

Modélisation numérique et simulation du stockage d'énergie thermochimique dans un matériau cimentaire : utilisation d'un modèle hétérogène à 2 températures discrétisé au moyen d'un maillage Voronoï/Delaunay

D. Souleymane¹, N. Beaupere^{*1}, S. Ginestet¹, M. Cyr¹

¹ Université de Toulouse, UPS, INSA, LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse), 135, Avenue de Rangueil, 31 077 Toulouse cedex 4, France
[*beaupere@insa-toulouse.fr](mailto:beaupere@insa-toulouse.fr)

Le chauffage et le refroidissement des bâtiments représentent aujourd'hui une part importante de la demande énergétique. Une piste envisagée pour répondre partiellement à ces besoins est le stockage d'énergie dans les parois des bâtiments. Le stockage thermochimique a été étudié en raison des importantes quantités d'énergie mises en jeu, et l'ettringite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) a été sélectionnée. Des essais expérimentaux ont montré qu'un matériau cimentaire ayant une porosité de 76 % était le meilleur compromis avec le maintien d'une densité de stockage importante ($117\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) et d'une bonne résistance à la compression (2 MPa). Des simulations sont alors nécessaires pour étudier l'influence de la variation de certains paramètres physiques. Une modélisation numérique par volumes finis (modèle hétérogène à 2 températures) a ainsi été réalisée à l'aide du logiciel Matlab pour simuler les phases de sorption/désorption et les réactions associées. Un maillage de type Voronoï/Delaunay a été retenu. Des vérifications numériques ont été menées et une bonne correspondance avec l'évolution expérimentale des températures a ainsi pu valider une partie du modèle, lors de la décharge de chaleur.

MOTS-CLÉS : Stockage thermochimique, Ettringite, Simulation numérique

An important part of the actual energy demand is devoted to heating and cooling of buildings. This high consumption may be partly solved by energy storage in building wall. Therefore, thermochemical energy storage has been studied due to its important energy quantities and ettringite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) has been chosen. Experimental analysis has shown that a concrete material with a porosity of 76 % was the best compromise, with a high storage density ($117\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) and a good compressive strength (2 MPa). Simulations were then necessary to study how the system could be influenced by the variation of several physical parameters. A numerical modelization by finite volume method (heterogeneous model at two temperatures) was performed with the Matlab software in order to simulate the sorption/desorption phases and associated reactions. A Voronoï/Delaunay mesh was selected. Numerical verifications were done, and a good correspondence with experimental variation of the temperatures allow the validation of a part of the model, dedicated to heat discharge.

KEYWORDS: Thermochemical energy storage, Ettringite, Numerical simulation

1. INTRODUCTION

Une grande part des besoins de chauffage pour le bâtiment est aujourd'hui réalisée par les énergies fossiles bien que les énergies renouvelables, en accord avec les objectifs H2020, soient de plus en plus présentes. Ces nouvelles énergies sont cependant intermittentes ce qui empêche un développement plus important. De nombreuses solutions sont apparues, comme le stockage thermochimique qui utilise l'enthalpie d'une réaction (sorption, hydratation, ...) comme moyen de stockage.

Des études expérimentales (Hongois et al. 2011) et numériques (Duquesne et al. 2015) ont ainsi montré l'efficacité des zéolites pour le stockage thermochimique. Une autre piste est d'utiliser un matériau cimentaire, utilisé pour la construction, directement comme moyen de stockage. On trouve ainsi l'ettringite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), un composant des ciments aluminosilicates avec une enthalpie de $3950\text{ J/g}_{\text{eau absorbée}}$ et une température de sorption de 60 °C (Ndiaye, Cyr, et Ginestet 2020), adaptée aux besoins du bâtiment. Struble *et al.* (Struble et Brown 1986) ont été les premiers à envisager

ce matériau comme moyen de stockage, et des études récentes (Kaufmann et Winnefeld 2019; Ndiaye, Ginestet, et Cyr 2018) ont montré expérimentalement son efficacité. L'objectif de cette étude est de développer un modèle numérique afin de simuler un prototype de stockage thermochimique, considérant le passage d'un fluide gazeux à travers les porosités d'un échantillon d'ettringite solide. Celui-ci pourra alors être comparé aux résultats expérimentaux dans le but de valider les tendances obtenues.

