

## Examen de Thermochimie (1h / F. Brunet)

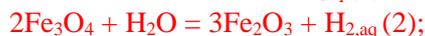
### CORRIGE

#### **METHODE DE PRODUCTION DE DIHYDROGENE A PARTIR DE DECHETS D'ACIERIE**

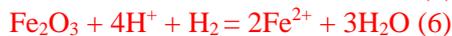
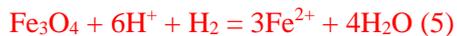
Dans un effort de valorisation de déchets industriels, il a été proposé que les déchets ferreux d'aciérie soient utilisés pour produire de l'hydrogène ( $H_2$ ) en conditions hydrothermales. En effet, ces déchets produits à hauteur de 50 millions de tonnes par an, contiennent autour de 20% massique de FeO (oxyde de fer divalent) dont l'oxydation en présence d'eau à 300°C conduit à la production d' $H_2$ . L'objectif de cet examen est d'établir un diagramme de phase dans le système « oxydes de fer –  $H_2O$  » permettant de comprendre thermodynamiquement le principe de cette méthode de production d' $H_2$ .

Par souci de simplification, on ne considérera pas de phase gazeuse et donc la seule espèce d' $H_2$ , sera  $H_{2,aq}$  (dihydrogène dissous en phase aqueuse). Les calculs seront ainsi effectués à 300 °C & 500 bar, c'est-à-dire dans le domaine de l'eau liquide.

- 1) Ecrire la réaction stœchiométrique de co-production de dihydrogène et de magnétite ( $Fe_3O_4$ ) à partir d'eau et de FeO (contenu dans les laitiers). Cette réaction sera écrite en considérant la production d'une mole d' $H_{2,aq}$ . Montrer que deux autres réactions, impliquant  $Fe_2O_3$  (hématite) et  $Fe_3O_4$  (magnétite) ainsi que  $Fe_2O_3$  et FeO, sont également susceptibles de produire de l' $H_2$ .



- 2) Pour chaque oxyde de fer, on peut définir une réaction de mise en solution du fer sous la forme de  $Fe^{2+}$  ( $Fe^{2+,aq}$ ) qui peut être, dans certains cas, une réaction redox impliquant de l' $H_2$ . Par exemple, la solubilité du FeO peut s'écrire :  $FeO + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2O$  (4). Ecrire les réactions équivalentes de mise en solution de  $Fe_3O_4$  et de  $Fe_2O_3$ . On négligera la présence de l'espèce  $Fe^{3+}$ ,aq de très faible concentration par rapport à  $Fe^{2+}$ ,aq.



- 3) Reporter l'ensemble des réactions d'équilibre déterminées dans les questions 1 et 2 dans un diagramme  $\ln([Fe^{2+,aq}]/[H^+]^2) = f(\ln[H_{2,aq}])$  qu'on calculera à 300°C / 500 bar avec les données du Tableau 1. Indiquer les phases stables dans chacun des domaines limités par les courbes d'équilibre ainsi tracées. On considérera l'eau comme un corps pur. On ne reportera, dans ce diagramme, que les réactions stables (les extensions métastables seront éventuellement marquées en pointillés).

On pose  $x = \ln[H_{2,aq}]$  et  $y = \ln([Fe^{2+,aq}]/[H^+]^2)$

Réaction 1 :  $\Delta\mu_1 + RTx = 0$  d'où  $x = -\Delta\mu_1/RT$  // droite verticale

Réaction 2 :  $\Delta\mu_2 + RTx = 0$  d'où  $x = -\Delta\mu_2/RT$  // droite verticale

