



# SOLARCHEMISCHE BEITRÄGE ZUR REDUKTION DES CO<sub>2</sub>-AUSSTOSSES

## Schlussbericht

Autor und Koautoren	I. Alxneit, D. Gstöhl, C. Wieckert
beauftragte Institution	Paul Scherrer Institut
Adresse	5232 Villigen PSI
Telefon, E-mail, Internetadresse	056 310 4407, <a href="mailto:christian.wieckert@psi.ch">christian.wieckert@psi.ch</a> , <a href="http://solar.web.psi.ch/">http://solar.web.psi.ch/</a>
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	43708/151015
BFE-Projektleiter	Urs Wolfer
Dauer des Projekts (von – bis)	Juli 2004 - Dezember 2007
Datum	24. April 2008

### ZUSAMMENFASSUNG

Im vorliegenden Projekt wird ein zentraler Teilschritt der Herstellung von Zink durch die Dissoziation von ZnO mittels konzentrierter Solarstrahlung eingehend untersucht: Die möglichst effiziente Gewinnung von Zink als solarem Brennstoff aus dem Prozessgas eines solaren ZnO-Dissoziationsreaktors, bestehend aus Zinkdampf, Sauerstoff und einem Inertgas. Das so mit Hilfe von konzentrierter Solarenergie gewonnene Zink kann alternativ (1) mit Wasserdampf exotherm zu Wasserstoff und ZnO reagiert werden (thermochemischer ZnO/Zn-Zyklus zur Wasserspaltung), (2) für Zink-Elektroden in Zink-Luft Batterien/Brennstoffzellen verwendet werden (ZnO/Zn-Kreisprozess zur solaren Stromerzeugung) oder (3) als rein solar hergestelltes Zink im Zinkmarkt Verwendung finden.

Grundkonzept für die Zn(g)-O<sub>2</sub>-Trennung ist die schlagartige Abkühlung (Quenchung) des Gasgemisches um die Reoxidation des produzierten Zinks zu minimieren. Um die dabei ablaufenden komplexen Vorgänge qualitativ und quantitativ zu verstehen, wurde das Projekt in 3 Teilprojekte gegliedert:

- (1) Erarbeitung eines Modells zur Beschreibung der relevanten Vorgänge, insbesondere der beiden konkurrierenden Prozesse Kondensation von Zink (gewünscht) und Oxidation von Zinkoberflächen (unerwünscht).
- (2) Experimentelle Bestimmung der Nukleations- und Kondensationsrate von Zn (ohne Sauerstoff). Dabei werden fundamental wichtige Parameter für die Auswertung/Validierung des Modells gemäss (1) bestimmt.
- (3) Experimentelle Bestimmung der Oxidationskinetik von Zinkdampf einschliesslich der Entwicklung geeigneter Prozesstechnologie zur effizienten Zn-Gewinnung aus einem solchen Abgas.

Zentrale Ergebnisse des Projektes erlauben ein verbessertes Verständnis der Prozesse: Zn(g) Kondensation ist nur an Oberflächen möglich, deshalb müssen oberhalb der Sättigungstemperatur des Gemisches nur die Wände gegen Kontakt mit Zinkdampf geschützt werden, was durch einen Inertgasstrom vor der Wand gelingt. Von zentraler Bedeutung ist die Verdünnung des Gases: je verdünnter, desto besser gelingt die Abscheidung von metallischem Zink ohne starke Rückoxidation. Produkt-Zinkgehalte bis über 90% konnten demonstriert werden. Sowohl theoretische wie auch praktische Ergebnisse fliessen direkt in ein Nachfolgeprojekt ein, das die Kombination der solaren Reaktortechnologie (entwickelt im Parallelprojekt „Solar Thermal Production of Zinc – Final Steps Toward Scale-Up“) mit der hier entwickelten Quenchstufe zunächst im Labormassstab (10kW) und dann im Pilotmassstab (100 kW) zum Ziel hat.

## Projektziele

Ein langfristiges, strategisches Ziel des Labors für Solartechnologie am PSI ist die Entwicklung eines thermochemischen Zyklus zur Herstellung von "solarem" Wasserstoff. Die Arbeiten dazu sind auf das System Zn/ZnO ausgerichtet, bei dem im solaren Hochtemperaturschritt Zinkoxid thermochemisch zu Zink reduziert wird und Sauerstoff als Nebenprodukt entsteht. In einem zweiten exothermen Schritt bei moderaten Temperaturen wird das metallische Zink mit Wasser zu Zinkoxid oxidiert, wobei Wasserstoff entsteht. Eine zusammenfassende Darstellung des Standes der Forschung einschliesslich der Einbettung in die weiteren solarchemischen Forschungsprojekte am PSI findet sich im Schlussbericht des Parallelprojektes „Solar Thermal Production of Zinc – Final Steps toward Scale-up, BFE-Projekt 101050/151210, 2005-2007 [1].

