

# Optimisation d'un matériau ettringitique pour le stockage de chaleur

**Khadim Ndiaye<sup>1\*</sup>, Stéphane Ginestet<sup>1</sup>, Martin Cyr<sup>1</sup>, Gabriel Samson<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>INSA Toulouse, UPS; LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse); 135, avenue de Rangueil; 31 077 Toulouse cedex 4, France, Phone: 33-5- 61-55-99-16,

\*(auteur correspondant : [kndiaye@insa-toulouse.fr](mailto:kndiaye@insa-toulouse.fr))

---

*RÉSUMÉ. Les matériaux de stockage sont utilisés dans le bâtiment pour éviter le décalage entre l'irradiation solaire et les besoins de chauffage. L'ettringite, hydrate principal des ciments sulfoalumineux (CSA), présente l'avantage d'avoir une grande densité de stockage à basse température. Un matériau de stockage à forte teneur en ettringite a été développé par hydratation de ciment sulfoalumineux dans un travail antérieur. Afin de prédire le comportement thermo-hydrique du matériau cimentaire en cycle stockage-déstockage, un modèle numérique a été développé. La conception et la réalisation d'un prototype expérimental de stockage ont permis de valider le modèle numérique et de servir de preuve de concept. Un travail d'optimisation du réseau poreux du matériau ettringitique est nécessaire pour améliorer sa capacité de stockage. L'objectif principal de ce travail est donc de tester certaines pistes d'amélioration du matériau ettringitique pour notamment formuler et caractériser un matériau de stockage optimisé.*

*ABSTRACT. Many heat storage materials can be used in the building sector in order to avoid the phase shift between solar radiation and thermal energy demand. However ettringite, main product of the hydration of sulfoaluminate binders, has advantage of high energy storage density at low temperature compared to existing adsorbent materials such as zeolites. A storage material from calcium sulfoaluminate cement hydration was developed in a previous work. Furthermore, to predict the spatiotemporal behavior of the storage system during charging and discharging heat, a bidimensional model based on existing models in the literature, was developed. The design and manufacture of an experimental prototype allowed to validate the numerical model and to serve as proof of concept. The optimization of the material porous network is necessary to improve its heat storage efficiency. The main objective of this work is to improve the ettringite material. The optimized ettringite material was developed and characterized.*

*MOTS-CLÉS : Stockage thermochimique, ettringite, Moussage, caractérisation.*

*KEY WORDS : Thermochemical storage, ettringite, foaming process, characterisation.*

---

L'énergie solaire constitue une alternative crédible pour réduire la dépendance du secteur en énergies fossiles. Comme pour la plupart des énergies renouvelables, la problématique de l'utilisation de l'énergie solaire est son intermittence. Ainsi en été l'énergie solaire excède bien souvent les besoins énergétiques pour des bâtiments de type BBC, contrairement à l'hiver où l'énergie thermique est fréquemment en déficit. Le stockage d'énergie thermique saisonnier permettrait d'éviter ce déphasage et pourrait ainsi augmenter l'utilisation de l'énergie solaire dans le secteur du bâtiment.

Parmi les matériaux ou molécules identifiés comme potentiellement intéressants pour stocker de l'énergie, 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 hydrate couramment présent dans les matériaux cimentaires, offre l'avantage d'une grande densité de stockage à basse température. En effet, Struble et Brown [Str 1986] ont été parmi les premiers auteurs à révéler la capacité de stockage de matériaux cimentaires tels que l'ettringite. Le stockage de chaleur par l'ettringite est un processus physico-chimique complexe. La chaleur y est stockée par chauffage endothermique (désorption + déshydratation) du matériau qui se déshydrate pour devenir de la métaettringite ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). La chaleur peut alors être déstockée par adsorption exothermique (adsorption + hydratation) de l'eau sur la métaettringite qui se reconvertit en ettringite. La réversibilité du processus de stockage dépend alors de celle de la conversion ettringite – métaettringite.