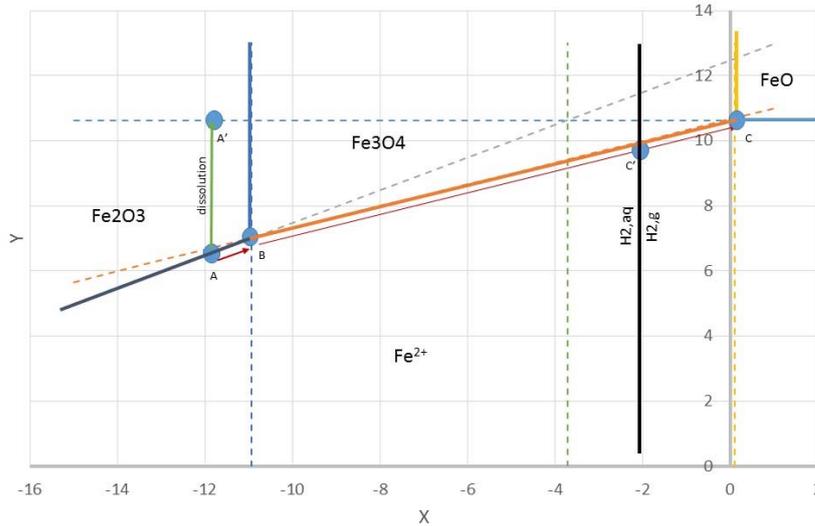
Réaction 3 :  $\Delta\mu_3 + RTx = 0$  d'où  $x = -\Delta\mu_3/RT$  // droite verticale

Réaction 4 :  $\Delta\mu_4 + RTy = 0$  d'où  $y = -\Delta\mu_4/RT$  // droite horizontale

Réaction 5 :  $\Delta\mu_5 + 3RTy - RTx = 0$  d'où  $y = x/3 - \Delta\mu_5/3RT$

Réaction 6 :  $\Delta\mu_6 + 2RTy - RTx$  d'où  $y = x/2 - \Delta\mu_6/2RT$

- 4) Le diagramme ainsi obtenu est une représentation graphique des équilibres entre oxydes de fer et H<sub>2</sub>O en fonction de la composition de la solution. Tracer, sur ce diagramme, l'évolution de la composition d'une solution initialement saturée en hématite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, à laquelle on ajoute une quantité donnée de FeO.



**Figure 1 :** Le FeO ajouté à une eau en équilibre avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) devrait se dissoudre pour atteindre la courbe bleue (saturation FeO, A'). Toutefois, la solution ne rejoindra pas A' si Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut précipiter (pas de limitation cinétique). En supposant cette absence de limitation cinétique, la dissolution de FeO couplée à la précipitation de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produit de l'hydrogène (voir Réaction 3). La solution atteint le point B, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> commence à précipiter. La composition de la solution pourra quitter le point B lorsque tout le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aura disparu. FeO continue à se dissoudre, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> précipite, de l'hydrogène est produit jusqu'à ce que le point C soit atteint. En C, la saturation en FeO est atteinte, le système est à l'équilibre et n'évolue plus.

- 5) Sachant que la saturation en H<sub>2</sub> gazeux est atteinte dans le domaine de stabilité de la magnétite, que pouvez-vous dire de la quantité maximale de FeO par litre d'eau nécessaire pour que la réaction de production d'H<sub>2</sub> (et de magnétite) soit complète ?

Lorsque la solution atteint l'équilibre H<sub>2</sub>,aq = H<sub>2</sub>,g (point C' sur la Figure 1) alors tout l'H<sub>2</sub> produit passe dans la phase gaz, la solution ne peut pas atteindre le point C ! Si on peut récupérer l'H<sub>2</sub> gazeux alors tout le FeO introduit initialement pourra être transformé en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>. Il n'y a pas de limite à la quantité de FeO introduite, le facteur limitant deviendra la quantité d'eau puisque celle-ci est consommée en vertu de la Réaction (1).

**Tableau 1 :** T = 300°C / P = 500 bar (Unité : J/mole)

$\mu^\circ \text{H}_{2,\text{aq}}(\text{T},\text{P})$	$\mu^\circ \text{FeO}(\text{T},\text{P})$	$\mu^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{T},\text{P})$	$\mu^\circ \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{T},\text{P})$
-10985	-272440	-262642	-1068504
$\mu^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T},\text{P})$	$\mu^\circ \text{H}^+(\text{T},\text{P})$	$\mu^\circ \text{Fe}^{2+},\text{aq}(\text{T},\text{P})$	
-778863	0	-60422	