

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Projekt

Solarchemische Beiträge zur Reduktion des CO₂-Ausstosses

Autor und Koautoren	M. Sturzenegger, I. Alxneit, M. Musella, H.R. Tschudi
beauftragte Institution	Paul Scherrer Institut, Labor für Solartechnologie
Adresse	OVGA/103A
Telefon, E-mail, Internetadresse	056 310 4079, m.sturzenegger@psi.ch, http://solar.web.psi.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	43708/83708
Dauer des Projekts (von – bis)	1.10. 01 bis 30.6. 04

Zusammenfassung

Prozesse zur Gewinnung von Zink mit Hilfe von konzentrierter Solarstrahlung bilden einen Schwerpunkt der Aktivitäten am Labor für Hochtemperatur-Solartechnologie. Im Rahmen dieses Projekts werden die Bedingungen erarbeitet, welche eine effiziente Abtrennung des Zinkdampfs von den restlichen Gasen am Ausgang der Solarreaktoren erlauben. Diese Arbeiten werden in enger Zusammenarbeit mit den PSI-Gruppen «Solare Verfahrenstechnik» und «Reaktionsanalyse» durchgeführt. Im Weiteren werden mit einem eigenständigen Ansatz Bestrebungen der Hüttenindustrie aufgenommen, die Gewinnung von Metallen nachhaltiger zu gestalten, d.h. die lokale Belastung durch SO₂ zu vermindern und den globalen Auswirkungen des Treibhausgases CO₂ entgegenzuwirken.

Projektziele

Im Projektteil **Kinetik der Oxidation von Zinkdampf** wird die Oxidation von Zinkdampf mit Sauerstoff unter Bedingungen untersucht, wie sie am Ausgang eines Solarreaktors zur thermischen Dissoziation von Zinkoxid zu erwarten sind. Ziel ist es, quantitative Aussagen über die Geschwindigkeit, mit der Reaktion zu erhalten und so die Kinetik der Reaktion quantitativ beschreiben zu können. Im Jahr 2002 soll das Experiment fertig aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Die Strömungs- respektive Mischungsverhältnisse werden mit Hilfe eines organischen Tracers bei Raumtemperatur visualisiert werden, so dass Rekin ende Jahr betriebsbereit und charakterisiert ist.

Im Projektteil **Homogene Nukleation von Zinkdampf** werden die Parameter einer Nukleations- und Kondensationstheorie für Zinkdampf bestimmt. Zusammen mit den Resultaten aus dem Oxidationsverhalten von Zinkdampf kann die Reaktivität eines Zink-Sauerstoff-Gemisches am Ausgang eines Solarreaktors beschrieben werden und die Anforderungen an die Quencheinheit werden zur Separation des Zn/O₂-Gemisches definiert werden. Am Ende des Berichtsjahres ist das Konzept der Laval-Düse kritisch evaluiert und der Entwurf des Experiments inklusive Detektion liegt vor.

Modellieren der Strahlungsablation von Zinkoxid: Im Rahmen des vorangegangenen BFE-Projekts 36847 haben wir ein Modell für die Strahlungsablation von Zinkoxid entwickelt, welches in der Lage ist, die Gesetzmässigkeiten und das Zusammenwirken von Wärmeleitung, Strahlungstransport und Energieumsetzung in chemische Reaktionen zu beschreiben. Es wird ein Computercode zur numerischen Auswertung dieses Modells implementiert, die Resultate analysiert und publiziert.

Solarthermische Extraktion von Metallen aus sulfidischen Mineralien: Die wichtigsten konventionellen Prozesse zur Gewinnung von Nichteisenmetallen sind charakterisiert. Es ist ein erster solarer Prozess identifiziert, bei welchem die Verwendung von konzentriertem Sonnenlicht wesentliche Vorteile verspricht. Ein Experiment zu Untersuchung der thermischen Zersetzung steht zur Verfügung.

Measurements of Radiative and Thermal Properties at High Temperatures: The precision of the data obtained by the reflectometer will be increased. To univocally interpret the reflectivity data of laser heated samples the temperature profile of a sample subjected to fast heating will be calculated.

Technologie-Transfer: Die in unserer Gruppe entwickelte Temperaturmessmethode PYROMASTER ist auf einen Stand gebracht, der den routinemässigen Einsatz am Sonnenofen und anderswo erlaubt.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

KINETIK DER OXIDATION VON ZINKDAMPF

Im Verlauf des Frühjahrs wurden die einzelnen Teile zum **Experiment Rekin** aus den PSI-Werkstätten geliefert, und das Experiment wurde auf einem Wagen aufgebaut. Die Gasheizungen wurden erfolgreich hergestellt und getestet und sind bereit zum Einbau. Mit dem Einbau und dem Anbringen der thermischen Isolation im Bereich des Ofens wird noch gewartet, bis die Fluss-Visualisierungsexperimente, welche im kalten Zustand durchgeführt werden, abgeschlossen sind. Somit ist Rekin im kalten Zustand betriebsbereit, der aktuelle Stand ist in Fig. 1 und 2 illustriert:

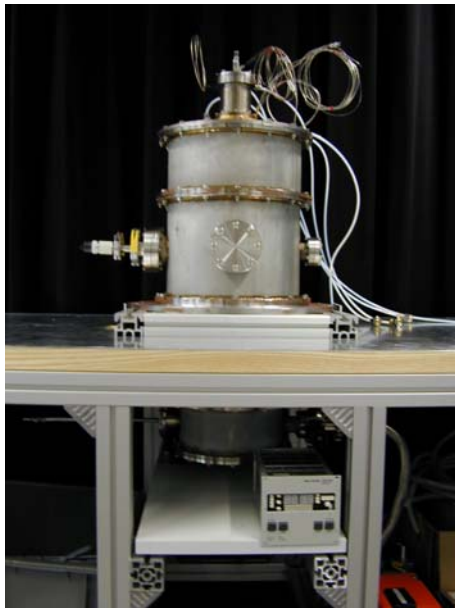


Fig. 1: Gesamtansicht von Rekin (links) auf dem Wagen. Die Gasvorheizung sowie die thermische Isolation im Bereich des Ofens (oben) sind noch nicht montiert. Messkammer ohne Fenster (rechts). Die coaxiale Düse wird auf Höhe des Zentrums des Fensters montiert. Der Balken im Bild rechts entspricht 10 cm.



Fig. 2: Ringdüse zusammgebaut von vorne (links). Der schwarze Punkt im Zentrum entspricht der Düse, durch welche Zinkdampf austritt. Der Ringspalt für den Sauerstoff ist als dunkler Ring sichtbar. Im Bild rechts ist die Düse demontiert gezeigt. Die Zinkdüse (Bauteil links) wird in das Bauteil rechts eingeschoben und bildet so den Ringspalt für den Sauerstoff. Der Balken im Bild entspricht 10 cm.

Die Optik für die Detektion wurde aufgebaut und getestet. Dazu wird die dritte Harmonische eines Nd:YAG Lasers bei 355nm eingesetzt. Details des Aufbaus sind in Fig. 3 ersichtlich: Der Laserstrahl (L) wird mit einem Strahlteleskop (T) aus einer konkaven Zylinderlinse sowie einer bikonvexen Linse zu einem Blatt aufgeweitet. Von diesem wird vor und nach der Messregion mit einem Strahlteiler (B1/B2) ein Bruchteil wegreflektiert und mit 90° Prismen (P1/P2) in einer mit Laserfarbstoff gefüllten Küvette (K1/K2) total absorbiert. Das dabei entstehende Fluoreszenzlicht, welches das Strahlprofil abbildet, wird über Umlenkprismen (U1/U2) zusammen mit der zu messenden Fluoreszenz in die intensivierte CCD-Kamera eingekoppelt. Bei Bedarf wird vor der CCD-Kamera ein schmalbandiges Transmissionsfilter installiert, um die zu messende Fluoreszenz zu isolieren.