Ein für den Wirkungsgrad des Prozesses entscheidender Schritt ist die Trennung des beim Hochtemperaturschritt entstehenden stöchiometrischen Gemisches aus Zink und Sauerstoff. Langsames Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur führt zur unerwünschten Oxidation des gebildeten Zinks, wobei wieder das stabile Ausgangsprodukt Zinkoxid gebildet wird. Der Wirkungsgrad und damit die Kosten des solaren Wasserstoffes hängen stark von der Ausbeute an metallischem Zink ab. Gegenwärtig wird durch ein schnelles Abschrecken des Gasgemisches Zink kondensiert und vom Sauerstoff abgetrennt. Während dieses Prozesses laufen zwei Reaktionen gleichzeitig ab nämlich die homogene Nukleation von Zinkdampf mit anschliessender Tröpfchenkondensation sowie die Oxidation von Zink. Ein effizientes Abschrecken mit einer maximalen Ausbeute an metallischem Zink muss unter Bedingungen ablaufen, bei welchen die Oxidationsreaktion vergleichsweise langsam abläuft. Um diese Bedingungen zu identifizieren, sind Kenntnisse über die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Prozesse und ihre Abhängigkeit von wichtigen Prozessparametern wie Temperatur und Zink- bzw. Sauerstoffpartialdruck unerlässlich. Die Erarbeitung dieser Kenntnisse war **Hauptziel** des vorliegenden Projektes. Im Einzelnen lassen sich dabei Teilaktivitäten unterscheiden:

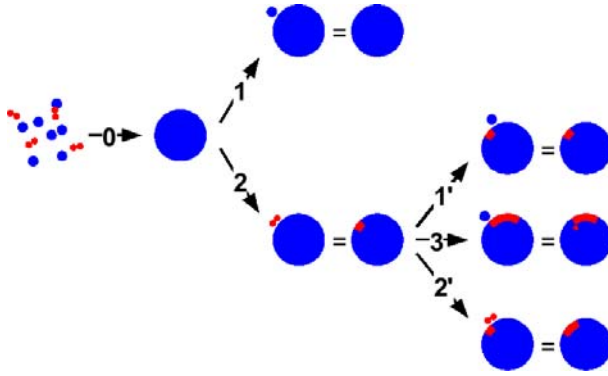
- 1) Ausarbeitung eines Modells zur Simulation der komplexen Vorgänge bei der Quenchung eines Zn(g)-O<sub>2</sub>-Gemisches
- 2) Konzeption, Aufbau und Betrieb eines Experimentes zur Untersuchung der Nukleation und Kondensation von Zn (ohne Sauerstoff)
- 3) Konzeption, Aufbau und Betrieb eines Experimentes zur Untersuchung der Oxidation von Zn

## Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Im Folgenden werden die wichtigsten Arbeiten und Ergebnisse bezüglich der drei oben aufgelisteten Teilaktivitäten kurz zusammengefasst. Details zu den jeweiligen Aktivitäten sind in verschiedenen referierten Journalpublikationen für die Fachwelt aufbereitet worden, auf die jeweils verwiesen wird. Abschliessend wird eine Gesamtschau der Projektergebnisse gegeben.

### 1. Modell zur Simulation der komplexen Vorgänge beim Abkühlen eines Zn(g)-O<sub>2</sub>-Gemisches [2-7]

Beim Abkühlen eines Gemisches von Zinkdampf und Sauerstoff entsteht ein polydisperses Aerosol mit einer nicht einheitlichen chemischen Zusammensetzung, ein Gemisch aus Zink und Zinkoxid Partikel. Dazu wurde im Projekt ein kinetisches Modell entwickelt [2], welches die zeitliche Entwicklung des Teilchengrössenspektrum und der chemischen Zusammensetzung der Aerosolteilchen beschreibt. Unser Modell geht davon aus, dass sich zuerst kleinste Zinktröpfchen durch homogene Nukleation bilden. Diese können anschliessend entweder durch die Anlagerung von weiteren Zinkatomen (Kondensation) oder durch Anlagerung von Sauerstoff (Oxidation) wachsen. Dieses Schema ist in Fig. 1 illustriert.



**Fig. 1: Reaktionsschema zur Bildung eines Aerosol von teilweise oxidierten Zinkpartikel.**

Für die vier beteiligten Reaktionen

0: homogene Nukleation;

1,1': Anlagerung von Zinkatomen an der Zinkoberfläche;

