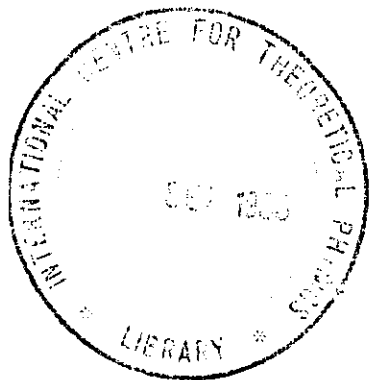




INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O.B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1
CABLE: CENTRATOM - TELEX 460892 - I

H4.SMR/193 - 37

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

"STOCKAGE DE L'ENERGIE THERMIQUE SOLAIRE PAR LA PRODUCTION D'HYDROGENE
ET PAR REACTIONS RENVERSABLES".

Juan Jose Ambriz-Garcia
Universidad Autonoma Metropolitana
Mexico

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

PROJECTS DE RECHERCHE ET DEVELOPEMENT DU GROUPE DE RECHERCHE EN RESSOURCES ENERGETIQUES DE L'UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

1. INTRODUCTION.

Ce document a pour objectif montrer les principaux projects de recherche et développement du groupe de recherche en Ressources Energétiques, directement liés aux objectifs du Colloque International sur la Science des Matériaux pour l'Energie.

Le développement économique actuel est fondé sur l'utilisation massive d'énergie d'origine fossile; étant donné son caractère non renouvelable et devant sa diminution inquiétante, on a pensé prendre le relais avec de sources d'énergie essentiellement renouvelables. Pour le Mexique, bien qu'il s'agit d'un pays exportateur du pétrole, le problème est très grave car il dépend du pétrole en plus du 90 % pour satisfaire ses besoins d'énergie, d'où, il est prioritaire la diversification des sources d'approvisionnement. Le succès de sources alternes d'énergie dépendra, fondamentalement, des solutions envisagées pour l'emmagasiner de l'énergie.

On stocke de l'énergie à fin d'adapter la capacité de production d'énergie aux besoins des consommateurs. Cette adéquation est conçue à plusieurs niveaux dont les spécialistes distinguent 3 différents fonctions du stockage:

- a) Les stockages de réserve ou stratégiques, en vue de conférer une autonomie énergétique à l'échelle d'un pays pendant une certaine durée.
- b) Les stockages d'ajustement, pour faire face aux variations de la demande tout au long de l'année.
- c) Les stockages mobiles, pour assurer l'autonomie des moyens de transport.

Toutes ces fonctions sont actuellement assurées principalement

par le pétrole. La contribution et l'impact des ressources renouvelables d'énergie, avec notre mode de vie actuel, ainsi que son développement massif ne pourra avoir lieu que lorsque l'on maîtrisera son caractère aléatoire.

A l'Universidad Autónoma Metropolitana il a été possible rassembler une équipe de recherche de bon niveau sur différents aspects du problème de l'emmagasiner d'énergie. Actuellement nous avons trois chercheurs avec doctorat en thermodynamique, électrochimie et énergie solaire respectivement et six chercheurs avec une maîtrise en génie chimique, génie mécanique, chimie analytique, science de matériaux, énergie éolienne et physique atmosphérique.

2. PROJECTS DE RECHERCHE.

2.1. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR CYCLES THERMOCHIMIQUES ET THERMOELECTROCHIMIQUES.

Le stockage d'énergie par la production d'un vecteur énergétique, comme l'hydrogène, a été proposé il y a longtemps. En ce moment pour l'emmagasiner de l'énergie provenant d'un réacteur nucléaire par l'association de réactions chimiques appelées: cycles thermo-chimiques de production d'hydrogène. Néanmoins cette méthode a été presque abandonnée à cause de grandes masses de produits à véhiculer à séparer par unité d'hydrogène produit. En effet pour une température disponible de l'ordre de 1000°C, les cycles proposés ont quatre ou plus étapes et nécessitent environ 800 g de réactifs par gramme d'hydrogène produit. (Figure 1).

Grace aux hautes températures obtenues au foyer d'un concentrateur solaire, il a été possible le développement de cycles de deux ou trois étapes uniquement. On diminue ainsi les quantités de réactifs à véhiculer. Le Tableau 1 montre différents cycles proposés. Les trois premiers sont extrêmement séduisants a priori car ils ne comportent qu'un élément en dehors de l'oxygène et de l'hydrogène, ce qui réduit à zéro la possibilité des réactions secondaires pa-

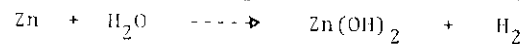
rasites. On constate aussi au Tableau 1, que la réaction de production d'hydrogène peut être thermique ou électrolytique. Dans le deuxième cas le cycle est appelé thermoelectrochimique ou hybride.

