Classification
Physics Abstracts
64.90

Possibilités de stockage de l'énergie solaire à partir de sulfates

M. Ducarroir

Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C.N.R.S., BP 5 Odeillo, 66120 Font-Romeu, France

M. Tmar et C. Bernard

Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques
BP 44, Domaine Universitaire, 38401 Saint Martin d'Hères, France

(Reçu le 18 septembre 1979, accepté le 9 novembre 1979)

Résumé. — D'après plusieurs auteurs les sulfates peuvent être à la base de cycles hybrides de décomposition de l'eau, de cycles thermochimiques purs ou bien constituer des cycles de stockage d'énergie thermique par réactions réversibles. Par l'étude thermodynamique des systèmes complexes M-O-S et M-O-S-H le présent travail examine les possibilités qu'offrent les sulfates de Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Les compositions à l'équilibre déterminées par minimisation de l'enthalpie libre des systèmes sont présentées sous forme de graphes et de tableaux en fonction de divers paramètres. Dans tous les cas l'action de mélanges $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sur les oxydes ne conduit jamais à une libération notable d'hydrogène. L'étude des systèmes M-O-S, l'approche du rendement de stockage et de la capacité de stockage permettent de retenir, comme le plus favorable, le sulfate de magnésium. Mais les sulfates d'aluminium, de cobalt ou de nickel pourront également être envisagés.

Abstract. — According to some authors the sulfates may be used either in thermochemical cycles and hybrid cycles for the decomposition of water or in cycles for the thermal energy storage by reversible chemical reactions. In the present work the authors examine the possibilities of the sulfates of Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn by the thermodynamic determination of the equilibrium composition in the complex systems M-O-S and M-O-S-H in function of several parameters. In all the cases, the mixtures $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ does not lead to an important hydrogen production when acting on the oxides. The thermodynamic study of the decomposition, the determination of the storage efficiency and the storage capacity show that the best candidate, among *a priori* selected one is magnesium sulfate. But alumina, cobalt and nickel sulfates can be also envisaged.

1. Introduction. — Le développement des utilisations thermiques de l'énergie solaire est conditionné par la possibilité de son stockage massif pour compenser les variations diurne-nocturne et les aléas climatiques. Ce stockage peut être réalisé de diverses manières ; par chaleur sensible, par chaleur latente, par chaleur de réaction. Cette dernière solution repose sur la réversibilité (ou renversabilité) des réactions chimiques. Tous les produits d'une réaction endothermique dont le déroulement peut s'effectuer grâce à un apport thermique solaire constituent un stockage de cet apport, récupérable lors de la mise en œuvre de la réaction inverse. Ce schéma a été proposé pour la première fois par Goldstein [1]. C'est dans cet esprit que l'étude des possibilités que peuvent présenter les sulfates en tant que moyen de stockage est abordée.

Le choix *a priori* de ces oxydes est notamment justifiable par le fait qu'ils ont été proposés dans divers procédés à vocation énergétique, à savoir : des cycles thermochimiques ou hybrides de décomposition de l'eau. Par ailleurs on doit rappeler que les sulfates interviennent dans les problèmes de grillage en métallurgie extractive. Cette rubrique fournit d'intéressants renseignements sur les décompositions et sur les diagrammes d'équilibre métal-oxyde-sulfate en fonction de la température et des pressions de O_2 et de SO_2 . Dans ce domaine, les travaux de Ingraham [2], Stern [3] et Kellogg [4] contiennent des informations physicochimiques de première importance. Une autre application des sulfates est liée aux problèmes de désulfuration des gaz. Ce type d'utilisation apporte d'intéressantes données sur la réversibilité : décompo-

sition-synthèse. Les travaux de Hocking [5], Yamaguchi [6], Busby [7], Kasaoba [8], qui traitent de la cinétique de sulfatation d'oxydes purs et de mélanges par SO_2 ou SO_3 , précisent un certain nombre de conditions expérimentales.

Dans ce travail on considère seulement les sulfates des éléments relativement légers les plus communs qui conduisent à des oxydes basiques ou amphotères susceptibles de réagir de manière satisfaisante en milieu sulfureux ou sulfurique. Les alcalins et les alcalino-terreux à l'exception du magnésium ont été exclus à cause de leur trop grande stabilité. On examinera donc les possibilités qu'offrent les sulfates de Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu et Zn.

2. Les sulfates et le stockage par réaction réversible. — 2.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES. — Proposé de longue date par Goldstein [1], le stockage au moyen d'une réaction réversible bénéficie d'un regain d'intérêt consécutif au développement de la conversion de l'énergie solaire par cycles thermodynamiques. Avec une telle motivation, le système de stockage est assujéti aux deux contraintes essentielles suivantes :

- absorber l'énergie thermique à $T < 1\,500\text{ K}$ (en provenance du concentrateur solaire),
- libérer l'énergie emmagasinée à

$$600\text{ K} < T < 800\text{ K}$$

(en vue de son intervention dans un cycle de Carnot).

Ervin [9] dans un article de synthèse fait le point sur les recherches en cours aux U.S.A. Sa publication repose essentiellement sur les propositions antérieures de Chubb [10] (système SO_3/SO_2 , qui fait l'objet de diverses études par suite de l'intervention de cette réaction dans les cycles thermochimiques), de Prengle [11] (procédé AHS), de Wentworth et Chen [12]. Elle souligne notamment l'insuffisance d'études expérimentales et la différence entre densité d'énergie théorique et pratique (40 %).

Wentworth [12] a récemment analysé des types de réactions de décompositions au moyen de critères dont les plus importants sont la température d'inversion et la capacité de stockage.

2.2 ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES M-O-S. — Pour juger de l'aptitude des sulfates au stockage par réaction réversible une étude thermodynamique des systèmes complexes M-O-S est nécessaire : elle permettra de dégager les conditions de décomposition et recombinaison totales, et surtout de considérer l'existence de tous les équilibres simultanés qui peuvent intervenir.

D'une façon générale, dans ces systèmes on prendra en compte la possibilité de l'existence simultanée des oxydes et des sulfates qui correspondent aux divers degrés d'oxydation du métal M , les oxydes du soufre, les oxysulfates, l'oxygène. En outre, on introduit l'azote pour augmenter la variance d'une unité afin de rendre dans certains cas le système compatible

avec les implications du programme de minimisation de l'enthalpie libre totale [13].

En effet pour le calcul des équilibres complexes mis en jeu il est nécessaire de fixer les valeurs de la température et de la pression totale et celles des nombres de moles des réactants initiaux. De plus, l'azote s'avère utile pour étudier les répercussions sur la décomposition des sulfates, d'un déplacement de l'équilibre suivant la loi de Vant'hoff par dilution.