2. DESCRIPTION DU SYSTEME

Différents prototypes expérimentaux de stockage thermochimique ont été développés au laboratoire par Ndiaye *et al.* (Ndiaye, Ginestet, et Cyr 2018; Ndiaye, Cyr, et Ginestet 2020). Ils étaient dédiés au stockage thermochimique dans un matériau cimentaire, l'ettringite. Le premier prototype développé (**Figure 1** (a)) présentait un système fermé, sans contact entre le fluide caloporteur et le matériau. La vapeur d'eau circulait alors par l'extérieur. Le second prototype, dit système ouvert (**Figure 1** (b)) permet les transferts de masse et de chaleur grâce à un fluide unique. Un fluide chargé en vapeur d'eau va ainsi être diffusé à travers les porosités, ce qui favorise les échanges. Une fois le matériau solide saturé en eau, une réaction exothermique va entraîner la libération de chaleur. C'est ce second prototype que nous tâcherons de modéliser dans ces travaux.

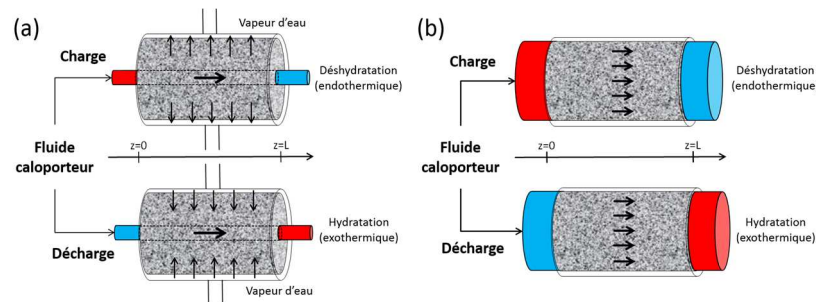


Figure 1 (a) Premier et (b) second prototype expérimental de stockage de chaleur dans l'ettringite

3. MODELISATION DES PHENOMENES DE TRANSFERT

3.1. HYPOTHESES DU MODELE

Ce modèle est dédié à la simulation du transport d'un fluide gazeux à travers un milieu poreux et des réactions chimiques qui en découlent. Il considère de nombreuses hypothèses, précisées ci-dessous :

- Les propriétés de l'ettringite solide ainsi que celles du fluide (diazote + vapeur d'eau) sont supposées constantes, homogènes et isotropes ; Il est dans ce sens supposé que la pression est assez élevée (8 bars) pour négliger sa variation dans le trajet expérimental.
- Les porosités sont interconnectées et distribuées de manière uniforme dans le matériau ;
- Le fluide ne contient pas de dioxyde de carbone, ce qui limitera la carbonatation de l'ettringite ;
- En raison d'un nombre de Reynolds inférieur à 10 (Bundschuh et A 2010), la vitesse de déplacement de l'interface u pourra être calculée par la loi de Darcy.
- La vapeur d'eau sera assimilée à un gaz parfait. La dérivée temporelle de la densité est alors donnée dans l'équation (1)

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = -\frac{M_v p_v}{RT_f^2} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \frac{M_v}{RT_f} \frac{\partial p_v}{\partial t} \quad (1)$$

avec ρ_v , M_v et p_v respectivement la masse volumique, masse molaire et la pression partielle de la vapeur d'eau, R la constante des gaz parfaits et T_f la température du fluide et t le temps.

- On calculera la dérivée de la chaleur spécifique volumique du fluide à partir de l'équation (2)

$$\frac{\partial (\rho_f C_{p,f})_f T_f}{\partial t} = \rho_N C_{p,N} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \frac{M_v C_{p,v}}{R} \frac{\partial p_v}{\partial t} \quad (2)$$

avec ρ_f et ρ_N respectivement la masse volumique du fluide et du diazote, $C_{p,f}$, $C_{p,N}$ et $C_{p,v}$ respectivement la chaleurs spécifiques massiques du fluide, du diazote et de la vapeur d'eau.

- De même, celle de l'ettringite solide (ETG) est donnée par l'équation (3)

$$\frac{\partial(\rho_{ETG}C_{p,ETG})_s T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon)(\rho_s C_{p,s} + q C_{p,w}) \frac{\partial T_s}{\partial t} + (1 - \varepsilon) T_s C_{p,w} \frac{\partial q(t)}{\partial t} \quad (3)$$

avec ρ_s la masse volumique du solide, $C_{p,s}$ et $C_{p,w}$ respectivement la chaleurs spécifiques massiques du solide et de l'eau liquide et $q(t)$ la quantité d'eau absorbée au temps t . Celle-ci est liée à la vitesse de sorption à travers une nouvelle relation. En effet, bien que l'existence d'un équilibre instantané soit souvent acceptée, elle ne s'applique pas aux matériaux cimentaires en raison d'une absorption particulièrement lente. Il faut donc se baser sur la quantité d'eau que peut contenir le matériau à l'équilibre, déjà déterminée expérimentalement (Ndiaye, Ginestet, et Cyr 2017). Cette relation utilise un modèle simplifié de diffusion (*Linear Driving Force* ou LDF) exprimé par l'équation (4) (Ruthven 1984)