Dans ce projet nous avons étudié la réaction endothermique de dissociation du CdO et ZnO au foyer d'un concentrateur solaire parabolique à double réflexion. (Figure 2). Nous avons aussi étudié la réaction de production d'hydrogène dans un électrolyseur avec une anode de métal obtenue au four solaire.

La dissociation des oxydes de cadmium et zinc à températures supérieures à 1200 et 2200°C respectivement, implique la formation de Cd et Zn métalliques et d'oxygène en phase gazeuse. Pour les séparer il faut condenser le métal sur une surface refroidie et évacuer l'oxygène, tout en évitant la réaction dans le sens inverse avec une bonne piège. D'autre part la condensation rapide de la phase gazeuse conduit à un produit solide finement divisé.

Les études électrochimiques ont été conçues pour apporter des méthodes d'analyse des échantillons préparés au four solaire; pour étudier les vitesses des réactions des métaux et pour analyser les problèmes liés à la mise en œuvre d'un électrolyseur avec anodes en Zn ou Cd. La figure 3 montre les alternatives pour l'utilisation du zinc:

a) On peut produire de l'hydrogène avec la réaction spontanée:



b) Ou bien utiliser le zinc comme anode dans un électrolyseur et en produire aussi de l'hydrogène.

c) Produire de l'électricité avec un accumulateur zinc-air.

Il faut remarquer que le stockage d'énergie peut être fait au niveau de l'hydrogène produit ou bien du zinc fournit par le four solaire.

La figure 4 résume les possibilités de stockage pour le Cd. La réaction directe de l'eau avec le cadmium n'est pas spontanée mais on peut utiliser les poudres de la façon suivante:

a) La production d'électricité dans un accumulateur Ni/Cd.

b) La production d'hydrogène dans un électrolyseur avec une anode de cadmium.

Dispositifs expérimentaux.

Divers dispositifs expérimentaux ont été réalisés pour étudier par chauffage direct avec l'énergie solaire concentrée, la réaction de dissociation en fonction de différents paramètres.

Le four solaire à double réflexion concentre sur une petite zone fixe dans le temps et l'espace le rayonnement réfléchi par un miroir plan (héliostat). Celui-ci est asservi au mouvement apparent du soleil; il éclaire un miroir parabolique de 2 m de diamètre et 0,85 m de distance focale, soit une ouverture de 120°. Un support mobile permet de placer le réacteur au foyer du concentrateur. L'éclairement énergétique obtenu dans la zone focale (0,75 cm) est d'environ 1600 W.cm⁻² ce qui correspond au rayonnement d'un corps noir porté à une température d'environ 4000 K. Dans la pratique on peut atteindre la température de fusion de l'oxyde de zirconium (2700 K).

Le réacteur est schématisé sur la figure 5. Le produit à traiter est placé sur un support mobile et réfrigéré (2) à l'intérieur d'un tube de silice transparente (1). Les vapeurs produites sont entraînées vers un cylindre refroidi par circulation d'eau (13), à l'aide d'une turbine étanche (11). Le dispositif comporte aussi une prise de vide (9), une arrivée de gaz neutre (6), un ajutage pour échantillonnage de gaz (12), un manomètre (10) et un rotamètre (7).

Les produits obtenus de la décomposition sont oxydés à l'anode de l'électrolyseur. Les essais ont été réalisés à intensité et potentiel constants. Le volume de l'hydrogène produit à la cathode a --

été mesuré.

Résultats.

Les résultats obtenus de la décomposition du ZnO et CdO au four solaire sont montrés aux tableaux 2 et 3. Avec une solution de KOH 15 M, nous avons transformé environ 92% des 25 grammes du zinc de départ, en obtenant 8 litres de H₂. L'énergie consommée est de 840 Wh/m³ c'est à dire le 20 % de l'énergie nécessaire à un électrolyseur classique.

Ces résultats sont encourageants et notre équipe travaille maintenant dans un modèle démonstratif intégré par un réacteur solaire - et un électrolyseur accouplés.

2.2. STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE PAR REACTIONS RENVERSABLES. UTILISATION DES SULFATES METALLIQUES.

L'emploi de réactions chimiques réversibles pour le stockage thermique présente des avantages indéniables tant du point de vue des densités massiques que des densités volumiques d'emmagasiner. Par ailleurs, certaines de ces réactions se prêtent également au transport de l'énergie solaire, avec de bons rendements thermiques. Dans ce projet nous sommes en train d'analyser les possibilités offertes par les systèmes M-O-S (M = Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu et Zn).