2.2.1 Système S-O. — Les résultats obtenus sont en très bon accord avec ceux de Chubb [10]. La figure 1 montre l'allure sigmoïde de la décomposition sur un large domaine de température et pour différentes pressions. Le coefficient de dissociation α (nombre de moles de SO_2 formées) augmente avec la température et avec la dilution par un gaz inerte (surtout pour $T < 1\,300\text{ K}$), enfin il diminue avec la pression.

Fig. 1. — Evolution du coefficient de dissociation de $\text{SO}_3(\alpha)$ en fonction de la température. — $P_{\text{SO}_3} = 3\text{ atm}$; ---- $P_{\text{SO}_3} = 1\text{ atm}$; - - - $P_{\text{totale}} = 1\text{ atm}, P_{\text{SO}_3}^0 = 0,33\text{ atm}$; x $P_{\text{totale}} = 1\text{ atm}, P_{\text{SO}_3}^0 = 0,5\text{ atm}$.

[Coefficient of dissociation of SO_3 versus temperature. — $P_{\text{SO}_3} = 3\text{ atm}$; ---- $P_{\text{SO}_3} = 1\text{ atm}$; - - - $P = 1\text{ atm}, P_{\text{SO}_3}^0 = 0,33\text{ atm}$; x $P = 1\text{ atm}, P_{\text{SO}_3}^0 = 0,5\text{ atm}$.]

Remarques. — a) *Sur la température d'inversion.* — Pour de nombreux auteurs, la température d'inversion est un critère de base pour la sélection des systèmes. Il nous a paru intéressant de voir à quel coefficient de dissociation (α) elle correspondait.

Pour la réaction de dissociation d'une mole de SO_3

α : nombre de moles de SO_2 à l'équilibre

$$\alpha = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2}} = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_3] + [\text{SO}_2]}$$

La température d'inversion est la température pour laquelle l'enthalpie libre standard de la réaction étudiée s'annule $\Delta G_T^0 = 0$, ce qui entraîne :

$$Kp = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{SO}_3}} = 1.$$

Connaissant la pression totale, on en déduit aisément α :

- avec $P = 1 \text{ atm}$, $\alpha = 0,56$,
- avec $P = 3 \text{ atm}$, $\alpha = 0,47$.

En se reportant aux courbes tracées sur la figure 1, on obtient respectivement $T_{\text{inv}} = 990 \text{ K}$ et $1\,010 \text{ K}$. Le calcul de T_{inv} dans l'hypothèse de

$$\Delta Cp = 0 \quad (\Delta G_{T_{\text{inv}}}^0 = \Delta H_{298}^0 - T_{\text{inv}} \Delta S_{298}^0),$$

conduit à :

$$T_{\text{inv}} = \Delta H_{298}^0 / \Delta S_{298}^0.$$

b) *Sur la variance.* — L'utilisation de la règle des phases pour obtenir la variance d'un système polyphasé polyconstitué est primordiale, car elle donne le nombre de variables thermodynamiques et de rapports d'abondances atomiques qui peuvent être arbitrairement spécifiés pour que le système soit complètement défini.

Dans cette optique, l'utilisation de la formulation de Gibbs est la plus sûre

$$v = C + p - \Phi - r$$

où :

— C représente le nombre de constituants indépendants, il est en général égal au nombre d'éléments chimiques présents dans le système. Mais pour plus de sécurité on peut le calculer en déterminant le rang de la matrice non carrée formée par les coefficients stœchiométriques des constituants en fonction des éléments ;

— p représente le nombre de variables thermodynamiques, il est habituellement égal à $2(P, T)$ ou (V, T) ;

— Φ est le nombre de phases ;

— r est le nombre de relations entre les abondances de certains constituants.

Dans ce type de problème où les phases condensées sont assimilées à des phases pures, Van Zeggeren [14] propose l'usage de la formule

$$F = M - S + 1$$

F : variance,

M : nombre d'éléments présents dans le système,

S : nombre de phases condensées.

Cette deuxième formule, plus commode, peut cependant conduire à des erreurs. Appliquons ces deux formules au cas du système S-O, les composants à l'équilibre sont SO_3 - SO_2 - O_2 .

— A partir d'un nombre quelconque d'atomes de S et O

$$v = 2 + 2 - 1 - 0 = 3$$

$$F = 2 - 0 + 1 = 3.$$

— A partir de x moles de SO_3

$$v = 2 + 2 - 1 - 1 = 2$$

$$F = 2 - 0 + 1 = 3.$$

L'ajout d'un gaz inerte, en intervenant au niveau des composants indépendants, augmente la variance d'une unité et offre ainsi la possibilité de fixer une contrainte supplémentaire.

2.2.2 *Système Mg-O-S.* — Influence de la température. — Dans un premier stade nous avons déterminé l'évolution de la décomposition du sulfate de magnésium en fonction de la température (Tableau I, Fig. 2). Nous remarquons que la décomposition commencée entre $1\,050 \text{ K}$ et $1\,100 \text{ K}$ est totale à $1\,250 \text{ K}$. A partir de $1\,300 \text{ K}$ le pourcentage de SO_3 (2 %) dans la phase gazeuse diminue par suite de l'apparition de SO . La figure 3 et le tableau II permettent d'apprécier avec plus de précision l'évolution de la dissociation dans le domaine $1\,200$ - $1\,250 \text{ K}$.

Fig. 2. — Nombre de moles à l'équilibre (NM) en fonction de la température dans le système Mg-O-S sous $P = 1 \text{ atm}$, pour une composition initiale $N_2 = 1$, $\text{MgSO}_4 = 1$.

[Equilibrium mole number (NM) versus temperature for $P = 1 \text{ atm}$ and the input composition : $N_2 = 1$, $\text{MgSO}_4 = 1$.]

Note. — Les valeurs des nombres de moles à l'équilibre sont données avec un nombre de décimales qui correspond à la précision utilisée dans le calcul ; leur intérêt essentiel réside dans la vérification des bilans.

Tableau I. — Précision : 10^{-7} $P = 1$ atm, $N_2 = 1$ mole.

Espèces présentes à l'équilibre	T K												Nombre de moles gazeuses
	700	900	950	1 000	1 050	1 100	1 150	1 200	1 250	1 300	1 500	1 700	
MgSO ₄	1,000 000 0	0,999 929 0	0,999 624 8	0,998 325 6	0,993 514 2	0,977 498 5	0,926 711 5	0,751 099 3	0	0	0	0	
MgO	0	0,000 070 9	0,000 375 2	0,001 674 3	0,006 485 7	0,022 501 4	0,073 288 4	0,248 900 6	0,999 999 9	0,999 999 9	0,999 999 9	0,999 999 9	
SO ₂	0	0,000 068 2	0,000 358 9	0,001 592 6	0,006 134 0	0,021 159 6	0,068 529 0	0,231 454 7	0,929 139 2	0,948 920 2	0,983 543 7	0,993 188 1	
O ₂	0	0,000 034 1	0,000 179 4	0,000 796 3	0,003 067 0	0,010 579 8	0,034 264 5	0,115 727 3	0,464 569 6	0,474 460 1	0,491 772 5	0,496 057	
SO ₃	0	0,000 002 6	0,000 016 2	0,000 081 7	0,000 351 7	0,001 341 7	0,004 759 4	0,017 445 8	0,070 860 6	0,051 079 7	0,016 455 5	0,006 800 1	
SO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000 000 6	0,000 011 6	
	1,000 000 0	1,000 000 0	1,000 105 0	1,002 470 6	1,009 552 7	1,033 081 3	1,107 552 9	1,364 627 9	2,464 569	2,474 460 1	2,491 772 5	2,496 605 7

Fig. 3. — Détail de la composition à l'équilibre (système Mg-O-S).
[Detail of the equilibrium composition with the temperature (system Mg-O-S).]