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = K_{LDF} (q_{\text{équi}}(T, HR) - q(t)) \quad (4)$$

avec $q_{\text{équi}}(T, HR)$ la quantité d'eau que contient le matériau à l'équilibre donnée par l'isotherme de sorption, HR l'humidité relative et K_{LDF} le coefficient de transfert massique global (équation (5))

$$K_{LDF} = 8 \frac{D_v}{R_{ETG}^2} \quad (5)$$

avec D_v le coefficient de diffusion de la vapeur et R_{ETG} le rayon de l'échantillon d'ettringite dans le prototype. D'autre part, la quantité d'eau $q_{\text{équi}}(T, HR)$ peut être déterminée à partir du modèle de Pickett (Pickett 1945), comme présenté dans l'équation (6)

$$q_{\text{équi}}(T, HR) = \frac{q_m c HR(1 - HR^n) + b n HR^n(1 - HR)}{(1 - HR)((1 - HR) + c(HR - b HR^n))} \quad (6)$$

avec q_m la quantité d'eau d'une monocouche de la surface de l'absorbant et c, b, n des constantes.

- L'équilibre thermique entre les deux phases ne sera pas considéré. On préférera un modèle hétérogène où le réacteur séparé en deux phases, l'une solide à la température T_s et l'autre fluide à la température T_f . Chaque phase sera décrite par une loi d'équilibre thermique, et il sera nécessaire de quantifier les échanges entre les deux phases. Kuwahara *et al.* (Kuwahara, Shirota, et Nakayama 2001) ont ainsi proposé l'équation (7), qui intègre les nombres de Reynolds et de Prandtl. Cette équation est valide pour une large gamme de porosité ($0,2 < \varepsilon < 0,9$).

$$\frac{h_{sf} D_p}{\lambda_f} = \left(1 + \frac{4(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}\right) + \frac{1}{2} (1 - \varepsilon)^{1/2} Re^{0,6} Pr^{1/3} \quad (7)$$

avec D_p le diamètre des porosités, h_{sf} le coefficient de transfert, λ_f la conductivité thermique du fluide, Re et Pr respectivement les nombres de Reynolds et de Prandtl. De plus, les mouvements d'eau dans l'eau liquide ont été négligés.

3.2. LOIS DE CONSERVATION

Il est nécessaire, pour considérer l'ensemble du problème, de considérer l'hétérogénéité du matériau solide, les cinétiques d'absorption du fluide et de la libération de chaleur, ainsi que l'hypothèse d'un non-équilibre entre les phases. Différentes lois de conservation ont dès lors été établies :

- Conservation, à l'échelle macroscopique, de l'énergie dans le matériau solide (équation (8))

$$(1 - \varepsilon)(\rho_s C_{p,s} + q C_{p,w}) \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_{sf} \alpha (T_f - T_s) + \text{div} (\lambda_s \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T_s)) + (1 - \varepsilon)(|\Delta H| - C_{p,w} T_s) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (8)$$

avec ΔH l'enthalpie de sorption de l'ettringite égale à $3950 \text{ J/g}_{\text{eau}}$ (Ndiaye, Ginestet, et Cyr 2017) et α la surface spécifique

- Conservation, à l'échelle macroscopique, de l'énergie dans le fluide, définie dans l'équation (9) à l'aide de l'équation (2)

$$\begin{aligned} & \varepsilon(\rho_N C_{p,N}) \frac{\partial T_f}{\partial t} + \varepsilon \left(\frac{M_v C_{p,v}}{R} \right) \frac{\partial p_v}{\partial t} \\ & = h_{sf} \alpha (T_s - T_f) - \text{div} \left[\vec{u} \left(\rho_N C_{p,N} T_f + \frac{M_v C_{p,v}}{R} p_v \right) \right] + \text{div} \left(\lambda_f \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T_f) \right) \end{aligned} \quad (9)$$

avec λ_f la conductivité thermique du fluide. Dans cette équation, le second terme du membre de droite représente le transport la vitesse macroscopique \vec{u} . Les équations (8) et (9), qui décrivent le comportement de chaque phase, sont liées par le coefficient de transfert thermique h_{sf} .

