocif en cas d'ingestion.
H315 Provoque une irritation cutanée.
H318 Provoque des lésions oculaires graves.
H335 Peut irriter les voies respiratoires.
Conseils de prudence
P261 Eviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.
P280 Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.
P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
P304+P340 EN CAS D'INHALATION: transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer.
P405 Garder sous clef.
P501 Éliminer le contenu/récipient conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.
2.3 Autres dangers
Résultats des évaluations PBT et vPvB
PBT: Non applicable.
vPvB: Non applicable.

SECTION 3: Composition/informations sur les composants

3.1 Substances
No. CAS Désignation
10476-85-4 Strontium chloride
Code(s) d'identification
Numéro CE: 233-971-6

SECTION 4: Premiers secours

4.1 Description des premiers secours
après inhalation :
Donner de l'air frais. Assistance respiratoire si necessaire. Tenir le malade au chaud. Si les troubles persistent, consulter un médecin.
Demander immédiatement conseil à un médecin
après contact avec la peau :
Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer.
Demander immédiatement conseil à un médecin
après contact avec les yeux : Lavage avec de l'eau en écartant les paupières plusieurs minutes et consulter un médecin.

(suite page 2)

Nom du produit ***Strontium chloride, anhydrous***

(suite de la page 1)

après ingestion : Recourir à un traitement médical
4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés Pas d'autres informations importantes disponibles.
4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 5: Mesures de lutte contre l'incendie

5.1 Moyens d'extinction
Moyens d'extinction: Adapter les mesures de protection dans la lutte contre l'indendie à l'environnement.
5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange
Si ce produit est impliqué dans un incendie, ce qui suit peuvent être dégagées:
Gaz hydrochlorique (HCl)
Fumée d'oxyde métallique
5.3 Conseils aux pompiers
Equipement spécial de sécurité :
Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant
Porter un vêtement de protection totale

SECTION 6: Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence
Porter un équipement de sécurité. Eloigner les personnes non protégées.
Veiller à une aération suffisante
6.2 Précautions pour la protection de l'environnement: Ne pas rejeter à l'égout, ni dans le milieu naturel.
6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage:
Evacuer les matériaux contaminés en tant que déchets conformément au point 13.
Assurer une aération suffisante.
Prévention des risques secondaires: Aucune mesure particulière n'est requise.
6.4 Référence à d'autres sections
Afin d'obtenir des informations sur une manipulation sûre, consulter le chapitre 7
Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8
Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13

SECTION 7: Manipulation et stockage

7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger
Manipuler sous gaz de protection sec.
Tenir les emballages hermétiquement fermés
Conserver au frais et au sec en fûts très bien fermés
Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail.
Préventions des incendies et des explosions: Le produit n'est pas combustible

7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités
Stockage :
Exigences concernant les lieux et conteneurs de stockage : Aucune exigence particulière.
Indications concernant le stockage commun :
Ne pas conserver avec de l'eau
Ne pas conserver avec les agents d'oxydation
Autres indications sur les conditions de stockage :
Conserver dans le gaz inerte sec.
Le produit est hygroscopique
Tenir les emballages hermétiquement fermés
Stocker au frais et au sec dans des fûts bien fermés
Protéger contre l'humidité de l'air et contre l'eau
7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s) Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 8: Contrôles de l'exposition/protection individuelle

Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques :
Hotte de laboratoire fonctionnant correctement, conçue pour les produits chimiques dangereux, et ayant une vitesse moyenne d'aspiration de 30 mètres par minute.

8.1 Paramètres de contrôle
Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail :
Le produit ne contient pas en quantité significative des substances présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail.
Indications complémentaires : Aucune donnée