Un matériau de stockage monolithe à base de ciment sulfoalumineux est développé lors de la thèse de Ndiaye [Ndi 2016]. Le matériau ettringitique brut (pâte de ciment sulfoalumineux) présente une grande quantité d'ettringite avec une faible perméabilité et une faible porosité caractéristiques des pâtes de liant sulfoalumineux. Pour pallier ce problème structural de la faible perméabilité au gaz du matériau brut, un moussage chimique a été effectué par ajout de poudre d'aluminium dont la réaction dégage du gaz dihydrogène qui augmente le volume de la pâte CSA. Pour stocker de l'énergie thermique, ce matériau très poreux est intégré dans un réacteur thermo-chimique cylindrique où la chaleur est chargée et déchargée, respectivement, par déshydratation endothermique et réhydratation exothermique. Ces travaux ont permis de déposer un brevet sur le matériau ettringitique et le procédé de stockage thermo-chimique [Ndi 2015].

Cependant, un travail d'optimisation du réseau poreux du matériau ettringitique est nécessaire pour améliorer sa capacité de stockage. L'objectif principal de ce travail est donc de tester certaines pistes d'amélioration du matériau ettringitique pour notamment :

- formuler le matériau à partir d'un ciment sulfoalumineux disponible commercialement;
- évaluer les propriétés physiques, mécanique, thermiques et de durabilité du matériau optimisé.

La phase de chargement de chaleur se fait par une désorption du matériau ettringitique (et déshydratation). Contrairement à la phase de déchargement qui est caractérisée par une adsorption de vapeur d'eau dans le matériau adsorbant (et réhydratation). Le stockage de chaleur du matériau ettringitique dépend de la réaction entre les molécules d'ettringite et d'eau. L'optimisation du réseau poreux du matériau cimentaire permet d'améliorer l'accessibilité des molécules d'eau aux molécules d'ettringite, d'augmenter ainsi l'efficacité de stockage de chaleur du matériau.

Le moussage de la pâte par ajout de tensioactif et d'eau hydrogénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) permet d'améliorer le réseau poreux. L'eau hydrogénée et le tensioactif permettent de créer et de stabiliser la porosité dans la pâte de ciment sulfoalumineux (CSA), respectivement. Les propriétés du matériau et la stabilité de la pâte de CSA dépendent du dosage en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en tensioactif. Plusieurs matériaux poreux à base de CSA sont formulés au laboratoire en variant le dosage en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en tensioactif. Ensuite ces matériaux sont caractérisés en mesurant les paramètres:

- structurales : masse volumique, porosité, perméabilité au gaz ;
- mécaniques : résistance à la compression avant et après des cycles de stockage de chaleur ;
- thermiques : conductivité thermique, capacité thermique.

La performance énergétique du matériau varie avec ses propriétés (structurales, thermiques, hydriques). L'optimisation du matériau de stockage est faite en tenant compte de ces paramètres.

## 2. Principe de stockage de chaleur par l'ettringite

Le stockage thermique, basé sur le couple ettringite-vapeur d'eau, est une combinaison de physisorption (désorption-adsorption) et de chimisorption (déshydratation - hydratation). Par conséquent, l'ettringite possède à

la fois le comportement des AMPLU3 de stockage à court terme (performance à court terme) et celui des matériaux de stockage à long terme (performance à long terme).

Le principe de stockage d'énergie s'appuie sur des échanges de molécules d'eau de l'ettringite (Figure 1), de formule chimique  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ . La chaleur y est stockée par chauffage endothermique (désorption + déshydratation) du matériau qui se déshydrate puis devient de la métaettringite ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). La chaleur peut alors être déstockée par adsorption exothermique (adsorption + hydratation) de l'eau sur la métaettringite qui se reconvertit en ettringite (Figure 1).