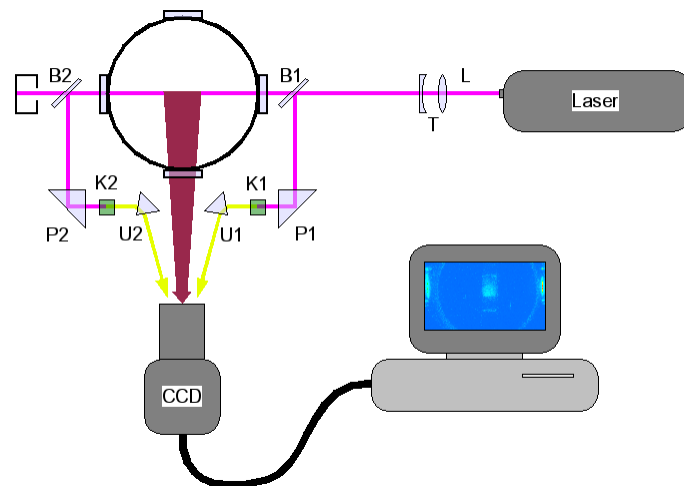


Fig. 3: Aufbau der Detektion bei Rekin. Details siehe Text.

Erste Tests des optischen Aufbaus und der Detektion wurden erfolgreich mit einer mit Laserfarbstoff gefüllten Küvette durchgeführt, welche am Ort des confined coaxial jets platziert wurde. So konnten erste Erfahrungen mit der Messtechnik gemacht werden. Die gleiche Wellenlänge (355nm) soll nach Möglichkeit auch zur Visualisierung des Strömungs- und Mischungsverhalten des confined coaxial jets mit Hilfe eines organischen Tracers eingesetzt werden. Sie hat den Vorteil, dass ein einfaches und robustes Lasersystem eingesetzt werden kann, welches viel Leistung liefert.

Zu einer Verzögerung führte der Versuch, ein ACRO-Datenerfassungssystem zu reaktivieren. Trotz dem Beizug eines Spezialisten konnten verschiedene Komponenten nicht zum Laufen gebracht werden. Da es sich beim ACRO um ein 10-jähriges System handelt, welches ausschliesslich auf einem PC 486 unter Windows 3.1 läuft, wurde nach kurzer Zeit beschlossen, ein neues System zu beschaffen. Es zeigte sich, dass unsere Anforderungen mit drei PC-Boards erfüllt werden können, welche voraussichtlich auch beim Nukleationsexperiment eingesetzt werden.

Es wurde begonnen, die Modelle zu entwickeln, welche zur Analyse der Messdaten benötigt werden. Bis jetzt wurde das Modell zur Berechnung der interessierenden Konzentrationen aus den gemessenen Fluoreszenzintensitäten abgeschlossen. Dieses Modell umfasst zwei Punkte:

- Die Beschreibung der geometrischen Verzerrung des Laserblattes mit einem einzigen Parameter sowie dessen Berechnung aus den bekannten Laserprofilen am Eingang und am Ausgang des Experiments.
- Die Umrechnung der gemessenen Fluoreszenzintensitäten in Konzentrationen. Da davon ausgegangen werden muss, dass die Konzentration der zu detektierenden Spezies im Messvolumen gross ist, muss die Schwächung des Laserlichts durch Absorption berücksichtigt werden.

Zur Datenanalyse wurde dieses Modell in eine Serie von C-Programmen umgesetzt.

1. **lav2pnm:** Wandelt die CCD Bilder vom nativen Format ohne Informationsverlust ins Grafikformat „portable anymap“ um. Es können Farb- oder Graustufenbilder gewählt werden.
2. **alpha_leer:** Bestimmt den Verzerrungsfaktor.
3. **i2c:** Berechnet aus den Fluoreszenzintensitäten die Konzentrationen. Benötigt wird der Output von *alpha_leer* sowie ein mit *lav2pnm* umgewandeltes CCD-Bild (z.Z. in Bearbeitung).

Der Aufbau und die Inbetriebnahme des Lasersystems, welches die zur Anregung des $^1D_2 \leftarrow ^1S_0$ Übergangs von Zn benötigten 214 nm liefern kann, hat sich verzögert. Die ursprünglich vorgesehene Lösung hat sich als nicht praktikabel erwiesen. Es wird nun folgendes System aufgebaut: 200 mJ der dritten Harmonischen eines Nd:YAG Lasers (neu) werden benutzt, um einen Farbstofflaser (vorhan-

dener PDL-3, modifiziert für Pumpwellenlänge 355 nm) zu betreiben. Dessen Output wird frequenzverdoppelt (neuer Autotracker/Verdoppler) und sollte etwa 6 mJ bei 214 nm liefern. Der Nd:YAG Laser wurde mit Verspätung geliefert. Beim PDL-3 stellten wir diverse Schäden an der Optik fest und eine komplette Neujustage war notwendig. Die Inbetriebnahme des Lasersystems hat zu einer Verzögerung von gut einem halben Jahr geführt.

Erste Spektren von **brennendem Zinkdampf** wurden aufgenommen. Der Messaufbau und ein Beispielspektrum sind in Fig. 4 gezeigt.

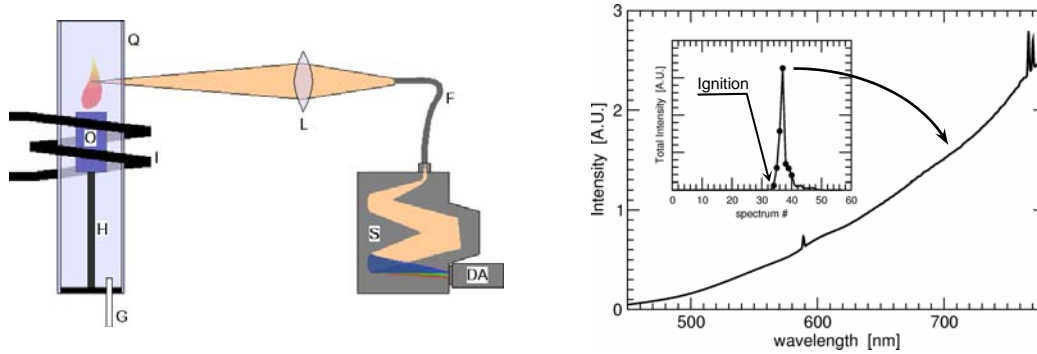


Fig. 4: Messaufbau zur Spektroskopie an brennendem Zinkdampf (links, Details siehe Text). Das gemessene Spektrum beim Intensitätsmaximum (rechts). Die zeitaufgelöste Gesamtintensität ist im kleinen Bild ersichtlich.