Les conditions théoriques de la décomposition des sulfates et de sa recombinaison totale sont déduites de l'étude thermodynamique, de même que les équilibres simultanés du processus. Le Tableau 4 résume les principaux résultats: la température de décomposition totale (T_D), la température de recombinaison totale (T_R) et le nombre de moles de SO₂, O₂ et SO₃ à l'équilibre. Les températures obtenues montrent que le domaine est compatible avec l'énergie d'un concentrateur solaire, avec une différence raisonnable de températures ($\Delta T = T_D - T_R$).

On a calculé la capacité de stockage et le rendement thermique avec les équations suivantes:

$$C_{m,t} = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\sum M_p} = \frac{Q_r}{\sum M_p} \quad \dots\dots(1)$$

ou

C_{m,t}: capacité massique de stockage

ΔH: enthalpie de la réaction

Q_r: chaleur récupérable

M_p: poids moléculaire du produit

$$\eta_t = \frac{Q_r}{Q_s} \quad \dots\dots(2)$$

ou

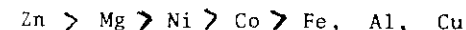
η_t: rendement thermique

Q_s: chaleur fournie

On peut aussi comparer les sulfates entre eux avec le rapport exergétique (R.E.) suivant:

$$R.E. = \frac{\text{Exergie récupérable}}{\text{Exergie fournie}} \quad \dots\dots(3)$$

Le Tableau 5 montre les valeurs obtenues pour les différents systèmes M-O-S. Nous y observons que le rapport exergétique décroît selon l'hiérarchie suivante:



Pour démontrer l'intérêt réel d'un système complet de stockage c'est nécessaire information expérimentale sur les aspects suivants:

- a) cinétique de décomposition
- b) nature de produits de décomposition
- c) cinétique de la réaction de sulfatation
- d) vieillissement physicochimique

Dans ce projet nous avons étudié uniquement la cinétique de la décomposition du ZnSO₄ et du MgSO₄.

Dispositif expérimental.

Les réactions de décomposition ont été étudiées dans une thermobalance et les solides analysés à divers stades de leur décomposition par rayons X. Les expériences sont faites soit sous atmosphère de gaz neutre soit en présence d'oxygène, à débits variables (Figure 6).

Résultats.

La décomposition du ZnSO_4 s'effectue en deux étapes consécutives: formation de l'oxysulfate $\text{ZnO}, 2\text{ZnSO}_4$ puis décomposition de ce dernier. Les analyses par diffraction X montrent que le ZnSO_4 - $\text{ZnO}, 2\text{ZnSO}_4$ et le $\text{ZnO}, 2\text{ZnSO}_4$ - ZnO sont toujours présents. L'analyse des courbes $X(t)$ indique que ces deux réactions sont décrites par un modèle de noyau rétrécissant. Au dessous de 1023 K la réaction est très lente, au dessus de 1273 K très rapide. Les analyses chromatographiques des effluents révèlent l'absence de SO_3 . Les bilans effectués sur les gaz, dans ces conditions correspondent aux pertes de masse.

Le temps de décomposition total du MgSO_4 est une fonction linéaire de la température entre 1273 et 1373 K. Au delà de 1450 K la rapidité de la réaction est telle que tout suivi à la thermobalance est impossible. Au dessous de 1273 K, la décomposition est très lente. Les résultats obtenus s'écartent du modèle de noyau rétrécissant à contrôle chimique pour un avancement $X_{70,7}$, nous avons développé donc un modèle diffusionnel en supposant l'équilibre à l'interphase réactif-produit.

Actuellement notre groupe développe différents réacteurs à lit fluidisé pour la décomposition du ZnSO_4 ou la cinétique de la réaction est étudiée.

2.3. STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE A BASSE TEMPERATURE.

L'utilisation de l'énergie thermique de bas niveau (30-120°C) est très importante car elle intervient dans la plupart des procédés industriels. La graphique de la figure 7 montre le % de l'énergie thermique accumulée à l'industrie en fonction de la température finale d'emploi. On constate qu'environ le 30 % des procédés industriels ont lieu à températures inférieures à 120°C.

Ce projet vise au développement des prototypes pour le stockage de l'énergie thermique à basse température. Nous sélectionnerons les systèmes de stockage après une analyse approfondie des systèmes existants dans le domaine de utilisation compris entre 30 et 120°C et son degré d'adaptation aux besoins du Mexique.

Actuellement nous sommes à l'étape initiale: l'étude bibliographique sur les systèmes de stockage par chaleur sensible et latent des corps ou bien par réaction chimique.