- Conservation macroscopique de la masse, déterminée par l'équation (10) depuis l'équation (1)

$$-\varepsilon \left(\frac{M_v \cdot p_v}{RT_f^2} \right) \frac{\partial T_f}{\partial t} + \varepsilon \left(\frac{M_v}{RT_f} \right) \frac{\partial p_v}{\partial t} = -\frac{M_v}{R} \text{div} \left(\frac{p_v}{T_f} \vec{u} \right) - (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (10)$$

3.3. DEFINITION DU MAILLAGE

En raison d'une symétrie de rotation, les coordonnées cylindriques ont été choisies pour ce modèle et ce problème sera résolu dans un domaine polygonal à deux dimensions Ω . L'objectif était de déterminer les champs de température du fluide $T_f(r, z, t)$ et du solide $T_s(r, z, t)$ ainsi que la pression de vapeur $p_v(r, z, t)$ et la quantité d'eau absorbée $q(r, z, t)$ qui permettent de satisfaire les équations (4), (8), (9) et (10). Pour la discrétisation spatiale, un maillage de Voronoï a été choisi (en noir sur la Figure 2) adapté à une simulation par volumes finis. Ce maillage est associé à une triangulation de Delaunay (en violet) du domaine Ω , découpés en volumes de contrôle polygonaux K de centre x_K .

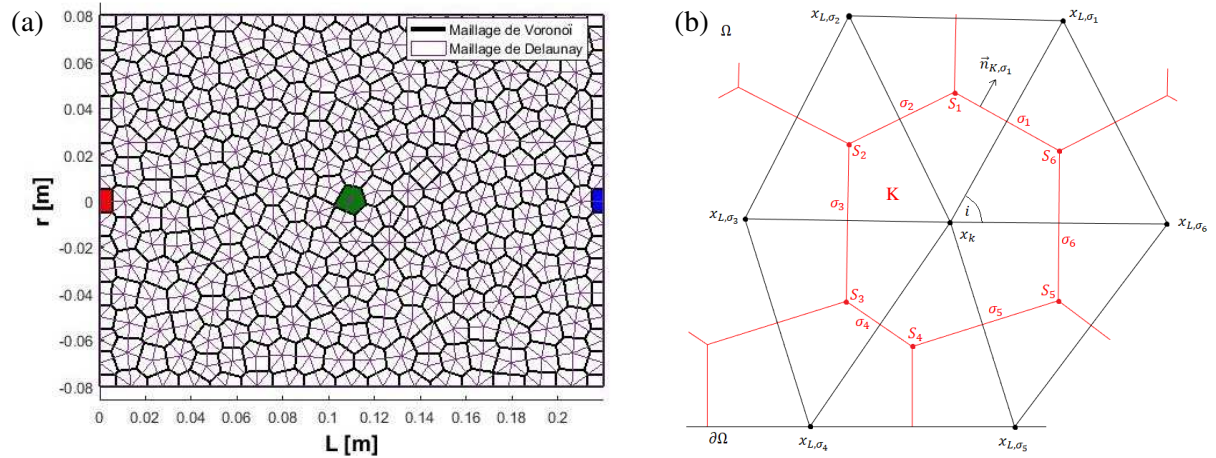


Figure 2 (a) Maillage de Voronoï (en noir) et la triangulation de Delaunay associée (en violet). Les cellules en rouge/vert/bleu représentent les 3 cellules étudiées par la suite et (b) définition d'une cellule

3.4. INTEGRATION MATRICIELLE

Il sera nécessaire, pour considérer l'ensemble du problème, de prendre en compte l'hétérogénéité du matériau solide, les cinétiques d'absorption du fluide et de la libération de chaleur, ainsi que l'hypothèse d'un non-équilibre entre les phases. Le modèle développé ici est donc de type hétérogène à deux températures et met en jeu 4 équations aux dérivées partielles fortement couplées. Après une discrétisation par un maillage, chaque terme a été approximé grâce à l'implémentation numérique d'une expression mathématique. Cela a mené à la définition d'un système, présenté dans l'équation (11)

$$\bar{M}(y, t) \cdot \frac{\partial \bar{y}}{\partial t} = \bar{f}(y, t) \quad (11)$$

Où $\bar{M}(y, t)$ est la matrice de masse, fonction du temps et des variables d'état, $\bar{y}(t)$ un vecteur qui contient les inconnues du problème en chaque point et $\bar{f}(y, t)$ second membre, fonction du temps et des variables d'état. Ces différents tenseurs sont définis dans la Table 1.