In einem Graphit-Tiegel wird Zink in einem Inconelofen (O), der auf einem Aluminiumoxidträger (H) steht, induktiv geheizt und verdampft. Der Ofen befindet sich in einem Quarzrohr, welches mit Inertgas gespült wird (G). Sobald kräftig Zinkdampf durch ein kleines Loch oben im Ofen austritt, wird das Quarzrohr mit Sauerstoff gespült, und der Zinkdampf entzündet sich spontan. Ein etwa 0.5x15 mm² grosser, waagrechter Streifen, etwa 1 cm oberhalb des Ofens, wird mit einer Zylinderlinse (L) auf eine Fiber (F) abgebildet, in einen Spektrographen (S) geführt und mit einem Diodenarray (DA) aufgenommen. Es wird jeweils eine Serie von Spektren (Belichtungszeit etwa 200 ms pro Spektrum) aufgenommen, während die Zn-Flamme durch das Beobachtungsvolumen wächst. In keinem Bild in Fig. 4 rechts ist der Intensitätsverlauf sowie das Spektrum beim Intensitätsmaximum einer solchen Serie gezeigt. Zur Zeit sind die Spektren noch nicht im Detail ausgewertet und verstanden; insbesondere können die Linien bei 588.9 nm, 766.75 nm und 770.25 nm noch nicht zugeordnet werden.

HOMOGENE NUKLEATION VON ZINKDAMPF

Das Ziel der Arbeit des ersten Halbjahres war, ein definitives Konzept für das Nukleationsexperiment zu erarbeiten und den Doktoranden M. Karlsson in die Thematik einzuführen. Die Reevaluation bezog sich auf zwei zentrale Themen:

1. Die experimentelle Anordnung, mit der eine übersättigte und nukleierende Zinkdampfatmosfera unter möglichst genau definierten und reproduzierbaren Bedingungen erzeugt werden kann.
2. Das Detektionssystem, das genügend Information über das Tröpfchenspektrum liefern muss, so dass zwischen verschiedenen phänomenologischen Nukleationstheorien diskriminiert werden kann und die charakteristischen Parameter einer solchen Theorie quantitativ bestimmt werden können.

Die Reevaluation der experimentellen Anordnung zur Nukleation bestätigte, dass nur zwei Konzepte in Frage kommen, wenn man bewegte Teile in der heissen, korrosiven Zinkatmosphäre vermeiden will: Die Thermodiffusionskammer und die Expansion in einer Laval-Düse. Nur in Laval-Düsen können schnelle Nukleationsprozesse untersucht werden (Nukleationszeiten in der Grössenordnung von 10 bis 100 µs), wie sie für den Quench in Solarreaktoren relevant sind. Die Laval-Düse bleibt das Konzept der Wahl.

Mit Laval-Düsen lassen sich reproduzierbar hohe Übersättigungen erreichen. Mit einem einfachen Modell der Dampfkondensation an einem Tröpfchen und einer Abschätzung der Zahl der Photonen, welche an den Tröpfchen gestreut werden, konnte gezeigt werden, dass Düsenlängen von 10 bis 20 cm genügen, um detektierbare Tröpfchen zu erzeugen. CFD-Rechnungen an einer Laval-Düse für

das Trägergas Stickstoff bei 800 K zeigten, dass die Grenzschichtdicke etwa 1 mm beträgt. Bei einem engsten Düsenquerschnitt von 4x4 mm² bleibt also eine Fläche von 2x2 mm² mit flachem Strömungsprofil. Der zugehörige Massenfluss ist von der Größenordnung 8 g/s, was gerade noch handhabbar ist.

Die Detektion erfolgt mit Lichtstreuung; es wurden keine alternativen Konzepte gefunden. Die Grundkonfiguration sieht so aus, dass ein Laserstrahl durch die Symmetrieachse der Laval-Düse geschickt und das Streulicht senkrecht zur Strahlrichtung mit einer geeichten, intensivierten CCD-Kamera gemessen wird. Da die Nukleations- und Kondensationsvorgänge in einem möglichst frühen Stadium erfasst werden sollen, kann für die Abschätzung der Zahl der Streuphotonen Rayleigh-Streuung angenommen werden. Für Rayleigh-Streuung ist die Zahl der gestreuten Photonen bei gegebener Intensität des einfallenden Strahls umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Lichtwellenlänge. Es ist also günstig, im kurzwelligen Ende des Empfindlichkeitsbereichs der CCD-Kamera (200 - 800 nm) anzuregen. Eine Anregung bei 214 nm (Zinkresonanzlinie) bietet ausserdem die Möglichkeit, neben der Keimbildung und dem Tröpfchenwachstum simultan die Abnahme der Zinkdampfkonzentration mit laserinduzierter Fluoreszenz zu beobachten.

Eine Analyse der Detektionsschwelle des optischen Detektionssystems zeigt, dass bereits eine Wolke aus Zinktröpfchen von einigen hundert Zinkatomen, in welcher ungefähr 10% des Übersättigungsanteils kondensiert sind, genügend Streulicht liefert. Vorausgesetzt wurden ein gepulster Laser (100 mJ pro Puls) und die Quantenausbeute der für das Reflektometer verwendeten ICCD-Kamera, die wir auch beim Nukleationsexperiment einsetzen wollen. Weiter wurde inkohärente Streuung an den Tröpfchen angenommen.

Aufgrund dieser Reevaluation sind wir zuversichtlich, dass die homogene Nukleation von Zinkdampf mit dem vorgesehenen experimentellen Konzept und mit den Ressourcen, die uns zu dessen Verwirklichung zur Verfügung stehen, erfolgreich untersucht werden kann. Fig. 5 zeigt eine Prinzipskizze des Aufbaus.