8.2 Contrôles de l'exposition
Equipement de protection individuel :
Mesures générales de protection et d'hygiène :
Respecter les mesures de sécurité usuelles pour l'utilisation de produits chimiques.
Tenir à l'écart de produits alimentaires, de boissons et de nourriture pour animaux.
Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés.
Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail.
Eviter tout contact avec les yeux et avec la peau
Maintenir un environnement ergonomique de travail approprié.
Protection respiratoire : Protection respiratoire en cas de fortes concentrations
Filtre recommandé pour une utilisation momentanée :
Utiliser un respirateur avec type N95 (Etats-Unis) ou PE (EN 143) cartouches de sauvegarde pour un contrôle technique. L'évaluation des risques doit être effectuée pour déterminer si l'air des appareils respiratoires est appropriée. Les équipements uniquement testé et approuvé selon les normes gouvernementales appropriées.
Protection des mains :
Contrôler l'état en bonne forme des gants de protection avant chaque usage.
Le choix de gants appropriés ne dépend pas seulement du matériau, mais également d'autres critères de qualité qui peuvent varier d'un fabricant à l'autre.
Matériau des gants Caoutchouc nitrile
Temps de pénétration du matériau des gants (en minutes) >480
Épaisseur du gant 0.11 mm
Protection des yeux :
Lunettes de protection hermétiques.
Protection du visage
Protection du corps : Vêtements de travail protecteurs.

SECTION 9: Propriétés physiques et chimiques

9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles
Indications générales.
Aspect:

Forme :	Powder/crystalline/beads
Couleur :	blanc
Odeur :	inodore
Seuil olfactif:	Non déterminé.
valeur du pH:	Non applicable.

(suite page 3)

Nom du produit ***Strontium chloride, anhydrous***

(suite de la page 2)

Modification d'état	
Point de fusion :	873 °C
Point d'ébullition :	1250 °C
Température et début de la sublimation :	non déterminé
Inflammabilité (solide, gazeux) :	Non déterminé.
Température d'inflammation :	Non déterminé
Température de décomposition :	Non déterminé
Auto-imflammabilitité :	Non déterminé.
Danger d'explosion :	Non déterminé.
Limites d'explosivité :	
inférieure :	Non déterminé
supérieure :	Non déterminé
Pression de vapeur :	Non applicable.
Densité à 20 °C:	3,052 g/cm³
Densité relative.	Non déterminé.
Densité de vapeur.	Non applicable.
Vitesse d'évaporation.	Non applicable.
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau :	Non determiné
Coefficient de partage (n-octanol/eau) :	Non déterminé.
Viscosité :	
dynamique :	Non applicable.
cinématique :	Non applicable.
9.2 Autres informations	Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 10: Stabilité et réactivité

10.1 Réactivité Aucune information connue.
10.2 Stabilité chimique Stable dans les conditions recommandées de stockage.
Décomposition thermique / conditions à éviter : Pas de décomposition en cas de stockage et de manipulation conformes.
10.3 Possibilité de réactions dangereuses Réactions aux agents d'oxydation puissants
10.4 Conditions à éviter Pas d'autres informations importantes disponibles.
10.5 Matières incompatibles:
Eau/humidité
Agents d'oxydation
10.6 Produits de décomposition dangereux:
Gaz hydrochlorique (HCl)
Fumée d'oxyde métallique

SECTION 11: Informations toxicologiques

11.1 Informations sur les effets toxicologiques
Toxicité aiguë :
Nocif en cas d'ingestion.
Le Registre des effets toxiques des substances chimiques (RTECS) contient des données sur la toxicité aiguë de cette substance.

Valeurs LD/LC50 déterminantes pour la classification :

Oral	LD50	1036 mg/kg (mus) 1874 mg/kg (rat)

Irritation de la peau ou de la corrosion: Provoque une irritation cutanée.
Irritation des yeux ou de la corrosion: Provoque des lésions oculaires graves.
Sensibilisation : Aucun effet de sensibilisation connu.
Mutagénicité sur les cellules germinales
Le Registre des effets toxiques des substances chimiques (RTECS) contient des données de mutation de cette substance.
Carcinogenicity:
Aucune donnée de classification disponible concernant les propriétés cancérigènes de cette matière de la part de EPA, IARC, NTP, OSHA et ACGIH.
Toxicité pour la reproduction: Aucun effet connu.
Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition répétée: Aucun effet connu.
Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition unique: Peut irriter les voies respiratoires.
Risque d'aspiration: Aucun effet connu.
Toxicité subaiguë à chronique:
Le Registre des effets toxiques des substances chimiques (RTECS) contient de multiples données sur la toxicité de doses pour cette substance.
Indications toxicologiques complémentaires :
D'après ce que nous savons, la toxicité aiguë et chronique de cette substance n'est pas complètement connue.