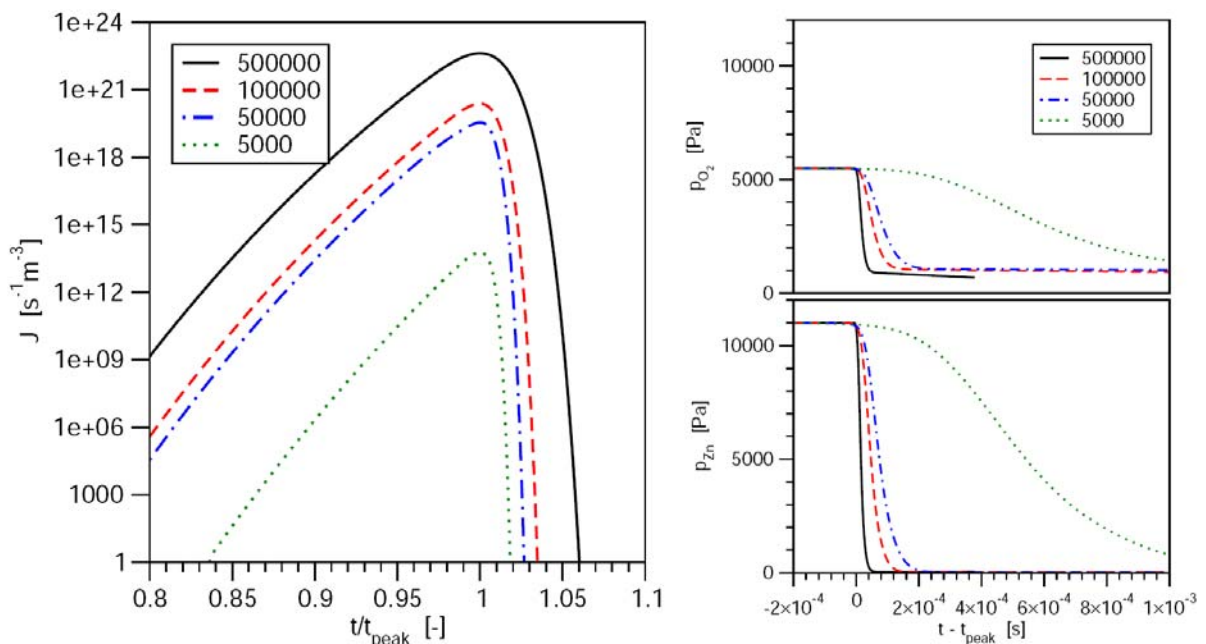
2,2': Anlagerung von Sauerstoff an der Zinkoberfläche;

3: Anlagerung von Zink auf der Oxidschicht

werden Geschwindigkeitsgesetze respektive numerische Werte für die Geschwindigkeitskonstanten benötigt. Wir verwenden die "steady state" Nukleationsrate  $I_{ss}$  nach Becker und Doering zum Beschreiben von Reaktion 0 [3]. Für die Reaktionen 1-3 werden Reaktionsraten gemäß

$$v_{i,j} = A_j w_{i,j} \frac{p_i - p_{s,i}(T)}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}} \quad i, j = 1..2$$

benutzt. Diese Gleichung lässt sich als Produkt einer Kollisionsfrequenz mit einer Oberfläche  $A_j$  und einer "sticking probability"  $w_{i,j}$  interpretieren ( $p_i, p_{s,i}$ : Partialdruck und Sättigungspartialdruck der Komponente  $i$ ). Das Modell wurde als C-Programm implementiert. Bisher können nur Relativaussagen gemacht werden, da numerische Werte für  $w_{i,j}$  und für einen Skalierfaktor für  $I_{ss}$  noch fehlen.

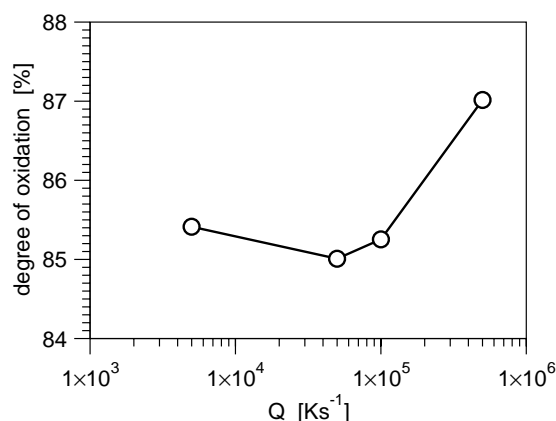


**Fig. 2: Nukleationsrate und zeitlicher Verlauf der Zink- und Sauerstoffpartialdrücke für verschiedene Kühlraten bei einem anfänglichen Verdünnungsfaktor von 6 (Rest Inertgas) und für „sticking probabilities“  $w_{i,j} = 0.2$ . Man beachte die Skalierung bezogen auf  $t_{peak}$ , den Zeitpunkt der maximalen Nukleationsrate.**

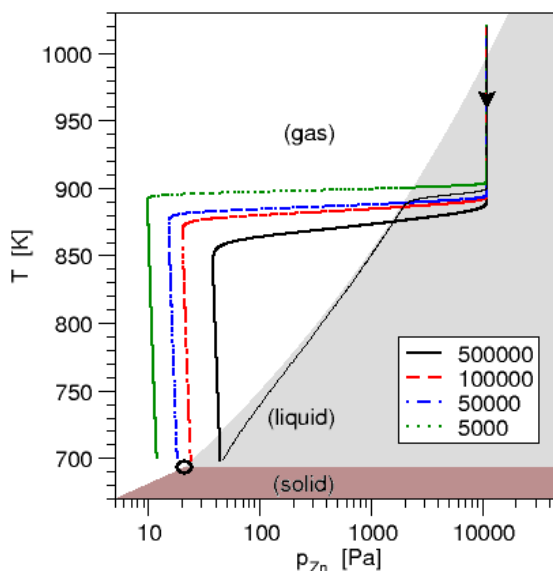
Das Modell wurde verwendet, um die Nukleationsrate und die Partialdrücke von Zink und Sauerstoff als Funktion der Zeit (in einem mittleren mitströmenden Volumenelement) für verschiedene Abkühlgeschwindigkeiten (=Quenchraten) zu studieren (siehe Figur 2). Die Hauptnukleation erfolgt in Bruchteilen von Millisekunden, während denen entsprechend auch das gasförmige Zink sowie ein Teil des Sauerstoffes (im vorliegenden Beispiel mit 6-facher Anfangsverdünnung etwa 85%) zur Partikelbildung und –wachstum dient.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass dabei die Quenchrate im Bereich von Abkühlgeschwindigkeiten von 5000-500000 K/s keinen signifikanten Einfluss auf die Zinkausbeute hat, wenn ein anfänglich 6-fach mit Inertgas verdünntes Zn/O<sub>2</sub> Gemisch abgekühlt wird.

