

Caractérisation du matériau de stockage à l'échelle macroscopique

4.1. Objectif de l'étude

4.2. Expérimentation à petite échelle

4.2.1. Le montage expérimental

4.2.2. Paramètres des essais

4.2.3. Résultats des expériences de décharge

4.3. Expérimentation à grande échelle

4.3.1. Le montage du banc de test

4.3.2. Schémas de principe du dispositif

4.3.3. Paramètres des essais

4.3.4. Résultats des expériences de charge et de décharge

4.4. Conclusion de l'étude à l'échelle macroscopique

4.1. Objectif de l'étude

Le matériau spécifiquement développé pour le stockage thermo-chimique, le composite zéolithe-MgSO₄, a précédemment été analysé à l'aide de diverses techniques de caractérisation à l'échelle microscopique. Cette première étape s'est révélée indispensable pour définir les propriétés physico-chimiques de ce nouveau matériau, approfondir la connaissance de sa structure, et apprécier l'influence du traitement chimique subi par la matrice zéolithe.

L'objet de ce chapitre est de poursuivre les travaux de caractérisation du matériau de stockage de chaleur, mais cette fois à l'échelle macroscopique. Il s'agit ici de caractériser des échantillons de taille bien supérieure au gramme, afin d'étudier le comportement du matériau dans des conditions plus proches de l'application au bâtiment, c'est-à-dire en régime dynamique, sous un débit d'air humide. Pour ce faire, deux bancs expérimentaux ont été montés.

Une première expérimentation à petite échelle, portant sur des échantillons de 200 g de matériau, a permis d'étudier la réaction de décharge de chaleur, correspondant à la sorption de vapeur d'eau sur le composite. Une seconde série d'essais, réalisée à grande échelle, a permis de caractériser un système de taille plus significative (5 kg de matériau). La conception de cette installation autorisant le suivi de la décharge et de la charge de chaleur, ces travaux ont en outre fourni de précieuses informations tant sur la phase de sorption que de désorption de vapeur d'eau. Les résultats de ces deux séries d'essais ont conduit à la détermination de grandeurs essentielles, que sont la puissance appelée/délivrée et l'énergie stockée/déstockée par le système.

4.2. Expérimentation à petite échelle

4.2.1. Le montage expérimental

L'expérimentation vise à caractériser la réaction de décharge de chaleur. Un banc de mesure, a donc été monté en vue d'étudier la cinétique d'hydratation du composite zéolithe-15% $MgSO_4$ (ZM15). Le dispositif, entièrement monté par nos soins, est conçu pour alimenter en air humide le réacteur contenant le matériau de stockage. La Figure 4.1 représente le système réel, installé à EDF R&D aux Renardières. Une vision schématique de ce montage est représentée en Figure 4.2.

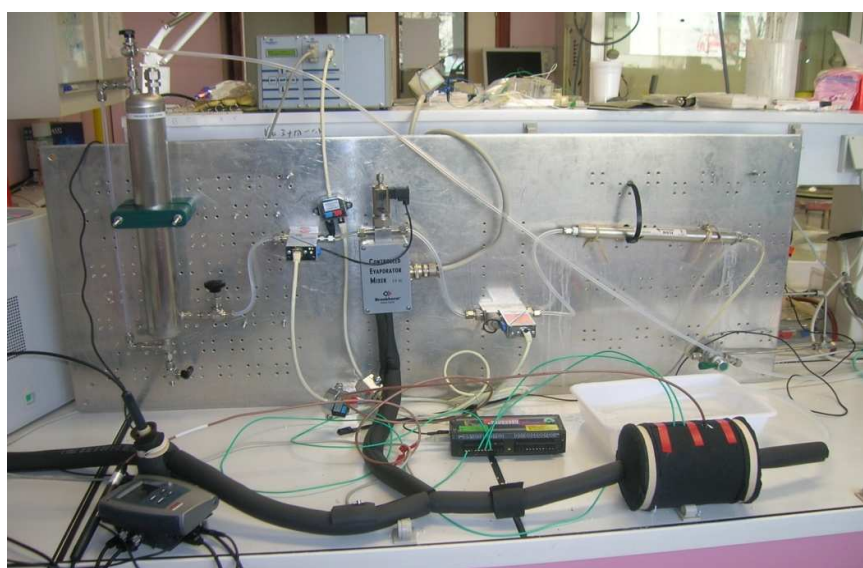


Figure 4.1 : Banc de test d'hydratation dans son laboratoire

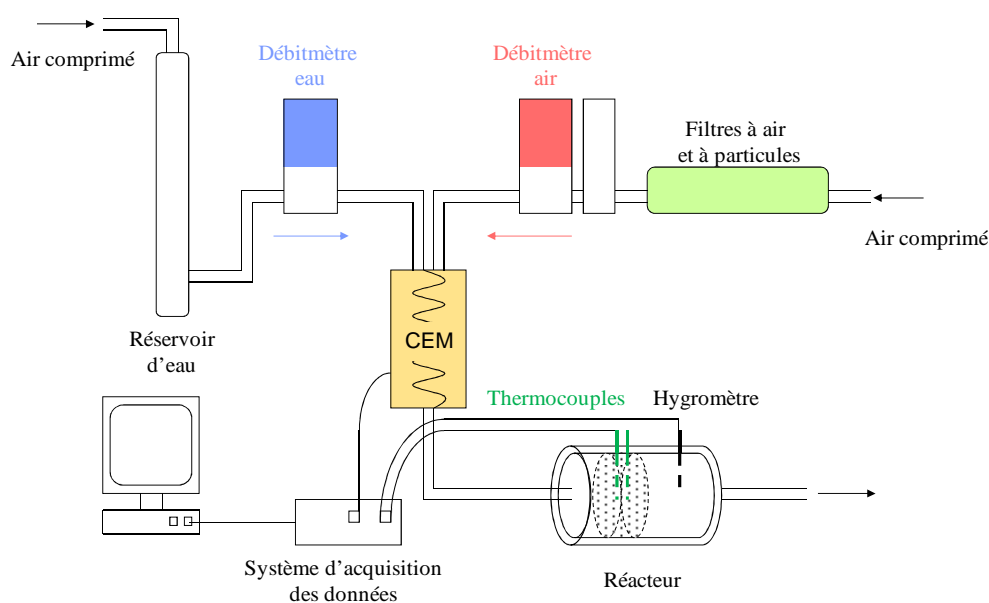


Figure 4.2 : Banc de test d'hydratation – Schéma de principe

Le contrôle de la température et de l'humidité de l'air en entrée est effectué grâce à un système d'évaporation de liquide contrôlé, le CEM (*Controlled Evaporator Mixer*) de Bronkhorst. Ce système se compose de deux régulateurs de débit, l'un pour le liquide, l'autre pour le gaz vecteur, et d'une chambre de mélange/évaporation régulée en température. Un réservoir d'eau maintenu sous pression, connecté au régulateur de débit liquide, assure l'alimentation en eau. Le débitmètre volumique à gaz est quant à lui raccordé à l'alimentation en air comprimé du bâtiment. Cet air peut véhiculer des poussières et des particules de graisse. De plus, la présence d'humidité dans l'air peut endommager le régulateur de débit de gaz du CEM. Afin de purifier l'air, une cartouche de zéolithes, destinée à adsorber la vapeur d'eau résiduelle, puis un filtre de ouate de cellulose, destiné à filtrer les impuretés, sont placés en amont du débitmètre. La cartouche de zéolithe est intégralement déshydratée à 200°C entre chaque essai.

Les incertitudes sur les différents appareils de mesures inclus dans le banc de test sont rassemblées dans le Tableau 4.1.