Fig. 4. — Influence de la pression sur la composition à l'équilibre pour $T = 1100$ K et la composition initiale $N_2 = 1$, $MgSO_4 = 1$.
[Influence of the total pressure on the equilibrium yields at 1100 K, for the input composition $N_2 = 1$, $MgSO_4 = 1$.]

T K				
Espèce	1 210	1 220	1 230	1 240
MgSO ₄	0,673 242 9	0,562 015 9	0,393 976 1	0,117 119 9
MgO	0,326 757 0	0,437 984 0	0,606 023 8	0,882 880 0
SO ₂	0,303 525 9	0,406 410 1	0,561 741 2	0,817 510 3
O ₂	0,151 762 9	0,203 205 1	0,280 870 5	0,408 755 1
SO ₃	0,023 231 0	0,031 578 8	0,044 282 6	0,065 369 7
SO	0	0	0	0
Nombre de moles gazeuses	1,478 519 9	1,641 189 2	1,886 894 4	2,291 635 1

Tableau II.

— Influence de la pression totale. — A 1 100 K, température à laquelle la décomposition n'est pas amorcée sous pression atmosphérique, l'influence de la pression devient notable entre 0,1 et 0,05 atm puisque le nombre de moles de MgO formé passe alors de 0,32 à 1 (Fig. 4).

— Influence de la dilution par l'azote. — La dilu-

tion, à température et pression constantes (1 100 K-1 atm) favorise la formation de MgO, celle-ci est proportionnelle au nombre de moles d'azote (Fig. 5). Cette variation à priori surprenante est consécutive à la modification de l'expression du degré de dissociation.

En effet, pour la réaction :

t = 0	n	1	0	0	0	n
t	n	1 - α	α	α	α/2	n

Fig. 5. — L'influence de la dilution par l'azote sur la décomposition de MgSO₄ pour T = 1 100 K, P = 1 atm, MgSO₄ = 1.
[Influence of the dilution on the decomposition of MgSO₄ for T = 1 100 K, P = 1 atm, MgSO₄ = 1.]

A la température T et à la pression P on a

$$Kp = P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$
$$Kp = \frac{\alpha}{\frac{3}{2}\alpha + n} \cdot \left(\frac{\alpha/2}{\frac{3}{2}\alpha + n}\right)^{1/2}$$
$$= \frac{2\alpha}{3\alpha + 2n} \cdot \left(\frac{\alpha}{3\alpha + 2n}\right)^{1/2}$$

Si on pose K' p = Kp/2, on obtient

$$K' p = \frac{\alpha^{3/2}}{(3\alpha + 2n)^{3/2}} \text{ d'où } K' p^2 = \frac{\alpha^3}{(3\alpha + 2n)^3}$$

donc

$$\sqrt[3]{K' p^2} = \frac{\alpha}{3\alpha + 2n} = K'' p$$
$$\alpha = K'' p(3\alpha + 2n)$$
$$\alpha = \frac{2 K'' p}{1 - 3 K'' p} n = \frac{2 \sqrt[3]{(Kp/2)^2}}{1 - 3 \sqrt[3]{(Kp/2)^2}} n$$

— Conclusion et discussion. — Cette étude en fonction de divers paramètres permet de dégager quelques conditions de décomposition totale du sulfate de magnésium présentées ci-dessous

MgSO ₄ = 1 mole		
p (atm)	N ₂ (mole)	T (K)
1	1	1 250
1	43	1 100
0,05	1	1 100

A ce stade, il est intéressant de comparer l'allure de la décomposition de MgSO_4 en fonction de la température, à celle de SO_3 , pour une mole initiale de réactant et une mole d'azote sous la pression atmosphérique (Fig. 6). Cette figure montre l'avantage du sulfate qui dans un intervalle de température restreint (~ 200 K), permet d'obtenir la décomposition ou la recombinaison totales; cette recombinaison constituant la phase de libération de la chaleur stockée lors de la décomposition. En ce qui concerne MgSO_4 , la température d'inversion est de 1 310 K, valeur nettement plus faible que celle signalée par Wentworth [12] (1 470 K); elle correspond à une dissociation totale.

Fig. 6. — Comparaison des coefficients de dissociation α de SO_3 et MgSO_4 en fonction de la température.

(Variation of the coefficient of dissociation (α) with temperature (—) for $\text{SO}_3 = 1$, $P = 1$ atm, $N_2 = 1$ and (-----) $\text{MgSO}_4 = 1$, $P = 1$ atm, $N_2 = 1$.)

Ces deux profils sont également à rapprocher de la décomposition en *marche d'escalier* que l'on obtient pour un système

En effet en l'absence de gaz neutre l'équilibre ci-dessus est monovariant. Si on imagine un réacteur piston dans lequel on maintient une pression totale en SO_2 et O_2 de 1 atm, la décomposition de MSO_4 a lieu à une température T_{eq} déterminée par la valeur de la constante d'équilibre :

$$Kp = P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

avec

$$P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2} = 1 \quad \text{et} \quad P_{\text{SO}_2} = 2 P_{\text{O}_2}$$

$$Kp = (0,66) (0,33)^{1/2}$$

soit dans le cas de MgSO_4 , en se référant aux tables Janaf, $T_{\text{eq}} = 1\,280$ K.

2.2.3 *Système Al-O-S.* — D'après l'étude cinétique de décomposition de Warner et Ingraham [15] nous savons que le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se décompose directement en donnant l'oxyde de Al_2O_3 , lequel se transforme lentement en $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$ stable. Pour cette raison l'étude thermodynamique a été menée en ne prenant que la forme α en considération. La décomposition du sulfate est totale à 1 100 K (Fig. 7). La recombinaison quant à elle est quasiment totale à 950 K. L'effet de la pression a été étudié vers 850 K. Il faut à cette température descendre jusqu'à 5×10^{-2} atmosphères pour commencer à décomposer le sulfate, cette décomposition étant totale avec 5×10^{-3} atmosphères.