$\bar{M}(y, t) =$	$\varepsilon(\rho_N C_{p,N}) K $		$\varepsilon \left(\frac{M_v C_{p,v}}{R} \right) K $		$T_{f,K}$
		$(1 - \varepsilon)(\rho_s C_{p,s} + q_K C_{p,w}) K $		$-(1 - \varepsilon)(\Delta H - C_{p,w} T_{s,K}) K $	$T_{s,K}$
	$-\varepsilon \left(\frac{M_v p_{K,v}}{RT_{f,K}^2} \right) K $		$\varepsilon \left(\frac{M_v}{RT_{f,K}} \right) K $	$(1 - \varepsilon) K $	$p_{v,K}$
				$ K $	q_K
$\bar{f}(y, t) =$	$h_{sf} \alpha (T_{s,K} - T_{f,K}) K - \rho_N C_{p,N} \sum_{\sigma \in \varepsilon_K} U_0 \left[\left(\frac{ x_{L\sigma} - x_K }{d_{L\sigma K}} \right)^+ T_{f,K} \sigma - \left(\frac{ x_{L\sigma} - x_K }{d_{L\sigma K}} \right)^- T_{f,L\sigma} \sigma \right] -$ $\frac{M_v C_{p,v}}{R} \sum_{\sigma \in \varepsilon_K} U_0 \left[\left(\frac{ x_{L\sigma} - x_K }{d_{L\sigma K}} \right)^+ p_{v,K} \sigma - \left(\frac{ x_{L\sigma} - x_K }{d_{L\sigma K}} \right)^- p_{v,L\sigma} \sigma \right] - \lambda_f \sum_{\sigma \in \varepsilon_K} \frac{ \sigma }{d_{L\sigma K}} (T_{f,K} - T_{f,L\sigma})$				
	$h_{sf} \alpha (T_{f,K} - T_{s,K}) K - \lambda_s \sum_{\sigma \in \varepsilon_K} \frac{ \sigma }{d_{L\sigma K}} (T_{s,K} - T_{s,L\sigma})$				
	$-\frac{M_v}{R} \sum_{\sigma \in \varepsilon_K} U_0 \left[\left(\frac{ x_{L\sigma} - x_K }{d_{L\sigma K}} \right)^+ \frac{p_{v,K}}{T_{f,K}} \sigma - \left(\frac{ x_{L\sigma} - x_K }{d_{L\sigma K}} \right)^- \frac{p_{v,L\sigma}}{T_{f,L\sigma}} \sigma \right]$				
	$K_{LDF} (q_{\text{equ},K} - q_K) K $				

Table 1 Définition de la matrice de masse, vecteur des inconnues et second membre d'un volume K

Avec U_0 la vitesse superficielle du fluide dans la porosité. En raison des forts couplages qui existent entre les équations, il est difficile de les résoudre par des méthodes numériques. Cela implique l'utilisation d'un outil d'intégration efficace pour la résolution dynamique, et un solveur adapté, ce qui a mené au choix de l'ODE15 de MATLAB.

4. RESULTATS

4.1. INTEGRATION DES PROPRIETES MATERIAUX

L'un des phénomènes les plus importants à considérer dans la modélisation du stockage thermochimique est la sorption de l'eau. Celle-ci est généralement définie par l'isotherme de sorption $q_{\text{equ}}(p_v, T_s)$ basée sur le modèle de Pickett (équation (6)). Une représentation en 3 dimensions de cette isotherme est donnée dans la Figure 3.

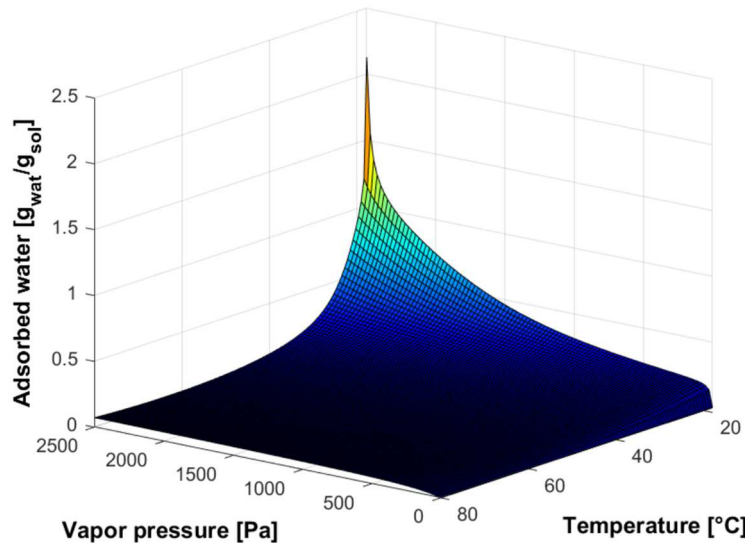


Figure 3 Isotherme de sorption définie par le modèle de Pickett (Pickett 1945)