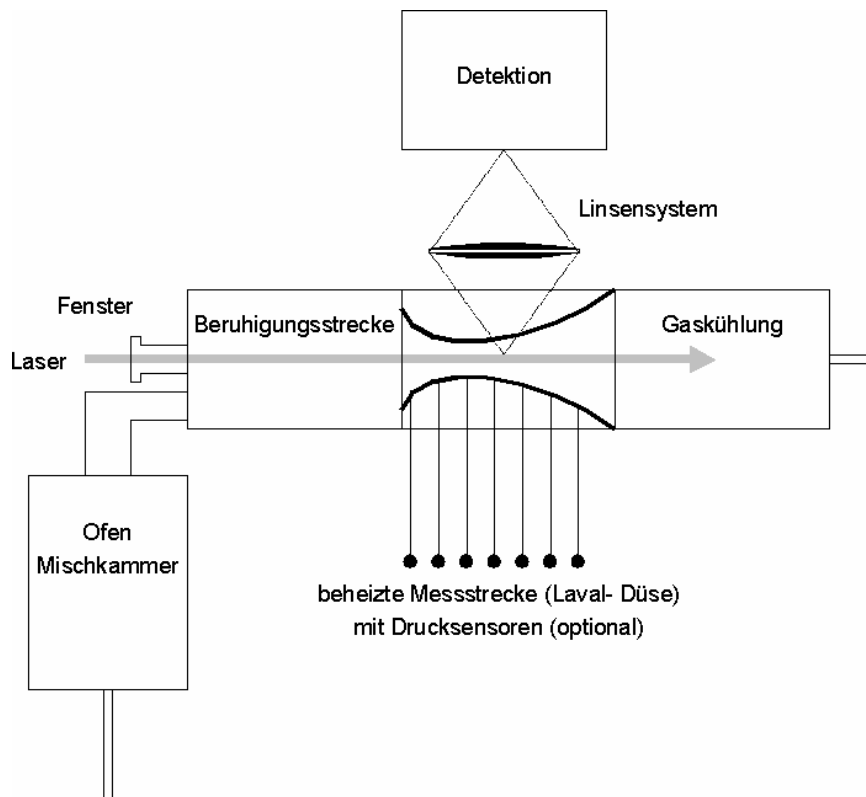


Fig. 5: Prinzipskizze des Zinknukleationsexperiments

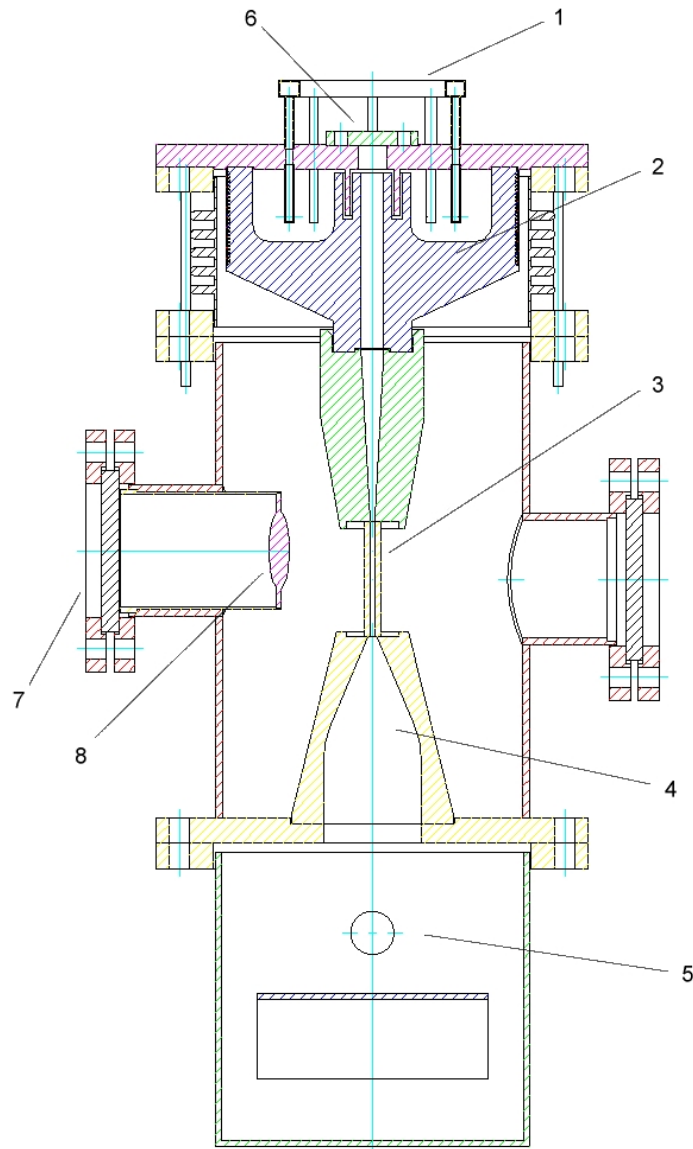


Fig. 6: Aufbau des Nukleationsexperimentes ohne Gaszufuhr, Gasheizung und Detektion. Details im Text.

Im zweiten Halbjahr wurde mit der Konstruktion des Experimentes begonnen:

Der Aufbau des Experiments als Ganzes: Fig. 6 zeigt den Aufbau des zentralen Teils der Apparatur ohne Gaszufuhr und Gasheizung und ohne die Teile für die Detektion (Laser, Kamera, Optik für die Strahlführung). Es bedeuten: 1 die Stickstoffzufuhr, 2 der Ofen für die Erzeugung des Zinkdampfs, 3 die Lavaldüse aus Saphir, 4 ein Übergangsstück, 5 Prallplatte und Gaskühlung, 6 Fenster für den Laserstrahl, 7 Fenster für die Detektion, 8 Linse.

Die Gaszufuhr und die Gasheizung: Wie erwähnt benötigt das Experiment einen Stickstoffstrom von etwa 8 g/s, also ungefähr 6.4 l_N/s bei einer Temperatur von etwa 1100 K und für Drücke bis zu 10 atm. Diese Menge kann durch ein Flaschenbündel mit 12 Flaschen à 10⁴ l_N geliefert werden; ein Bündel reicht dann für ungefähr fünf Stunden Experimentierzeit. Für die Gasheizung und die Durchflussregelung gibt es ebenfalls kommerziell erhältliche Lösungen.

Zinkverdampfung und Gasmischung: Der heiße Stickstoffstrom strömt über eine Oberfläche von flüssigem Zink und wird so mit Zinkdampf beladen. In einer anschließenden Verwirbelungszone wird eine Homogenisierung des Stickstoff-Zinkdampf-Gemisches erreicht. Die Modellierung des Verdampfungs-ofens als idealer Rührkessel zeigt, dass mit den obigen Systemdaten der durch den Zinkdampfdruck gegebene, maximale Zinkmassenfluss ungefähr 1 g/s beträgt und dass dieser maximale Wert bei einer Verdampfungsfläche von etwa 50 cm² praktisch erreicht ist.

Die **Lavaldüse**: Ein zentrales und kritisches Element der Apparatur ist die Lavaldüse, in der die Übersättigung erzeugt wird und die Keimbildung und das Tröpfchenwachstum durch Kondensation ablaufen. Sie muss einerseits den hohen Temperaturen und Drücken und dem äusserst korrosiven Zinkdampf widerstehen andererseits für das zur Detektion verwendete Laserlicht transparent sein. Thermodynamische Berechnungen haben gezeigt, dass *Saphir* thermodynamisch stabil gegenüber Zinkdampf ist. Saphir behält bei den erwarteten Betriebstemperaturen von maximal 1300 K genügend mechanische Festigkeit, sodass die Druckunterschiede von mehreren atm mit vernünftigen Wandstärken bewältigt werden können.

Es wurde ein Hersteller gefunden, der die Düse aus vier ebenen Saphirplatten in den geforderten Toleranzen und der nötigen Oberflächengüte liefern kann.

Modellierung: Elemente der physikalischen Modellierung des Nukleations- und Kondensationsprozesses in der Düse sowie der Modellierung des Streuprozesses an den Keimen wurden bereits für die Reevaluation benötigt und um erste Informationen zur Dimensionierung verschiedener Teile der Apparatur zu erhalten. Die Modellierung ist in Bearbeitung; die Arbeiten dazu sind aber noch nicht abgeschlossen.

MODELLIEREN DER STRAHLUNGSABLATION VON ZINKOXID

Im vorangehenden BFE-Projekt 36847 war ein physikalisches Modell für die Strahlungsablation eines Stabes aus Zinkoxid entwickelt worden. Das Modell berücksichtigt die Erhaltungssätze für Materie und Energie, die Wärmeleitung, Strahlungsflüsse im Festkörper, die Wechselwirkung von Licht mit Materie durch Absorption und thermische Emission im Volumen und die thermische Zersetzung des Zinkoxids durch eine reine Zersetzungsreaktion vom Arrhenius-Typ. Das Strahlungsfeld wird durch ein Zweiflussmodell (Kubelka-Munk-Theorie) beschrieben. Es wird zusätzlich angenommen, dass der Stab ein Ausschnitt aus einer homogen bestrahlten, unendlich ausgedehnten Schicht sei, dass also Gradienten nur in Richtung der Achse des Stabes auftreten.

Der folgende, stationäre Prozess (Siehe Fig. 7) wird untersucht: Auf der heissen Oberfläche der Schicht ist die Bestrahlungsstärke der einfallenden Strahlung gegeben und der Wärmefluss ist dort gleich null. Das thermisch zersetzte Material wird augenblicklich entfernt und an der kalten Oberfläche, die auf einer konstanten Temperatur T_c gehalten wird, wird festes ZnO zugeführt, sodass die heisse Oberfläche ihre Position im Raum behält. Dieser stationäre Prozess führt auf ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung mit Randbedingungen auf beiden Seiten der Schicht.