SECTION 12: Informations écologiques

12.1 Toxicité
Toxicité aquatique : Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.2 Persistance et dégradabilité Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.3 Potentiel de bioaccumulation Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.4 Mobilité dans le sol Pas d'autres informations importantes disponibles.
Autres indications écologiques :
Indications générales :
Catégorie de pollution des eaux 1 (Classification propre) : peu polluant
Ne pas laisser le produit, non dilué ou en grande quantité, pénétrer la nappe phréatique, les eaux ou les canalisations.
Une pénétration dans l'environnement est à éviter.
12.5 Résultats des évaluations PBT et VPVB
PBT: Non applicable.
vPvB: Non applicable.
12.6 Autres effets néfastes Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 13: Considérations relatives à l'élimination

13.1 Méthodes de traitement des déchets
Recommandation :
Remettre à la collecte de déchets toxiques ou apporter à la déchetterie pour déchets dangereux.
Doit faire l'objet d'un traitement spécial conformément aux prescriptions légales.
Consulter les réglementations d'État, locales ou nationales pour une élimination appropriée.
Emballages non nettoyés :
Recommandation : Evacuation conformément aux prescriptions légales.

SECTION 14: Informations relatives au transport

No. UN	
ADR, ADN, IMDG, IATA	Non applicable

(suite page 4)

Nom du produit ***Strontium chloride, anhydrous***

(suite de la page 3)

14.2 Nom d'expédition des Nations unies **ADR, ADN, IMDG, IATA**	Non applicable
14.3 Classe(s) de danger pour le transport **ADR, ADN, IMDG, IATA** **Classe**	Non applicable
Groupe d'emballage **ADR, IMDG, IATA**	Non applicable
14.5 Dangers pour l'environnement:	Non applicable.
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	Non applicable.
14.7 Transport en vrac conformément à l'annexe II de la convention Marpol 73/78 et au recueil IBC	Non applicable.
"Règlement type" de l'ONU:	-

SECTION 15: Informations réglementaires

15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement
Prescriptions nationales :
Indications sur les restrictions de travail :
Respecter les limitations d'emploi pour les jeunes
Pour l'utilisation: seulement par des personnes techniquement qualifiées.

Classe de pollution des eaux : Classe de danger pour l'eau 1 (Classification propre) (classe de pollution des eaux 1) : peu polluant
Autres prescriptions, restrictions et règlements d'interdiction
Substances extrêmement préoccupantes (SVHC) selon le Règlement (CE) n o de 1907/2006 REACH. La substance n'est pas répertoriée.
Ehdot rajoitusten mukaan 67 artiklan ja liitteen XVII asetuksen (EY) N: o 1907/2006 (REACH) valmistukseen, markkinoille saattamisen ja käytön on noudatettava.
la substance n'est pas comprise
Annexe XIV du Règlement REACH (nécessitant l'autorisation pour l'utilisation) la substance n'est pas comprise
15.2 Évaluation de la sécurité chimique: Une évaluation de la sécurité chimique n'a pas été réalisée.

SECTION 16: Autres informations

Les employeurs devraient considérer cette information seulement comme complément à leurs propres informations et devraient, de manière autonome, décider si cette information doit être appliquée afin d'assurer une utilisation correcte et de protéger la santé et la sécurité des employés. Cette information est fournie sans garantie et toute utilisation du produit non conforme à cette fiche de données de sécurité, ou en combinaison avec tout autre produit ou procédé, incombe à la responsabilité de l'utilisateur.

Service établissant la fiche de données de sécurité: Global Marketing
Acronymes et abréviations:
ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route
GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)
LC50: Lethal concentration, 50 percent
DL50: dose létale, 50 pour cent
vPvB: very Persistent and very Bioaccumulative
ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (USA)
OSHA: sécurité et administration de la santé au travail (USA)
NTP: National Toxicology Program (USA)
IARC: International Agency for Research on Cancer
EPA: Environmental Protection Agency (USA)

SECTION 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

1.1 Identificateur de produit

Nom du produit ***Strontium bromide, anhydrous***

Code du produit 16791
No CAS:
10476-81-0
Numéro CE:
233-969-5
1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées.
Utilisation identifiée: SU24 Recherche scientifique et développement

