

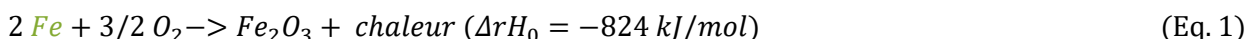
# Les combustibles métalliques renouvelables, en route vers une nouvelle ère énergétique ?

<sup>1</sup>Expert en combustibles métalliques, Co-fondateur de FENIX Energy

Cette ressource fait partie du N° 111 de La Revue 3EI de janvier 2024.

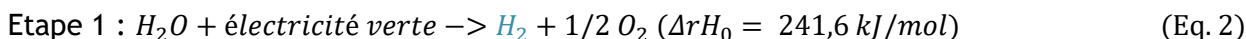
Cette ressource présente la nouvelle filière énergétique des combustibles métalliques renouvelables dans le contexte actuel de la décarbonation des activités humaines. Ce vecteur énergétique innovant alliant forte densité énergétique, recyclabilité des ressources métalliques, simplicité et sûreté de transport peut permettre le stockage longue durée et le transport longue distance des énergies renouvelables. Les combustibles métalliques, comme la poudre de fer, ont la capacité, comme leur nom l'indique, de brûler en libérant de la chaleur sans émettre de CO<sub>2</sub>. L'équation de réaction exothermique du fer avec l'oxygène qui a pour produit l'hématite solide (ou oxydes de fer III) est la suivante :

Réaction de production d'énergie verte par le fer :



Cette solution s'intègre dans une logique de répartition des énergies renouvelables à l'échelle mondiale, en facilitant les flux entre les pays excédentaires en renouvelable et les pays fortement consommateurs en énergie. La circularité de ces métaux réside en effet dans la possibilité de capturer les oxydes métalliques issus de leur combustion (lors de la production d'énergie) pour, a posteriori, réaliser la régénération du métal pur à l'aide d'énergies renouvelables et de réaliser ainsi leur stockage longue durée dans ce carburant facile et sûr à stocker. La régénération peut se faire par voie électrolytique, comme c'est souvent le cas dans la métallurgie de l'aluminium ou du magnésium (idéalement avec des anodes inertes), ou par voie thermochimique comme plus classiquement dans l'exploitation des minerais de fer (présents sous forme d'oxydes dans la nature). La production de fer vert dans la métallurgie ou dans le cadre du recyclage du carburant de fer suit l'équation chimique endothermique suivante :

Réactions de stockage d'énergie renouvelable dans le fer :



À la vue des deux équations de réaction précédentes, il est très clair que le fer et l'eau (cette dernière utilisée pour produire de l'hydrogène) peuvent être utilisés en boucle quasi-fermée pour préserver nos ressources (éviter le stress hydrique dans les pays producteurs déjà très secs).

Capter et régénérer 99% des oxydes produits dans la combustion à chaque cycle permet de réutiliser 100 fois le stock initial de poudre métallique. S'ajoute à cet avantage majeur le fait que 5 litres de cette poudre (dans le cas du fer), contient autant d'énergie que 10000 litres d'hydrogène, ce qui en fait un carburant 3 fois moins coûteux à transporter sur de longues

distances. Sa stabilité à basse température et l'absence de fuite en raison de son état solide en fait également un combustible 15 fois moins coûteux à stocker que l'hydrogène. Cette solution arrive à point nommé dans une période où la nécessité d'importer de l'énergie verte dans les zones fortement consommatrices par l'intermédiaire de l'hydrogène s'avère être une tâche complexe, risquée, coûteuse en infrastructures et en eau.

## **1 - Limites des vecteurs énergétiques bas carbone actuels : batteries, biomasse, hydrogène vert et autres carburants issus du stockage**

### **“Power to X”**

Si on prend la définition stricto sensu, selon la norme ISO 13600, un vecteur énergétique est une méthode permettant de transporter de l'énergie d'un endroit à un autre pour être transformée sous forme de chaleur ou de travail mécanique, ou être utilisée dans des processus physiques ou chimiques. Un vecteur énergétique sert donc au stockage et au transport des énergies intermittentes, pour les rendre pilotables et transportables. Un anglicisme décrit une catégorie de vecteurs énergétiques par le terme « Power-to-X ». Ces vecteurs énergétiques prennent tout leur sens dans le contexte énergétique où l'Europe, déficitaire en énergie renouvelable à faible coût, doit importer des énergies vertes depuis les pays fortement excédentaires en renouvelable. Il faut donc stocker cet excédent dans la production d'un vecteur énergétique qui sera transporté et consommé à des milliers de kilomètres de sa zone de production et à des périodes également décalées éventuellement de plusieurs mois (stockage saisonnier). L'Allemagne est un bon exemple de pays ayant défini un plan massif d'importation d'hydrogène vert dès 2030 depuis les pays tiers producteurs d'énergies renouvelables. Pour citer un article de l'ambassade de France en Allemagne, “L'Allemagne ne pourra pas se passer d'importations : d'ici 2030, la stratégie prévoit la production de 14 TWh d'hydrogène vert, or la demande nationale est estimée entre 90 et 110 TWh (...) parmi les pays prioritaires pour l'exportation d'hydrogène vert “des « nouveaux » entrants comme le Chili, le Brésil, l'Afrique du Sud, le Maroc, le Portugal ou encore l'Australie, disposant de conditions favorables aux projets renouvelables à grande échelle” [1].

Le premier exemple qui nous vient à l'esprit pour stocker de l'énergie : les batteries (NMC, LFP). Ces dernières exploitent beaucoup de ressources minières et impliquent de fortes tensions sur ces dernières. De plus, il n'est pas possible d'envisager un système d'échanges planétaires d'énergie utilisant des batteries.

La catégorie des biocarburants (à partir de biomasse) est une forme de Power-to-X dans le sens où ils sont issus du captage naturel de CO<sub>2</sub> et de rayonnement solaire (biomasse) ils sont des systèmes naturels de stockage d'énergie solaire et de capture de CO<sub>2</sub>. Néanmoins la déforestation qui devient plus importante que la reforestation par cette filière, la concurrence sur les ressources à l'agriculture, les émissions de particules et autres polluants (COV, HC, suies) restent encore les freins importants au développement à grande échelle des biocarburants.

Ceux qui sont issus du stockage par voie technologique d'énergies renouvelables par captage ou non de CO<sub>2</sub> (e-fuel, hydrogène vert, ammoniac) présentent chacun leurs difficultés.

La difficulté de transport et de stockage hydrogène et la consommation d'eau locale importante pour les molécules présentant de l'hydrogène comme l'ammoniac ou les e-fuel (9L/kg juste pour la réaction chimique sans compter les pertes d'eau liées au procédé). En effet, cette problématique se pose d'autant plus que cette eau sera extraite dans les pays producteurs de renouvelable pour rejoindre les pays très consommateurs d'énergie. Pour un ordre d'idée, produire 100 TWh d'hydrogène pour l'exporter en Europe (une quantité d'énergie répondant au besoin actuel en

hydrogène de l'Allemagne par exemple) correspond à une consommation de 28,1 millions de m<sup>3</sup> d'eau annuellement (consommation annuelle d'1M d'habitants) ! Et ceci est valable pour l'ammoniac et les e-fuels. Certes cette eau se retrouve dans la pluie... mais diffuse dans la zone de destination. Allez donc trouver cette quantité d'eau dans le désert marocain où le Soleil est lui, abondant. Le stress hydrique est une vraie préoccupation de ces pays producteurs d'énergie solaire [2]. D'où la nécessité de trouver un procédé qui permette d'utiliser en boucle la même quantité d'eau afin de préserver les zones de production de renouvelable où l'eau est aussi critique qu'ailleurs pour la biodiversité et les populations locales. Et la production d'eau douce à partir d'eau salée est un procédé très énergivore et possible qu'à proximité de la zone de consommation de l'eau. Sans oublier les risques de sécurité liés au transport et au stockage d'hydrogène qui nécessitent encore un développement important des systèmes actuels pour s'y prémunir [3,4,5].