Fig. 7. — Système Al-O-S : phases solides à l'équilibre en fonction de la température pour $P = 1$ atm, et à composition initiale $N_2 = 1$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1$.

[System Al-O-S : number of moles of the condensed phases at equilibrium for $P = 1$ atm, and the input composition $N_2 = 1$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1$.]

2.2.4 *Système Fe-O-S.* — La figure 8 représente l'évolution de l'équilibre relatif à la décomposition du sulfate ferreux. Celui-ci se transforme en Fe_2O_3 et également en sulfate ferrique vers 800-900 K, lequel se décompose totalement à 1 000 K. Cette température de décomposition totale se retrouve quand on étudie le cas du sulfate ferrique (Fig. 9).

Pour mettre en œuvre la réaction de recombinaison dans une application de stockage, il est préférable d'opérer avec le sulfate ferrique pour éviter le passage par une phase intermédiaire. De plus, la réaction de décomposition de FeSO_4 est expérimentalement reconnue comme irréversible, contrairement à celle de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [3]. Dans le cas du sulfate ferrique, la

Fig. 8. — Composition à l'équilibre en fonction de la température pour $P = 1$ atm, et la composition initiale $N_2 = 1$, $\text{FeSO}_4 = 1$.

[Equilibrium composition versus T for $P = 1$ atm and the input composition $N_2 = 1$, $\text{FeSO}_4 = 1$.]

décomposition est totale à 850 K pour une pression inférieure à 4×10^{-3} atm (Fig. 10).

Fig. 10. — Influence de la pression à $T = 1100$ K pour la composition initiale $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1$, $N_2 = 1$.

[Influence of the pressure at $T = 1100$ K for the input composition $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1$, $N_2 = 1$.]

Fig. 9. — Composition à l'équilibre obtenue en partant de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1$, $N_2 = 1$ pour $P = 1$ atm.

[Equilibrium number of moles from $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1$, $N_2 = 1$ under $P = 1$ atm versus T .]

Fig. 11. — Système Co-O-S : influence de la température sur la composition à l'équilibre; $P = 1$ atm; composition initiale $\text{CoSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$.

[Influence of the temperature on the equilibrium composition : $P = 1$ atm; input composition $\text{CoSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$.]

Fig. 12. — Système Co-O-S : influence de la pression sur la composition à l'équilibre : $T = 1\,100\text{ K}$, composition initiale $\text{CoSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$.

[Influence of the pressure on the equilibrium yields for $T = 1\,100\text{ K}$ and the input composition $\text{CoSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$.]

Fig. 13. — Variation de l'équilibre Ni-O-S en fonction de la température pour $P = 1\text{ atm}$, composition initiale $\text{NiSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$.

[Variation of the equilibrium Ni-O-S with the temperature for $P = 1\text{ atm}$, and the input composition $\text{NiSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$.]

2.2.5 Système Co-O-S. — L'étude en fonction de la température sous pression atmosphérique met en évidence un taux de décomposition du sulfate de 97 % à $1\,250\text{ K}$. Seul l'oxyde CoO apparaît (Fig. 11). A $1\,100\text{ K}$ une baisse de pression favorise la formation de Co_3O_4 à partir de $0,5\text{ atm}$ puis au-dessous de $0,15\text{ atm}$ les deux phases CoO et Co_3O_4 coexistent (Fig. 12).

2.2.6 Système Ni-O-S. — Dans ce système, le coefficient de dissociation du sulfate est supérieur ou égal à $0,97$ au-dessus de $1\,250\text{ K}$ sous pression atmosphérique ; la recombinaison totale est obtenue pour $T < 1\,100\text{ K}$ (Fig. 13). A $1\,000\text{ K}$, il faut atteindre une pression inférieure à 10^{-2} atm pour obtenir la décomposition totale.

2.2.7 Système Cu-O-S. — Dans l'étude de la décomposition du sulfate CuSO_4 , le sulfate basique $\text{Cu}_2\text{O}_5\text{S}$ devient prépondérant à partir de $1\,000\text{ K}$, puis est complètement décomposé vers $1\,200\text{ K}$, température à laquelle coexistent les oxydes CuO et Cu_2O , dans la proportion $99/1$ (Fig. 14).

2.2.8 Système Zn-O-S. — Dans ce cas, on obtient deux évolutions différentes en fonction de la température suivant qu'on utilise pour les données thermodynamiques de $2\text{ ZnSO}_4 \cdot \text{ZnO}$ les valeurs du Barin [12] (classé par erreur sous la nomenclature $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$) ou des enthalpies standard de $\text{ZnO} \cdot 2\text{ ZnSO}_4$ et $\text{ZnSO}_4(\alpha)$ (respectivement $-551\,000$, $-233\,100\text{ cal mole}^{-1}$) tirées de la publication de Ingraham et Kellogg [11] ainsi que la valeur de la fonction énergie libre que l'on peut déduire de leurs données sur les $\log K$ des réactions suivantes :

et

Fig. 14. — Composition à l'équilibre du système Cu-O-S en fonction de la température pour $P = 1\text{ atm}$ et la composition initiale $\text{CuSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$.

[Equilibrium composition of the Cu-O-S system versus temperature for $P = 1\text{ atm}$, and the input composition $\text{CuSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$.]

les autres grandeurs thermodynamiques étant toujours prises dans Barin [12]. Dans le premier cas (Fig. 15), ZnSO_4 se décompose directement.

Par contre, dans le deuxième cas on obtient une transformation complète en $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$, l'oxysulfate étant à son tour décomposé en oxyde de zinc avant 1 200 K. Ce deuxième processus est en accord avec les faits expérimentaux. On notera cependant sur la figure 16 la réapparition du sulfate β aux dépens de l'oxysulfate vers 1 100 K. Ceci est peut-être dû au mélange de données thermodynamiques utilisées dans cette étude. Une amélioration de la précision des données thermodynamiques de l'oxysulfate peut permettre de lever cette ambiguïté.

Fig. 15. — Décomposition de ZnSO_4 avec les données de Barin pour $P = 1$ atm, et la composition initiale $\text{ZnSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$ en fonction de la température.

[Decomposition of ZnSO_4 obtained with the Barin's data for $P = 1$ atm, and the input composition $\text{ZnSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$ versus T .]

2.3 APPROCHE DU RENDEMENT : DIAGRAMME D'INSTALLATION. — Le rendement de stockage η se définit comme le rapport de la chaleur récupérable Q_r qui peut passer dans le circuit d'utilisation à la chaleur fournie Q_f . L'établissement d'un diagramme d'installation est indispensable pour évaluer les différents termes du bilan énergétique et cerner sa valeur soit dans le cas d'un stockage chaud (limité dans le temps) soit dans le cas d'un stockage froid (saisonnier). En outre, dans ces deux alternatives les variantes avec stockage ou rejet d'oxygène peuvent être envisagées. Dans ce dernier cas l'oxygène nécessaire à la réaction exothermique de recombinaison du sulfate est fourni par l'air. On peut également s'intéresser à un système dans lequel on stockerait SO_3 liquide au lieu de SO_2 liquide et de O_2 sous pression.