Das Modell wurde ebenfalls verwendet, um die beobachteten Zinkausbeuten bei Experimenten mit dem SolarTG (siehe Abschnitt 2) oder dem solaren ZnO-Dissoziationsreaktor ZIRRUS zu interpretieren [4].



**Fig. 3: Berechneter Oxidationsgrad des Quenchproduktes in Abhängigkeit der Abkühlrate für die gleichen Parameter wie Fig. 2 [4].**



**Fig. 4: Verlauf des Zinkpartialdruckes beim Abkühlen eines stöchiometrischen Gemisches von Zink und Sauerstoff mit verschiedenen Abkühlraten [4].**

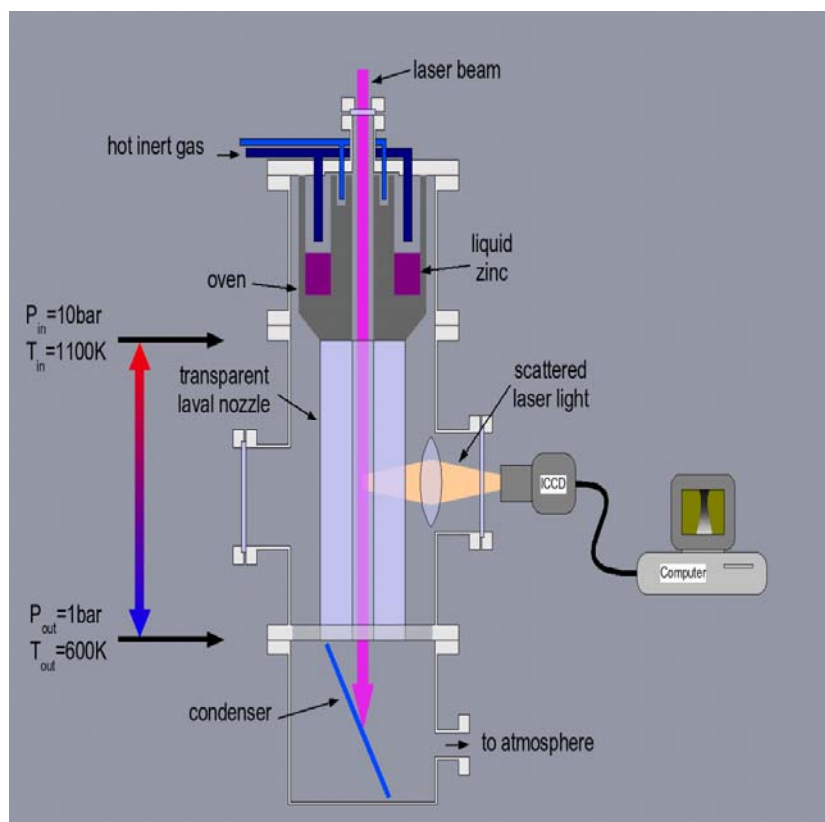
Dies lässt sich verstehen, wenn man den Verlauf des Zinkpartialdruckes im Phasendiagramm von Zink betrachtet (Fig. 4). Etwas unterhalb von 900K nukleiert Zink und Kondensation / Oxidation setzt ein, sichtbar an der beginnenden Abnahme des Zinkpartialdruckes. Alle Kurven bewegen sich aber schnell in den Bereich Zn(gas). Hier läuft die Oxidation (Reaktionen 2,2' und 3) weiter während die Kondensation von Zink beendet ist. In Wirklichkeit setzt hier sogar eine Wieder-Verdampfung ein (im

Model nicht berücksichtigt). Hohe Zinkausbeuten sind deshalb nur zu erwarten, wenn das Verlassen des Bereichs Zn(liquid) nach der Nukleation verhindert werden kann. Dies ist nur bei tiefen Partialdrücken (hohe Verdünnung) möglich wie anhand der dünnen Kurve in Fig. 4 ersichtlich ist. Diese Kurve beschreibt das Verhalten von reinem Zinkdampf und entfernt sich bei tiefen Partialdrücken wieder von der Phasengrenze, da dann die Übersättigung schneller ansteigt, als sie durch die verlangsamte Kondensationskinetik abgebaut werden kann.