La toxicité de l'ammoniac est un élément bloquant à son transport longue distance. En effet, il est possible de sentir l'ammoniac à une concentration de 2 à 55 parties par million (ppm). La molécule est considérée comme un danger grave pour la santé en raison de sa toxicité, une exposition à 300 ppm représente un danger immédiat [6].

Toutes ces problématiques peuvent être levées par l'utilisation de métal vert régénérable décrit dans la partie suivante.

## 2 - Les combustibles métalliques renouvelables comme solution au stockage et au transport à bas coût d'énergie verte

### 2.1 - Apparition et principe du concept de combustible métallique circulaire

#### 2.1.a - Premières utilisations du potentiel énergétique des métaux

L'idée d'utiliser les métaux pour leur forte densité énergétique n'est pas nouvelle [7,8], les premiers secteurs à s'être intéressés au sujet sont, comme souvent, l'armement et le spatial. En effet, la propulsion spatiale par poudre métallique existe depuis les années 1950 et est encore utilisée aujourd'hui dans les fusées les plus modernes (Ariane, etc.) pour booster le propergol qui sert à la première phase du lancement pour l'extraction à la gravité terrestre (particules d'aluminium de 100 microns). Certains missiles sont équipés également de poudre métallique en tous genres, sans oublier d'évoquer les feux d'artifices qui sont aussi un bel exemple de l'utilisation du potentiel énergétique des particules métalliques (souvent sous forme de sels métalliques, de limailles ou de granules).



Figure 1 : À gauche, lancement d'Ariane 5, à droite, un feu d'artifices, source : <http://spaceblog.over-blog.com/>

### 2.1.b - Apparition du concept pour une application à la production d'énergie

Le concept du métal renouvelable pour subvenir aux besoins énergétiques sur terre a été détaillée et proposée pour la première fois par le chercheur Japonais Yabe dans son livre « The Magnesium Civilization: An Alternative New Source of Energy to Oil »(2008) [9], et a ensuite été portée dans la recherche par JF bergthorson à McGill [10] et poussée à l'échelle industrielle par le chercheur Philip De Goey initiant le projet étudiant Team Solid en 2017 qui a permis l'apparition de la Start up RIFT en 2020.

En France, nous pouvons être fiers d'avoir eu des chercheurs dont les travaux ont été financés par un grand groupe automobile français dès 2013, pour ma part en 2016, afin d'évaluer la faisabilité technique d'applications énergétiques utilisant la combustion métallique [11,12,13]. La start-up Fenix Energy© a été créée à Lyon en 2023, par l'auteur de l'article, pour perpétuer les travaux sur la combustion métallique en France en leur faisant atteindre un niveau de maturité industrielle pour des applications dans le chauffage et la production d'électricité pour l'industrie et les collectivités [14].

L'idée d'utiliser les métaux comme combustibles découle d'une simple sélection établie en partant du tableau périodique des éléments. En effet, il faut un élément qui puisse réagir avec l'oxygène avec un taux de réaction suffisant pour de la combustion, qui ne soit pas rare (élimine Titane, Platine, Bore...), qui ne soit pas lourd (élimine le bas du tableau périodique), dont les oxydes ne soient pas toxiques (élimine Béryllium...), qui soient stables à basse température en contact d'air ou d'eau (élimine Sodium, Lithium...). Il reste donc 3 métaux aux côtés de l'hydrogène (en mettant évidemment de côté le carbone). Parmi eux, l'aluminium, le fer et le magnésium sont parmi les 8 éléments les plus présents de la croûte terrestre.

1 H																	2 He																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og																														
<table border="1"> <tr> <td>57 La</td><td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td><td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td> </tr> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

Figure 2 : Tableau périodique des éléments suite à la sélection de combustibles potentiels pour la production d'énergie à grande échelle

## 2.2 - Les avantages compétitifs des métaux en tant que combustibles et vecteurs d'énergie

### 2.2.a - Les métaux sont carburants naturellement denses énergétiquement

Le potentiel énergétique de ces métaux est comparable à ceux des carburants fossiles, et supérieur à celui des alternatives actuelles de stockage d'énergie verte, comme le montre la figure ci-dessous. Cet aspect permet d'envisager ces poudres métalliques pour remplacer les carburants

fossiles dans toutes les applications énergétiques où ils sont aujourd’hui exploités (centrales électriques, chaufferies, groupes électrogènes, moteurs automobiles).

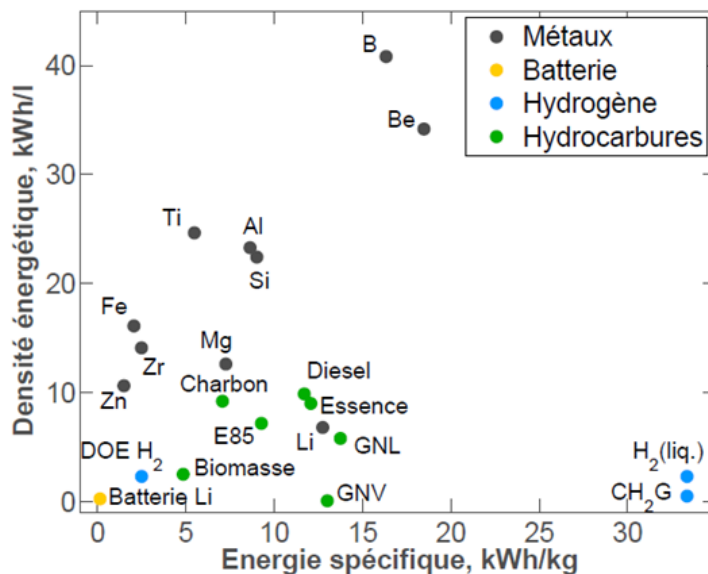


Figure 3 : Densités énergétiques de différentes catégories de carburants (métaux, hydrocarbures...)

### 2.2.a - Les métaux sont des carburants recyclables

Avec l’avantage supplémentaire, détaillé dans la partie suivante, que les produits de combustion de ces métaux génèrent des oxydes solides (contrairement aux carburants fossiles) ce qui facilite grandement leur récupération pour un recyclage ultérieur vers le métal pur initial.

