

# Procédé de stockage intersaisonnier de chaleur solaire pour le chauffage du bâtiment par procédé à absorption LiBr-H<sub>2</sub>O.

Nolwenn LE PIERRES<sup>1\*</sup>, Lingai LUO<sup>1</sup>, Edem N'TSOUKPOE<sup>1</sup>, Denis MANGIN<sup>2</sup>, Liting FAN<sup>2</sup>, Philippe MARTY<sup>3</sup>, Christophe MARVILLE<sup>4</sup>, Cédric PAULUS<sup>5</sup>, Philippe LANCEREAU<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE), CNRS FRE3220-Université de Savoie, Polytech'Savoie, Campus Scientifique, Savoie Technolac, 73376 Le Bourget-Du-Lac

<sup>2</sup>Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP), Université de Lyon, Université Lyon 1, UMR5007-CNRS, CPE, F-69622 Villeurbanne

<sup>3</sup>Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels (LEGI), BP 53, 38041 Grenoble cedex

<sup>4</sup>CIAT S.A., avenue Jean Falconnier, BP 14, 01350 Culoz

<sup>5</sup>Institut National de l'Energie Solaire (INES) - CEA/LITEN, BP332, 73377 Le Bourget-Du-Lac

\* (auteur correspondant : nolwenn.le-pierres@univ-savoie.fr)

**Résumé** - Un procédé de stockage intersaisonnier de chaleur solaire pour le chauffage du bâtiment est présenté. Il utilise un procédé à absorption, et comporte les mêmes composants qu'une machine à froid fonctionnant sur ce principe (absorbeur, désorbeur, condenseur, évaporateur) avec deux réservoirs de stockage intermédiaires. Le couple LiBr/H<sub>2</sub>O est choisi pour cette étude de faisabilité, et ses caractéristiques de cristallisation sont testées. Les échangeurs à mettre en œuvre sont du type 'film tombant', afin de répondre aux contraintes spécifiques du système.

## 1. Introduction

L'énergie sous forme de chaleur peut aujourd'hui être stockée essentiellement sous forme de chaleur sensible ou latente, ce qui conduit à limiter la durée de stockage afin d'éviter des pertes importantes. Le stockage sous forme de potentiel chimique se révèle être adapté au stockage de chaleur sur le long terme parce qu'il présente peu de pertes thermiques à l'ambiance. Toutefois, aujourd'hui, il n'existe pas de système achevé dédié à ce type de stockage [1].

L'objectif de ce projet est de développer un procédé innovant pour le stockage sous forme de potentiel chimique par procédé absorption de l'énergie solaire pour couvrir les besoins de chauffage dans l'habitat. L'énergie solaire recueillie en excès en été par des capteurs solaires thermiques est stockée par le phénomène de désorption sous forme d'une solution riche absorbante et d'un liquide pur (absorbat) qui sont séparés puis stockés dans deux réservoirs distincts pendant la durée choisie. Lors d'un besoin de chaleur, la mise en contact de ces deux composés permet de produire la chaleur nécessaire par absorption.

## 2. Fonctionnement

### 2.1. Principe

Ce procédé comporte les mêmes composants actifs qu'une machine à froid à absorption (figure 1), mais ces composants n'y sont pas mis en œuvre en continu. Au contraire, on distingue deux phases : une phase de régénération en été et une phase de production de

chaleur en hiver. La désorption de l'absorbat de la solution pauvre a lieu en été dans le générateur grâce à la chaleur issue des capteurs solaires, la vapeur produite étant condensée à température ambiante dans un condenseur. La production de chaleur utile a lieu en hiver dans l'absorbeur, suite à l'évaporation à basse température (de l'ordre de 10°C) de l'absorbat dans un évaporateur, par exemple relié à une source géothermique. Deux réservoirs de stockage (l'un pour l'absorbat, l'autre pour l'absorbant plus ou moins riche) jouent le rôle de composants intermédiaires lors des phases inertes du procédé.