Appareil	Gamme de mesure	Incertitude
Régulateur de débit liquide (Bronkhorst)	2 – 100 g.h ⁻¹	± 1% pleine échelle, soit ± 0.98 g.h ⁻¹
Régulateur de débit gazeux (Bronkhorst)	0.2 – 100 L.min ⁻¹	± (0.1% pleine échelle + 0.5% mesure), soit ± (0.1 L.min ⁻¹ + 0.5% mesure)
Hygromètre (Rotronic, HygroClip-SC05)	-40 – 100°C	± 0.3°C
	0 – 100% HR	± 1.5% HR
Thermocouple de type K (RS Components)	0 – 100°C	± 1°C

Tableau 4.1 : Incertitudes sur les appareils de mesures

Au cours de l'exécution des essais, un point s'est avéré particulièrement délicat : l'étanchéité du dispositif. Cette difficulté, inhérente à tout système impliquant une circulation d'air, a été résolue par l'emploi de tuyaux flexibles en silicone, et par le recours à des joints en téflon au niveau de chaque raccord entre les différents éléments constitutifs du montage. De plus, la présence éventuelle de fuites a été contrôlée entre chaque essai d'hydratation.

Siège du phénomène exothermique de sorption, le réacteur est divisé en deux zones : la première est destinée à accueillir l'échantillon de matériau (200g de zéolithe-MgSO₄), tandis que la seconde est dédiée aux mesures d'humidité (Figure 4.3). Le système est constitué d'un cylindre en PVC de 12cm de diamètre et 15cm de longueur. L'isolation est assurée par une couche de caoutchouc cellulaire et par un moule de polyuréthane expansé. Les billes de matériau sont maintenues par deux grilles métalliques, de sorte que la zone "échantillon" mesure 3cm de longueur. La température est relevée à plusieurs niveaux : à l'entrée du réacteur, dans la zone "échantillon" et dans la zone "hygrométrie". L'hygrométrie de l'air est également mesurée en sortie du réacteur.

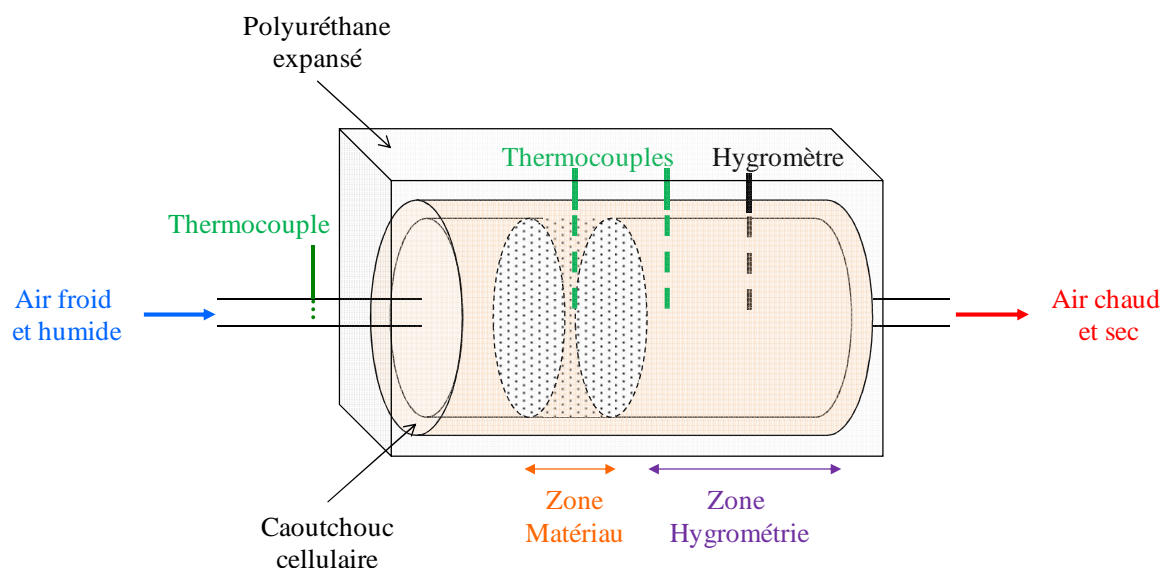


Figure 4.3 : Réacteur d'hydratation

Avant toute entreprise expérimentale, les déperditions thermiques au niveau du réacteur ont été évaluées. Un fil de cuivre parcouru par un courant a été utilisé pour l'étalonnage. L'échauffement du fil provoque une élévation de température ; une fois le régime permanent atteint, la puissance reçue est égale à la puissance cédée au milieu extérieur. Le calcul donne un coefficient de déperdition de $0,11 \pm 0,01 \text{ W.K}^{-1}$ pour la surface totale du réacteur.

4.2.2. Paramètres des essais

La cinétique de sorption de la vapeur d'eau par le composite est contrôlée par une multiplicité de paramètres de l'air entrant dans le système, tels que la température, l'humidité et le débit. Dans le cadre de cette thèse, l'influence de deux paramètres a été étudiée : le débit d'air et l'humidité relative de l'air en entrée, à une température fixée à 25°C. L'étude a exclusivement porté sur les performances du matériau zéolithe-15% MgSO_4 (ZM15). Les conditions opératoires de ces essais d'hydratation sont rassemblées dans le Tableau 4.2.

Série d'essais	Propriétés de l'air à l'entrée du réacteur		
	Température	Humidité	Débit
Série 1 Influence du débit	25°C	50%	4 L.min ⁻¹
			6 L.min ⁻¹
			8 L.min ⁻¹
Série 2 Influence de l'humidité	25°C	20%	8 L.min ⁻¹
		50%	
		80%	

Tableau 4.2 : Conditions opératoires des essais d'hydratation

Au cours des essais d'hydratation, deux grandeurs sont enregistrées en entrée et en sortie du système : la température et l'humidité de l'air. A partir de ces mesures, trois caractéristiques essentielles sont déterminées :

- la fraction massique d'eau sorbée
- l'élévation de température, correspondant à $T_{sortie} - T_{entrée}$
- la puissance thermique dégagée.

Après chaque essai de sorption, les échantillons sont séchés dans une étuve maintenue à 150°C. Ce niveau de température, choisi pour sa compatibilité avec l'utilisation de capteurs solaires thermiques, correspond à un taux de déshydratation du composite de l'ordre de 80% (cf. chapitre 3, partie 3.3.2.2. *Résultats expérimentaux d'ATG et DSC*). Le séchage est poursuivi jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon. Cette déshydratation, effectuée "en aveugle", ne permet pas le suivi continu de la masse ou de la température au sein du lit de matériau. Pour cette étude expérimentale réalisée à petite échelle, l'analyse a donc été réduite à la phase de décharge de chaleur.

4.2.3. Résultats des expériences de décharge

4.2.3.1. Influence du débit d'air

Dans cette première série d'essais, le réacteur est alimenté en air à température et humidité relative constantes ; seul le débit d'air varie. L'allure générale des courbes ne présente aucun point d'inflexion, ce qui traduit l'absence de la formation d'hydrates intermédiaires. Sans surprise, l'évolution de la masse d'eau sorbée par l'échantillon de ZM15 à différents débits montre que la cinétique est d'autant plus rapide que le débit d'air est élevé (Figure 4.4). A plus faible débit (4 L.min⁻¹), la quantité d'eau sorbée est toutefois légèrement plus importante, avec une fraction d'eau sorbée tendant vers 0.18 g.g⁻¹ à saturation.