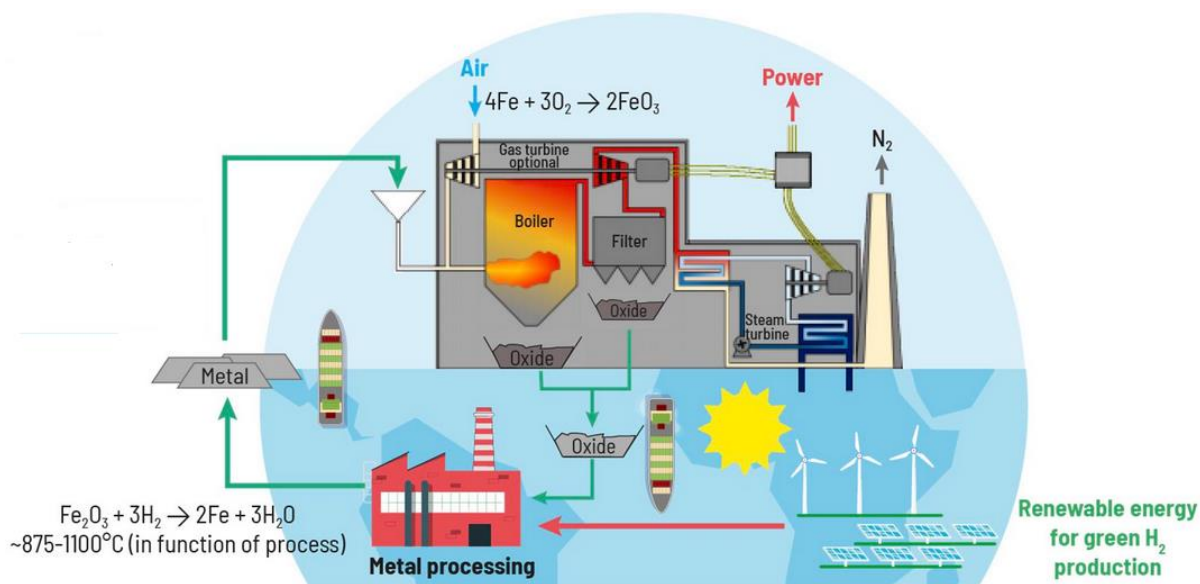


Figure 4 : Schéma de principe du cycle du fer, de sa production dans des zones excédentaires en renouvelables jusqu’à son transport et sa consommation dans des zones très énergivores de la planète, Source : inspiré Engie

Comme le montre le schéma précédent, une fois le combustible utilisé pour produire de l’énergie, les produits peuvent être acheminés vers des zones de recyclage alimentées en énergie renouvelable, pour réaliser la régénération des oxydes métalliques vers le métal pur. Ainsi, la réaction de réduction étant consommatrice d’énergie, elle permet de stocker cette énergie dans la production d’un carburant qui pourra être brûlé des jours plus tard et à des milliers de kilomètres, au lieu et au moment où le besoin en énergie verte se fait ressentir (exemple : la nuit, dans les zones faiblement productrices en renouvelables, dans les zones fortement consommatrices en énergies, etc.). Le rendement du cycle total avoisine les 70% pour la production de chaleur (du

panneau solaire à la chaleur en sortie de chaufferie), principalement limité par le rendement des électrolyseurs, et pour la production d'électricité le rendement global de ce cycle avoisine les 35%, de manière équivalente à tout combustible étant soumis au rendement de Carnot pour la production d'électricité (hydrogène, gaz, pétrole, charbon). Le rendement est important pour minimiser le coût final de l'énergie utile mais ce qui compte également, et d'une manière plus forte, c'est le coût initial de l'énergie renouvelable et de son transport/stockage. Plus le carburant à produire est facilement transportable, plus on peut se permettre de le produire dans zones à faible coût de renouvelable.

### 2.2.c - Ils sont peu consommateurs en ressources : métaux et eau

La circularité de la ressource permet de réduire l'impact sur l'environnement en éliminant le besoin en minage des métaux. La criticité en ressources métalliques n'est plus d'actualité dans le cadre de ce concept. En effet, si l'on réalise 99% de rendement de recyclage il est possible de réutiliser 100 fois le métal initial. De plus, l'utilisation en boucle de l'hydrogène sans besoin de quantité d'eau à renouveler totalement est un avantage certain dans des zones où présence abondante d'énergie solaire rime avec sécheresse et pénuries d'eau. Prenons l'exemple d'un pays qui souhaiterait exporter 10 Mt d'hydrogène par an, cela nécessiterait d'exporter en réalité 90 000 000 m<sup>3</sup>/an d'eau équivalents à la consommation de 2 millions de personnes. Cette problématique se pose pour l'hydrogène vert, les e-fuel, l'ammoniac et les autres carburants de synthèse produits à partir d'eau, mais pas pour les carburants métalliques.

H<sub>2</sub>O -> H<sub>2</sub> + ½ O<sub>2</sub> (Pour 1 kg de H<sub>2</sub> produit il faut consommer 9kg d'eau, sans compter le rendement réel)

### 2.2.d - La simplicité et le faible coût logistique du stockage saisonnier et du transport longue distance de la poudre métallique en font des vecteurs d'énergie idéaux.

Afin de réaliser efficacement cette réduction thermo-chimique, qui est l'objet de la partie 2.3, l'apport d'hydrogène vert et d'énergie renouvelable pour le chauffage du mélange est nécessaire. Il convient donc de réaliser le recyclage de ces oxydes métalliques dans des zones abondantes en renouvelable pour minimiser le coût de revient du combustible produit afin de le rendre compétitif avec les combustibles actuels (gaz, pétrole, charbon). Le prix actuel de l'hydrogène vert en Europe avoisine les 10€/kg alors que dans les pays fortement producteurs de renouvelables l'hydrogène peut atteindre des coûts inférieurs à 1,5 €/kg. De nombreux pays, comme cité dans la partie précédente, ont actuellement de très gros projets de production d'hydrogène vert, et la filière métallique peut facilement s'intégrer dans cette dernière pour apporter sa complémentarité : la simplicité de stockage et de transport des métaux (voir carte Figure 5).

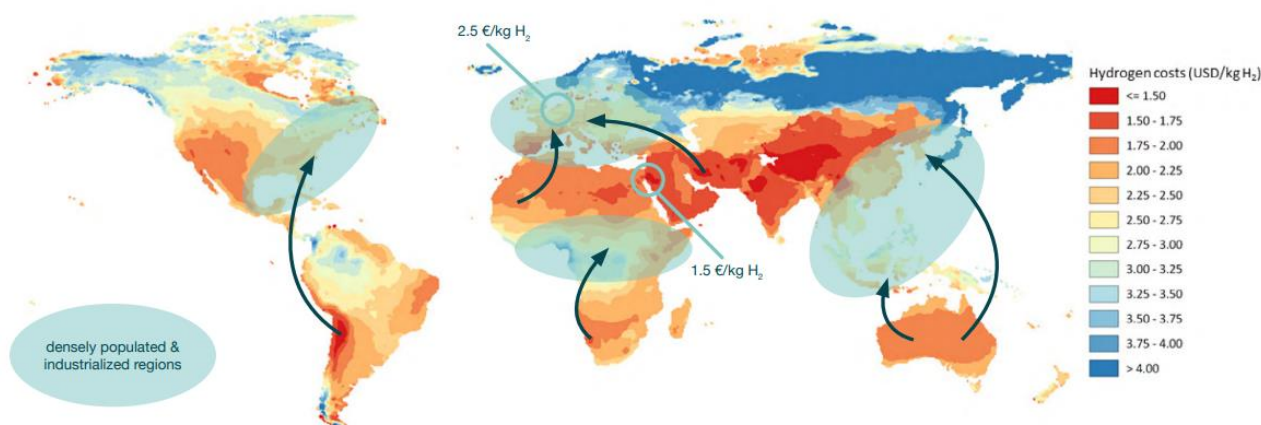


Figure 5 : Projection des coûts de production d'hydrogène dans le monde, Source : Metalot [15]

Cet aspect permet d'envisager des flux d'énergie verte entre les zones productrices de renouvelable et les zones consommatrices, comme décrit précédemment, sans avoir à développer des infrastructures très coûteuses et risquées pour les populations environnantes (pipelines, transport de réservoirs sous pressions). Comme le montre le schéma ci-dessous, le métal peut être transporté en camion, bateaux ou trains, dans des containers simples ou des big bags suivant les quantités. La raison à cela est simple, il suffit de 5 litres de poudre de fer pour transporter l'énergie contenue dans 10 000 Litres d'hydrogène. De plus, le point d'inflammation est bien plus élevé (supérieur à 1000 degrés), et le carburant étant solide, les risques de fuites sont négligeables.