Les différentes constantes (c, b et n) définies dans l'équation (6) peuvent être obtenues par une minimisation des écarts entre les résultats expérimentaux et numériques, grâce à la méthode des moindres carrés, comme présenté dans la Table 2 (Ndiaye, Ginestet, et Cyr 2017)

$q_m(T) = a_1 \cdot T^2 + a_2 \cdot T + a_3$	$a_1 = 7,36 \times 10^{-5}$	$a_2 = -0,0492$	$a_3 = 8,28$
$c(T) = a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot T + a_6$	$a_4 = 1,49 \times 10^{-5}$	$a_5 = -0,00112$	$a_6 = 212$
$b(T) = a_7 \cdot T^2 + a_8 \cdot T + a_9$	$a_7 = -7,13 \times 10^{-5}$	$a_8 = 0,0474$	$a_9 = -8,66$
$n(T) = a_{10} \cdot T^2 + a_{11} \cdot T + a_{12}$	$a_{10} = -0,00656$	$a_{11} = 4,27$	$a_{12} = -675$

Table 2 Paramètres de l'équation (6) (modèle de Pickett)

Les propriétés du matériau solide utilisées dans cette étude ont été déterminées par Khadim *et al.* (Ndiaye, Ginestet, et Cyr 2017) à partir d'essais normalisés. Les valeurs obtenues, ainsi que celles de l'eau, du diazote, du gaz ou celles concernant les dimensions du réacteur, sont données dans la Table 3.

Ettringite		Eau	
Densité ρ_s	420 kg/m ³	Masse moléculaire M_v	18 · 10 ³ kg/mol
Porosité ε	76%	Densité ρ_w	1000 kg/m ³
Diamètre moyen des porosités D_p	1 mm	Chaleur spécifique de l'eau liquide $C_{p,w}$	4180 J/(kg · K)
Surface spécifique α	12 · 10 ⁴ m ² /m ³	Chaleur spécifique de la vapeur d'eau $C_{p,v}$	2010 J/(kg · K)
Perméabilité du gaz K	1,44 · 10 ⁻¹³ m ²	Diazote	
Coefficient de diffusion D_v	7,14 · 10 ⁻⁸ m ² /s	Masse moléculaire M_N	28 · 10 ³ kg/mol
Conductivité thermique λ_s	0,084 W/(m · K)	Densité ρ_N	1,225 kg/m ³
Chaleur spécifique $C_{p,s}$	1260 J/(kg · K)	Chaleur spécifique $C_{p,N}$	1025 J/(kg · K)
Enthalpie de sorption ΔH	3950 J/g _{water}	Gaz (mélange de vapeur d'eau et diazote)	
Dimensions de l'absorbent		Viscosité dynamique μ	10 ⁻⁵ Pa · s
Longueur L	22 cm	Conductivité thermique λ_f	0,1 W/(m · K)
Diamètre D_e	16 cm	Densité ρ_f	1,225 kg/m ³
Volume apparent V	4.4 cm ³		

Table 3 Propriétés des matériaux solides et fluides, ainsi que les dimensions du réacteur

4.2. ACCUMULATION ET LIBERATION D'ENERGIE DANS L'ETTRINGITE

La première phase est dédiée au stockage de chaleur dans l'ettringite. Pour cela, un fluide caloporteur chaud et sec était diffusé à travers les porosités du matériau saturé en eau. L'humidité relative est alors maximale et la pression de vapeur d'eau correspond à la pression de vapeur saturante à la température ambiante. Une seconde phase concerne la libération de l'énergie stockée, grâce à la sorption de la vapeur d'eau. La circulation d'un fluide humide et froid à travers les porosités d'un matériau sec est alors simulée. L'humidité relative est nulle ainsi que la pression de vapeur d'eau. L'ensemble des conditions opératoires sont résumées dans la Table 4. Les parois externes sont supposées adiabatiques.

	Charge	Décharge
Température du fluide à l'entrée T_{f_input}	60 °C	18 °C
Pression initiale de vapeur d'eau p_{v_input}	0 Pa	2328 Pa
Température initiale du fluide $T_f(r, z, 0)$	20 °C	20 °C
Température initiale du solide $T_s(r, z, 0)$	20 °C	20 °C
Pression initiale de vapeur d'eau dans le solide $p_v(r, z, 0) = p_{vs}(T_0)$	2328 Pa	0 Pa
Quantité initiale d'eau absorbée $q(r, z, 0) = q_{equ}(T_0, p_{vs}(T_0))$	2,138 kg/m ³	0 kg/m ³

Table 4 Conditions opératoires pendant les phases de charge (désorption) et décharge (adsorption)

Dans la Figure 4 (a) est présentée la phase de stockage, pour une vitesse de 0,5 cm/s. De même, l'étape de libération de l'énergie thermique est ensuite présentée dans la Figure 4 (b).