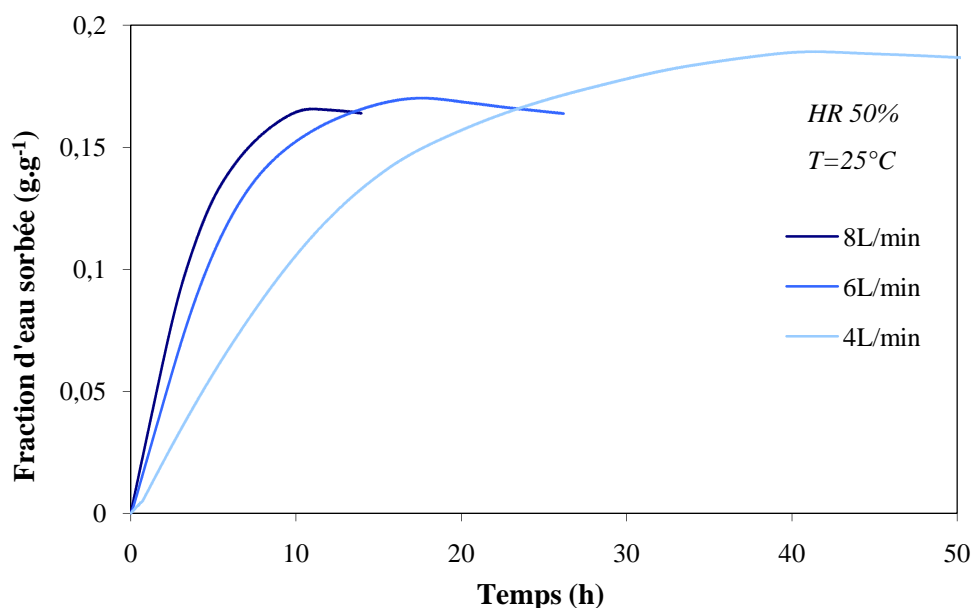


Figure 4.4 : Effet du débit sur la fraction d'eau sorbée au cours de l'hydratation de ZM15

Une élévation de température $\Delta T = (T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}})$, enregistrée entre la sortie et l'entrée du système, est engendrée par le phénomène de sorption. Cette grandeur est représentée en Figure 4.5.

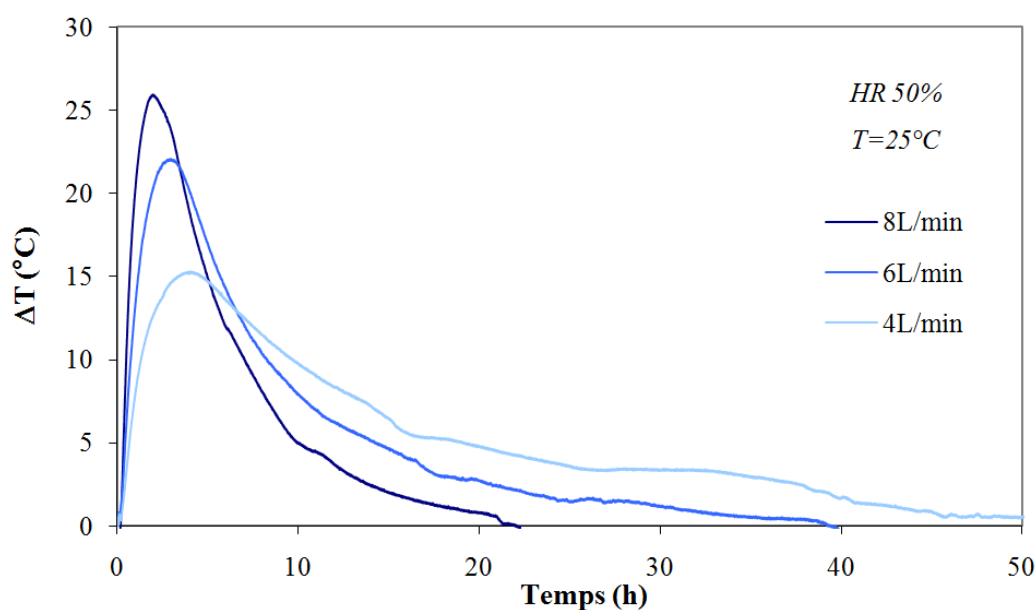


Figure 4.5 : Effet du débit d'air sur l'élévation de température au cours de l'hydratation de ZM15

Compte tenu de l'isolation thermique du système, l'élévation de température maximale est de l'ordre de 26°C. Ce maximum, atteint pour le flux d'air le plus élevé (8L.min⁻¹), correspond à une puissance de 4.5 W. Dans la gamme de débit considérée, la cinétique d'hydratation du composite n'apparaît pas comme un facteur limitant. La régulation du débit apparaît comme un moyen d'ajuster la puissance au niveau désiré. L'étude a été poursuivie avec débit le plus élevé, afin d'étudier l'influence de l'humidité de l'air en entrée du réacteur.

4.2.3.2. Influence de l'humidité de l'air

Les tests suivants ont été réalisés avec pour seule variable l'humidité relative de l'air. Le réacteur est alimenté par un flux d'air à 25°C, à un débit constant de 8L.min⁻¹. L'évolution de la masse d'eau sorbée en fonction du temps montre que la vitesse de sorption augmente avec l'humidité de l'air en entrée, sans formation de composé intermédiaire (Figure 4.6). La sensibilité de l'humidité de l'air en entrée est également nettement remarquable sur les profils de température enregistrés au cours des essais (Figure 4.7).

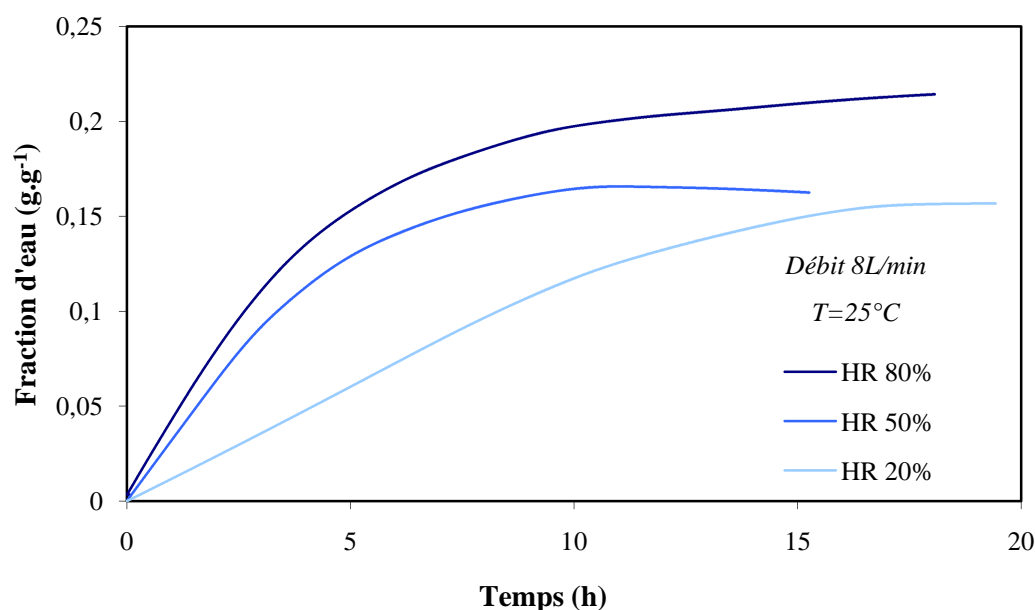


Figure 4.6 : Effet de l'humidité sur la fraction d'eau sorbée par ZM15

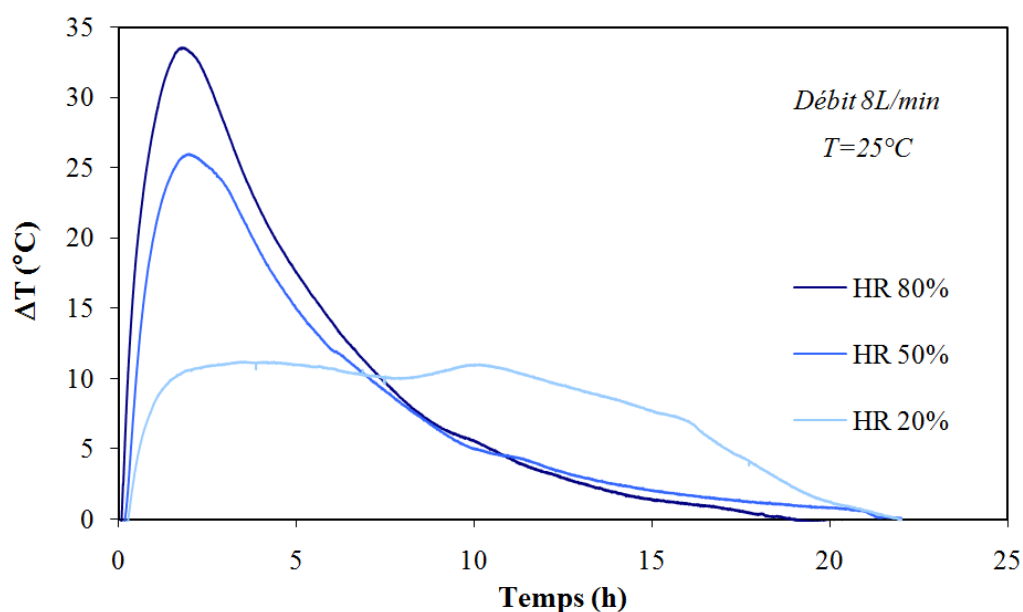


Figure 4.7 : Effet de l'humidité de l'air sur l'élévation de température au cours de l'hydratation de ZM15