1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité
Producteur/fournisseur :
Thermo Fisher (Kandel) GmbH
Zeppelinstr. 7b
76185 Karlsruhe / Germany
Tel: +49 (0) 721 84007 280
Fax: +49 (0) 721 84007 300
Email: tech@alfa.com
www.alfa.com
Service chargé des renseignements : Département sécurité du produit.
1.4 Numéro d'appel d'urgence:
Carechem 24: +44 (o) 1235 239 670 (Multi-langue, numéro d'urgence 24 heures)
Giftnotruf Universität Mainz / Poison Information Centre Mainz
www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon:+49(0)6131/19240

SECTION 2: Identification des dangers

2.1 Classification de la substance ou du mélange
Classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008

GHS07

Skin Irrit. 2 H315 Provoque une irritation cutanée.
Eye Irrit. 2 H319 Provoque une sévère irritation des yeux.
STOT SE 3 H335 Peut irriter les voies respiratoires.

Classification selon la directive 67/548/CEE ou directive 1999/45/CE
Xi; Irritant

R36/37/38: Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
Indications particulières concernant les dangers pour l'homme et l'environnement: néant
Autres dangers qui ne nécessitent pas une classification Aucune information connue.

2.2 Éléments d'étiquetage
Etiquetage selon le règlement (CE) n° 1272/2008 La substance est classifiée et étiquetée selon le règlement CLP.
Pictogrammes de danger

GHS07

Mention d'avertissement Attention
Mentions de danger
H315 Provoque une irritation cutanée.
H319 Provoque une sévère irritation des yeux.
H335 Peut irriter les voies respiratoires.
Conseils de prudence
P280 Porter des gants de protection.
P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
2.3 Autres dangers
Résultats des évaluations PBT et vPvB
PBT: Non applicable.
vPvB: Non applicable.

SECTION 3: Composition/informations sur les composants

3.1 Substances
No. CAS Désignation
10476-81-0 Strontium bromide, anhydrous
Code(s) d'identification
Numéro CE: 233-969-5
Indications complémentaires Ampoulé sous argon

SECTION 4: Premiers secours

4.1 Description des premiers secours
après inhalation :
Donner de l'air frais. Assistance respiratoire si necessaire. Tenir le malade au chaud. Si les troubles persistent, consulter un médecin.
Demander immédiatement conseil à un médecin
après contact avec la peau :
Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer.
Demander immédiatement conseil à un médecin
après contact avec les yeux : Lavage avec de l'eau en écartant les paupières plusieurs minutes et consulter un médecin.
après ingestion : Recourir à un traitement médical
4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés Pas d'autres informations importantes disponibles.
4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 5: Mesures de lutte contre l'incendie

5.1 Moyens d'extinction
Moyens d'extinction: Adapter les mesures de protection dans la lutte contre l'indendie à l'environnement.
5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange
Si ce produit est impliqué dans un incendie, ce qui suit peuvent être dégagées:
Fumée d'oxyde métallique
Bromure d'hydrogène (HBr)

(suite page 2)

Nom du produit ***Strontium bromide, anhydrous***

(suite de la page 1)

5.3 Conseils aux pompiers
Equipement spécial de sécurité :
Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant
Porter un vêtement de protection totale

SECTION 6: Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence
Porter un équipement de sécurité. Eloigner les personnes non protégées.
Veiller à une aération suffisante
6.2 Précautions pour la protection de l'environnement:
Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire.
6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage: Assurer une aération suffisante.
Prévention des risques secondaires: Aucune mesure particulière n'est requise.
6.4 Référence à d'autres sections
Afin d'obtenir des informations sur une manipulation sûre, consulter le chapitre 7
Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8
Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13

SECTION 7: Manipulation et stockage

7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger
Tenir les emballages hermétiquement fermés
Conserver au frais et au sec en fûts très bien fermés
Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail.
Préventions des incendies et des explosions: Le produit n'est pas combustible

7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités
Stockage :
Exigences concernant les lieux et conteneurs de stockage : Aucune exigence particulière.
Indications concernant le stockage commun :
Ne pas conserver avec les agents d'oxydation
Stocker à l'abri de bases fortes.
Ne pas conserver avec de l'eau
Autres indications sur les conditions de stockage :
Le produit est hygroscopique
Conserver dans le gaz inerte sec.
Tenir les emballages hermétiquement fermés
Stocker au frais et au sec dans des fûts bien fermés
Protéger contre l'humidité de l'air et contre l'eau
7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s) Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 8: Contrôles de l'exposition/protection individuelle

Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques :
Hotte de laboratoire fonctionnant correctement, conçue pour les produits chimiques dangereux, et ayant une vitesse moyenne d'aspiration de 30 mètres par minute.