Une des originalités de ce projet est de concentrer la solution jusqu'à la cristallisation d'une partie de la solution dans son réservoir de stockage à la fin de la désorption, alors que le fonctionnement des machines à absorption exclut généralement cette possibilité, afin d'assurer la circulation du fluide. Cette forte concentration de la solution riche en fin de phase de stockage permet d'augmenter la densité du stockage énergétique, et est possible grâce au fonctionnement discontinu du procédé.

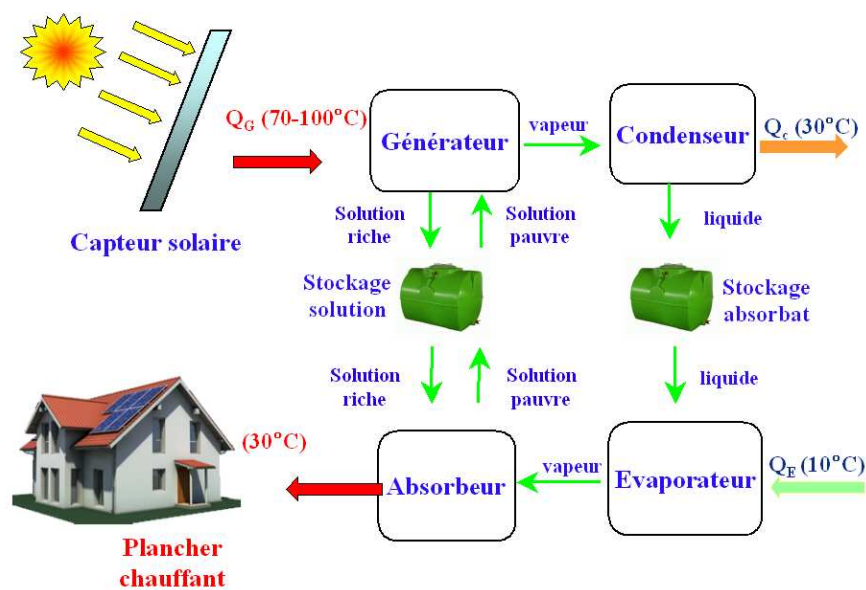


Figure 1 : Composants du procédé de stockage intersaisonnier de chaleur par absorption

## 2.2. Simulation dynamique du fonctionnement et dimensionnement des composants

Pour permettre une compréhension détaillée du fonctionnement du système, une modélisation dynamique du procédé a été développée pour prédire sur des périodes de plusieurs années le comportement thermique des composants [2]. Le dimensionnement obtenu grâce aux simulations dynamiques d'une maison de type 'passif' (besoins de chaleur de 15 kWh/(m<sup>2</sup>.an)) de 120 m<sup>2</sup> dans un climat de type alpin est résumé au Tableau 1. Le rendement global annuel, défini comme la chaleur fournie par le procédé pour le chauffage du bâtiment sur la quantité de chaleur solaire absorbée est de l'ordre de 35%. Cette valeur, qui prend en compte l'ensemble des masses sensibles du procédé, sera optimisée dans la suite de ce projet.

Surface de capteurs solaires	m <sup>2</sup>	14
Masse de sel absorbant	kg	7000
Volume du réservoir de solution	m <sup>3</sup>	8
Volume du réservoir d'absorbat	m <sup>3</sup>	4

Tableau 1 : Dimensions des principaux composants du procédé dans le cas du couple d'absorption LiBr-H<sub>2</sub>O

### 3. Choix du couple d'absorption et cristallisation

#### 3.1. Choix du couple LiBr/H<sub>2</sub>O

Nous avons retenu les critères suivants pour le choix d'un couple de sorption :

- haute densité énergétique du stockage
- puissance thermique suffisante disponible lors de la production de chaleur
- température de désorption compatible avec celle de capteurs solaires thermiques
- température d'absorption suffisante pour le plancher chauffant
- couple facile à manipuler (si possible non toxique ni corrosif)
- coût acceptable, en raison des quantités importantes mises en jeu.