Les résultats montrent qu'un minimum d'humidité de 50% est requis pour atteindre une élévation de température ΔT satisfaisante, d'au moins 15°C. En deçà de ce seuil, on estime l'énergie difficilement exploitable dans un système de chauffage. Plus l'air en entrée est humide, plus la chaleur est produite à des niveaux de température et de puissance élevés. L'élévation de température maximale ainsi relevée à près de 33°C, lors de l'essai réalisé sous une alimentation d'air à 80% d'humidité relative. Cette élévation de température correspond une puissance dégagée de 6W.

4.2.3.3. Bilan

L'étude expérimentale de l'hydratation du composite a permis de mettre en évidence l'importance des paramètres d'entrée que sont l'humidité et le débit d'air. Dans les gammes de température et d'humidité considérées, un débit d'air de $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une humidité relative de 80% correspondent aux conditions favorisant la libération de la plus grande quantité d'énergie. Ce maximum correspond à une densité d'énergie de $0.18 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui est tout à fait conforme aux mesures calorimétriques effectuées sur des échantillons ayant subi 3 cycles sorption/désorption (cf. chapitre 3, partie 3.3.4.2. *Evaluation expérimentale des chaleurs de sorption*). Ce résultat fournit des premiers éléments quant à la cyclabilité du matériau de stockage. A ce stade, la cohérence de ces résultats permet d'affirmer que le matériau composite ZM15 est capable de conserver une forte densité d'énergie pendant au moins trois cycles charge / décharge.

Lors de la conception d'un système de stockage thermique, la densité d'énergie volumique est une caractéristique fondamentale. Celle-ci est généralement préférée aux grandeurs massiques, car elle donne une idée de la compacité du système. La densité d'énergie du composite ZM15 a été calculée à $166 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui correspond à une augmentation de 27% par rapport à la densité d'énergie théorique de la zéolithe 13X pure utilisée comme matrice, de $131 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$.

L'évaluation des performances du matériau de stockage a été poursuivie par la mise en place d'un second montage expérimental, permettant la réalisation d'essais à une échelle plus conséquente. Les principaux atouts de ce banc de test résident dans l'automatisation des essais, ainsi que la possibilité de suivre la charge et la décharge du système dans une même enceinte.

4.3. Expérimentation à grande échelle

4.3.1. Le montage du banc de test

Un banc de test, installé au Centre de Thermique de Lyon (CETHIL), a été mis en place en vue de caractériser la sorption et la désorption de vapeur d'eau sur un système de taille significative. Conçu pour une expérimentation en environnement contrôlé, le dispositif comprend deux compartiments (Figure 4.12) :

- la partie supérieure, constituée d'un caisson isotherme de 1 m³, est destinée à accueillir le module de matériau de stockage
- la partie inférieure, qui abrite la centrale de traitement d'air, est dédiée au conditionnement de l'air avant son entrée dans le réacteur.

Après établissement d'un cahier des charges, la construction de la centrale de traitement d'air a été sous-traitée à Lyon Frigo (LYFRIG). La partie supérieure du banc, abritant le module de matériau de stockage a été construite et instrumentée par nos soins. Une vue d'ensemble de l'installation est disponible en Figure 4.10.



Figure 4.8 : Banc de test pour réacteur thermochimique

Après préparation du matériau composite, on procède au remplissage du module en aluminium. Des grilles métalliques, délimitant la zone "matériau", sont positionnées à l'intérieur du module afin de maintenir les billes en place. Au sein du dispositif, le module est ajusté sur des manchons d'entrée et de sortie d'air (Figure 4.9). En amont de la zone "matériau", une zone de laminarisation est aménagée en vue de paralléliser au maximum les lignes de flux de l'écoulement d'air.

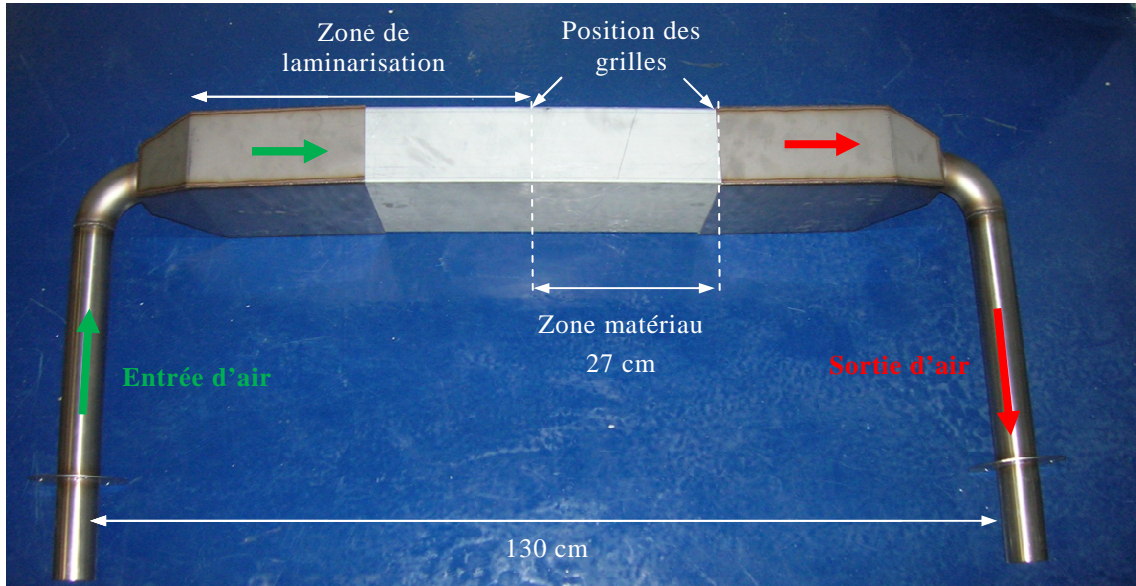


Figure 4.9 : Module de matériau muni des manchons d'entrée et de sortie d'air

Les parois du module et des manchons d'entrée et de sortie d'air sont ensuite isolées par une gaine de laine de verre de 10 cm d'épaisseur (Figure 4.10). Le module est muni de 6 thermocouples de type K destinés à la mesure de la température à l'entrée, à la sortie et à l'intérieur de la zone "matériau". Deux presse-étoupes sont prévus pour accueillir les capteurs d'humidité en entrée et en sortie de cette zone. L'ensemble est alors inséré dans la partie supérieure du banc de test, dans le caisson isotherme (Figure 4.11).