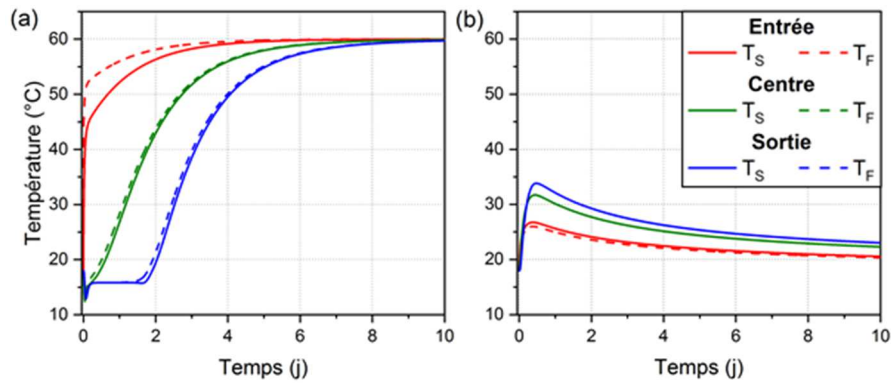


Figure 4 Température du solide (trait plein) et du fluide (trait pointillés) pendant la phase (a) de stockage et (b) de libération de l'énergie ($u = 1 \text{ cm/s}$)

La température du fluide atteint presque immédiatement une température de 50 °C en entrée. En se propageant dans le solide, il lui permet d'atteindre cette température après 23 h en face avant (courbe rouge). En sortie du prototype, la température reste égale à 20 °C pendant 2 jours. Elle augmente ensuite, pour atteindre 40 °C après 5 jours et finalement se stabiliser après 8 jours. A la décharge, on observe d'abord une augmentation de la température, liée à la libération de l'enthalpie de réaction. Cette chaleur sera captée par le fluide froid en entrée du réacteur, et le matériau va atteindre une température de 25 °C. À l'autre extrémité du réservoir, l'extraction de chaleur sera plus lente car il sera difficile pour le fluide, déjà chaud, de dissiper la chaleur. Cette zone va alors atteindre une température d'environ 34 °C.

4.3. COMPARAISON AVEC L'EXPERIMENTAL

La Figure 5 présente une comparaison des données expérimentales basées sur les essais de (Ndiaye, Ginestet, et Cyr 2018) et des résultats numériques, lors de la décharge à l'entrée et à la sortie du matériau (la mesure n'a pas été possible au centre). Pour les simulations, une vitesse de 1 cm/s a été choisie, conformément aux essais expérimentaux.

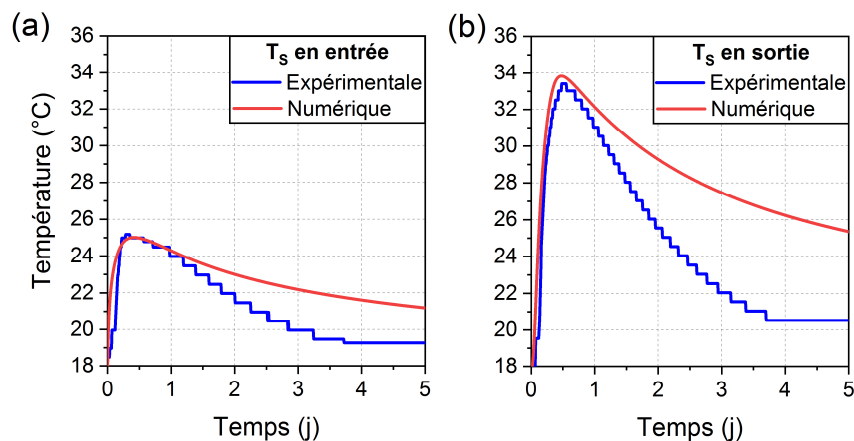


Figure 5 Comparaison entre les résultats numériques (a) à l'entrée et (b) à la sortie du réacteur