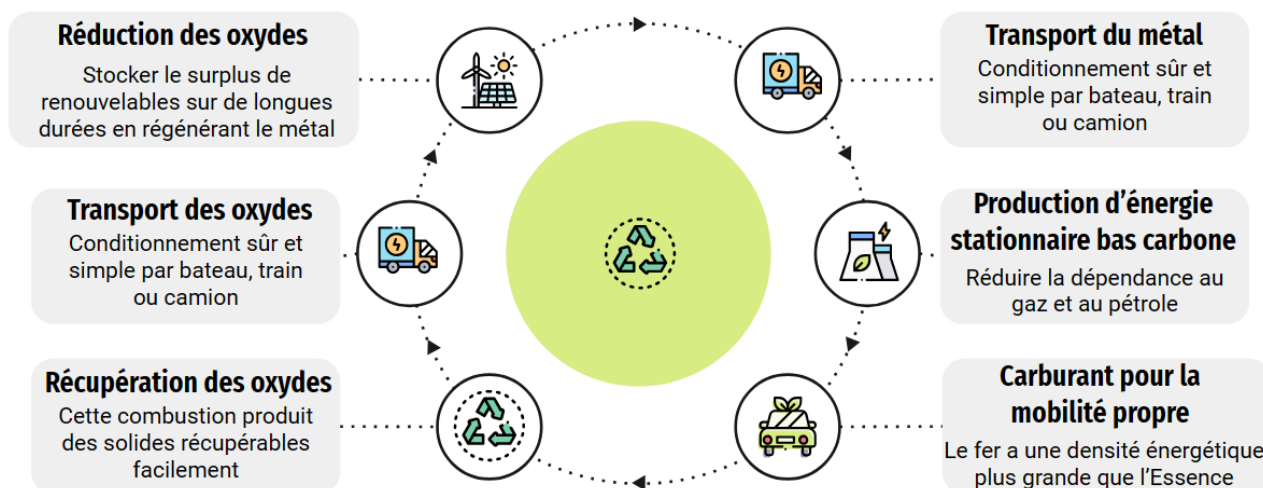


Figure 6 : Cycle logistique des métaux régénérables par énergies renouvelables pour la production d'énergie verte

La simplicité de stockage et de transport du métal est un argument supplémentaire qui justifie l'utilisation des métaux comme vecteurs énergétiques vis-à-vis de l'hydrogène et des autres carburants de synthèse. Sans oublier d'évoquer les investissements initiaux bien plus importants pour les infrastructures liées au transport sous pression ou par liquéfaction de l'hydrogène contrairement à des « big bags » de fer qui utilisent les modes de transports actuels sans transformation (bateau, train et camions).

La Figure 7 montre que dans un futur proche (d'ici 10-15 ans), un hydrogène produit dans un pays fortement producteur en renouvelables coûtant 1,5 €/kg permettra d'atteindre un coût au kWh thermique de fer inférieur à 0,08€/kWh, le rendant compétitif avec le gaz naturel et bien moins cher que l'essence ou le diesel. Avec la croissance des taxes carbonées, la compétitivité de ce vecteur énergétique deviendra d'autant plus évidente. L'intérêt vis à vis d'une utilisation de l'hydrogène se présente dès qu'il s'agit de transporter ou de stocker sur plusieurs semaines le vecteur énergétique. Ce qui est le cas dans le cadre du stockage saisonnier, des réserves stratégiques et dans le marché global de l'énergie verte qui commence à prendre de l'ampleur.

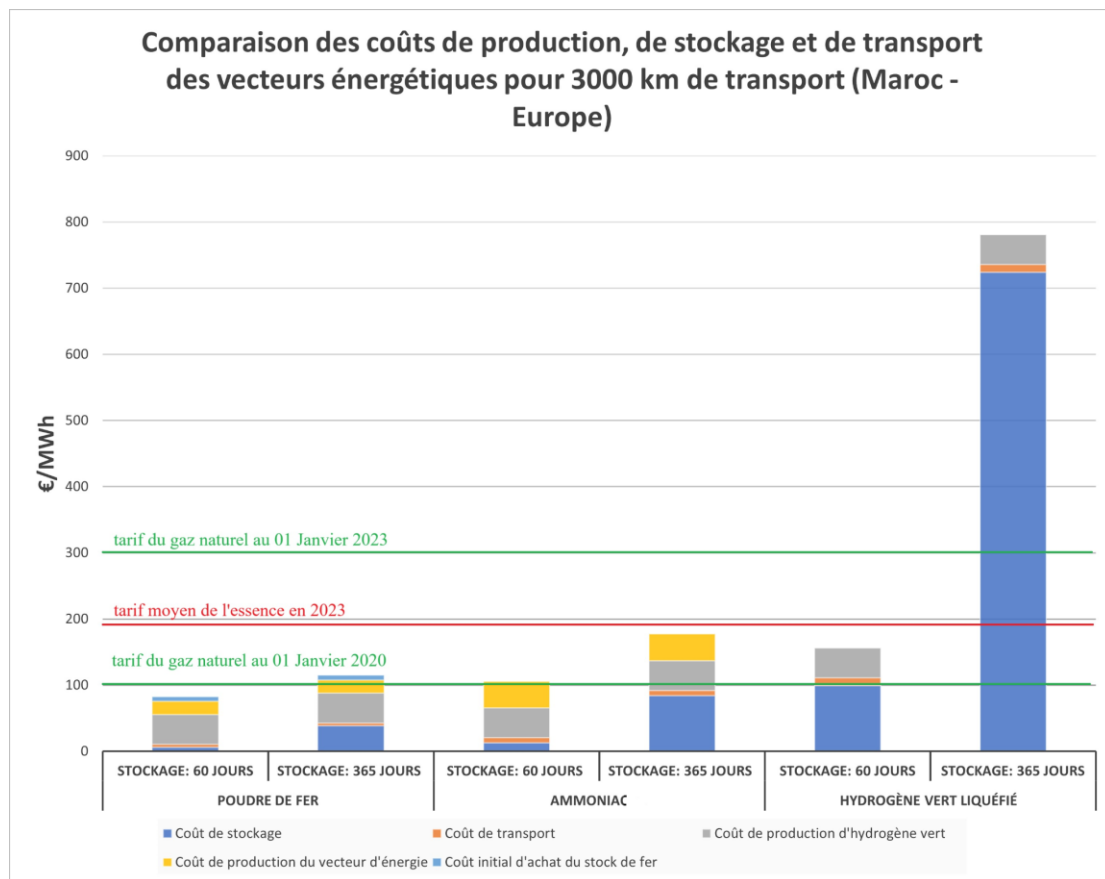


Figure 7 : Projections de coûts de revient de 3 vecteurs énergétiques pour le stockage saisonnier et le transport longue distance d'énergies vertes (données de Metalot [15] et Fenix Energy© [14], hypothèse de 1,5€/kg de H2)

### 2.3 - La combustion métallique : une façon innovante mais non nouvelle de générer de la chaleur sans émettre de CO2

La combustion est un phénomène physico-chimique présent au sein de notre société depuis des millénaires et dont le but premier est de convertir l'énergie chimique contenu dans un combustible en énergie thermique utile à plusieurs fins. Les 3 conditions nécessaires et suffisantes à l'obtention de cette réaction chimique sont une source de chaleur pour amorcer la réaction, un combustible et un comburant. L'innovation dans la combustion métallique porte sur le combustible. La grande majorité des combustibles utilisés sur Terre sont carbonés, mais comme évoqué précédemment, il est en réalité possible de brûler les métaux comme c'est le cas dans certaines applications.

D'un point de vue combustion fondamentale, plusieurs paramètres doivent être maîtrisés (vitesse de combustion, délai d'allumage, température de flamme, stabilité...) pour caractériser ces combustibles et les comparer aux combustibles classiques pour mieux adapter les systèmes existants. Il est en effet envisagé de "rétrofit" les centrales électriques à charbon vers le fer [16].