Ces critères sont souvent difficiles à concilier, et un compromis doit être trouvé. Différents couples de sorption ont été évalués (Tableau 2) [3-4]. Le LiBr est l'absorbant présentant les températures de fonctionnement les plus adaptées à notre application, il a donc été choisi dans le cadre de ce projet de démonstration de faisabilité. En vue d'une application commerciale, il faudra cependant travailler à l'utilisation d'un couple moins onéreux.

Couple	Prix d'absorbant [€/tonne]	Concentration maximum [%]	Capacité de stockage [kJ/kg matériel]	Température d'énergie solaire [°C]
LiBr/H <sub>2</sub> O	~6000	69	1900	75
LiCl/H <sub>2</sub> O	~3400	70	5271	65
H <sub>2</sub> O/NH <sub>3</sub>	~400 (coût NH <sub>3</sub> )	80	1600	130
CaCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	~140	51	1103	50
NaOH/H <sub>2</sub> O	~300	52	3050	75

Tableau 2 : Paramètres d'évaluation de différents couples de sorption pour le stockage de chaleur

#### 3.2. Caractéristiques de cristallisation

Une des originalités de ce concept est d'atteindre la cristallisation du LiBr dans le réservoir de stockage de la solution au cours de la phase de désorption. La connaissance des données de solubilité est alors essentielle pour concevoir l'installation et optimiser son fonctionnement (Figure 3) [5-9].

Les données de la littérature présentant une importante dispersion, une première étude a porté sur la détermination de la courbe de solubilité. La figure 3 montre que nos résultats expérimentaux sont assez proches des résultats rapportés par Boryta [5] et Kessis [8].

Un autre point important à propos de cette cristallisation est la phase cristalline formée. La forme cristalline influera en effet sur la quantité de solution liquide restant dans le réservoir de solution, laquelle pourra être recirculée. A température inférieure à 35°C, le LiBr cristallise sous sa forme di-hydratée. La transition entre le dihydrate et le trihydrate est de l'ordre de 2.9°C [5] à 5.7°C [7]. Ces températures étant proches de celle du réservoir de solution en hiver (supposé situé dans le sol à faible profondeur), il faudra veiller à conserver suffisamment de solution liquide dans le réservoir en cas de formation de trihydrate.

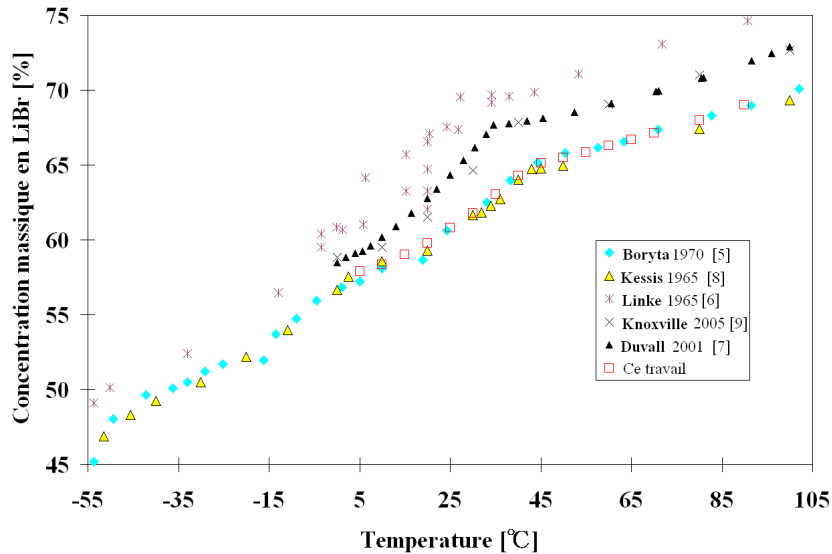


Figure 3 : Solubilité du LiBr en fonction de la température

### 3.3. Maîtrise de la cristallisation

La cuve de stockage pourra contenir une large proportion de solide, en fin de désorption ou en début d'absorption. Or, durant ces phases, il conviendra de toujours être capable de pomper de la solution claire, en équilibre avec le solide déposé. Pour cela, différentes approches peuvent être envisagées (Figure 4) :