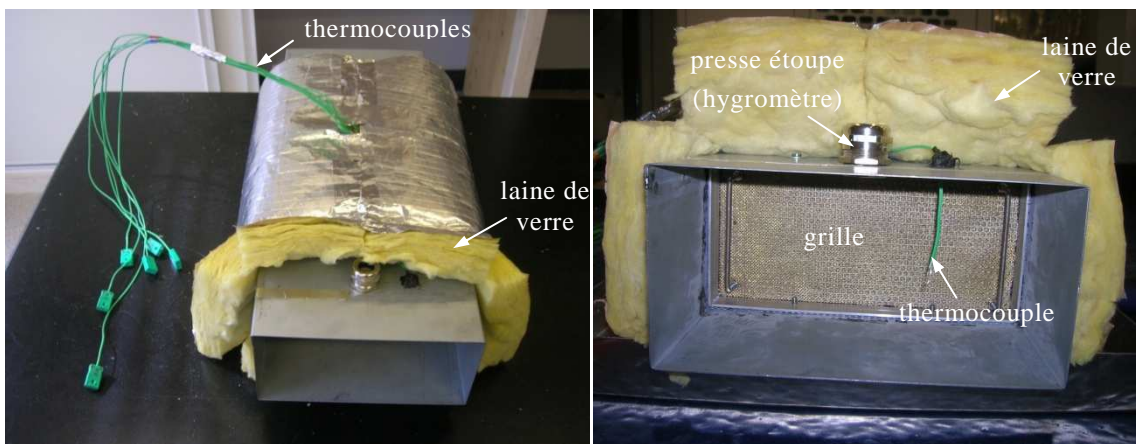


Figure 4.10 : Module de matériau muni de thermocouples et de sa gaine isolante

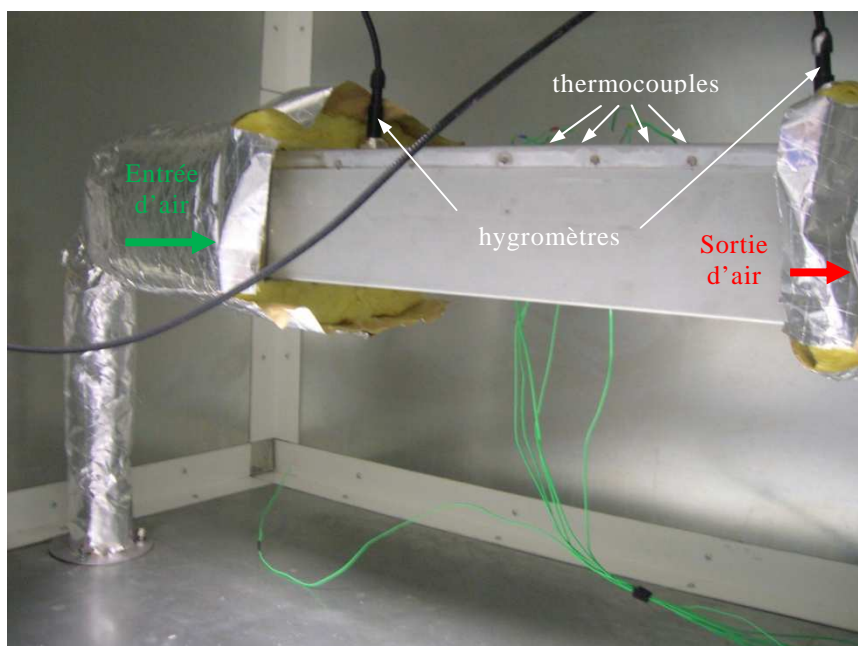


Figure 4.11 : Module matériel au sein du banc de test

4.3.2. Schémas de principe du dispositif

La Figure 4.12 représente le schéma hydraulique du dispositif.

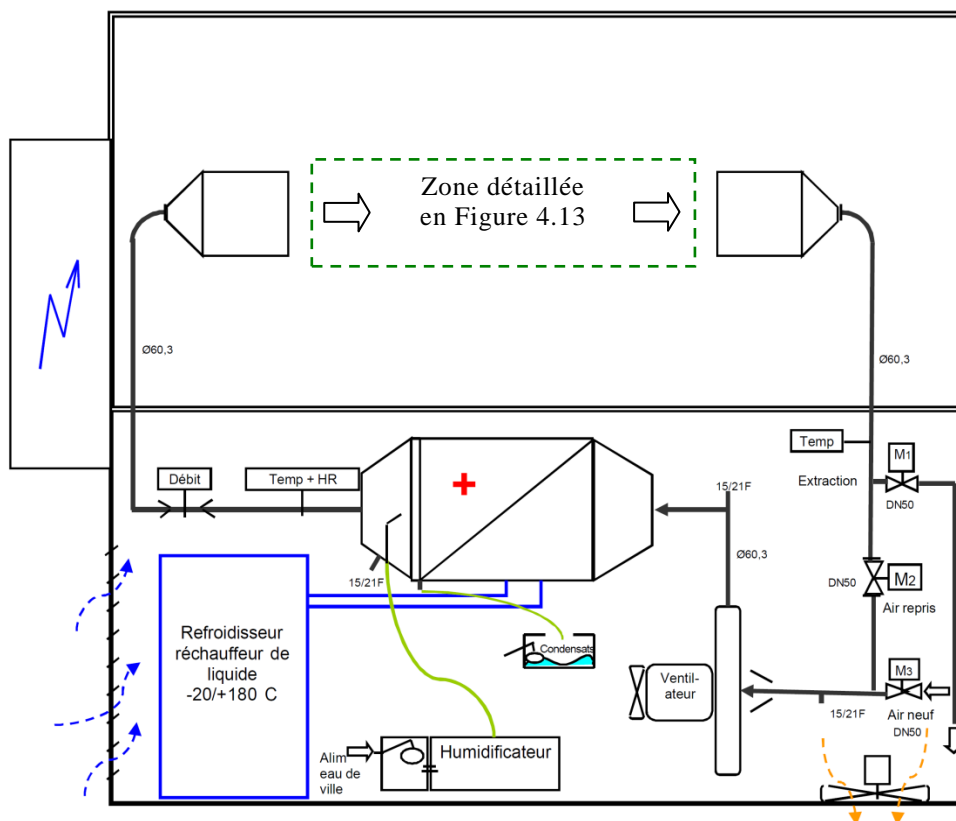


Figure 4.12 : Schéma hydraulique du banc de test

Située en partie inférieure du dispositif expérimental, la centrale de traitement inclut l'ensemble des appareils visant à préparer l'air aux conditions spécifiées par l'utilisateur. Le contrôle des propriétés de l'air est effectué grâce un régulateur JUMO IMAGO 500. Dans le cadre de notre étude, les trois canaux utilisés sont configurés pour réguler :

- le débit d'air, dans la gamme $2\text{-}20\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
- la température, dans l'intervalle $0\text{-}150^\circ\text{C}$
- l'hygrométrie de l'air, dans la plage d'humidité relative $10\text{-}90\%$; ce contrôle de l'hygrométrie n'est réalisable que pour les températures comprises entre 10 et 90°C .

La circulation de l'air est assurée par un ventilateur. L'air traverse alors l'échangeur de chaleur ; celui-ci est connecté à un bain thermostaté d'huile minérale maintenu à la température de consigne (*refroidisseur/ réchauffeur liquide*). En mode de sorption (décharge de chaleur), l'humidification de l'air est réalisée au sein même de l'échangeur par injection de vapeur d'eau. En phase de désorption (stockage de chaleur), le condensat est récupéré à ce stade dans un réservoir dédié. L'hygrométrie et la température sont contrôlées en aval de l'échangeur grâce à une sonde hygrométrique de type capacitif et un débitmètre à hélice.

La pression disponible s'élève à 2000Pa . L'appareillage prévoit un fonctionnement en mode *air recyclé* (M2 ouvert) ou *air neuf* (M1 et M3 ouvert). Lors de la phase de chauffage jusqu'à 150°C , le recyclage de l'air permet notamment au système une montée en température plus rapide.

Les dimensions du module, de forme parallélépipédique, répondent à deux exigences : la taille du système est suffisamment grande pour être représentative des mécanismes de transferts de matière et de chaleur mis en jeu, et suffisamment réduite pour être compatible avec une construction et une mise en œuvre rapide. De plus, le rapport de forme est choisi pour favoriser les échanges solide/gaz, avec une section du module ($L\times d$) réduite par rapport à la longueur L (Tableau 4.3).

Longueur, L	27 cm
Largeur, l	23 cm
Hauteur, d	11.5 cm
Volume du module	7.1 L
Masse de matériau par module	4.8 kg

Tableau 4.3 : Caractéristiques du module de matériau

Les parois métalliques du module sont isolées à l'aide d'une gaine de 10 cm de laine de verre, ce qui porte le coefficient de perte de chaleur U à $0.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Cette valeur correspond à un système particulièrement bien calorifugé, où les pertes de chaleur sont assez faibles. Les mesures de température et d'humidité sont assurées respectivement à l'aide de thermocouples de type K et de sondes hygrométriques de type capacitif. Les capteurs sont disposés de la manière suivante (Figure 4.13) :

- un hygromètre et un thermocouple sont placés à l'entrée
- un hygromètre et un thermocouple sont placés à la sortie
- quatre thermocouples sont répartis dans le matériau.