La combustion appliquée qui nous intéresse, est pluridisciplinaire, à l'intersection de la mécanique des fluides, la thermodynamique, la chimie, la thermique, ce qui en fait une discipline passionnante et peu monotone !

La particularité de la combustion métallique est que le phénomène de combustion est présent à la fois à petite et grande échelle. Le carburant étant solide, chaque particule peut être vu comme un microréacteur quasi-indépendant composé de sa micro-flamme [17] séparant le réducteur de l'oxydant. En plus de cela, la combustion de ces microréacteurs est possible sous deux modes différents : homogène et hétérogène. La réaction homogène, en phase gaz, présente l'inconvénient



de ne pas maîtriser la taille des particules d'oxydes formés (majoritairement des nanoparticules), qui posent des problèmes de filtration en sortie du brûleur et de régénération du métal initial vers la granulométrie initiale. Ce mode est prépondérant pour l'aluminium et le magnésium [11,12,13,18].

Le critère de Glassman permet d'estimer si le métal peut brûler en phase vapeur, et donc en phase homogène, à partir de ses propriétés thermodynamiques (et celles de son oxyde). Il part du principe que la température de flamme est limitée à son maximum par la température de vaporisation de l'oxyde. Pour que la réaction se fasse en phase vapeur il faut que la température de vaporisation de l'oxyde soit bien au-dessus de la température d'ébullition du métal, autrement dit il faut qu'a minima la température de vaporisation de l'oxyde soit au-dessus de celle d'ébullition du métal :

$$T_{\text{vaporisation oxydes}} > T_{\text{ébullition métal}} \text{ (condition nécessaire à un mode homogène)}$$

Pour savoir si une combustion homogène est possible, il suffit donc de vérifier si la condition citée ci-dessus est vérifiée pour le métal considéré. C'est la seule façon d'obtenir une température de réaction au-dessus de la température de vaporisation du métal et donc de le vaporiser. Le Tableau 1 rassemble quelques métaux et oxydes correspondants et les températures de vaporisation associées :

Metal	$T_b$ (K)	Oxyde	$T_{vap}$ (K)	$\Delta H_{f(298)}^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_{vap} + (H_{T_{vap}}^0 - H_{298}^0)$ (kJ/mol)
Al	2791	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4000	-1676	2550
B	4139	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2340	-1272	640
Be	2741	BeO	4200	-608	1060
Cr	2952	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3280	-1135	1700
Fe	3133	FeO	3400	-272	830
Hf	4876	HfO <sub>2</sub>	5050	-1088	1420
Li	1620	Li <sub>2</sub> O	2710	-599	680
Mg	1366	MgO	3430	-601	920
Si	3173	SiO <sub>2</sub>	2860	-904	838
Ti	3631	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	4000	-2459	2970
Zr	4703	ZrO <sub>2</sub>	4280	-1097	1320

Tableau 1 : Tableau de températures de vaporisation des métaux et leurs oxydes pour l'application du critère de Glassman.

Il est possible d'observer, grâce à ce tableau, que le fer a une température de vaporisation de son oxyde I très proche de la température de vaporisation du métal, ce qui implique que le mode homogène (combustion en phase gaz) est peu probable. En effet, le fer brûle sous sa forme solide (ou en partie liquide) tout au long de la réaction, c'est le mode hétérogène. L'implication est une température de réaction plus faible, un taux de réaction plus faible et des oxydes de fer de la même taille que les particules de métal initiales. La plus faible température de la combustion du fer entraîne également une réduction des émissions de NOx par le mécanisme thermique de Zeldovich relativement au magnésium ou à l'aluminium [19].

À l'échelle de la flamme, les difficultés technologiques à lever dans le cadre de la combustion métallique appliquée à la production d'énergie portent en partie sur le contrôle en continu d'une flamme métallique afin de maîtriser son utilisation. Ce qui n'est pas le cas dans les boosters à poudre de fusées ou encore dans les feux d'artifices où la combustion est volontairement non contrôlée. Des études ont montré la faisabilité d'une telle source fixe de chaleur à puissance relativement élevée. L'idée étant de doser la vitesse de l'écoulement relativement à la vitesse de

la flamme, d'apporter suffisamment de chaleur pour démarrer la réaction (chose plus complexe lorsque l'on brûle un solide qu'un gaz) et contrôler son extinction lorsque l'on sait que chaque particule peut maintenir sa combustion indépendamment du reste du mélange.

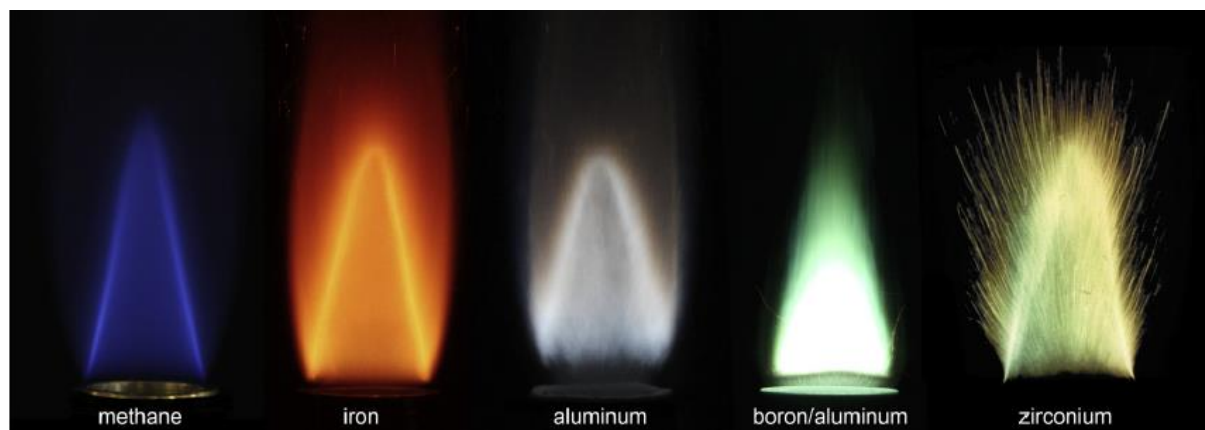


Figure 8 : Photographies de flammes métalliques (à partir de la seconde)

La stabilisation de flamme laminaire consiste à avoir un écoulement de gaz frais prémélangé dans une direction opposée à la propagation de l'onde de combustion et à une vitesse égale à celle de cette dernière, ce que permet stricto sensu le bec bunsen.

Dans le cas des métaux, une stabilisation par bec bunsen implique une vitesse d'écoulement de l'ordre de 100 cm/s maximum à faible richesse. Ce maximum de vitesse peut être difficile à respecter sachant les contraintes de puissance (correspondant à un débit d'air) et de faible encombrement nécessité par les applications énergétiques. Il faut envisager des techniques de stabilisation d'écoulements turbulents.

NOTRE DIFFICULTÉ VIENT ESSENTIELLEMENT DE LA BONNE TENUE DE LA FLAMME PRODUITE, CAR UN GAZ QUI BRÛLE EST LA COMBINAISON DE DEUX MOUVEMENTS QUI S'OPPOSENT, ET ÇA NE SE PASSE PAS TOUJOURS TRÈS BIEN...