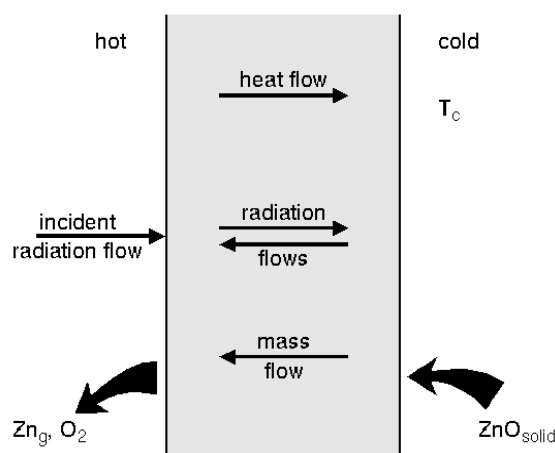


Fig. 7: Schematische Übersicht über den stationären Ablationsprozess.

Nachdem ein sogenannter Shoot-Algorithmus Lösungen nur für dünne Schichten oder für kleine Werte des Absorptionskoeffizienten der Kubelka-Munk-Gleichungen fand, wurde im Berichtsjahr ein Computercode zur Lösung des Satzes gewöhnlicher Differentialgleichungen auf der Basis eines Re-

laxationsalgorithmus entwickelt. Dabei wird das Problem diskretisiert und eine Näherungslösung des resultierenden Satzes nichtlinearer Differenzgleichungen iterativ verbessert. Daher muss als Startwert eine genügend genaue Näherung gegeben werden. Eine solche Näherung wird wie folgt gefunden: Für kleine Werte des Absorptionskoeffizienten im Zweiflussmodell der Strahlung, der die Intensität des Energieaustausches zwischen Licht und Materie festlegt, wird pro Volumeneinheit nur wenig Energie absorbiert und der Festkörper erreicht nur moderate Temperaturen. Dann aber spielen chemische Reaktionen und die Wärmestrahlung des Festkörpers keine Rolle mehr und können vernachlässigt werden. Das resultierende, vereinfachte Differentialgleichungssystem kann analytisch gelöst werden. Diese analytische Lösung dient als Startwert für den Relaxationsalgorithmus und wird nun iterativ verbessert. Die relaxierte Lösung für einen bestimmten Wert des Absorptionskoeffizienten ist der Ausgangspunkt für die Relaxationsrechnung mit einem leicht höheren Absorptionskoeffizienten. So fährt man weiter, bis die Lösung für den gewünschten Wert des Absorptionskoeffizienten erreicht ist.

Wir besitzen nun ein lauffähiges Computerprogramm auf dieser Basis, das jedoch noch nicht ganz zufriedenstellend funktioniert. Die einzelnen Relaxationsschritte können anhand eines Fehlerterms, der ein Mass für die Veränderung der Lösung bei jedem Schritt ist, verfolgt werden. Dieser Fehlerterm nimmt zunächst ab, bis er einen relativ kleinen Wert erreicht hat, um nachher wieder kontinuierlich zu wachsen. Dieses Verhalten wird zur Zeit noch nicht verstanden.

SOLARTHERMISCHE EXTRAKTION VON METALLEN AUS SULFIDISCHEN MINERALIEN

Analyse der konventionellen Prozesse/ Optionen für einen solaren Prozess

Im Berichtsjahr wurden die konventionellen Prozesse zur Extraktion von Nichteisenmetallen aus sulfidischen Erzen charakterisiert und mit der Entwicklung von solaren Prozessen für die industriell wichtigen Metalle Kupfer und Zink begonnen. Für die Charakterisierung wurden Stärken und Chancen sowie Schwächen und Gefahren der konventionellen Prozesse (SOFT-Analyse) aus der Sicht eines Anlagenbetreibers beurteilt. Die Resultate für Zink und Kupfer sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Resultate der SOFT-Analyse für die Gewinnung von Kupfer und Zink aus der Perspektive eines Anlagenbetreibers.

	Stärken	Chancen	Schwächen	Gefahren
Kupfer	<ul style="list-style-type: none"> • autotherme Prozessführung • gut entwickelte Technik 	<ul style="list-style-type: none"> • neue Techniken (CON-TOP, Kennecott) • monopolisierter Markt für Nickel • Schwefelsäureproduktion 	<ul style="list-style-type: none"> • Entstehung von SO₂ • nicht-inerte Schlacke (oft Sondermüll) 	<ul style="list-style-type: none"> • verunreinigte Erze • Regulierungen, Gesetze • konkurrenz-betonter Markt für Kupfer • gesättigter Schwefelsäuremarkt
Zink	<ul style="list-style-type: none"> • 1-stufige Produktion von reinem Zink 	<ul style="list-style-type: none"> • neue Techniken (Druckextraktion, Plasmaprozess) • Nutzung von EAF-Stäuben • Schwefelsäureproduktion 	<ul style="list-style-type: none"> • Entstehung von SO₂ • hohe Energiekosten • CO₂-Ausstoss durch Stromproduktion • Elektrolyse-Rückstände 	<ul style="list-style-type: none"> • verunreinigte Erze • tiefe Weltmarktpreise • gesättigter Schwefelsäuremarkt

Bei beiden Metallen fällt auf, dass eine wesentliche Schwäche die Bildung von SO₂ ist. Da der Schwefelsäuremarkt gesättigt ist, muss SO₂ als toxisches Abfallprodukt betrachtet werden. Eine weitere Schwäche ist die Bildung von nicht-inerter Schlacke, welche oft in kontrollierten Deponien gelagert werden muss. Eine Gefahr für die konventionellen Prozesse ist der zunehmende Gehalt an Verunreinigungen in den Erzen. Die solaren Prozesse sollen in der Lage sein, einen Beitrag zur Verminderung des SO₂-Austosses zu leisten und verunreinigte Konzentrate zu verarbeiten.

Eine erfolgsversprechende Lösung ist die direkte solarthermische Zersetzung von Metallsulfiden in Metall und elementaren Schwefel in einem Solarofen. Durch das Arbeiten in inerter Atmosphäre entsteht kein SO_2 und die Bildung von Schlacken wird verhindert. Die direkte Zersetzung bietet ausserdem neue Möglichkeiten, flüchtige Verunreinigungen wie z.B. Arsen oder Antimon von den Konzentrationen abzutrennen.

Die direkte Zersetzung von Kupfersulfid in Kupfer und Schwefel in inerter Atmosphäre wurde durch thermogravimetrische Experimente von Kupfersulfiden gezeigt. Das Verhalten der Verunreinigungen während der Zersetzung wurde anhand von chemischen Gleichgewichtsberechnungen für Chalkopyrit (CuFeS_2) untersucht, wobei Arsen als repräsentative Verunreinigung ausgewählt wurde. Arsen kommt in Kupfersulfidkonzentrationen häufig vor, ist sehr toxisch und beeinträchtigt die elektrischen Eigenschaften von Kupfer. Die Berechnungen zeigen, dass die Abwesenheit einer oxidischen Schlacke eine komplette Verdampfung des Arsens mit anschliessender Abtrennung von sulfidischen Zwischenprodukten ermöglicht. Die Resultate werden im März 03 am «Yazawa Int. Symp. On Metallurgical and Materials Processing» präsentiert [1].

Bau des Strahlungsovens

Eine experimentelle Validierung der chemischen Gleichgewichtsberechnungen ist mit herkömmlichen Apparaturen kaum zu realisieren. Wir haben deshalb einen Strahlungsoven konstruiert, mit welchem Proben bei Temperaturen oberhalb von 2000 °C untersucht werden können, ohne dass sie mit Tiegelmateriale kontaminiert werden.