2.3.1 Hypothèse de stockage chaud. — La durée de stockage sera principalement fonction du niveau

Fig. 16. — Décomposition de ZnSO_4 avec les données de Ingraham pour $P = 1$ atm, et la composition initiale $\text{ZnO}_4 = 1$, $N_2 = 1$ en fonction de la température.

[Decomposition of ZnSO_4 obtained with the Ingraham's data for $P = 1$ atm, and the input composition $\text{ZnSO}_4 = 1$, $N_2 = 1$ versus temperature.]

thermique de traitement, de la vitesse de refroidissement du silo, du niveau thermique de l'utilisation. La figure 17 représente les composants de ce que pourrait être une installation d'utilisation de l'énergie solaire avec un stockage chaud basé sur l'emploi du sulfate de magnésium.

A ce stade il est indispensable de préciser les différentes hypothèses, simplifications et choix adoptés :

- dissociation complète en MO , SO_2 et O_2 ,
- recombinaison complète,
- stockage de SO_2 sous forme liquide à 280 K,
- perte des chaleurs sensibles de O_2 et SO_2 ,
- énergie de séparation de O_2 et SO_2 nulle,
- stockage de O_2 sous 100 atm à 298 K,
- énergie de compression de O_2 nulle,
- vitesse de refroidissement du silo 25 K par jour,
- stockage chaud de 6 jours.

En régime stationnaire, l'enthalpie d'échauffement de SO_2 et O_2 entre T_a et T_r et de SO_3 entre T_r et $T_{ep} + T_{sp}/2$ est fournie en bonne partie par l'enthalpie de refroidissement du sulfate. Dans ce cas de figure, le rendement η s'exprime alors comme suit :

$$\eta = \frac{-\overline{\Delta H_r}^{T_{ep} + T_{sp}/2} - \int_{T_r}^{T_{ep} + T_{sp}/2} C_{p_{MSO_4}} dT + \int_{T_a}^{T_r} (C_{p_{SO_2}} + 1/2 C_{p_{O_2}}) dT + \int_{T_r}^{T_{ep} + T_{sp}/2} C_{p_{SO_3}} dT}{+ \Delta H_r^{T_t} + \int_{T_r}^{T_t} C_{p_{MSO_4}} dT}$$

Fig. 17. — Diagramme d'installation.

[Preliminary block diagram.]

 T_t : température de traitement

[treatment temperature].

 T_s : température de stockage

[stockage temperature].

 T_{ep} : température d'entrée des produits

[input temperature].

 T_{sp} : température de sortie des produits

[output temperature].

 T_r : température de recyclage

[recycling temperature].

 T_a : température ambiante

[ambient temperature].

 T_{uma} : température d'utilisation maximale

[maximum utilisation temperature].

 T_{umi} : température d'utilisation minimale

[minimum utilisation temperature].

Réservoirs de stockage : $S_1 \rightarrow \langle \text{MgO} \rangle$ [Storage tanks : $S_2 \rightarrow (\text{SO}_2)$ $S_3 \rightarrow (\text{O}_2)$.

RFS : récepteur-four solaire

[Solar furnace absorber].

Réacteurs : R_1 .[Reactors] : R_2 .— : circuit de O_2 en cas de stockage ou d'air[line of O_2 or air].

----- : utilisation extérieure

[output utilization].

avec $\overline{\Delta H_r}^{T_{ep} + T_{sp}/2}$, enthalpie de la réaction à la température $(T_{ep} + T_{sp})/2$.

Cette formulation respecte les conventions thermodynamiques. Le rendement obtenu est négatif car il est défini par le quotient d'une chaleur libérée sur une chaleur à fournir (de signe contraire); la grandeur à retenir est donc sa valeur absolue.

Tableau III. — Les diverses températures utiles sont précisées sur le tableau III; elles sont compatibles avec les résultats de l'analyse thermodynamique (températures de dissociation (T_D) et recombinaison (T_R) totales) avec les hypothèses définies préalablement. Elles permettent d'adopter un schéma général pour tous les sulfates considérés : $T_t = T_D$; $T_t - T_s = 100$; $T_s - T_{ep} = 150$; $T_{ep} - T_{sp} = 150$; $T_{sp} - T_r = 200$; $T_{ep} - T_{uma} = 50$; $T_r - T_{umi} = 50$. Sur le tableau IV figurent les résultats ainsi que les valeurs des enthalpies de réaction qui interviennent dans la détermination de η .

T K							
Système	T_t	T_s	T_{ep}	T_{sp}	T_r	T_{uma}	T_{umi}
Mg-O-S	1 250	1 150	1 000	850	650	950	600
Al-O-S	1 100	1 000	850	700	500	800	450
Fe-O-S	1 000	900	750	600	400	700	350
Co-O-S	1 250	1 150	1 000	850	650	950	600
Ni-O-S	1 250	1 150	1 000	850	650	950	600
Cu-O-S	1 200	1 100	950	800	600	900	550
Zn-O-S	1 300	1 200	1 050	900	700	1 000	650

2.3.2 Discussion et Remarques. — Les rendements compris dans une fourchette de 0,79 à 0,83 sont favorables et ne permettent aucune discrimination.

L'introduction d'air à la place de l'oxygène ne devrait guère modifier les valeurs du rendement. L'azote doit être chauffé mais son enthalpie peut être récupérée entre T_{ep} et T_r dans le circuit d'utilisation et éventuellement entre T_r et T_a pour les gaz entrants SO_2 et l'air.

D'après le tableau III, pour le système Fe-O-S la récupération de chaleur se ferait à un niveau assez faible. On peut envisager une surchauffe de 100 K au niveau du traitement et décaler ainsi toutes les températures du cycle de stockage. Une telle augmentation diminue le rendement de 1 à 2 %. Le système Zn-O-S permettrait les températures de régénération les plus élevées mais il ne faut pas perdre de vue les incertitudes thermodynamiques et la complexité du système. Quant aux autres cas, ils offrent des possibilités voisines (Tableaux III et IV). Les valeurs du rendement sont obtenues par excès étant donné les simplifications et hypothèses posées, elles sont propres au diagramme d'installation schématisé sur la figure 17.

Tableau IV. — Dans le cas des sulfates $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ce n'est que le tiers de leur enthalpie de recombinaison qui est pris en compte.