Chargement	Ettringite + Chaleur → Métaettringite + Eau
Déchargement	Métaettringite + Eau → Ettringite + Chaleur

Figure 1: Réactions de conversion ettringite - métaettringite

La durabilité du système de stockage dépend de la réversibilité de la transformation ettringite – métaettringite. Pour tester la pérennité du processus de stockage à long terme, des tests de réversibilité ont été effectués sur plusieurs cycles successifs (7 cycles de déshydratation - réhydratation) [Ndi 2016]. Au dernier cycle, les échantillons ont atteints en moyenne 98% de la masse initiale [Ndia 2016]. Cela confirme donc que la conversion topotactique ettringite - métaettringite reste réversible après plusieurs cycles, ce qui devrait confirmer la réversibilité de processus de stockage de chaleur dans le matériau ettringitique.

### 3. Matériaux et méthode

Le ciment sulfoalumineux utilisé est un ciment commercial fabriqué par Vicat. Il est composé de 18% d'anhydrite et de 82% de clinker sulfoalumineux. La composition chimique de ce dernier est présentée sur le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition chimique du clinker sulfoalumineux

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	SrO	Cl
%	10,5	23,4	45,1	1,0	9,7	1,29	0,27	0,17	0,11	0,01	8,07	0,06	0,01

Une quantification par la méthode de Rietveld montre que le clinker sulfoalumineux est composé majoritairement de la yeelimite (54%), du C<sub>2</sub>S β (21%) et du C<sub>2</sub>S α (8%). L'ajout de 18% d'anhydrite dans le clinker sulfoalumineux permet de produire une forte quantité d'ettringite lors de l'hydratation. Le moussage est effectué par ajout de l'eau hydrogénée et du tensioactif sur la pâte CSA. Un malaxeur a permis d'homogénéiser les mélanges en suivant la procédure suivante :

- Introduction du CSA et du tensioactif,
- Malaxage à vitesse lente pendant 60s afin d'homogénéiser le mélange,
- Introduction progressive de l'eau,
- Malaxage à vitesse lente pendant 60s,
- Temps d'arrêt de 30s pour bien racler le fond et les parois,
- Malaxage à vitesse rapide pendant 60s,
- Introduction de l'eau hydrogénée,
- Malaxage à vitesse lente pendant 30s, puis à vitesse rapide pendant 30s,
- Vidange du malaxeur.

Les pâtes ont été coulées dans des éprouvettes cylindriques (D = 11cm, L = 22 cm) et des éprouvettes 4x4x16 cm. Après 24 heures d'hydratation, les éprouvettes ont été démoulées et immergées dans l'eau, puis stockées dans une salle à 20°C. Ensuite les propriétés structurales, mécaniques, thermique sont mesurées après 28 jours d'hydratation.

Le stockage de chaleur par le matériau ettringitique est basé sur la réaction entre les molécules d'ettringite et d'eau. L'augmentation de l'accessibilité des molécules d'eau aux molécules d'ettringite permet d'augmenter le rendement de stockage de chaleur du matériau ettringite. Le moussage de la pâte par ajout de tensioactif et d'eau hydrogénée a permis d'améliorer le réseau poreux. La Figure 2 montre l'image du matériau ettringitique très poreux résultant du moussage de la pâte CSA.



**Figure 2 :** Image du matériau ettringitique amélioré par moussage

La variation de la teneur en  $H_2O_2$  et en tensioactif génère de matériaux ettringitiques avec des propriétés différentes (perméabilité, porosité, résistance mécanique, ...). Ces différents matériaux sont caractérisés à l'aide de techniques disponibles au laboratoire. Le choix du matériau ettringitique a été effectué en prenant en compte les propriétés optimales (structurales, mécaniques, thermiques) de stockage de chaleur.

## 5. Références

[Ndi 2016] NDIAYE K., Etude numérique et expérimentale du stockage d'énergie par les matériaux cimentaires, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 2016.

[Ndi 2015] NDIAYE K., GINESTET S., CYR M., Système de stockage/déstockage d'énergie pour une installation, Numéro de soumission : 1000322316, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 25 novembre 2015.

[Str 1986] STRUBLE L. J., BROWN P. W., « Heats of dehydration and specific heat of compounds found in concrete and their potential for thermal energy storage », *Solar Energy Materials*, vol. 14, n° 1, 1986, p. 1 - 12.