2.4. PROGRAMME DE CONSERVATION DE L'ENERGIE.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le Mexique est un pays où l'on gaspille de l'énergie. Nos divers procédés industriels consomment beaucoup plus d'énergie par unité de produit interne qu'ailleurs. Notre société est habituée à consommer de l'énergie bon marché car les dérivés du pétrole et l'électricité ont des subsides de l'Etat. Néanmoins cette situation n'est plus soutenable et le gouvernement fait un effort très important pour renverser cet état de choses.

Ce projet a trois programmes principaux:

- a) Diffusion intensive.
- b) Formation de cadres spécialisés
- c) Recherche et adaptation de technologies

L'objectif du premier programme est la création d'une conscience

d'économie d'énergie et d'un climat propice au développement - d'études et techniques à fin de diminuer la consommation d'énergie. Dans ce cadre nous avons organisé de Congrès, Colloques etc.

La formation de cadres implique la préparation des ingénieurs en énergie à l'Universidad Autónoma Metropolitana avec une orientation importante sur les méthodes pour optimiser les systèmes énergétiques et l'utilisation de sources renouvelables d'énergie. Nous préparons aussi, sur demande, de cours spécialisés pour différents secteurs.

Le troisième programme a plusieurs thèmes de recherche. Nous travaillons actuellement sur l'optimisation de la combustion de gaz et pétrole, l'optimisation des isolants thermiques et sur la mise au point d'une méthode diagnostique de l'emploi de l'énergie dans les procédés industriels.

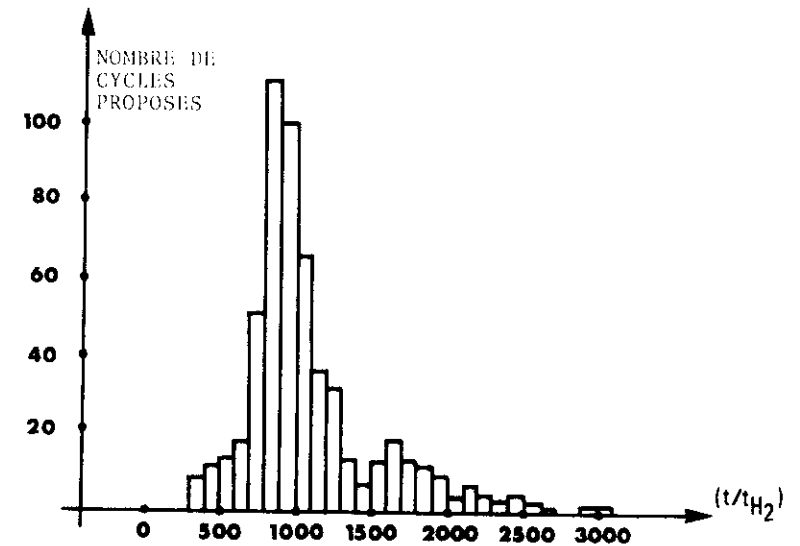


FIGURE 1. Histogramme de masses de matière traitées par tonne d'hydrogène produit.