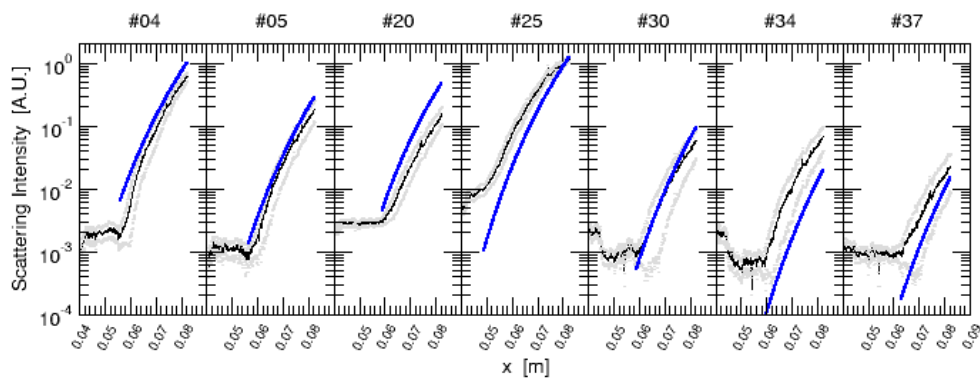
## 2. Experimentelle Bestimmung der Nukleations- und Kondensationskinetik von Zink [8-17].

Zur experimentellen Bestimmung der Nukleations- und Kondensationskinetik von Zinkdampf wurde das Experiment ZINUC aufgebaut (Fig. 5) [8,9]. Diese besteht im Wesentlichen aus einer transparenten Lavalldüse, in welcher ein Zinkdampf/inertgas-Gemisch einer adiabatischen Expansion unterworfen wird. Aufgrund der starken Abkühlung setzt Nukleation und Kondensation ein, es bildet sich also ein Zinkaerosol. Laserlicht wird an diesen Teilchen gestreut und die Streuintensität mit einer ICCD Kamera ortsaufgelöst beobachtet.

Erste Erfahrungen im Betrieb von ZINUC und der Datenanalyse wurden mit Messungen zur homogenen Nukleation von n-Butanol gewonnen [10]. n-Butanol wurde als Testsystem ausgewählt, da seine Nukleationskinetik bereits mit verschiedenen Methoden bestimmt wurde. In Fig. 6 [10] sind gemessenen Streukurven von 7 Experimenten mit den gefitteten Kurven verglichen. Für den Fit wurden gleichzeitig alle 7 Datensätze zur Bestimmung je einer Nukleations- und Kondensationsrate verwendet.