Wir konnten uns dabei auf das vorhandene Know-how (Solarreaktor TREMPER [2], Temperaturmessmethode FAMP [3]) und bereits vorhandene Komponenten (Kurzbogenlampe) zurückgreifen, so dass uns nach kurzer Bauzeit eine Apparatur für die effiziente Durchführung der Messungen zur Verfügung stehen wird.

Der Strahlungsoven besteht aus einem rotationsellipsoidalen Reflektor. Dieser spiegelt das Licht einer Xenon-Kurzbogenlampe im ersten Fokus auf die Probe im zweiten Fokus. Die Probe befindet sich nicht in einem Tiegel, sondern auf einer wassergekühlten Probenunterlage, damit sie nicht mit Tiegelmateriale kontaminiert wird. Mit Hilfe des Ray Tracing Programms VeGaS [4] wurden die Flussdichte-Verteilungen auf einer halbkugelförmigen Probe ($\text{Ø} = 5\text{ mm}$) für eine 1 kW Xenon-Kurzbogenlampe als Strahlungsquelle berechnet. Die Berechnungen zeigen, dass der Reflektor in der vertikalen Anordnung und senkrecht platzierter Lampe knapp 50% der Lampenleistung, d.h. 460 W , auf die Probeneoberfläche reflektiert. Die berechneten Flussdichten betragen auf einem Grossteil der Probeneoberfläche mehr als 1000 Wcm^{-2} . Damit können die notwendigen Temperaturen von mehr als 2000 °C innerhalb 5 s erreicht werden. Die Berechnungen zeigen weiter, dass die Elektroden der Kurzbogenlampe einen kegelförmigen Schatten über der Probe bilden, in welchem die Komponenten der Temperaturmessung FAMP montiert werden können. Die Berechnungen lieferten ausserdem wichtige Hinweise für die Fertigung des Reflektors.

Die Zersetzung von Metallsulfiden stellt besondere Anforderungen an die Strömung im Inneren des Quarzdoms. Es gilt insbesondere die Kondensation von Schwefel oder flüchtigen Schwermetallverbindungen auf dem Glasdom zu verhindern. Frühere Arbeiten haben gezeigt [5], dass dies selbst für einen liegenden Dom möglich ist, indem ein Gasstrom durch einen Ringspalt der Wand entlang in den Dom und durch eine zentrale Absaugung aus dem Dom geführt wird. Erste Versuche in unserm Labor mit einem Modell bestätigen diese Resultate. Fig. 8 zeigt rechts den Dom nach dem Anzünden einer Räucherkerze bei einem Gasstrom von 300 ml min^{-1} . Der Rauch verteilt sich im gesamten Volumen. Eine Erhöhung des Gasstroms auf 1200 ml min^{-1} führt zur Ausbildung einer rauchfreien Schicht entlang dem Glas und zu Wirbeln, welche zum Auslass in der Mitte strömen. Die Experimente stimmen uns zuversichtlich, dass sich auch im Strahlungsoven Strömungsverhältnisse einstellen lassen, welche die Kondensation von Schwefel oder Schwermetallen verhindern.

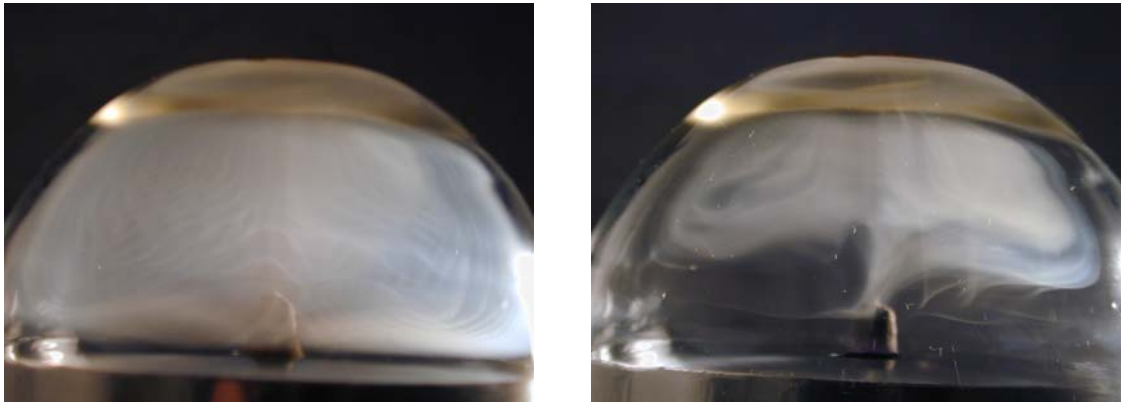


Fig. 8: Strömungsvisualisierung im Quarzdom für zwei Gasflüsse: 300 ml min⁻¹ (links) 1200 ml min⁻¹ (rechts).

Neben den experimentellen Arbeiten wurden erste Kontakte zur metallgewinnenden Industrie und anderen Hochschulen geknüpft. Dabei kam uns die Initiative «The Global Mining Initiative, Mining, Minerals and Metals for Sustainable Development» sehr entgegen. Der International Council on Mining & Metals (ICMM) [6] koordiniert die Anstrengungen der Industrie und ist daran mehrere Programme zu starten. Wir haben mit dem ICMM vereinbart, dass die solarthermische Extraktion von Metallen im Rahmen dieser Initiative geprüft wird, sobald das technische Programm initiiert ist. Die Kontakte zur Industrie haben noch informellen Charakter, trotzdem haben sie schon wertvolle Hinweise ergeben.

MEASUREMENTS OF RADIATIVE AND THERMAL PROPERTIES AT HIGH TEMPERATURES

An evaluation of critical components of the reflectometer was performed with the aim to increase the signal to noise ratio, improving thereby the precision of data obtained. In the evaluation particular emphasis was placed in increasing the throughput. The amount of white light impinging onto the sample could be increased by 100% by removing the fiber bundle and implementing a direct coupling by a two-lens system. No increased transfer of light into the spectrograph was implemented until now.

The performance of the modified apparatus was checked by conducting experiments on samples previously investigated (NiO and Fe₂O₃) [7]. The agreement of data before and after the modification was found to be, in general, between 5 and 10%.

The collaboration with IHED (Moscow, Russia) on measurements of radiative and optical properties of semitransparent materials for solar technology was postponed because of lack of funding for the Russian institute. Since IHED is the only place to carry out this kind of measurements, it is currently not possible to verify the values obtained with the PSI's reflectometer with independent data.

The development of a model for calculating the temperature profile in a slab of material subjected to a high power laser pulse started. A first simplified version of the problem was solved by a finite difference method. The one-dimensional model considers only the heat transfer in the sample by conduction and does not take into account heat losses. In addition, thermophysical properties of the material were set constant with temperature. The model was implemented in a computer code (C++ language) and preliminary calculations were carried out for an opaque refractory. The results obtained confirmed experimental observations: there is a steep temperature gradient only in the first 400 μm and the sample rapidly cools down (10⁶ K/s) after the pulse.

Reflectivity measurements on ZnO, CaCO₃, CaO and insulating materials have been postponed.

TECHNOLOGIE-TRANSFER: DAS TEMPERATURMESSSYSTEM PYROMASTER

Die Entwicklung der Software und die daraus resultierenden Modifikationen der Hardware wurden in diesem Jahr abgeschlossen, und der PYROMASTER steht nun als komfortables und leistungsfähiges Temperaturmesssystem zur Verfügung.