- Sans autre système de contrôle, les cristaux formés dans la cuve de stockage se déposeront au fond du réservoir, en raison de leur densité et de la durée de stockage. Le risque principal lié à cette méthode porte sur la difficulté potentielle lors de la phase d'absorption de dissoudre ce solide déposé en couche épaisse pour maintenir la concentration de la solution à la solubilité.
- Le développement d'un support de nucléation est possible, afin de favoriser le dépôt d'un solide présentant une surface spécifique importante et éviter le compactage de celui-ci dans le fond du réservoir. La difficulté de cette méthode est liée à la présence importante d'impuretés dans la solution (due au coût élevé de purification de celle-ci et à la corrosion possible du système, notamment) et donc à la présence intrinsèque de supports favorables à la nucléation au sein même de la solution.
- Le déclenchement de la nucléation est enfin possible sur paroi froide dans le réservoir. Cette méthode ne devra cependant pas augmenter la complexité du système, ni diminuer son rendement énergétique.

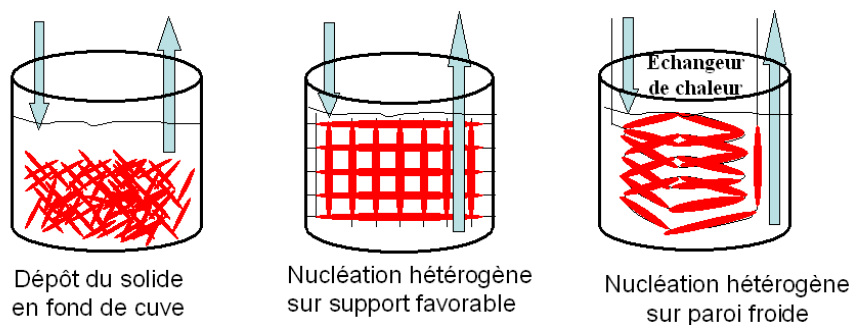


Figure 4 : Méthodes de contrôle de la génération des cristaux dans le réservoir

## 4. Choix des échangeurs

Les conditions d'équilibre thermodynamique de l'absorbat choisi (l'eau) imposent un fonctionnement du système à basse pression (entre 1 et 10 kPa). Par rapport à un fonctionnement à pression atmosphérique, on observe de fortes évolutions des paramètres physique de ce fluide entre 100°C et 10°C, qui influent sur les conditions d'échange thermique et massique :

- La diminution de la pression de saturation affaiblit fortement le coefficient d'échange durant l'ébullition nucléée
- La diminution de la masse volumique de la vapeur et l'augmentation de la tension superficielle du liquide privilégient l'évaporation en film et rendent la paroi plus hydrophile,
- La diminution de la masse volumique de la vapeur entraîne une augmentation de la vitesse de celle-ci et entraîne un risque d'apparition d'instabilité du film, d'entraînement, d'engorgement, et donc la nécessité de sections de passage très importantes,
- La chute de la conductivité liquide et l'augmentation de la viscosité dynamique diminue le coefficient d'échange durant la condensation sur une paroi froide

Ces contraintes imposent des échangeurs (absorbeurs, désorbeurs, évaporateurs et condenseurs) à film mince avec de grandes surfaces d'échange de type échangeurs à film ruisselant ou tombant. Le choix de la géométrie tubulaire de l'échangeur est déterminé principalement en raison de contraintes technologiques (Tableau 3).