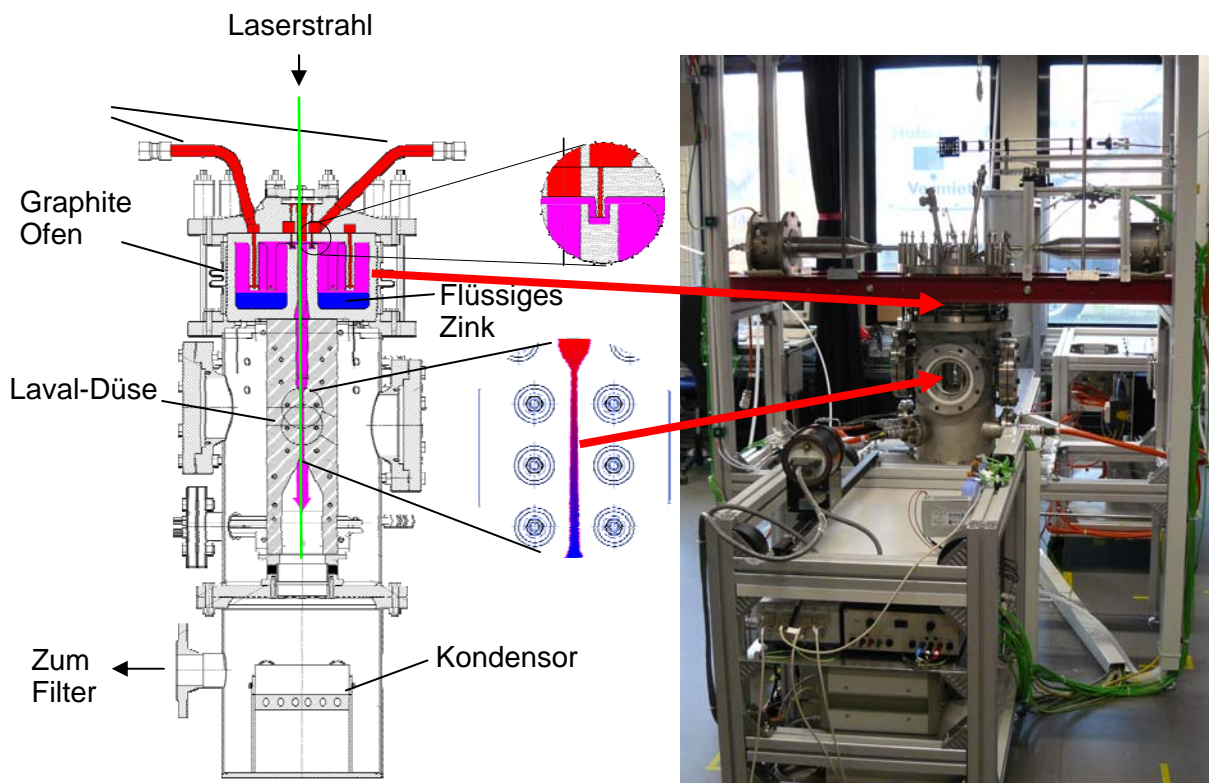


**Fig. 5: Schema des Experiments zur Bestimmung der Nukleations- und Kondensationskinetik von Zink (ZINUC).**



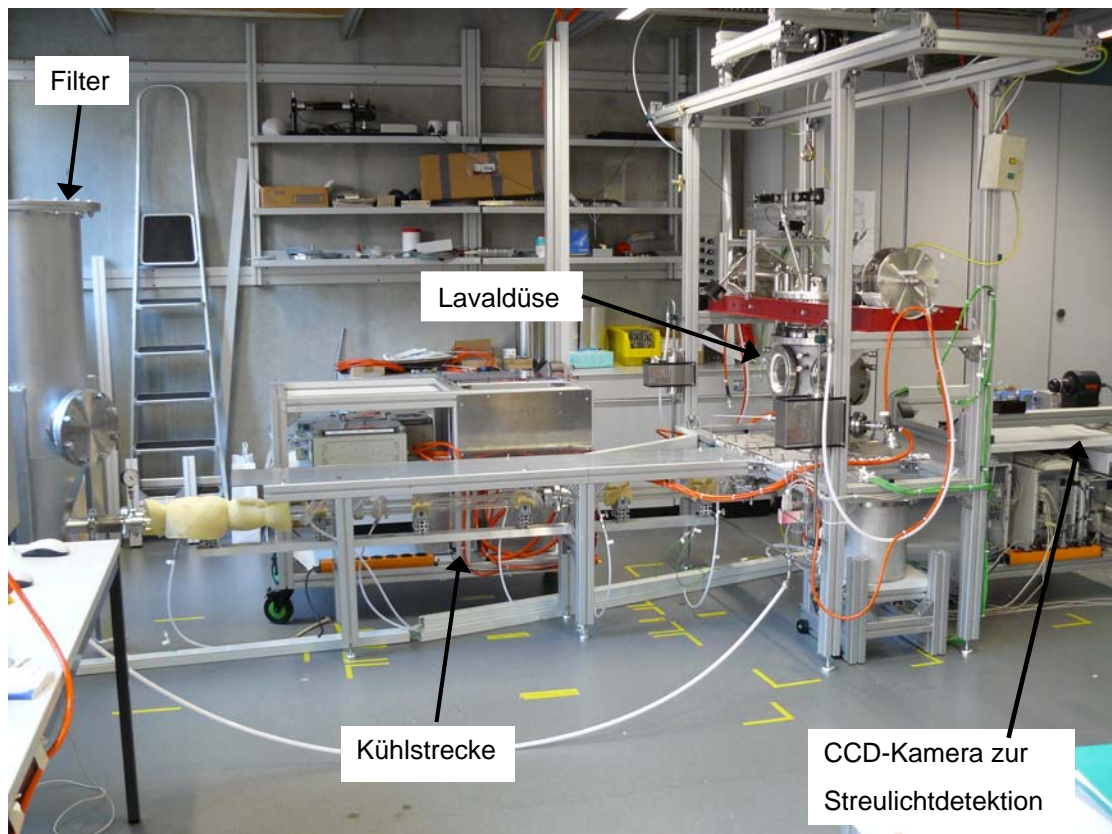
**Fig. 6: Vergleich von gemessenen Streukurven (schwarz) mit statistischem Fehler (grau) und gefitteten Kurven (blau).**

Nach Abschluss der Testexperimente mit n-Butanol musste ZINUC aufgrund der speziellen Anforderungen, welche sich aus dem Betrieb mit Zinkdampf ergeben, leicht modifiziert werden. So wurde ein neuer Verdampfer und eine Abgasreinigung, welche das Zinkaerosol zurückhält, installiert. Testexperimente und der Beginn der Messungen mit Zink stehen unmittelbar bevor (März 2008). Der jetzige Stand des von ZINUC ist anhand der Photos in Fig. 7 und 8 ersichtlich.