8.1 Paramètres de contrôle
Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail : néant
Indications complémentaires : Aucune donnée

8.2 Contrôles de l'exposition
Equipement de protection individuel :
Mesures générales de protection et d'hygiène :
Respecter les mesures de sécurité usuelles pour l'utilisation de produits chimiques.
Tenir à l'écart de produits alimentaires, de boissons et de nourriture pour animaux.
Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés.
Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail.
Eviter tout contact avec les yeux et avec la peau
Maintenir un environnement ergonomique de travail approprié.
Protection respiratoire : Protection respiratoire en cas de fortes concentrations
Protection des mains :
Contrôler l'état en bonne forme des gants de protection avant chaque usage.
Le choix de gants appropriés ne dépend pas seulement du matériau, mais également d'autres critères de qualité qui peuvent varier d'un fabricant à l'autre.
Matériau des gants Gants étanches
Protection des yeux :
Lunettes de protection.
Protection du visage
Protection du corps : Vêtements de travail protecteurs.

SECTION 9: Propriétés physiques et chimiques

9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles
Indications générales.

Aspect:	
Forme :	granulés
Couleur :	incolore
Odeur :	inodore
Seuil olfactif:	Non déterminé.
valeur du pH:	Non applicable.
Modification d'état	
Point de fusion :	643 °C
Point d'ébullition :	non déterminé
Température et début de la sublimation :	non déterminé
Point d'éclair :	non applicable
Inflammabilité (solide, gazeux) :	Non déterminé.
Température d'inflammation :	Non déterminé
Température de décomposition :	Non déterminé
Auto-imflammabilitité :	Non déterminé.
Danger d'explosion :	Le produit n'est pas explosif.
Limites d'explosivité :	
inférieure :	Non déterminé
supérieure :	Non déterminé
Pression de vapeur :	Non applicable.
Densité à 20 °C:	4,216 g/cm³
Densité relative.	Non déterminé.
Densité de vapeur.	Non applicable.
Vitesse d'évaporation.	Non applicable.

(suite page 3)

Nom du produit ***Strontium bromide, anhydrous***

(suite de la page 2)

Solubilité dans/miscibilité avec l'eau à 20 °C:	2000 g/l
Coefficient de partage (n-octanol/eau) :	Non déterminé.
Viscosité :	
dynamique :	Non applicable.
cinématique :	Non applicable.
9.2 Autres informations	Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 10: Stabilité et réactivité

10.1 Réactivité Aucune information connue.
10.2 Stabilité chimique Stable dans les conditions recommandées de stockage.
Décomposition thermique / conditions à éviter : Pas de décomposition en cas de stockage et de manipulation conformes.
10.3 Possibilité de réactions dangereuses Aucune réaction dangereuse connue
10.4 Conditions à éviter Pas d'autres informations importantes disponibles.
10.5 Matières incompatibles:
Agents d'oxydation
Bases
Eau/humidité
10.6 Produits de décomposition dangereux:
Bromure d'hydrogène
Fumée d'oxyde métallique

SECTION 11: Informations toxicologiques

11.1 Informations sur les effets toxicologiques
Toxicité aiguë : Aucun effet connu.
Valeurs LD/LC50 déterminantes pour la classification : Aucune donnée
Irritation de la peau ou de la corrosion: Provoque une irritation cutanée.
Irritation des yeux ou de la corrosion: Provoque une sévère irritation des yeux.
Sensibilisation : Aucun effet de sensibilisation connu.
Mutagénicité sur les cellules germinales Aucun effet connu.
Carcinogenicity:
Aucune donnée de classification disponible concernant les propriétés cancérigènes de cette matière de la part de EPA, IARC, NTP, OSHA et ACGIH.
Toxicité pour la reproduction: Aucun effet connu.
Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition répétée: Aucun effet connu.
Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition unique: Peut irriter les voies respiratoires.
Risque d'aspiration: Aucun effet connu.
Toxicité subaiguë à chronique: Aucun effet connu.
Indications toxicologiques complémentaires :
D'après ce que nous savons, la toxicité aiguë et chronique de cette substance n'est pas complètement connue.