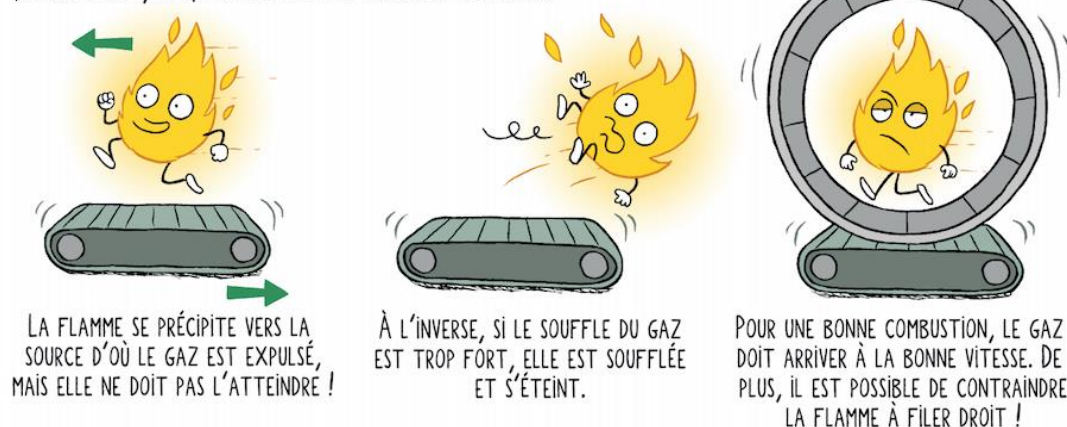


Figure 9 : Extrait de la bande dessinée "Sciences en Bulles", 2020

Une autre difficulté technique concerne la filtration des oxydes métalliques, qui peuvent être nanométriques dans le cas du Magnésium et de l'Aluminium, c'est beaucoup plus simple pour le Fer qui n'émet que de la rouille micrométrique de la taille de la particule initiale.

Mis à part cela, la combustion métallique est bien évidemment propre car elle ne produit aucun composé organique volatile, hydrocarbures ou suies (par définition), elle peut dans certains cas produire des oxydes d'azote mais en quantité beaucoup plus faible que les hydrocarbures. Comme évoqué précédemment, la raison principale de la faible émission de NOx du fer vis-à-vis des autres métaux [20] est liée à la plus faible température de flamme de ce métal. Il faut compter aux

environs de 2000 K pour le fer contre 3500 K pour l'aluminium et le magnésium [11,12,13]. Les NO<sub>x</sub> thermiques sont liés exponentiellement à la température de la zone réactionnelle.

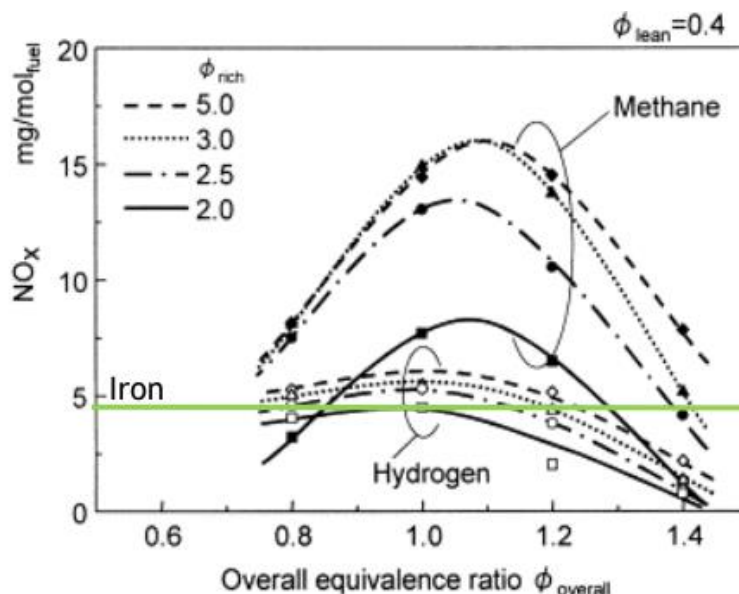


Figure 10 : Comparaison des émissions de NO<sub>x</sub> de l'hydrogène, du fer et du méthane [21] avec ajout d'un point d'émissions de NO<sub>x</sub> du fer [15]

Les coûts compétitifs au kWh du fer renouvelable (vis-à-vis du gaz, du pétrole et du nucléaire à plus long terme), combiné à des technologies classiques utilisables pour brûler ces métaux, rendent l'ensemble des applications énergétiques compatibles avec ce carburant circulaire. Parmi les applications urgentes et plus accessibles à décarboner nous pouvons citer le chauffage urbain, les centrales de cogénération, les groupes électrogènes, le rétrofit de centrales au charbon dont la compétitivité dépendra de la volonté étatique de décarboner la production d'électricité du réseau pour assumer un léger surcoût du carburant (vis-à-vis d'un charbon peu coûteux). En général, pour la production d'électricité « on-grid » le fer présente des avantages certains, dont économiques et de sûreté, vis-à-vis de l'hydrogène (cités dans l'article).

Les moteurs automobiles peuvent être également envisagés, mais à plus long terme à cause des technologies plus complexes et des points d'approvisionnement en carburant trop dispersés. Mais les gestes de sobriété combinés à une électrification verte seront probablement suffisants les pays décarbonant leur électricité stationnaire (potentiellement par le fer). Même si la problématique liée aux ressources en minerai restera le point bloquant de cette solution. Il y a certainement encore un marché dans les pays émergents qui augmentent leur dépendance au transport individuel durant leur croissance économique.

## 2.4 - La réduction des oxydes métalliques : la réaction inverse permettant de stocker de l'énergie renouvelable dans la production du métal vert.

Comme dans une batterie on peut inverser le sens de la réaction en apportant de l'énergie au système. Sauf qu'avec la production thermochimique (ou électrochimique) des métaux on la stocke dans un élément qui se transporte sur de longues distances, dans de faibles volumes et pour de longues durées.

Il faut imaginer que comme dans un barrage hydraulique on pompe l'eau pour remonter la pente d'une montagne, ici on remonte la pente énergétique (Gibbs) des éléments en les faisant passer d'un état bas en énergie à un état haut en énergie, c'est ce qu'on appelle le stockage thermochimique. Produire du e-fuel, de l'ammoniac, du fer et de l'hydrogène c'est du stockage

thermochimique de l'énergie. On part d'éléments stables (les oxydes métalliques) et on apporte de l'énergie pour remonter la pente énergétique vers des éléments moins stables mais susceptibles par la suite de pouvoir réagir de nouveau avec l'oxygène pour libérer leur énergie (voir la partie précédente sur l'oxydation). Le stockage thermochimique a pour avantage certain, vous l'aurez compris, qu'il ne nécessite bien sûr pas de montagne avec une réserve d'eau à proximité.

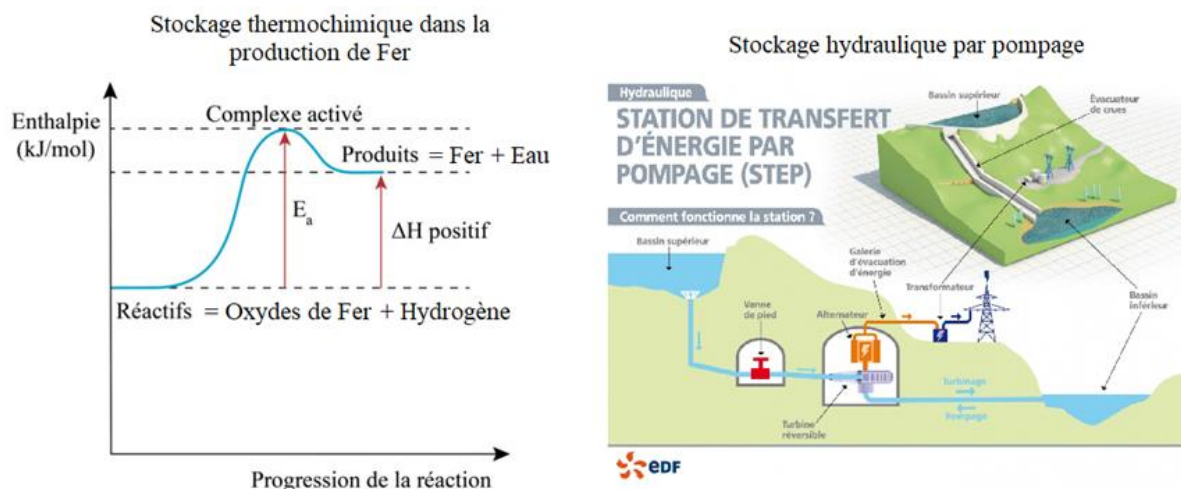


Figure 11 : Analogie entre le stockage thermochimique et le stockage hydraulique

La réaction de réduction des oxydes de fer est un exemple de stockage thermochimique possible d'énergies renouvelables. La réaction de réduction à l'aide d'un agent réducteur tel que l'hydrogène s'écrit de cette façon :



Comme évoqué dans le graphe d'énergie potentiel précédent, la réaction est endothermique et nécessite une enthalpie standard de réaction de 98,76 kJ/mol.