**Fig. 7: ZINUC-Teststand: Schema und Foto des zentralen Teils**



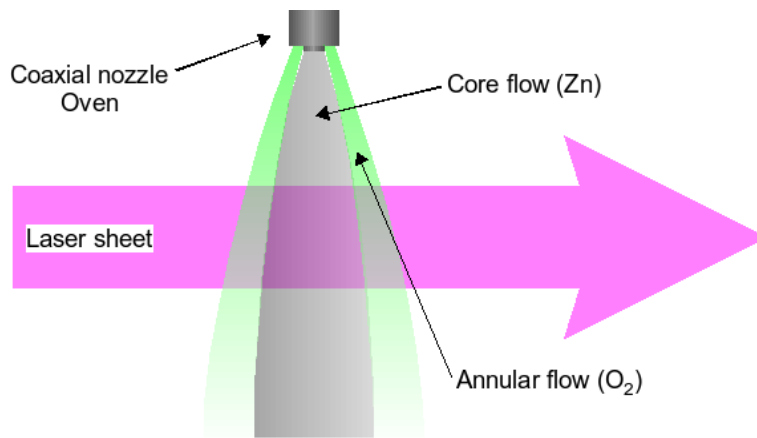


**Fig. 8: Seitenansicht des ZINUC-Experimentes**

Ein wichtiger Parameter bei der Bestimmung der Nukleationsrate ist die Teilchendichte der Monomere in der Gasphase, in unserem Fall der Zinkatome. Bei den Experimenten mit n-Butanol wurde ihr Zeitmittel anhand einer Massenbilanz bestimmt. Besser geeignet wäre aber deren on-line Bestimmung, damit auch Fluktuationen erfasst werden können. Wir haben deshalb untersucht, ob sich die FEWS-Methode (**F**iber **E**vanescent **W**ave **S**pectroscopy) für die Bestimmung dieses wichtigen Prozessparameters eignet [11]. Die FEWS-Methode beruht auf der Tatsache, dass das elektrische Feld von Licht, welches in eine Glasfaser eingekoppelt wurde, in der unmittelbaren Nähe der Faseroberfläche fühlbar ist, und mit eventuell vorhandenen Absorbern wechselwirken kann. Wir haben deshalb versucht, ob Zink-spezifische Emissionslinien (214nm, 307nm), eingekoppelt in eine Quarzfaser, mit Zinkdampf wechselwirken können, wenn die Fiber durch ein Zinkdampf Reservoir geführt wird. Eine theoretische Analyse hat gezeigt, dass die Absorption ausreichen sollte. Experimente haben aber gezeigt, dass die Fiber durch den Zinkdampf korrodiert wird und die Methode, zumindest wenn Quarzfasern verwendet werden, nicht anwendbar ist.

### 3. Experimentelle Bestimmung der Oxidationskinetik von Zinkdampf [18-27]

Ursprünglich war geplant, die Oxidationskinetik von Zinkdampf mit dem experimentellen Aufbau REKIN zu untersuchen [18]. REKIN benutzt einen coaxialen Strom von Zinkdampf und Sauerstoff, welche in der Mischungsregion reagieren können (siehe Fig. 9). Mit Hilfe von "planar laser-induced fluorescence" (PLIF) sollte die Zinkkonzentration orts- und zeitaufgelöst bestimmt werden. Mit Hilfe eines Modells, welches die Strömungsverhältnisse beschreibt, können die Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationsreaktion gefittet werden. Die Strömungsverhältnisse in REKIN wurden theoretisch (mit Hilfe von CFD Rechnungen [6,19]) und experimentell (mit Hilfe von "particle image velocimetry" PIV [20]) unter verschiedenen Strömungsbedingungen bestimmt. Wir konnten zeigen, dass eine laminare Strömung, in welcher Mischung nur durch Diffusion stattfindet realisiert werden kann.

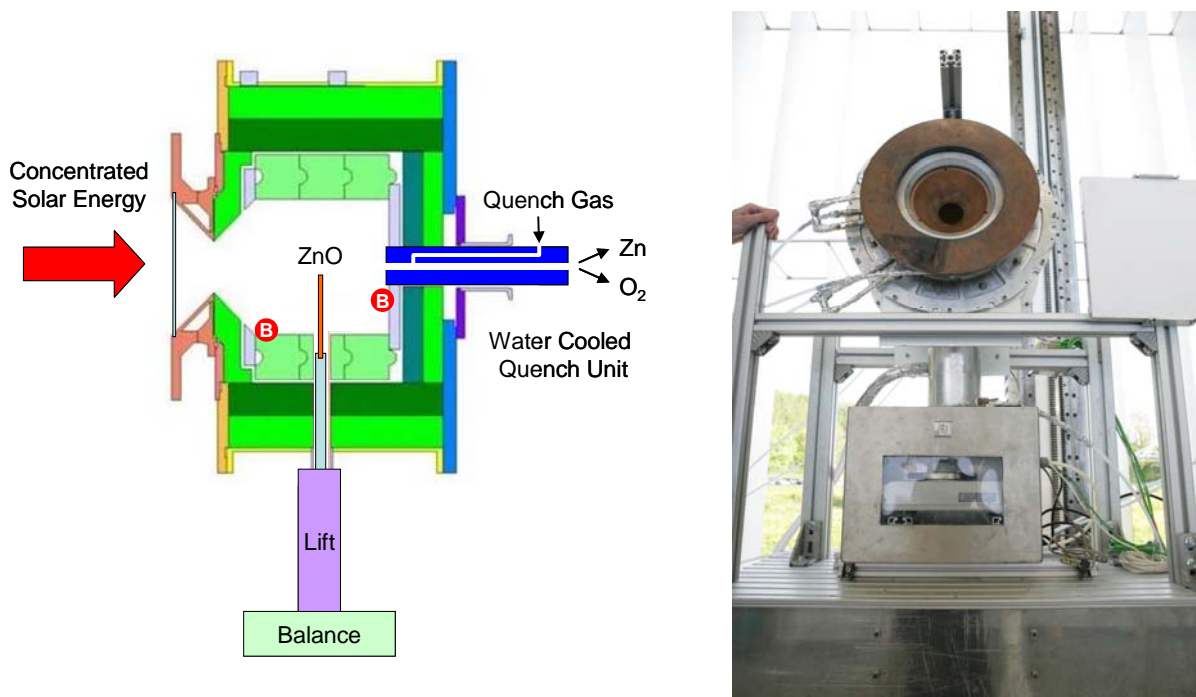


**Fig. 9: Schema des in REKIN implementierten Koaxialjets.**

Im Laufe der Arbeiten hat es sich jedoch herausgestellt, dass die Bestimmung der Zinkkonzentration mit PLIF Spektroskopie nicht möglich ist. Nur eine punktweise Bestimmung lässt sich realisieren, welche nicht die zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten benötigte Datenmenge liefern kann. Die Arbeiten an REKIN wurden deshalb eingestellt zugunsten der Untersuchungen mit Hilfe des sogenannten solaren Thermogravimeters („SolarTG“).