Sont également contrôlées la température de l'environnement du module, dans le caisson isotherme, et la température du laboratoire.

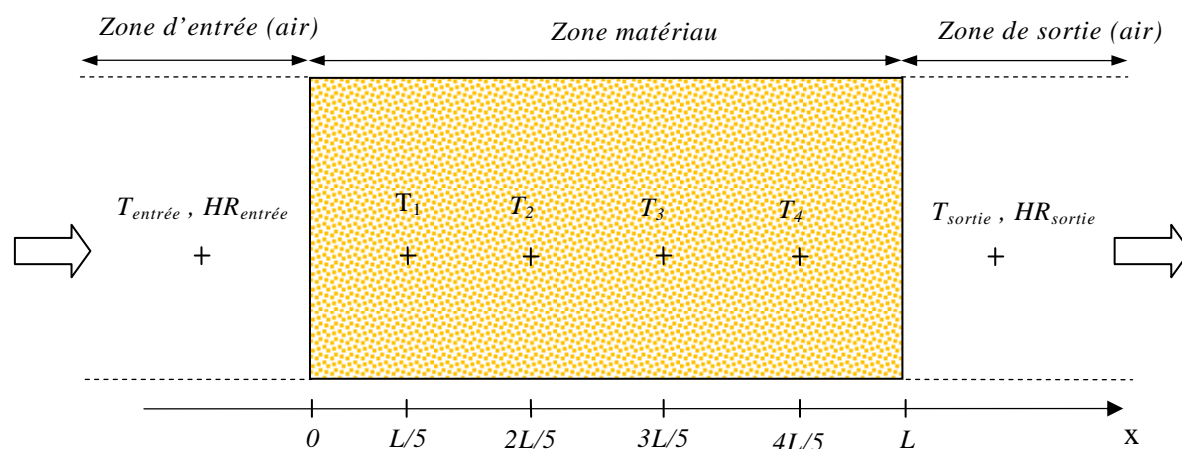


Figure 4.13 : Disposition des sondes d'humidité et de température sur le module

Les incertitudes sur les différents appareils de mesures inclus dans le banc de test sont réunies dans le Tableau 4.4. La mesure du débit est assurée par un anémomètre à hélice et la mesure d'humidité par des sondes hygrométriques industrielles. Les contraintes expérimentales, impliquant un cyclage en température de forte amplitude (de 20°C en phase de décharge à 140°C pour la phase de charge), imposent le choix d'instruments de mesures à larges plages d'utilisation. En particulier, l'anémomètre permet de travailler de -20 à 140°C.

Appareil	Gamme de mesure	Incertitude
Sondes hygrométriques (Rotronic, HygroClip type HC2xx)	-100 – 200°C	± 0.1°C
	0 – 100% HR	± 0.8% HR
Thermocouple de type K (RS Components)	0 – 100°C	± 0.5°C
Anémomètre à hélice	0 – 40 m.s ⁻¹	± (0.5% pleine échelle ±1.5% mesure), soit (±0.2 m.s ⁻¹ et ±1.5 % mesure)

Tableau 4.4 : Incertitudes sur les appareils de mesures

4.3.3. Paramètres des essais

Afin d'éliminer toute trace d'eau dans le matériau, chaque cycle débute par une étape de désorption. Les consignes appliquées lors d'un essai (cycle charge/décharge) sont réunies dans le Tableau 4.5.

Les consignes d'humidité relative et de température appliquées à l'air en entrée lors d'un essai type sont superposées aux grandeurs effectivement mesurées (Figure 4.14a et b).

	Phase de charge	Phase de décharge
Débit d'air en entrée	20 m ³ .h ⁻¹	20 m ³ .h ⁻¹
Température de l'air en entrée	140°C	20°C
Humidité de l'air en entrée	0%	50%

Tableau 4.5 : Consignes d'un cycle charge/décharge

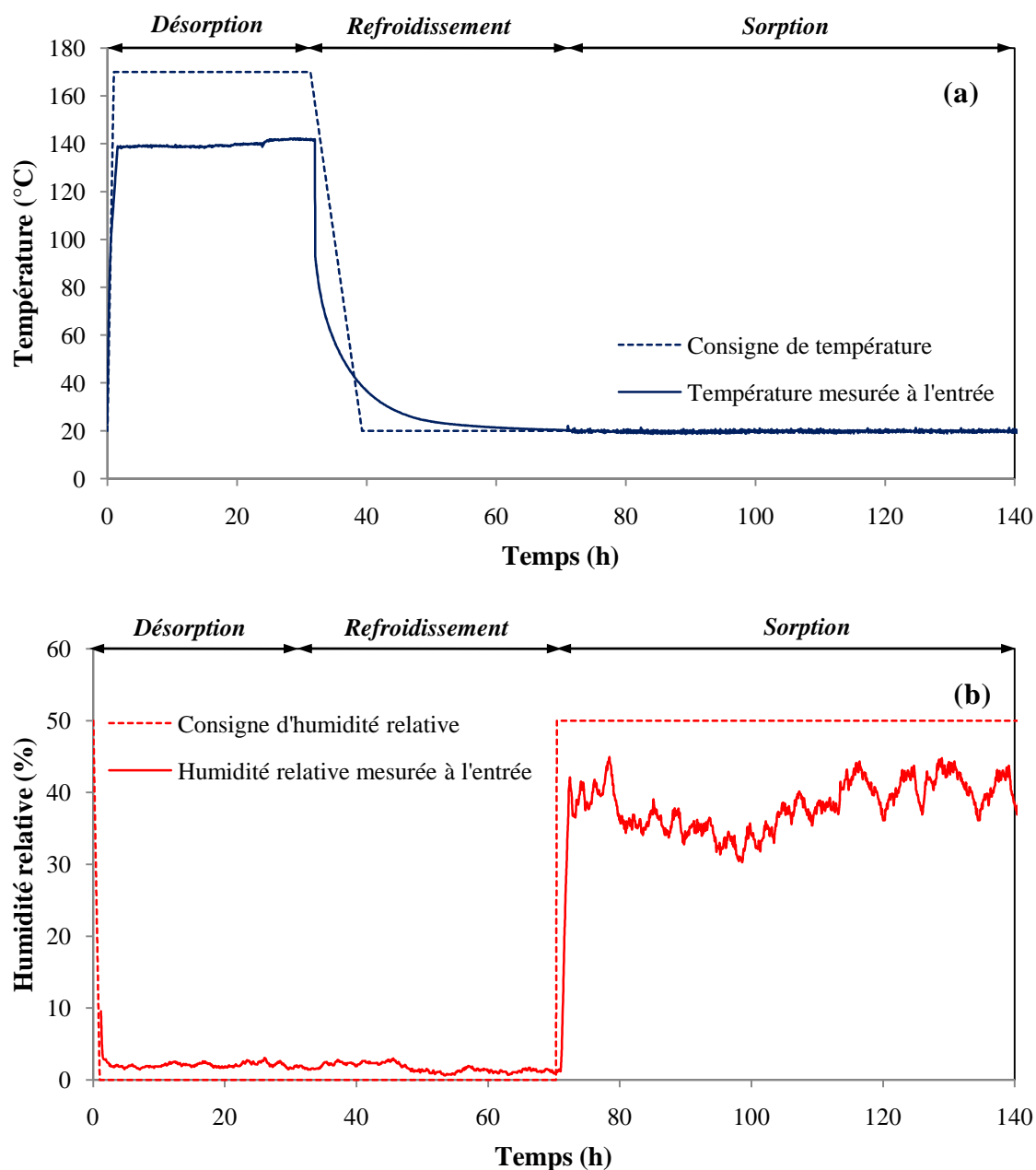


Figure 4.14 : Consignes de température (a) et d'humidité relative (b) de l'air à l'entrée du module

La réalisation d'un cycle complet, comprenant une phase de désorption de 30h, une phase de refroidissement de 40h et une phase de sorption pouvant atteindre 90h, peut s'étendre sur 6 à 7 jours. Au cours de la phase de désorption, l'air est chauffé à haute température, à consigne d'humidité nulle, sous un débit de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le niveau de température souhaité s'élève à 150°C . Si une attention toute particulière a été accordée à l'isolation du module de stockage, les pertes de chaleur en amont de celui-ci, c'est-à-dire dans la partie inférieure du banc de test, ne sont pas suffisamment maîtrisées. Pour compenser ces pertes substantielles, la consigne de température de l'air en entrée du réacteur a été relevée à 170°C . Malgré toutes les précautions prises, le niveau de température désiré de 150°C n'a jamais été atteint.