La réaction de réduction sans agent réducteur est la suivante :



Cette réaction nécessite 824,2 kJ/mol et la température à partir de laquelle l'équilibre chimique se déplace dans le sens de la réduction est supérieure à 1800°C. Contrairement à la réaction précédente avec un agent réducteur où la température de réduction baisse à 600°C. L'intérêt de l'agent réducteur est double, réduire l'énergie à apporter au système sous forme de chaleur et abaisser la température de réduction pour rendre la technologie moins complexe et plus robuste.

Si l'envie et le courage vous prend de vérifier ces températures : le diagramme d'Ellingham en Figure 13 permet d'estimer, grâce aux droites représentant l'enthalpie libre des réactions en fonction de la température, le sens préférentiel de l'équilibre chimique : vers l'oxydation si  $\Delta G$  négatif et vers la réduction si  $\Delta G$  positif. En ajoutant un agent réducteur, comme le carbone, le monoxyde de carbone ou l'hydrogène, la température à laquelle la réduction est privilégiée diminue à 600°C (intersection entre les courbes d'oxydo-réduction des métaux avec les droites des agents réducteurs). Dans le diagramme d'Ellingham, il est aussi visible que la voie thermique pour la production d'aluminium et de magnésium requiert des températures bien plus élevées que pour le fer.

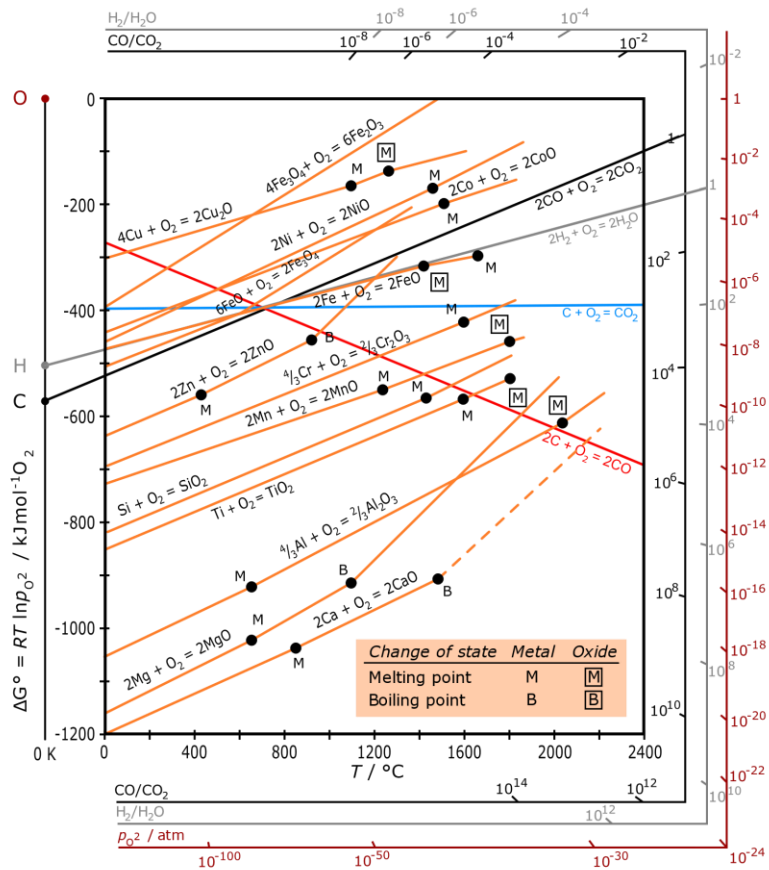


Figure 12 : Diagramme d'Ellingham

Ce diagramme est très utilisé par les métallurgistes pour dimensionner leurs procédés. Pour cause, dans la nature, les métaux se trouvent sous forme oxydées, il y a donc nécessairement d'ores et déjà des procédés de réduction dans la métallurgie pour produire le métal pur que nous retrouvons dans nos bâtiments ou pour nos canettes.

Un des procédés métallurgiques de l'acier vert utilise de la réduction directe à hydrogène pour "purifier" le minerai de fer comme évoqué précédemment et un schéma explicatif du procédé industriel est présenté en figure 14.

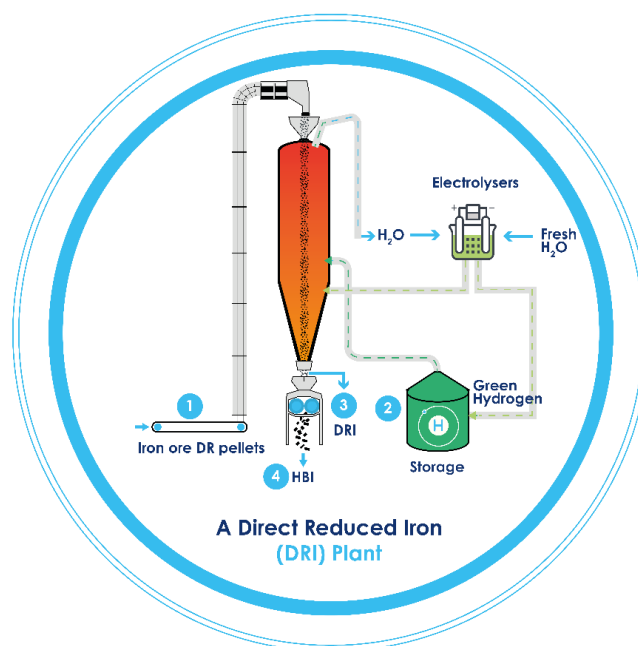


Figure 13 : Procédé DRI produisant du pré-réduit de fer à partir de minerai et d'hydrogène vert

La voie électrolytique à anode inerte est privilégiée pour l'aluminium et le magnésium. On peut citer des projets comme Elysis qui produisent de l'aluminium vert. Pour le fer, la technologie d'électrolyse est encore en phase de maturation technologique, mais plusieurs projets dans le monde essaient de porter cette technologie à l'échelle industrielle (Boston Metals, etc.). Cette technologie, si elle s'avère économiquement viable, pourrait permettre de s'affranchir du besoin en hydrogène dans le cycle de régénération des oxydes de fer. Néanmoins, l'hydrogène vert devient de plus en plus répandu dans le monde, là où les énergies renouvelables abondent, et son utilisation dans la production de fer vert permettrait de faciliter son stockage et son transport.