Système	$\Delta H_r, T_i$ (*)	$\overline{\Delta H_r} \left(\frac{T_{ep} + T_{sp}}{2} \right)$ (*)	Référence	$ \eta $	Q_r (*)
Mg-O-S	82,06	84,956	Janaf [71]	0,81	— 83,88
Al-O-S	58,735	63,415	Barin	0,83	— 64,37
Fe-O-S	67,856	68,539	Janaf [71]	0,82	— 70,528
Ni-O-S	63,815	69,813	Barin	0,80	— 70,325
Co-O-S	78,83	81,579	Janaf [71, 74]	0,80	— 81,741
Cu-O-S	71,9	73,59	Janaf [71]	0,79	— 74,063
Zn-O-S	63,132	73,268	Barin	0,80	— 71,807

(*) En kcal.mole⁻¹.

Une étude détaillée de différentes variantes vient d'être entreprise; elle tiendra compte de l'évaluation précise des pertes, des coefficients d'avancement des réactions de décomposition et de recombinaison, des efficacités des échangeurs de chaleur au niveau interne, ainsi que des fournitures d'énergie (travail et chaleur) spécifiques au cycle de stockage envisagé.

2.4 APPROCHE DES CAPACITÉS DE STOCKAGE. — Dans son article conceptuel sur le stockage chimique de l'énergie solaire par réactions réversibles, Wentworth [12] définit une capacité volumique théorique

$$C_{v,th} = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Sigma V}$$

ΔH_{298}^0 enthalpie de recombinaison à 298 K, ΣV est le volume des produits, à savoir dans le cas des sulfates : SO_2 liquide à 298 K, O_2 sous 100 atm à 298 K, et l'oxyde sous forme massive.

Cette définition n'est guère réaliste pour deux raisons : on ne récupère jamais ΔH_{298}^0 , et le volume des produits dépend fortement de la conception de l'installation de stockage. Il est plus séduisant soit d'introduire dans une telle expression la chaleur récupérable Q_r déterminée à la suite d'un bilan éner-

gétique, soit de définir par analogie une capacité massique :

$$C_{m,th} = \Delta H_{298}^0 / \Sigma M \quad \text{ou} \quad C_m = Q_r / EM.$$

Cette dernière est bien moins soumise à des fluctuations en fonction des modifications des diagrammes de procédé. Par ailleurs elle permet de comparer le stockage par réactions chimiques aux autres méthodes actuellement connues (Fig. 18) [19].

Pour comprendre la fugacité de la notion de capacité de stockage il suffit d'examiner le tableau V dans lequel sont présentées les valeurs obtenues pour les diverses expressions précédentes et deux solutions de stockage différentes.

3. Les sulfates et la production d'hydrogène. —

Depuis quelques années de nombreux schémas de cycles de décomposition de l'eau, utilisant des sulfates, ont été proposés en vue de la production thermochimique ou électrothermochimique d'hydrogène. S'ils s'avéraient économiquement réalisables on disposerait, à l'aide de ce vecteur énergétique quasi idéal qu'est l'hydrogène, d'un fabuleux moyen de stockage d'énergie thermique permettant de valoriser les énergies nucléaire et solaire. De l'examen de la littérature spécialisée on dégage les types suivants :

Type 1 :	$\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq.}) + \text{H}_2$	électrolyse [20]
	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MO}$	$\rightarrow \text{MSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	
	MSO_4	$\rightarrow \text{MO} + \text{SO}_3$	
	SO_3	$\rightarrow \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	
Type 2 :	$\text{MSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{MSO}_4 + \text{H}_2$	électrolyse [21]
	MSO_4	$\rightarrow \text{MO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	
	$\text{MO} + \text{SO}_2$	$\rightarrow \text{MSO}_3$	
Type 3 :	MSO_4	$\rightarrow \text{MO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	[22] [23]
	$\text{MO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{MSO}_4 + \text{H}_2$	

Tableau V.

Système	SO ₂ liquide O ₂ sous 100 atm		SO ₂ liquide O ₂ rejeté		SO ₂ liquide	
	ΔH_{298} kcal mole ⁻¹	$\left \frac{Q_r}{\Sigma V} \right $ kcal mole ⁻¹	$\left \frac{\Delta H_{298}}{\Sigma V} \right $ kcal mole ⁻¹	$\left \frac{Q_r}{\Sigma V} \right $ kcal mole ⁻¹	$\left \frac{\Delta H_{298}}{\Sigma M} \right $ kcal mole ⁻¹	$\left \frac{Q_r}{\Sigma M} \right $ kcal mole ⁻¹
Mg-O-S	- 86,9	- 83,88	518	500	1 555	1 500
Al-O-S	- 69,4	- 64,37	381	353	988	917
Fe-O-S	- 69,1	- 70,53	369	377	922	941
Ni-O-S	- 84,5	- 81,74	502	486	1 502	1 452
Co-O-S	- 79,6	- 70,32	475	419	1 432	1 265
Cu-O-S	- 75,8	- 74,06	424	414	1 328	1 298
Zn-O-S	- 80,4	- 74,7	470	437	1 363	1 226
O-S	- 23,6			151	0,29	0,46

Fig. 18. — Capacités de stockage de différents milieux connus [19] ainsi que des sulfates étudiés.
[Storage capacity of different known media [19] and of studied sulfates.]

D’une façon générale les sulfates métalliques interviennent dans les cycles hybrides (types 1 et 2) pour se substituer à la décomposition de H₂SO₄ aqueux ou intervenir dans une étape de séparation. On recherche alors des sulfates à faible solubilité (Sb₂(SO₄)₈; Bi₂(SO₄)₃) [20].

On montre, sans avoir la prétention d’être exhaustif, dans le tableau VI divers cycles qui ont été proposés. Les schémas du type 3 sont très simples, mais il est probable que la réalité thermochimique est différente surtout lorsque le métal *M* possède plusieurs degrés d’oxydation; seule une étude thermodynamique des systèmes complexes M-O-S-H mis en jeu peut permettre d’apprécier l’importance des réactions secondaires qui peuvent avoir lieu et la réalité de la réaction

$MO + SO_2 + H_2O \rightarrow MSO_4 + H_2$.

3.1 ETUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME Mg-O-S-H. — Les constituants pris en compte sont : en phase condensée : MgSO₄, MgO, MgS, Mg, S, Mg(OH)₂, MgH₂, SO₄H₂; en phase gazeuse : Mg, O₂, SO₃, SO₂, SO, S₂O, S₁ à S₈, H₂O, H₂S, H₂, SO₄H₂, MgH, Mg(OH)₂, N₂.

Pour voir si une libération d’hydrogène est possible par action de mélanges SO₂-H₂O sur l’oxyde, on a étudié principalement l’influence de la température mais aussi celle de la pression et celle du rapport H₂O/SO₂.

Sous une pression d’une atmosphère, en fonction de la température pour un mélange initial : 1 mole de MgO-1 mole de SO₂-1 mole H₂O, l’eau réagit faiblement avec SO₂; les quantités de H₂ libérées sont extrêmement faibles; par contre il apparaît une quantité de H₂S qui passe par un maximum à 515 K

Tableau VI.