Après une trentaine d'heures, le débit d'air est interrompu et le système se refroidit librement jusqu'à la température ambiante. Aucune consigne particulière de température ou d'humidité n'est appliquée. Au terme de la phase de refroidissement, un incrément d'humidité relative de 0 à 50% marque le début de la phase de décharge. La température en entrée est maintenue à 20°C , l'hygrométrie à 50% et le débit d'air à $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ jusqu'à l'achèvement de la réaction d'hydratation.

Les fluctuations des valeurs d'humidité relative mesurées, notamment remarquables sur le graphique (b) de la Figure 4.14, témoignent des difficultés rencontrées quant au contrôle de l'hygrométrie. Celles-ci peuvent être liées à un défaut au niveau de la centrale d'humidité, ou d'un problème de paramétrage du régulateur. En réalité, une grande partie des mesures d'hygrométrie, desquelles sont notamment déduits les profils de fraction d'eau sorbée, s'est finalement avérée inexploitable. A l'avenir, l'utilisation d'hygromètres moins intrusifs peut également être envisagée. Dans la configuration actuelle, les sondes, de 15 mm de diamètres, doivent être placées assez loin des bords de la "zone matériau" du module, afin de limiter les perturbations induites dans l'écoulement fluide.

Face à ces aléas, l'analyse des résultats s'est recentrée sur l'étude des profils de température. Ce choix ne paraît pas complètement illégitime en considérant l'application du stockage thermo-chimique au chauffage du bâtiment, l'élévation de température et la puissance disponible représentant les deux grandeurs critiques pour le dimensionnement.

La série de tests à grande échelle a permis la caractérisation de la charge et de la décharge du système de stockage thermo-chimique sur une quantité significative de matériau. L'étude suivante porte sur les résultats d'un essai de charge, pendant lequel le système stocke de l'énergie, puis d'un essai de décharge, au cours duquel le système libère de la chaleur. En raison de sérieuses perturbations principalement imputables au contrôle déficient de l'hygrométrie et des conditions à haute température, et à la fragilité du débitmètre, l'expérimentation a été avortée avant d'obtenir des données de cyclage.

4.3.4. Résultats des expériences de charge et de décharge

4.3.4.1. Charge du système

L'évolution de la température en différents points du lit situés sur l'axe x , exprimée en terme de différence $\Delta T = T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}$ est représentée sur la Figure 4.15. Après une phase initiale d'augmentation rapide, qui peut s'étendre jusqu'à une heure, la température croît jusqu'à atteindre la valeur de la consigne à l'entrée du module (140°C).

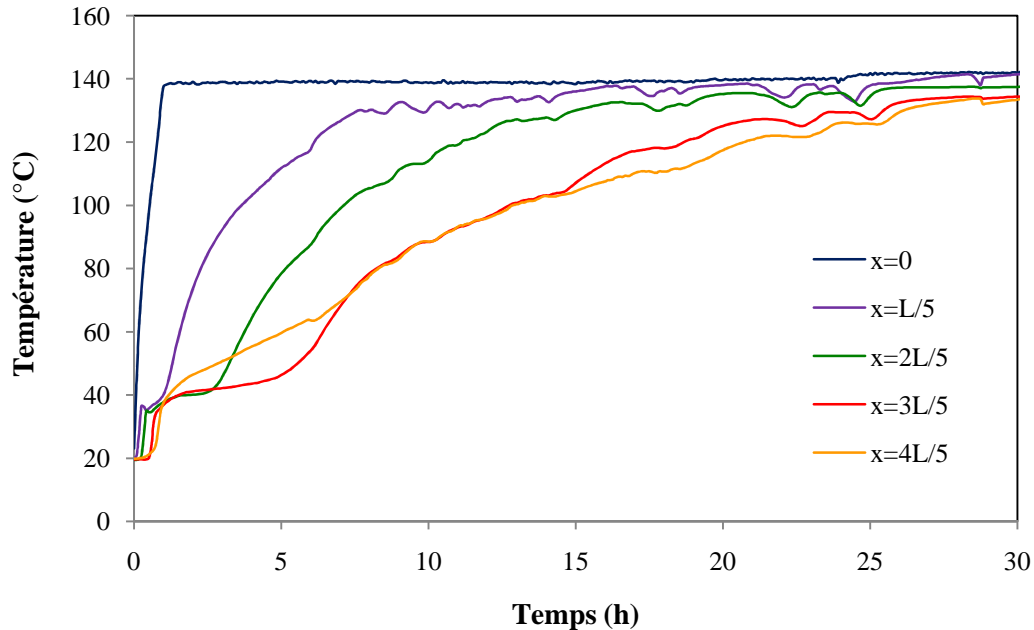


Figure 4.15 : Evolution de la température dans le lit au cours de la charge

La propagation du front de température dans le lit a lieu dans le sens des x croissants : la température augmente d'abord aux abscisses les plus faibles, puis aux abscisses les plus élevées. Cet ordre est relativement bien respecté, si l'on omet les mesures prises aux deux dernières positions du lit. Les thermocouples étant constitués de fil flexible, la position des capteurs a pu être quelque peu déviée, ce qui peut expliquer les profils de température si proches.

La puissance crête demandée par le système pour la désorption, ainsi que l'énergie consommée tout au long du processus, représentent des caractéristiques indispensables au dimensionnement des capteurs solaires thermiques, tant sur le plan du choix de la technologie qu'au niveau de surface nécessaire. La puissance stockée par le système est calculée à partir des profils de température à l'entrée et à la sortie du module. Le système appelle une puissance maximale de 227 W et la quantité d'énergie totale stockée au cours de cet essai s'élève à 1865 Wh, soit 373 Wh.kg^{-1} de matériau ZM15. L'analyse d'une phase de sorption complète montera par la suite que la puissance dégagée ainsi que la quantité d'énergie effectivement récupérable au cours de la décharge peuvent être bien inférieures.

4.3.4.2. Décharge du système

La différence de température en différents points du lit situés sur l'axe x , $\Delta T = T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}$, est représentée graphiquement sur la Figure 4.16. Les profils de température relevés à différentes positions sur l'axe x mettent en évidence la propagation du front de température dans le lit vers les abscisses croissantes. De plus, la valeur maximale atteinte, située entre 24.8 et 25.5°C, suit une tendance relativement stable, voire légèrement ascendante, à mesure que l'air circule dans le lit. Dans l'optique d'une application au chauffage d'un bâtiment, cet aspect est particulièrement positif, car il garantit un niveau de température de $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ sur une longue durée.

