

Examen de Thermochimie (1h / F. Brunet)

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 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 d'une part et, Fe_2O_3 et FeO, d'autre part, 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 : $FeO + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2O$. 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 établira à 300°C / 500 bar à partir des 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).
- 4) Ce diagramme est une représentation graphique des équilibres entre oxydes de fer et H_2O en fonction de la composition et du redox de la solution. Tracer, sur ce diagramme, l'évolution de la composition d'une solution initialement saturée en hématite (Fe_2O_3), à laquelle on ajoute une quantité donnée de FeO. Décrire les transformations de phases sur ce chemin réactionnel.
- 5) Sachant que la saturation en H_2 gazeux dans la solution 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_2 (et de magnétite) soit complète ?

Tableau 1 : T = 300°C / P = 500 bar (Unité : J/mole) / R = 8.31 J/mole/K

$\mu^{\circ}H_{2,aq}(T,P)$	$\mu^{\circ}FeO(T,P)$	$\mu^{\circ}H_2O(T,P)$	$\mu^{\circ}Fe_3O_4(T,P)$
-10985	-272440	-262642	-1068504
$\mu^{\circ}Fe_2O_3(T,P)$	$\mu^{\circ}H^+(T,P)$	$\mu^{\circ}Fe^{2+,aq}(T,P)$	
-778863	0	-60422	

PS : l'oxydation du Fe^{2+} de l'olivine du manteau en présence d'eau pour former de la magnétite au niveau des dorsales lentes est, en vertu du même principe réactionnel, la source principale d'hydrogène naturel océanique.