Eléments	Cycles	Références
Mg	$1) \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $\text{MgO} + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2(\text{g})$ $2) \text{SO}_2(\text{g}) + \text{MgO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}$ $3 \text{CS}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 3 \text{C} + 4 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$ $4 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 8 \text{MgSO}_4 \rightarrow 4 \text{H}_2(\text{g}) + 8 \text{MgO} + 12 \text{SO}_2(\text{g})$ $14 \text{SO}_2(\text{g}) + 8 \text{MgO} + 3 \text{C} \rightarrow 3 \text{CS}_2(\text{g}) + 8 \text{MgSO}_4 + 2 \text{O}_2(\text{g})$	[24, 30] [25] [26]
Mn	$\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO} + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $\text{MnO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2(\text{g})$	[24]
Fe	$1) 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{FeSO}_4 + 3 \text{FeO}$ $3 \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2(\text{g})$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{FeSO}_4 \rightarrow 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $2) \text{cycle à 2 étapes type (3)}$ $3) \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 3 \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2(\text{g})$ $3 \text{FeSO}_4 \rightarrow 3/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_2(\text{g}) + 3/4 \text{O}_2(\text{g})$ $3/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{SO}_3(\text{g})$ $1/2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow 1/2 \text{SO}_2(\text{g}) + 1/4 \text{O}_2(\text{g})$ $4) 3 \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2(\text{g})$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow 3 \text{FeSO}_4 + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{SO}_3(\text{g})$	[33, 34] [24] [32] [26]
Co	$\text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $\text{CoO} + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2(\text{g})$	[24]
Cu	$1) \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CuSO}_4$ $\text{CuSO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $2) \text{CuO} + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2(\text{g})$ $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3(\text{g})$ $\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$	[31] [28]
Zn	$2 \text{ZnO} + \text{Se}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnSe} + \text{ZnSO}_4$ $\text{ZnSe} + 2 \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{ZnO} + 2 \text{HCl}(\text{g})$ $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $\text{H}_2\text{Se}(\text{g}) \rightarrow \text{Se}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	[27]
Ba	$1/4 \text{BaS} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 1/4 \text{BaSO}_4 + \text{H}_2(\text{g})$ $1/4 \text{BaSO}_4 + 1/2 \text{S} \rightarrow 1/4 \text{BaS} + 1/2 \text{SO}_2(\text{g})$ $\text{ZnO} + 3/2 \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 1/2 \text{S}$ $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$	[29]

(Figs. 19 et 20) correspondant à une teneur de 10 % dans la phase gazeuse (20 % sans N_2). A 515 K on note la présence de l'hydroxyde qui disparaît au-delà au profit de l'oxyde non réagi. A cette température, une augmentation de la pression jusqu'à 100 atm n'a pas d'influence sur le taux de formation de H_2S (Fig. 21). A 700 K, la pression favorise l'apparition des polymères du soufre et de SO_2 aux dépens de H_2S et de MgSO_4 (Fig. 22) et elle induit la transformation de l'oxyde en hydroxyde.

Les variations du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ n'ont qu'une faible influence pour des valeurs de ce rapport com-

prises entre 0,5 et 3 ; il n'y a aucune influence au-delà (Fig. 23).

En conclusion à 515 K et sous pression atmosphérique, la réaction globale pour le système s'écrit

3.2 ETUDE DES SYSTÈMES M-O-S-H POUR M = Al, Fe, Co, Ni, Cu et Zn. — L'étude précédente consa-

Fig. 19. — Système Mg-O-S-H : composition à l'équilibre en fonction de la température pour $P = 1$, la composition initiale $\text{MgO} = 1$, $\text{SO}_2 = 1$, $\text{H}_2\text{O} = 1$.

[System Mg-O-S-H : equilibrium composition versus T for $P = 1$ atm and the input composition $\text{MgO} = 1$, $\text{SO}_2 = 1$, $\text{H}_2\text{O} = 1$.]

crée au magnésium montre que la pression et le rapport $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ sont sans influence sur la formation de H_2S et de H_2 .

Les autres systèmes n'ont été étudiés qu'en fonction de la température.

D'une façon générale, l'eau ne réagit pas et l'oxyde

Fig. 20. — Détail de la figure 19 entre 500 et 550 K.

[Detail of the figure 19 between 500 and 550 K.]

Fig. 21. — Système Mg-O-S-H, influence de la pression pour $T = 515$ K, et la composition initiale $\text{MgO} = 1$, $\text{SO}_2 = 1$, $\text{H}_2\text{O} = 1$.

[Influence of the pressure on the equilibrium composition of the system Mg-O-S-H for $T = 515$ K, and the input composition $\text{MgO} = 1$, $\text{SO}_2 = 1$, $\text{H}_2\text{O} = 1$.]

Fig. 22. — Système Mg-O-S-H, influence de la pression à 700 K, et de la composition initiale $\text{MgO} = 1$, $\text{SO}_2 = 1$, $\text{H}_2\text{O} = 1$.

[System Mg-O-S-H influence of the pressure at 700 K, and the input composition $\text{MgO} = 1$, $\text{SO}_2 = 1$, $\text{H}_2\text{O} = 1$.]

Tableau VII. — *L'action de la température se manifeste par une décroissance rapide des teneurs en sulfate et en sulfure dès 600 K.*

<i>M</i>	<i>T</i> = 500 K, <i>P</i> = 1 atm, 1 mole MO + 1 mole H ₂ O + 1 mole SO ₂
Fe	→ 0,999 H ₂ O + 0,845 FeSO ₄ + 0,539 Fe ₂ O ₃ + 0,076 FeS ₂ + 0,001 SO ₂
Co	→ 0,999 H ₂ O + 0,749 CoSO ₄ + 0,187 CoS _{0,89} + 0,062 CoS _{1,333}
Ni	→ 0,999 H ₂ O + 0,749 NiSO ₄ + 0,249 NiS
Cu	→ 0,999 H ₂ O + 0,666 CuSO ₄ + 0,166 Cu ₂ S + 0,166 SO ₂
Zn	→ 0,999 H ₂ O + 0,749 ZnSO ₄ + 0,249 ZnS

Fig. 23. — Système Mg-O-S-H, influence du rapport H₂O/SO₂.
[System Mg-O-S-H, influence of the ratio H₂O/SO₂ on the equilibrium composition.]

sous l'action de SO₂ se transforme partiellement, à basse température, en sulfate et en sulfure. Pour rendre compte de cette transformation, on présente dans le tableau VII ci-dessus les réactions globales qui décrivent le système en équilibre à 500 K. Le cas de l'aluminium n'a pas été reporté sur ce tableau car l'alumine α, l'eau et SO₂ ne réagissent pas dans ces conditions.

Tableau VIII.