Ces courbes présentent des tendances similaires entre les courbes numériques et expérimentales avec une augmentation rapide de la température jusqu'à des valeurs similaires de température. Cependant, la seconde phase (diminution de la température après 20 h) présente des évolutions et des valeurs finales différentes. Cette décroissance semble effectivement plus rapide expérimentalement. Ces différences pourraient s'expliquer par le choix du modèle de cinétique de sorption ou du coefficient de transfert thermique. Cette comparaison montre que le code est efficace dans l'étude des comportements, bien qu'il soit perfectible. De même, ce prototype de taille réduite (environ 1 L) peut présenter quelques incertitudes dans ses mesures. Un nouveau prototype de plus grande échelle, capable de tester des volumes de 50 et 250 L est en cours d'installation au LMDC. Celui-ci permettra des mesures plus précises des quantités d'énergie échangées, de vérifier et de valider les codes présentés ici.

5. CONCLUSION

Le modèle numérique développé dans cette étude a permis de simuler le comportement d'un système hétérogène à deux températures. Il a permis de reproduire les interactions mises en jeu dans les phases de stockage et de libération d'énergie thermo-chimique dans un matériau cimentaire, l'ettringite. Ce code a permis la simulation de la charge (désorption d'eau) et de la décharge (adsorption d'eau). Il permet ainsi d'estimer les cinétiques de réaction en fonction des paramètres, et de trouver les conditions optimales pour récupérer l'énergie thermique stockée. Ce code a également été comparé à des données issues d'essais expérimentaux, et une variation similaire de la température a été observée.

6. REMERCIEMENTS

Ces travaux sont financés par la région Occitanie (France) au sein du projet PROTEuS (PROTOTYPE Energy Storage), programme opérationnel FEDER-FSE Midi-Pyrénées et Garonne 2014-2020.

7. BIBLIOGRAPHIE

- Bundschuh, Jochen, et Mario César Suárez A. 2010. *Introduction to the Numerical Modeling of Groundwater and Geothermal Systems: Fundamentals of Mass, Energy and Solute Transport in Poroelastic Rocks*. CRC Press.
- Duquesne, Marie, Alexandre Godin, Elena Palomo del Barrio, et Julien Daranlot. 2015. « Experimental Analysis of Heterogeneous Nucleation in Undercooled Melts by Infrared Thermography ». *Quantitative InfraRed Thermography Journal* 12 (1): 112–126. <https://doi.org/10.1080/17686733.2015.1031987>.
- Hongois, Stéphanie, Frédéric Kuznik, Philippe Stevens, et Jean-Jacques Roux. 2011. « Development and Characterisation of a New MgSO₄-zeolite Composite for Long-Term Thermal Energy Storage ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (7): 1831-37. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.050>.
- Kaufmann, Josef, et Frank Winnefeld. 2019. « Seasonal Heat Storage in Calcium Sulfoaluminate Based Hardened Cement Pastes – Experiences with Different Prototypes ». *Journal of Energy Storage* 25 (octobre): 100850. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100850>.
- Kuwahara, Fujio, Mitsuhiro Shirota, et Akira Nakayama. 2001. « A Numerical Study of Interfacial Convective Heat Transfer Coefficient in Two-Energy Equation Model for Convection in Porous Media ». *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44 (6): 1153-59. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(00\)00166-6](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00166-6).
- Ndiaye, Khadim, Martin Cyr, et Stéphane Ginestet. 2020. « Development of a Cementitious Material for Thermal Energy Storage at Low Temperature ». *Construction and Building Materials* 242 (mai): 118130. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118130>.
- Ndiaye, Khadim, Stéphane Ginestet, et Martin Cyr. 2017. « Modelling and Experimental Study of Low Temperature Energy Storage Reactor Using Cementitious Material ». *Applied Thermal Engineering* 110 (janvier): 601-15. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.08.157>.
- Ndiaye, Khadim, Stéphane Ginestet, et Martin Cyr. 2017. 2018. « Experimental Evaluation of Two Low Temperature Energy Storage Prototypes Based on Innovative Cementitious Material ». *Applied Energy* 217 (mai): 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.136>.
- Pickett, Gerald. 1945. « Modification of the Brunauer—Emmett—Teller Theory of Multimolecular Adsorption ». *Journal of the American Chemical Society* 67 (11): 1958-62. <https://doi.org/10.1021/ja01227a027>.
- Ruthven, Douglas M. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons.
- Struble, Leslie J., et Paul Wencil Brown. 1986. « Heats of Dehydration and Specific Heats of Compounds Found in Concrete and Their Potential for Thermal Energy Storage ». *Solar Energy Materials* 14 (1): 1-12. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(86\)90008-0](https://doi.org/10.1016/0165-1633(86)90008-0).