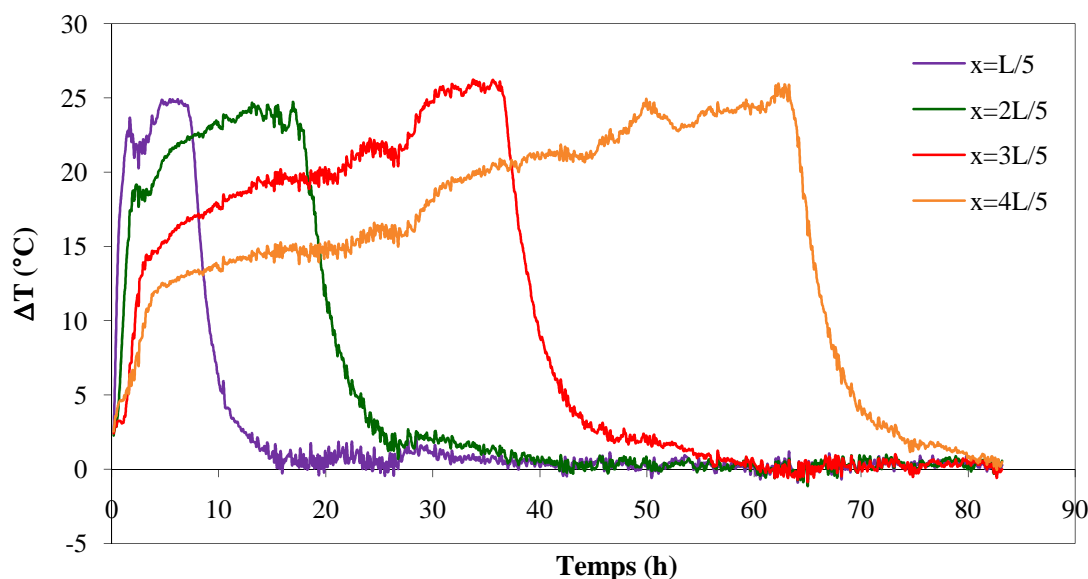


Figure 4.16 : Evolution de la température dans le lit en phase de décharge

Pour une position donnée, l'allure d'une courbe de température se caractérise par une montée initiale rapide de quelques heures, qui précède l'apparition d'un second régime, au rythme plus lent. Cette rupture peut être la manifestation de la transition de l'adsorption physique, liée à la matrice zéolithe du matériau composite, vers la réaction chimique d'hydratation, liée à la fraction de sulfate de magnésium. A cette croissance progressive de la température succède une chute brutale jusqu'à $\Delta T = 0^\circ\text{C}$.

La puissance maximale générée par la sorption, correspondant à la différence de débit enthalpique entre l'entrée et la sortie du module, s'élève 64 W. La quantité d'énergie totale délivrée par le système est de 636 Wh, 132 Wh.kg^{-1} . Ces résultats traduisent une libération d'énergie très lente. On note clairement que la durée nécessaire à la décharge complète du module est beaucoup plus longue (de l'ordre de 80 h) que celle requise pour la charge (de l'ordre de 30h).

Ces deux grandeurs représentent des données essentielles au dimensionnement du système de stockage. Le choix du module expérimental de 7 L comme unité de base de construction du réacteur de stockage/déstockage de chaleur, permet l'évaluation de la taille du réacteur thermochimique adapté aux besoins énergétiques du bâtiment. Ce travail fera l'objet de la fin du chapitre 5, partie 5.4. *Dimensionnement du système de stockage.*

4.3.4.3. Bilan

Le Tableau 4.6 réunit l'ensemble des résultats de l'expérimentation à grande échelle.

Phase	Caractéristique	Valeur
Charge	Puissance crête appelée	227 W
	Energie stockée	1865 Wh, soit 373 Wh.kg ⁻¹ ou 263 kWh.m ⁻³
Décharge	Puissance maximale libérée	64 W
	Energie libérée	636 Wh, soit 133 Wh.kg ⁻¹ ou 90 kWh.m ⁻³

Tableau 4.6 : Performances du module de 7L de ZM15 en charge et en décharge

Les résultats montrent que l'énergie effectivement récupérée lors de la décharge, de 133 Wh.kg⁻¹ de ZM15, représente 36% de la quantité d'énergie fournie pour la charge du système (373 Wh.kg⁻¹). Ce rendement est lié à deux phénomènes. En premier lieu, toute l'énergie fournie au système en phase de charge n'est pas exclusivement dédiée à déshydratation du matériau : une partie de cette énergie au correspond à la chaleur sensible nécessaire pour porter les 5 kg de matériau de la température ambiante à 140°C ; cette énergie est perdue pendant la phase de refroidissement de 40h qui suit la charge et précède la décharge. En second lieu, des pertes inhérentes à la forme et à la conception du module interviennent au cours de la décharge. Si l'on considère les mesures micro-calorimétriques de chaleur de sorption effectuées précédemment (cf. chapitre 3, 3.3.4.2. *Evaluation expérimentale des chaleurs de sorption*), la quantité d'énergie récupérée lors de la décharge s'avère remarquable. Les 133 Wh.kg⁻¹ délivrés par le module représentent en effet 74% de la valeur mesurée à l'échelle d'échantillons de 100 mg (180 Wh.kg⁻¹).

Au premier abord, la puissance dégagée au cours de la décharge (63W) peut paraître assez faible. Cette valeur, étroitement liée aux propriétés de l'air en entrée, peut toutefois être augmentée en élevant le débit et/ou l'humidité de l'air d'alimentation. Les résultats des expériences à l'échelle de 200 g de matériau ont d'ailleurs mis en évidence cette corrélation entre le niveau de puissance, le débit et l'humidité de l'air (cf. ce chapitre, partie 4.2.3. *Résultats des expériences de décharge*). A ce stade des travaux, l'étude du module de 5 kg n'a pu être étendue à d'autres débits ni à d'autres humidités.

De plus, ce faible niveau de puissance en décharge révèle l'importance du design du réacteur. Le rapport de forme du système, ainsi que la géométrie et la configuration de l'échangeur de chaleur associé seront des paramètres clés à optimiser en vue de favoriser la libération d'une puissance élevée. Le dispositif expérimental actuel, orienté pour faciliter la prise de mesures et le suivi des grandeurs au cours de l'essai, n'est sans doute pas le plus adapté pour fournir des niveaux de puissances satisfaisants. A ce sujet, un concept original de réacteur thermochimique a été imaginé. Ce système, intégrant un échangeur thermique est présenté ultérieurement (cf. fin du chapitre 6, partie 6.5.4. *Perspective : le réacteur thermochimique amélioré*).

4.4. Conclusion de l'étude à l'échelle macroscopique

Dans le cadre de cette thèse, les travaux de caractérisation du matériau de stockage se sont attachés à la définition de ses propriétés aussi bien à l'échelle micro qu'à l'échelle macroscopique. Ce chapitre relate les travaux entrepris à l'échelle macroscopique, pour l'évaluation expérimentale des performances du composite zéolithe-15% MgSO_4 .

Une première série d'essais, portant sur des échantillons de 200 g de matériau, a permis d'étudier le comportement du composite en phase de décharge. L'influence de deux paramètres, le débit et l'humidité relative de l'air en entrée, a ainsi été appréciée. Dans les gammes étudiées, les valeurs maximales de débit et d'humidité relative, respectivement de $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et de 80% à 25°C , ont occasionné la libération de la plus grande quantité d'énergie. Cette grandeur, mesurée à $0.18 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$, est en parfaite cohérence avec les mesures micro-calorimétriques effectuées après 3 cycles sorption/désorption (cf. chapitre 3, partie 3.3.4.2. *Evaluation expérimentale des chaleurs de sorption*). Ce résultat fournit des premiers éléments encourageants quant à la cyclabilité du matériau de stockage. La densité volumique correspondante, de $166 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, traduit une augmentation de 27% par rapport à la densité d'énergie théorique de la zéolithe 13X pure utilisée comme matrice.

La seconde série d'essais, réalisée sur un module de 5 kg (7 L) de ZM15, a permis de caractériser à la fois la charge et la décharge du système en environnement contrôlé. Les caractéristiques utiles au dimensionnement du système, à savoir la quantité totale d'énergie à fournir en charge et la chaleur effectivement récupérée en décharge, ont été évaluées. Ces deux grandeurs s'élèvent respectivement à $373 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($263 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) et à $133 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($90 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) de ZM15, d'où un rendement du système de 35%. L'énergie récupérée en décharge représente alors 74% de la densité énergétique précédemment mesurée par micro-calorimétrie ($166 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Les résultats issus de cette caractérisation à grande échelle sont à la base du dimensionnement du stockage de chaleur réalisé dans le chapitre 5.