FIGURE 2. Concentrateur solaire à double réflexion

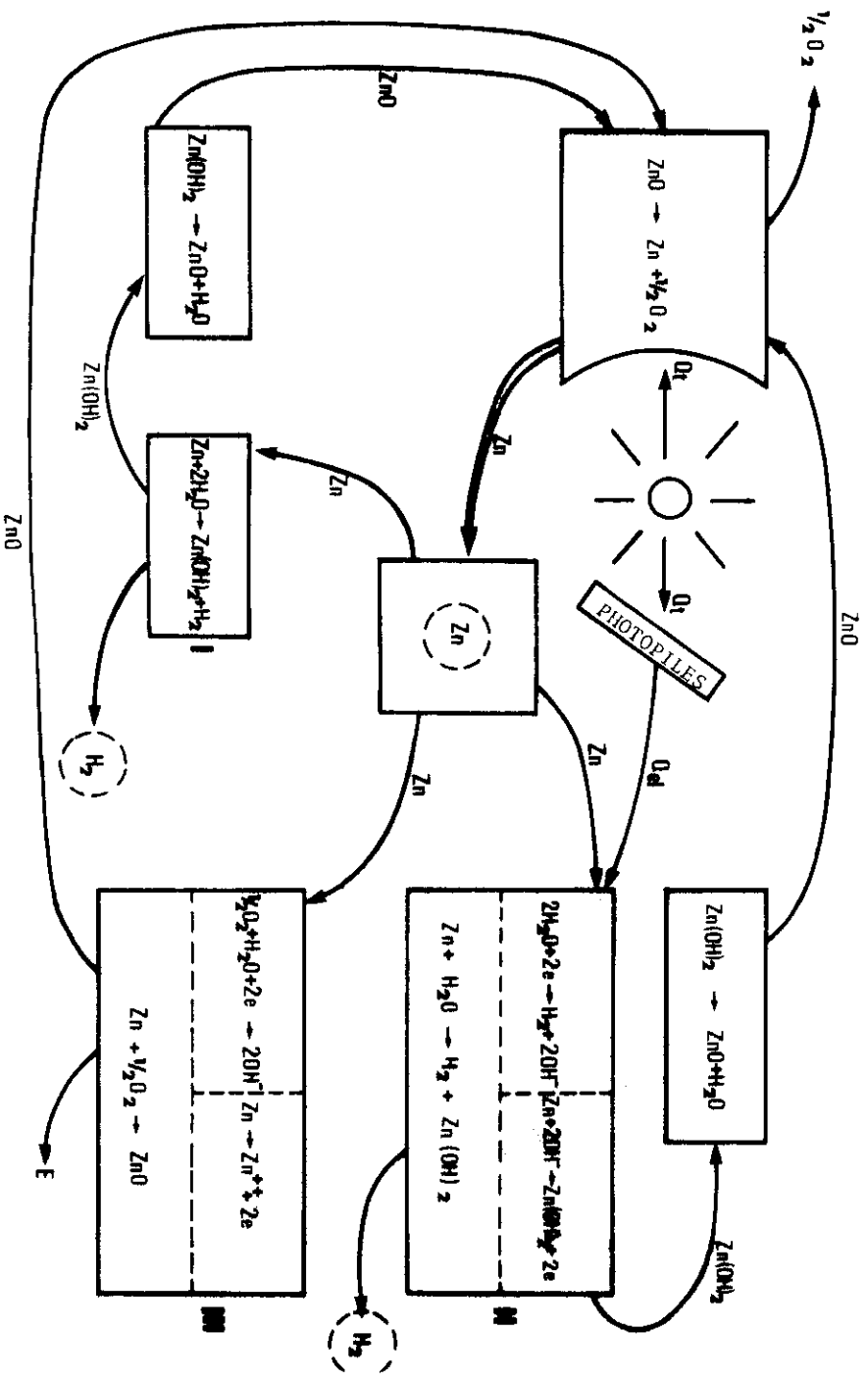
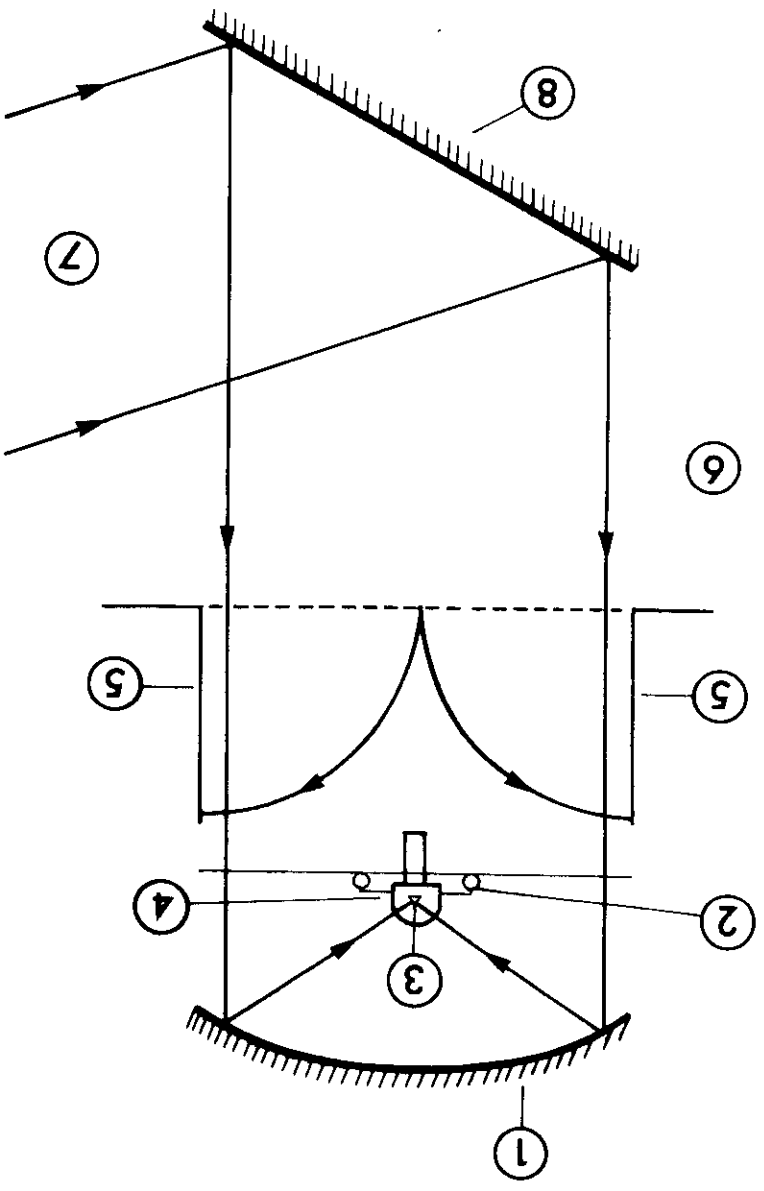