Fonctions de l'échangeur	Contraintes technologiques	Géométrie
-Évaporateur d'eau (P=1 kPa) -Condenseur de vapeur d'eau (P=10kPa)	- Tenue au vide - Pertes de charge réduites en basse pression - Mouillage de la paroi en mode évaporateur - Faible perte de charge coté secondaire (eau)	-Plaques brasées et à joints: peu adaptées aux contraintes de pertes de charge sur fluide primaire et mouillage des parois  - Tubulaires: adaptées
-Désorbeur sur solution pauvre en LiBr (P=10 kPa) -Absorbeur sur solution riche en LiBr (P=1 kPa)	- Tenue au vide - Tenue à la corrosion - Pertes de charge réduite en mode basse pression -Mouillage de la paroi en mode désorbeur et absorbeur	-Plaques brasées et à joints: peu adaptées  - Tubulaire adaptées

Tableau 3 : Paramètres de choix de la technologie des échangeurs

## 5. Conclusion

Le stockage d'énergie solaire intersaisonnier par procédé absorption est une technologie envisageable, en effet, la densité de stockage correspondante est nettement plus élevée qu'un stockage de chaleur sous forme sensible (eau chaude par exemple). Dans le cas du procédé de stockage à partir du couple LiBr-H<sub>2</sub>O, une performance du système raisonnable pour un stockage intersaisonnier (35%) a été obtenue grâce à une étude numérique dynamique. Le couple d'absorption LiBr-H<sub>2</sub>O est un candidat intéressant du point de vue thermodynamique, mais étant très coûteux son utilisation sera limitée au prototype de l'étude. En vue d'une

utilisation commerciale du procédé, il faudra utiliser un couple moins onéreux. La présence de cristallisation de la solution augmente la capacité de stockage du procédé, mais augmente sa complexité en raison de la nécessité du contrôle de cette cristallisation.

## Références

- [1] K. E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, L. Luo, A review on long-term sorption solar energy storage, *Ren. and Sus. Energy Rev.*, 13 (2009), 2385–2396.
- [2] K. E. N'Tsoukpoe, N. Le Pierrès, L. Luo, Stockage de chaleur solaire par sorption : Analyse et contrôle du système à partir de sa simulation dynamique, *Proc. Congrès Français de Thermique 2010* (Le Touquet, 25-28 mai 2010).
- [3] N. Le Pierrès, L. Luo, L. Hui, Solar thermal energy storage for house heating through LiBr/H<sub>2</sub>O absorption process : preliminary energy evaluation, *Proc. Global Conf. on Global Warming 2008*, (Istanbul, 6-10 juillet 2008).
- [4] H. Liu, N. Le Pierrès, L. Luo, Seasonal storage of solar energy for house heating by different couples, *Proc. Effstock 2009*, (Stockholm, 14-17 juin 2009).
- [5] D.A. Boryta, Solubility of lithium bromide in water between -50.deg. and +100.deg. (45 to 70% lithium bromide), *J. of Chem. & Eng. Data*, 15 (1) (1970), 142-144.
- [6] W. F. Linke, A. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, vol. II*, 4th ed., American Chemical Society, Washington D. C. (1965).
- [7] K. N. Duvall, J. A. Dirksen, T. A. Ring, Ostwald-Meyers metastable region in LiBr crystallization-comparison of measurements with predictions, *J. of Colloid and Interface Science*, 239 (2001), 391-398.
- [8] J. J. Kessis, The water-lithium bromide systems, *Bul. de la Soc. Chim. de France*, 1 (1965), 48-52.
- [9] T. N. Knoxville, J. A. Dean, *Lang's Handbook of Chemistry (15th Edition)*, McGraw-Hill, New York (1999), p 5.15.

## Remerciements

Ce projet PROSSIS est financé par l'Agence Nationale de la Recherche : ANR-07-Stock-E-08.