### 3 - Conclusion

Parmi les métaux possibles pour servir de vecteur énergétique alternatif (magnésium, aluminium, fer, etc.), le fer s'avère être le plus adapté pour une utilisation énergétique stationnaire à l'échelle mondiale grâce à sa forte production au sein de la bien établie filière de l'acier (2 Gt/an). Une analyse de la Supply Chain circulaire du fer a été réalisée par un groupe de recherche allemand pour évaluer la faisabilité de l'importation de fer vert [22]. La conclusion est en faveur du fer vert pour du transport de renouvelable à moyennes/ longues distances ou pour du stockage à partir de plusieurs semaines (stockage saisonnier, stockage d'autonomie industrielle, réserves stratégiques nationales...).

Ci-dessous, un tableau listant l'ensemble des avantages à utiliser le fer comme vecteur énergétique en écho aux problématiques évoquées dans la partie 1 pour les autres alternatives.

Domaine	Caractéristiques
Impact écologique	Pas d'émissions directe de CO2 sur un cycle
	Très faibles émissions particulaires (captage des oxydes simplifiées par leur taille)
	Pas d'émissions de SOx
	Très faibles émissions de NOx (relativement basses températures de flamme)
	Carburant entièrement recyclable, énergie circulaire, très faible tension sur les ressources métalliques
Sûreté d'utilisation et de transport	Non volatile, et non explosif
	Non corrosif et pas nocif pour l'environnement
	Non toxique pour le corps humain
Impact Économique	Faible coût opérationnel
	Faible coût d'infrastructure de stockage et de transport
	Possibilités de Retrofit de centrales à charbon, chaufferies...
	Faible coût des applications énergétiques
	Valorisation par l'export des ressources en renouvelable des pays en voie de développement
	Faible coût de l'énergie pour les consommateurs
	Stabilisation des prix de l'énergie par la diversification des sources de fer vert
Avantages techniques	Hautes températures (200 -1000 °C)
	Pertes de stockage négligeables
	Forte densité énergétique (2 kWh/kg, 5kWh/L)
	Faibles pertes énergétiques, et faibles pertes en masse des ressources
	Utilisation de techniques thermodynamiques très communes

Figure 14 : Tableau rassemblant les avantages certains d'une utilisation du fer, Source : Metalot [15]

Il est clair que la direction la plus rationnelle et équilibrée serait de se diriger vers plus de sobriété énergétique avec en parallèle un développement des solutions de transport et de stockage d'énergies vertes pour contrecarrer le risque d'une décroissance trop lente à l'échelle mondiale (peu envisageable dans les pays en voie de développement).

Il semblerait que les experts de l'énergie soient au moins tous d'accord sur une conclusion : un mix énergétique rassemblant plusieurs solutions faisant sens à l'échelle nationale si ce n'est régionale est la meilleure solution. La biomasse là où cela fait sens, dans des quantités qui préservent notre biodiversité et ne concurrencent pas notre agriculture, de l'hydrogène consommé à proximité de zones de production, et dans les zones peu fournies en renouvelable abordable, il faut utiliser des vecteurs énergétiques à faible coût de stockage et de transport tel que la poudre de fer.

Des discussions sont en cours avec les institutionnels européens pour développer la filière métallique en Europe et promouvoir son aspect circulaire, sûr et bas carbone. Et plusieurs projets sont en cours pour développer cette filière industriellement à l'échelle globale (Fenix Energy en France, RIFT en Hollande, Ferron Energy en Australie, Hyron Energy au Maroc...), sans oublier les clusters scientifiques Metalot en Hollande et Clean Circles en Allemagne qui aident au développement technologique et économique de la filière. Une entreprise aux Etats-Unis nommée Form Energy a levé des centaines de millions d'euros pour commercialiser des batteries au fer qui utilisent les mêmes réactions en boucle citées précédemment mais uniquement pour de la production d'électricité pour piloter des champs de renouvelables (solution de batteries stationnaires). Les technologies de combustion et de réduction développées par Fenix Energy diffèrent par leur objectif de décarbonation des procédés thermiques de chauffage, de production d'électricité et de chaleur industrielle. Elles permettent également de réaliser des flux d'énergie verte à l'échelle mondiale par le transport de fer comme vecteur énergétique à bas coût.

## Références :

[1]: <https://www.tresor.economie.gouv.fr/Articles/c3a6d87f-5d74-4f2d-b9fc-fe8f4c250511/files/b6dc74cb-5d37-4013-ba99-8f81eaa8b792>

[2]: <https://www.rechargenews.com/energy-transition/vast-majority-of-green-hydrogen-projects-may-require-water-desalination-potentially-driving-up-costs/2-1-1070183>

[3]: Nouman Rafique Mirza, Sven Degenkolbe, Werner Witt, Analysis of hydrogen incidents to support risk assessment, 2011

[4]: Daniel A. Crawl, Young-Do Jo, The hazards and risks of hydrogen, 2007

[5]: P.H.C. Lins, A.T. de Almeida, Multidimensional risk analysis of hydrogen pipelines, 2012

[6]: <https://scfp.ca/lammoniac#:~:text=L'ammoniac%20est%20consid%C3%A9r%C3%A9%20comme,les%20yeux%20et%20les%20poumons.>

[7]: Irvin Glassman, METAL COMBUSTION PROCESSES, 1969

[8]: Cassel HM, Das Gupta AK, Guruswamy S. Factors affecting flame propagation through dust clouds. Symp Combust Flame Explos Phenom 1948

[9]: Yabe, « The Magnesium Civilization: An Alternative New Source of Energy to Oil », 2008

[10]: Direct combustion of recyclable metal fuels for zero-carbon heat and power, J.M. Bergthorson, S. Goroshin, M.J. Soo, P. Julien, J. Palecka, D.L. Frost, D.J. Jarvis, 2015

- [11]: Ricardo Lomba, Utilisation de la combustion métallique dans les machines thermiques, 2016
- [12]: Driss Laraqui, Production d'énergie par combustion de magnésium. Caractérisation des émissions gazeuses et particulaires, 2020
- [13]: Pascal Laboureur, Caractérisation expérimentale d'une flamme prémélangée aluminium / air, 2023
- [14]: <https://www.fenixenergy.fr/>
- [15]: <https://www.metalot.nl/pdf/Vision%20document%20Iron%20Power%20juni2022.pdf>
- [16]: J. Janicka, P. Debiagi, A. Scholtissek, A. Dreizler, B. Epple, R. Pawellek, A. Maltsev, C. Hasse, The potential of retrofitting existing coal power plants: a case study for operation with green iron, 2023
- [17]: François-David Tang, Samuel Goroshin, Andrew J. Higgins, Modes of particle combustion in iron dust flames, 2011
- [18]: Driss Laraqui, Gontrand Leysens, Cornelius Schonnenbeck, Olivier Allgaier, Ricardo Lomba, Clément Dumand, Jean-François Brilhac, Heat recovery and metal oxide particles trapping in a power generation system using a swirl-stabilized metal-air burner, 2020
- [19]: Zeldovich Y, Frank-Kamenetskii D, Sadovnikov P. Oxidation of Nitrogen in Combustion. Publishing House of the Acad of Sciences of USSR; 1947.
- [20]: Driss Laraqui, Olivier Allgaier, Cornelius Schönnebeck, Gontrand Leysens, Jean-François Brilhac, Ricardo Lomba, Clément Dumand, Olivier Guézet, Experimental study of a confined premixed metal combustor: Metal flame stabilization dynamics and nitrogen oxides production, 2018
- [21]: Toshio Shudo, Takashi Mizuide, NOx emission characteristics in rich-lean combustion of hydrogen, 2002
- [22]: JANNIK NEUMANN et al. TECHNO-ECONOMIC ASSESSMENT OF LONG-DISTANCE SUPPLY CHAINS OF ENERGY CARRIERS: COMPARING HYDROGEN AND IRON FOR CARBON-FREE ELECTRICITY GENERATION, 2023