FIGURE 3. Possibilités d'emploi du zinc dans le stockage de l'énergie solaire

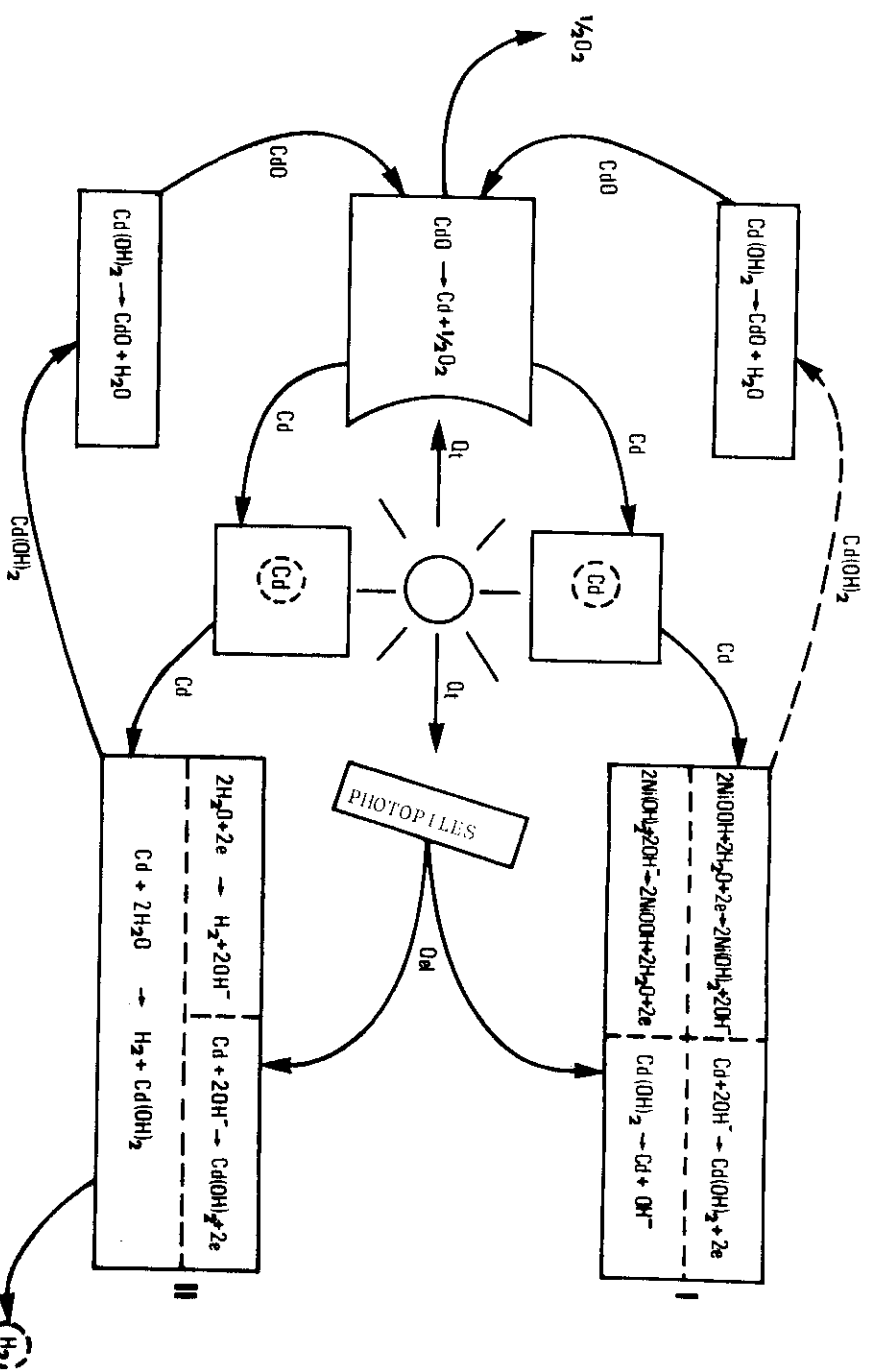


FIGURE 4. Possibilités d'emploi du cadmium dans le stockage de l'énergie solaire

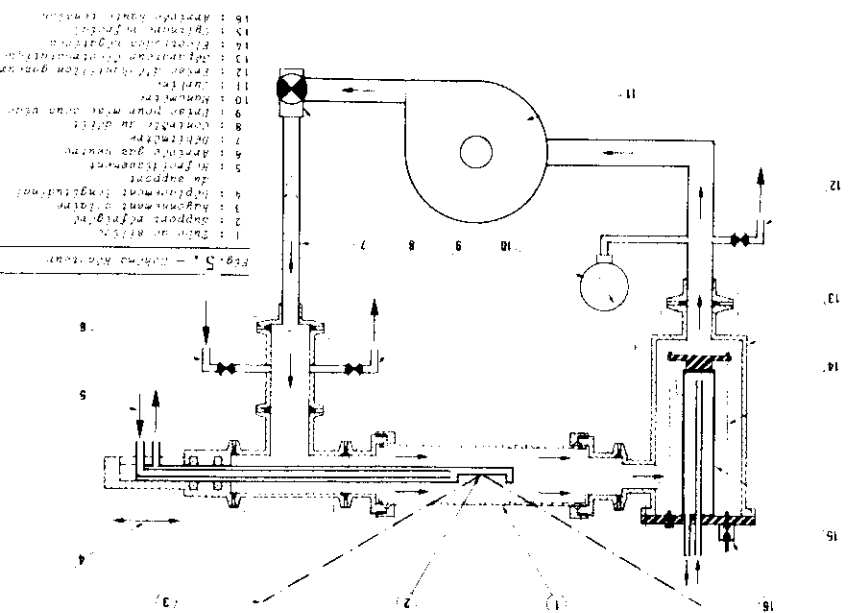
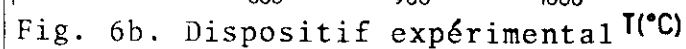
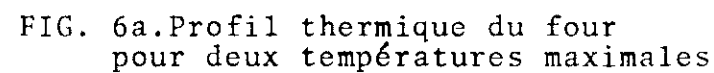


Fig. 5. - schéma réacteur



- 1 - Sortie du gaz ; 2 - Entrée du gaz de balayage (air) ;
3 - Chambre de réaction avec support d'échantillon ; 4 - prise de
viscose avec entonnoir ; 5 - Ca^{2+} cylindrique ; 6 - Lames d'acier pour
du mastule de pousse ; 7 - Contrepoids ; 8 - Ca^{2+} cylindrique ; 9 -
10 - Microviseur ; 11 - Entrée du gaz de balayage (air) ; 12 - alimenter
de réacteur ; 13 - Axe de viscosité pyrométrique ; 14 - thermocouple
rendement et de mesure ; 15 - Zone chauffante ; 16 - Entrée de
chambre de l'antenne ; 17 - tube laboratoire en alu anodisé ;
18 - Ca^{2+} cylindrique ; 19 - Entrée de gaz de balayage (air) ;