SECTION 12: Informations écologiques

12.1 Toxicité
Toxicité aquatique : Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.2 Persistance et dégradabilité Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.3 Potentiel de bioaccumulation Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.4 Mobilité dans le sol Pas d'autres informations importantes disponibles.
Autres indications écologiques :
Indications générales :
Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire.
Catégorie de pollution des eaux 1 (Classification propre) : peu polluant
Ne pas laisser le produit, non dilué ou en grande quantité, pénétrer la nappe phréatique, les eaux ou les canalisations.
Une pénétration dans l'environnement est à éviter.
12.5 Résultats des évaluations PBT et VPVB
PBT: Non applicable.
vPvB: Non applicable.
12.6 Autres effets néfastes Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 13: Considérations relatives à l'élimination

13.1 Méthodes de traitement des déchets
Recommandation :
Remettre à la collecte de déchets toxiques ou apporter à la déchetterie pour déchets dangereux.
Doit faire l'objet d'un traitement spécial conformément aux prescriptions légales.
Consulter les réglementations d'État, locales ou nationales pour une élimination appropriée.
Emballages non nettoyés :
Recommandation : Evacuation conformément aux prescriptions légales.

SECTION 14: Informations relatives au transport

No. UN **ADR, IMDG, IATA**	Aucun(e)
14.2 Nom d'expédition des Nations unies **ADR, IMDG, IATA**	Aucun(e)
14.3 Classe(s) de danger pour le transport **ADR, IMDG, IATA** **Classe**	Aucun(e)
Groupe d'emballage **ADR, IMDG, IATA**	Aucun(e)
14.5 Dangers pour l'environnement:	Non applicable.
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	Non applicable.
14.7 Transport en vrac conformément à l'annexe II de la convention Marpol 73/78 et au recueil IBC	Non applicable.
Indications complémentaires de transport :	Pas de produit dangereux d'après les dispositions ci - dessus

SECTION 15: Informations réglementaires

15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement
Prescriptions nationales :
Indications sur les restrictions de travail :
Respecter les limitations d'emploi pour les jeunes
Pour l'utilisation: seulement par des personnes techniquement qualifiées.

(suite page 4)

Nom du produit ***Strontium bromide, anhydrous***

(suite de la page 3)

Classe de pollution des eaux : Classe de danger pour l'eau 1 (Classification propre) (classe de pollution des eaux 1) : peu polluant
Autres prescriptions, restrictions et règlements d'interdiction
Substances extrêmement préoccupantes (SVHC) selon le Règlement (CE) n o de 1907/2006 REACH. La substance n'est pas répertoriée.
Ehdot rajoitusten mukaan 67 artiklan ja liitteen XVII asetuksen (EY) N: o 1907/2006 (REACH) valmistukseen, markkinoille saattamisen ja käytön on noudatettava.
la substance n'est pas comprise
Annexe XIV du Règlement REACH (nécessitant l'autorisation pour l'utilisation) la substance n'est pas comprise
15.2 Évaluation de la sécurité chimique: Une évaluation de la sécurité chimique n'a pas été réalisée.

SECTION 16: Autres informations

Les employeurs devraient considérer cette information seulement comme complément à leurs propres informations et devraient, de manière autonome, décider si cette information doit être appliquée afin d'assurer une utilisation correcte et de protéger la santé et la sécurité des employés. Cette information est fournie sans garantie et toute utilisation du produit non conforme à cette fiche de données de sécurité, ou en combinaison avec tout autre produit ou procédé, incombe à la responsabilité de l'utilisateur.

Service établissant la fiche de données de sécurité: Global Marketing
Acronymes et abréviations:
RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer
IATA-DGR: Dangerous Goods Regulations by the "International Air Transport Association" (IATA)
ICAO: International Civil Aviation Organization
ICAO-TI: Technical Instructions by the "International Civil Aviation Organization" (ICAO)
ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route
IMDG: Code maritime international des marchandises dangereuses
DOT: US Department of Transportation
IATA: transport aérien international
GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)
LC50: Lethal concentration, 50 percent
DL50: dose létale, 50 pour cent
vPvB: very Persistent and very Bioaccumulative
ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (USA)
OSHA: sécurité et administration de la santé au travail (USA)
NTP: National Toxicology Program (USA)
IARC: International Agency for Research on Cancer
EPA: Environmental Protection Agency (USA)