Die wichtigsten Charakteristika von PYROMASTER sind:

- Es liegt ein einheitliches, benutzerfreundliches Programmpaket für den ganzen Messablauf vor (Dateneingabe; Steuerung der Hardware: CCD-Kamera, Verschluss, digitale Input- Outputkarte, Blitz; Berechnung und Speicherung der gemessenen Daten).
- Alle Systemparameter können interaktiv und menuegesteuert eingegeben werden.
- Eine vollständige Dokumentation der gemessenen Eingabegrößen (Systemparameter, Spektren und ihre Aquisitionszeiten) erlaubt eine nachträgliche Auswertung ab Festplatte mit einem neuen Parametersatz.
- Es wird eine hohe Messfrequenz von einem Temperaturwert pro Sekunde und eine gute Messgenauigkeit bei Transienten erreicht.
- Wichtige Eingabeparameter wie die Belichtungszeit oder die Abfolge der Bilder mit und ohne Blitz können während der Messung verändert werden.
- Die Kamera-Aussteuerung wird on line angegeben und kann während der Messung durch eine Änderung der Belichtungszeit angepasst werden.
- Die aktuell gemessenen Temperaturen mit 95% Vertrauensgrenzen werden auf dem Bildschirm fortlaufend graphisch und als Zahlenwerte angezeigt (siehe Fig. 9). Ausserdem steht ein Analogausgang für die Temperatur zur Verfügung.
- In einer Log-Datei werden alle gemessenen Temperaturen, Bestrahlungsstärken und mittleren Reflektivitäten mit ihren Streuungen dokumentiert.
- Alle gemessenen, spektralen Werte der Reflektivität und der Bestrahlungsstärke werden gespeichert.

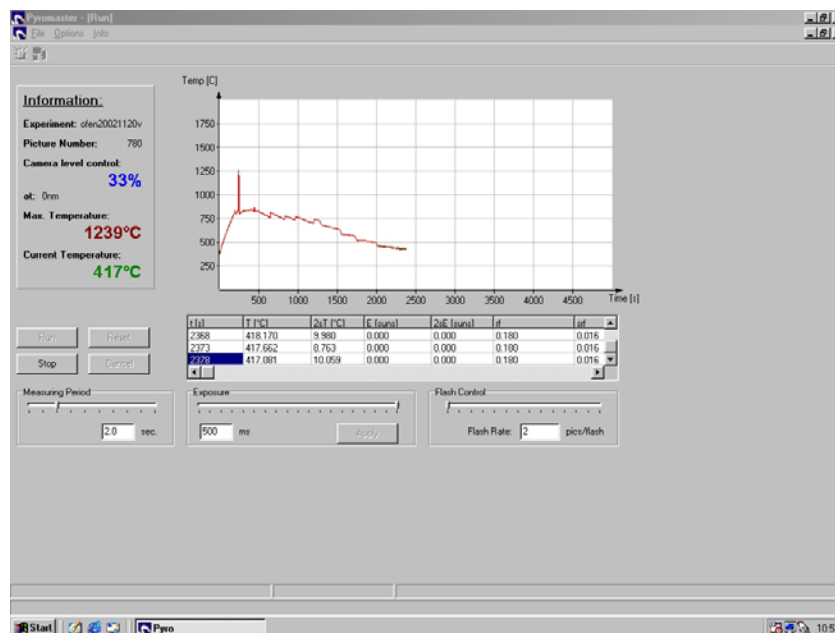


Fig. 9: Die Bildschirmausgabe des PYROMASTER.

Nationale Zusammenarbeit

Um den Informationsaustausch und die Zusammenarbeit zwischen den verschiedenen Projekten am PSI zum Thema Zink-Sauerstoff zu gewährleisten, führen wir regelmässig Arbeitssitzungen durch. Daran beteiligen sich Mitarbeiter der Projekte i) «Solar Thermal Decomposition of Zinc Oxide» der Gruppe für Solare Verfahrenstechnik, ii) «Darstellung und Spektroskopie von ZnO bzw. Zn_xO_y in der

Gasphase» der Gruppe für Reaktionsanalysen und iii) «Solarchemische Beiträge zur Reduktion des CO₂-Ausstosses» der Gruppe für Solare Chemie und Physik.

J. Petrasch aus der Arbeitsgruppe von Prof. A. Steinfeld (Professur für Erneuerbare Energieträger der ETHZ) hat uns freundlicherweise das Ray Tracing Programm VeGaS zur Verfügung gestellt.

Die wissenschaftliche Leitung der Dissertationen von P. Bodek und M. Karlsson liegt in den Händen von Herrn Prof. Dr. A. Wokaun (Technische Chemie ETHZ und PSI). Für die wissenschaftliche Betreuung der Doktorandin L. Winkel konnte Herr Prof. T. Seward (Institut für Mineralogie und Petrographie, ETHZ) gewonnen werden. Die Betreuung durch Herrn Seward gewährleistet auch eine Verknüpfung zwischen der Chemie und der Geologie der Metallsulfide.

Die punktuelle Zusammenarbeit mit Prof. Dr. G. Calzaferri (Institut für Chemie und Biochemie, Uni Bern) im Bereich der Spektroskopie wurde fortgesetzt. Sie ermöglichte es auch, unsere Arbeiten anlässlich eines Vortrags im Institutsseminar darzustellen [8].

Internationale Zusammenarbeit

Die Forschungsaktivitäten im Rahmen des Projekts «Solarchemische Beiträge zur Reduktion des CO₂-Ausstosses» sind eingebettet in das Programm SolarPaces der IEA. Damit werden Koordination und Erfahrungsaustausch über die Institutsgrenzen hinweg gewährleistet. Die SolarPaces Konferenz 2002 gab Gelegenheit unsere Arbeiten einem internationalen Publikum zu präsentieren [9-12].

Die wissenschaftlich-akademische Betreuung der Doktorandin Chr. Guesdon wird durch Prof. A. Reller, Uni Augsburg wahrgenommen.

Mit der Firma *UMICORE* aus Belgien wurde ein informeller Informationsaustausch über die Arbeiten am System Zn-O vereinbart. Das Interesse von *UMICORE* zeigt, dass die Untersuchungen zur Oxidation und Nukleation von Zinkdampf auch für die konventionelle Zinkproduktion relevant sind.

Im Zusammenhang mit der Evaluation des Nukleationsexperiments fand ein Gedankenaustausch mit Herrn Dr. J.A. Nuth vom Goddard Space Flight Center Kontakt statt. Es ist geplant, dass Herr Nuth das PSI im nächsten Jahr besuchen wird.

Die Mitarbeit an der 6. Sommerschule der AG Solar des Landes Nordrhein-Westfalen, gab uns die Möglichkeit, Grundlagen und aktuelle Fragestellungen der Hochtemperatur-Solartechnik vor Studenten aus den Bereichen Ingenieur- und Naturwissenschaften zu präsentieren [13].

Wir haben eine Anfrage von Prof. P. Maggard (Department of Chemistry, North Carolina State University) für die Pläne des μ -Photoreaktors [14] erhalten und werden ihn bei der Modifikation des Reaktors unterstützen.