Sulfate	MgSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	CoSO ₄	NiSO ₄	CuSO ₄	ZnSO ₄
<i>T_D</i> K	1 250	1 100	1 000	1 250	1 250	1 200	1 300
<i>T_R</i> K	1 050	940	850	920	1 000	900	1 100

Remarque. — Dans le cas du nickel, la pression n'a aucune influence sur le système à 500 K mais par contre, en se plaçant à une température plus élevée (700 K) le sulfate et le sulfure sont en partie décom-

Fig. 24. — Système Ni-O-S-H, influence de la pression pour *T* = 500 K et *T* = 700 K, et une composition initiale de NiO = 1, SO₂ = 1, H₂O = 1.
[System Ni-O-S-H, influence of pressure for *T* = 500 K and *T* = 700 K and for an initial composition NiO = 1, SO₂ = 1, H₂O = 1.]

posés pour donner de l'oxyde et de l'anhydride sulfureux suivant la réaction

L'action de la pression entraîne un renversement de cette réaction et dès 20 atmosphères on retrouve l'équilibre que l'on observait à 500 K (Fig. 24).

4. Conclusion. — Les résultats de l'étude des systèmes M-O-S-H permettent de conclure à l'infaisabilité thermodynamique des cycles thermochimiques de décomposition de l'eau en deux étapes à partir des sulfates. Dans le meilleur des cas (Mg) on obtient une légère formation de H_2S ; généralement, dans les exemples envisagés, l'action de mélanges $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sur l'oxyde conduit à la formation partielle de sulfures sans libération d'hydrogène.

Par contre les décompositions et recombinaisons totales des sulfates interviennent dans un domaine de température (Tableau VIII) favorable à la mise en œuvre d'un stockage chimique de l'énergie solaire par réaction renversible. Avec l'approche des capacités de stockage et du rendement on est conduit à préconiser l'emploi du sulfate de magnésium. Mais les sulfates d'aluminium de cobalt ou de nickel peuvent aussi être envisagés.

Cependant il ne faut pas oublier que de telles réactions hétérogènes peuvent présenter des limitations aux interfaces. Seule une étude expérimentale cinétique et énergétique sur des quantités notables permettra d'apprécier les facteurs limitants, le coût et l'intérêt d'un tel mode de stockage dans une chaîne de conversion de l'énergie solaire en électricité.

Bibliographie

- [1] GOLDSTEIN, M., Proceedings of the conference New Sources of Energy United Nations, E 35-57, Rome (1961).
- [2] INGRAHAM, T. R., KERBY, R., *Canadian Metall. Q.* **6**, 2 (1967) 89-119.
- [3] STERN, K. H., WEISE, E. L., NSRDS-NBS7 part 1 (1966).
- [4] KELLOGG, H. H., *Trans. Metall. Soc. AIME* **230** (1964) 1622-34.
- [5] HOCKING, M. G., *Oxydes réfractaires pour filières énergétiques de haute température*, Colloque CNRS-IUPAC (66120 Font-Romeu, France) 28-30, juin 1977.
- [6] YAMAGUCHI, A., KATO, E., *Yogyo Kyokai Shi* **84**, 7 (1976) 307-13.
- [7] BUSBY, T. S., CARTER, M., *Glass Technol.* **12**, 5 (1971) 113-16.
- [8] KASAOBA, S., SAKATA, Y., ITO, M., IKEDA, M., *Nippon Kagaku Kaishi* **11** (1975) 2010-22.
- [9] ERVIN, G., *J. Solid State Chem.* **22** (1977) 51-61.
- [10] CHUBB, T. A., *Sol. Energy* **17** (1975) 129-136.
- [11] PRENGLE, H. W., CHI HUA SUN, *Sol. Energy* **18** (1976) 561-67.
- [12] WENTWORTH, W., CHEN, F., *Sol. Energy* **18** (1976) 205-14.
- [13] BERNARD, C. et coll., *J. Less Common. Metal.* **40** (1975) 165-71.
- [14] VAN ZEGGEREN, F., STOREY, S. H., *The computation of chemical Equilibria*, Cambridge (University Press) 1970.
- [15] WARNER, N. A., INGRAHAM, T. R., *Can. J. Chem. Eng.* **40** (1962) 263.
- [16] BARIN, I., KNACKE, O., KUBASCHEWSKI, O., *Thermochemical properties of inorganic substances* (Ed. Springer-Verlag Berlin) 1977.
- [17] INGRAHAM, T. R., KELLOGG, H. H., *Trans. Metall. Soc. AIME* **227** (1963) 1419-25.
- [18] STULL, D. R. and al., *Janaf Thermochemical tables* 2nd Ed. (1971).
- [19] Equipe de direction du PIRDES : Courrier du CNRS juin, 32-43 (1979).
- [20] COX, K. E., LA-6970-PR progress report. (Los Alamos Scientific Laboratory New Mexico 87545) October (1977).
- [21] STEINMETZ, D., ROUTIE, R., VIALARON, A. C., *Rev. Physique Appl.* **14** (1979) 153-58 et Brevet Anvar.
- [22] BOWMAN, M. G., *First topical meeting on nuclear heat processes* (Los Alamos New Mexico 87545) 1974.
- [23] SCHULTEN, R., *The high temperature reactor and process applications*, proceedings of the Int. Conf. British Nuclear Energy Society, section III, **1801-6**, 26-28 november (1974).
- [24] Brevet français n° 2 256 103, 26 décembre (1974).
- [25] DE BENI, G., *Energ. Nucl.* **22** (1975) 3.
- [26] YOSHIDA, K., KAMEYAMA, H., TOGUCHI, K., Proceeding of the U.S. Japan Joint Seminar Publication Office Ohta's Laboratory Yokohama National University, July 20-23, Tokyo (1975).
- [27] KRIKORIAN, O. H., Proc. 2nd WHEC **2** (1978) 791-808.
- [28] DAFLER, J. R., FOH, S. E., SCHREIBER, J. D., Institute of Gas Technology Interim Progress Report EC-77-C-02-4434 for USDOE, May (1978).
- [29] DEROUETTE, J. J., Brevet Battelle Anvar demande n° 77-24-737, date de dépôt 11 août (1977).
- [30] BOWMAN, M. G., LA-UR 76-1357, *A.I.M. International congress on hydrogen and its prospects* (Liège Belgique) 15-18 november (1976).
- [31] KAMEYAMA, H., YOSHIDA, K., KUNII, D., *J. Chem. Eng.* **11** (1976) 223-229.
- [32] PANGBORN, J. B., SHARER, J. C., *Hydrogen Energy part. A* (Plenum Press) 1975, 499-515.
- [33] BAMBERGER, C. E., RICHARDSON, D. M., *Cryogenics*, Avril (1976) 197-208.
- [34] SCHULTEN, R., KNOCHÉ, K. F., *German Patent (FRG)*, Patent **2**, 12 June (1974), 260, 599.