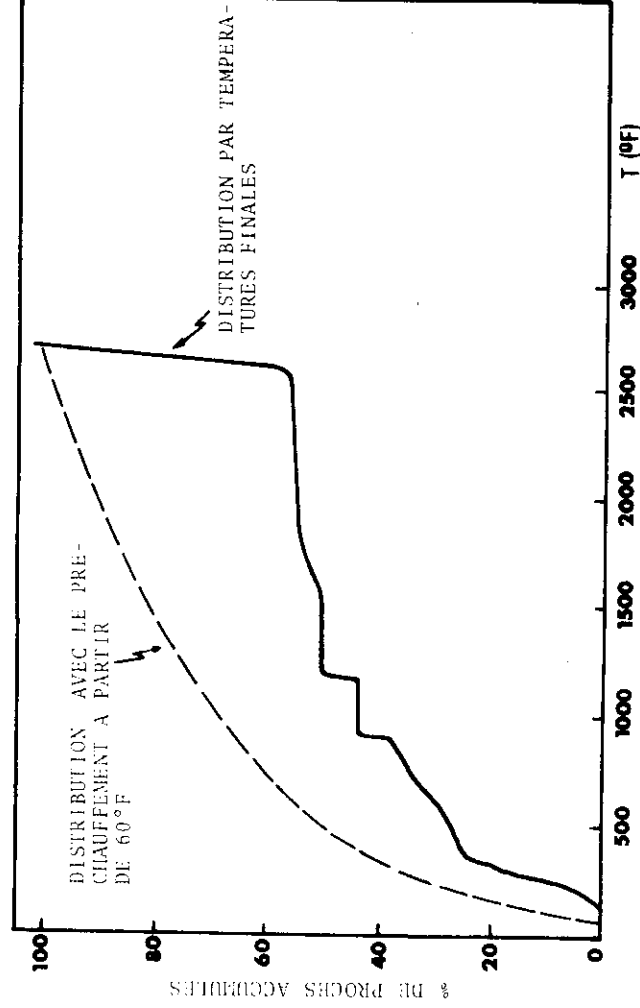


FIGURE 7. DISTRIBUTION DE TEMPERATURES FINALES EMPLOYEES AUX PROCES INDUSTRIELS.

TABEAU 1
Cycles thermochimiques de décomposition de l'eau.

Eléments autres que H ₂ et O ₂	Etapas du cycle	Températures	Références
Cd	a) CdO _s + Cd _v + 1/2 O _{2g}	T > 1200°C	PANGBORN
	b) Cd _s + 2H ₂ O _l + Cd(OH) _{2s}	E° > 0,02 V	
	c) Cd(OH) _{2s} + CdO _s + H _{2g}	T > 375°C	
Zn	a) ZnO _s + Zn _v + 1/2 O _{2g}	T > 2200°C	BATELLÉ
	b) Zn _s + H ₂ O _l + ZnO _s + H _{2g}	T < 900°C	
Fe	a) Fe ₃ O _{4s,l} + 3FeO _{s,l} + 1/2 O _{2g}	T > 2200°C	NAKAMURA
	b) 3FeO _s + H _{2g} + Fe ₃ O _{4s} + H _{2g}	T < 700°C	
C, Mn	a) 1/2 C + H ₂ O + 1/2 CO ₂ + H ₂	T > 700-900°C	MAY
	b) 1/2 CO ₂ + 2MnO + 1/2 C + Mn ₂ O ₃	T > ?	
	c) Mn ₂ O ₃ + 2MnO + 1/2 O ₂	T > 1500°C	
C, Mn	a) C + H ₂ O + CO + H ₂	T > 700-900°C	BAMBERGER
	b) CO + 2Mn ₃ O ₄ + C + 3Mn ₂ O ₃	T > ?	
	c) 3Mn ₂ O ₃ + 2Mn ₃ O ₄ + 1/2 O ₂	T > 980°C	
C, Fe	a) C + H ₂ O + CO + H ₂	T > 700-900°C	CHAO
	b) CO + 2Fe ₃ O ₄ + C + 3Fe ₂ O ₃	T > 250°C	
	c) 3Fe ₂ O ₃ + 2Fe ₃ O ₄ + 1/2 O ₂	T > 1400°C	

TABLEAU 2. RESULTATS DECOMPOSITION ZnO

MELANGE	P(AIR) BAR	P(ARGON) BAR
	0,001	1 0,001 0,092 0,789
ZnO pur		65% 45%
10%ZnO - 90%Y ₂ O ₃	20 - 30%	Pas de Zn 70% 60% 25%
10%ZnO - ZrO ₂		75% 70% 67%

TABLEAU 3. RESULTATS DECOMPOSITION CdO.

P TOTALE (mmHg)	TEMPS (s)	%Cd
640	170 200 240 300	84 79 62 60
690	240 300	80 79
200	120 240 300	100 100 95

TABLEAU 4. RESULTATS ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SULFATES.

MELANGE	MgOS	AlOS+	FeOS+	CoOS	NiOS	CuOS	ZnOS
T _D (K)	1250	1100	1000	1250	1250	1200	1300
T _R (K)	1050	940	850	920	1000	900	1100
n SO ₂	0,92	0,73	0,56	0,04	0,94	0,90	1,0
n O ₂	0,41	0,37	0,28	0,46	0,47	0,45	0,50
n SO ₃	0,07	0,27	0,43	0,00	0,07	0,10	0,00

* Les calculs ont été faits avec 1/3 mole de sulfate

TABLEAU 5. RENDEMENTS EXERGETIQUES DE SULFATES.

	MgOS	AlOS+	FeOS+	CoOS	NiOS	CuOS	ZnOS
Qr (KJ)	-551,1	-269,4	-295,2	-342,1	-294,3	-310,0	-300,5
t	0,81	0,83	0,82	0,80	0,80	0,79	0,80
R.E.	0,78	0,73	0,67	0,74	0,75	0,73	0,79
Cm _t .10 ⁻³ (KJ/Kg)	2,92	2,36	2,21	2,20	1,90	1,94	1,86

* Les calculs ont été faits avec 1/3 mole de sulfate