Bewertung 2002 und Ausblick 2003

KINETIK DER OXIDATION VON ZINKDAMPF

Ende 2002 ist Rekin in kaltem Zustand betriebsbereit. Das Gasheizsystem und die diversen Heizzonen wurden noch nicht getestet. Das Strömungsverhalten von Rekin bei verschiedenen Messbedingungen konnte noch nicht charakterisiert werden. Die Meilensteine «das Experiment Rekin ist betriebsbereit und charakterisiert» sind dementsprechend erst teilweise oder gar nicht erreicht. Der Rückstand auf den Zeitplan erklärt sich aus den beiden folgenden unvorhergesehenen Ereignissen:

1. Das vorhandene Datenerfassungssystem ACRO konnte nicht mehr in Betrieb genommen werden. Es musste eine neue Lösung evaluiert, beschafft und implementiert werden. Daraus ergab sich eine Verzögerung von knapp einem Monat.
2. Es konnte nicht, wie geplant, ein bestehendes Lasersystem mitbenutzt werden, sondern eine neue Lösung (welche aber auf einem vorhandenen Farbstofflaser (PDL-3) beruht) musste evaluiert,

beschafft und implementiert werden. Dies führte zu einer massiven Verzögerung von gut 6 Monaten, sowie zu einem beträchtlichen Mehraufwand (Reaktivierung des PDL-3).

Wir gehen davon aus, dass diese Verzögerung im weiteren Verlauf des Projekts nicht mehr aufgeholt werden kann. Da wir bis jetzt noch nicht über die zur Anregung der Fluoreszenz von Zinkatomen notwendige Laserwellenlänge von 214 nm verfügen, konnten noch keine Testmessungen an Zinkdampf durchgeführt werden.

Wir rechnen damit, dass Ende Juni 2003 die Visualisierung des Strömungs- und Mischungsverhalten abgeschlossen und Rekin bei hohen Temperaturen einsatzbereit wird. Bis Ende Jahr wird eine erste Messserie mit Zinkdampf durchgeführt und ausgewertet.

HOMOGENE NUKLEATION VON ZINKDAMPF

Das wichtigste Teilziel dieses Jahres, die kritische Reevaluation des vorgesehenen experimentellen Konzepts wurde erreicht. Es konnte gezeigt werden, dass das Experiment gemäss den vorliegenden Vorstellungen im Labor aufgebaut werden kann. Ein Konzept für den Gesamtaufbau wurde erarbeitet. Insbesondere konnte für die zentrale und kritischste Komponente, die Lavaldüse, eine Lösung gefunden werden, die alle zu erwartenden Anforderungen erfüllt.

Mit dem Abschluss der Konstruktionsarbeiten sind wir etwa drei Monate in Verzug. Sie werden mit erster Priorität abgeschlossen werden, sodass die Werkstattaufträge bis Ende Februar 2003 ausgegeben sind. Im Anschluss daran wird die Hardware für die Datenerfassung evaluiert und beschafft. Der Aufbau des Experiments wird in der zweiten Jahreshälfte 2003 abgeschlossen sein.

Die physikalische Modellierung des Nukleations- und Kondensationsprozesses sowie der Lichtstreuungsprozesse an den Keimen sind in Bearbeitung. Die mathematischen Modelle müssen zur Verfügung stehen, sobald mit deren Umsetzung in Programmcode angefangen werden kann.

MODELLIEREN DER STRAHLUNGSABLATION VON ZINKOXID

Der Abschluss dieser Arbeiten und die Publikation wurde zugunsten der Fertigstellung und Validierung des Temperaturmesssystems PYROMASTER auf die erste Hälfte des Jahres 2003 verschoben.

SOLARTHERMISCHE EXTRAKTION VON METALLEN AUS SULFIDISCHEN MINERALIEN

Die hohen Anforderungen an die Komponenten haben den Bau des Strahlungssofens um 4 Monate verzögert. Die Konstruktionspläne wurden jedoch noch im Dezember 02 in die Werkstatt gebracht, so dass der Strahlungssofen in der ersten Jahreshälfte in Betrieb genommen werden kann. Die Entwicklung der solaren Prozesse verläuft nach Zeitplan, im kommenden Jahr wird die Geschwindigkeit der Zersetzung und die Reinheit der Produkte für zwei synthetische Metallsulfide und für reale kupferhaltige Sulfidkonzentrate bestimmt. Anhand dieser Angaben wird die solare Gewinnung von Kupfer bezüglich Stoff- und Energieflüsse bewertet. Am Ende des Jahres liegt ein Entscheid über das weitere Vorgehen vor.

MEASUREMENTS OF RADIATIVE AND THERMAL PROPERTIES AT HIGH TEMPERATURES

The model simulating the temperature evolution in a slab of material subjected to laser heating will be refined and the experimental conditions in the laboratory will be described with more realistic boundary conditions. The model will be also extended to two spatial dimensions and thermophysical properties dependent on temperature will be included. The results of this modelling and the general needs of the laboratory will provide a base for deciding if the working temperature range of the reflectometer should be extended by applying laser heating.

Referenzen

- [1] L. Winkel, C. Guesdon, and M. Sturzenegger, **Decomposition of Sulfide Concentrates Under Concentrated Solar Radiation – A Novel Approach to Effect the Direct Decomposition of Sulfides**, Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials Processing, San Diego/USA March 3 - 6, 2003.
- [2] T. Frey, E. Steiner, D. Wuillemin, and M. Sturzenegger. **TREMPER — A Versatile Tool for High-Temperature Chemical Reactivity Studies under Concentrated Solar Radiation**. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2001, **123**, 147-52.
- [3] H. R. Tschudi and M. Schubnell. **Measuring Temperatures in the Presence of External Radiation by Flash Assisted Multiwavelength Pyrometry**. *Review of Scientific Instruments*, 1999, **70**, 2719-27.
- [4] J. Petrasch. **Diploma thesis**, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich, 2002.
- [5] T. Guillard, G. Flamant, D. Laplace, J.-F. Robert, B. Rivoire, and J. Giral. **Towards the large scale production of fullerenes and nanotubes by solar energy**, in Proceedings of the the Solar Forum 2001, Solar Energy: The Power to choose, Washington DC, Solar Engineering 2001 ASME 2001; 2001 pp 485-492.
- [6] **The International Council on Metals and Metals**, <http://www.icmm.com>.
- [7] M. Musella, S. Eckhoff, H.-R. Tschudi, and I. Alxneit. **Development of an Apparatus for the Determination of Spectral Reflectivity at High Temperatures in the Visible**. *International Journal of Thermophysics*, 2002, **23**, 1303-1310.
- [8] I. Alxneit, **Harvesting Solar Energy Utilizing Thermochemical Cycles**, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Berne, Berne/Switzerland June 27, 2002.
- [9] M. Sturzenegger, **Solar Thermal Extraction of Zinc from Zinc Sulfide – An Assessment**, 11th SolarPaces International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Zurich/Switzerland.
- [10] C. Guesdon, T. Frey, A. Frei, and M. Sturzenegger. **Solar Thermal Extraction of Zinc from Zinc Sulfide – An Assessment**, in Proceedings of the 11th SolarPaces International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Zurich/Switzerland, A. Steinfeld, Ed.: Paul Scherrer Institut; 2002 pp 405.
- [11] P. Bodek and I. Alxneit, **REKIN – An Experiment to Study the Kinetics of the Oxidation of Zinc Vapor**, 11th SolarPaces International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Zurich, Switzerland September 4-6, 2002.
- [12] L. Winkel, C. Guesdon, and M. Sturzenegger, **Solar Extraction of Metals from their Sulfides**, 11th SolarPaces International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Zurich/Switzerland.
- [13] M. Sturzenegger, **Produktion von solaren Brennstoffen und Materialien**, 6. Sommerschule des Themenfeldes 3 der AG Solar NRW: «Nutzung des Sonnenlichts in Chemie und Verfahrenstechnik», Bonn 25.-29. August.
- [14] F. Saladin, A. Meier, and I. Kamber. **A Miniaturized Reactor for Photocatalysis and for Simultaneous in situ Spectroscopy**. *Review of Scientific Instruments*, 1996, **67**, 2406-2409.