Im „Solar-TG“ [21] wird ZnO in einer solar beheizten Kavität auf einer Waage thermisch zersetzt und in einer Quencheinheit unter verschiedenen Bedingungen abgekühlt. Anstelle der Experimente mit REKIN werden nun Versuche auf dieser Anlage verwendet, um die Oxidationsparameter für die Modellierung näherungsweise zu bestimmen.

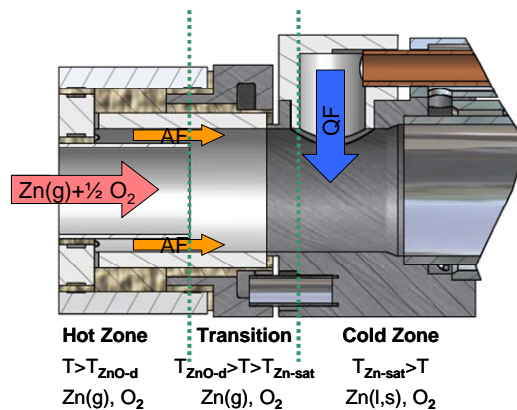
Eine schematische Darstellung des „solaren-TG“ mit der Quencheinheit ist in Fig. 10 gegeben. Während eines Versuches wird die Kavität durch solare Strahlung auf bis zu 1800°C aufgeheizt. Sobald die gewünschte Versuchstemperatur erreicht ist, wird eine ZnO Platte durch einen Lift in die Kavität eingeführt und thermisch zersetzt. Der Lift ist auf einer Waage platziert, die es erlaubt online um die ZnO Zersetzungsrate zu bestimmen. Die Zersetzungsprodukte Zn(g) und O<sub>2</sub> werden durch einen Inertgasstrom zum Ausgang auf der Rückseite transportiert, wo sich eine Quencheinheit zur Trennung des Zn-O<sub>2</sub> Gemischs befindet.



**Fig. 10: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Zn-O<sub>2</sub>-Trennung: „Solares Thermogravimeter“ [21].**

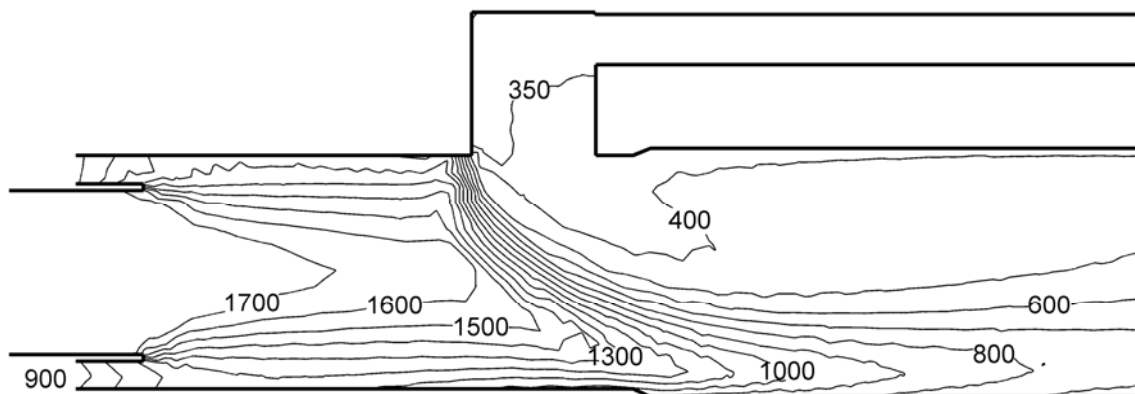


In der Quencheinheit wird das Zn-O<sub>2</sub> Gemisch sehr schnell abgekühlt um die Rekombination von Zn mit Sauerstoff zu vermeiden. Die Quencheinheit ist in Fig. 10 dargestellt. Das Konzept beruht auf drei Temperatur Zonen. In der ersten Zone („hot zone“) ist die Wandtemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur von ZnO ( $T_{\text{ZnO-d}}$ ) um ZnO Ablagerungen an der Wand zu vermeiden. In der zweiten Zone („transition zone“) ist die Temperatur unterhalb der ZnO Zersetzungstemperatur und oberhalb der Sättigungstemperatur von Zink ( $T_{\text{Zn-sat}}$ ). Die Rekombination zu ZnO kann nur auf einer Oberfläche stattfinden und in diesem Temperaturbereich ist die Rohrwand die einzige zur Verfügung stehende Oberfläche. Um den Kontakt mit der Wand zu minimieren, wird das Zn-O<sub>2</sub> Gemisch mit einer Inertgasmantelströmung (AF) umgeben. In der dritten Zone („cold zone“) wird das Zn-O<sub>2</sub>-Gemisch durch die Vermischung mit kaltem Gas (QF) schlagartig auf eine Temperatur unter den Schmelzpunkt von Zink abgekühlt. Dies ist sinnvoll, da bei der einsetzenden homogenen Kondensation Zinktröpfchen Oberfläche für die Reaktion mit Sauerstoff bieten und die Oxidationsreaktion in der flüssigen Phase von Zink schnell abläuft.



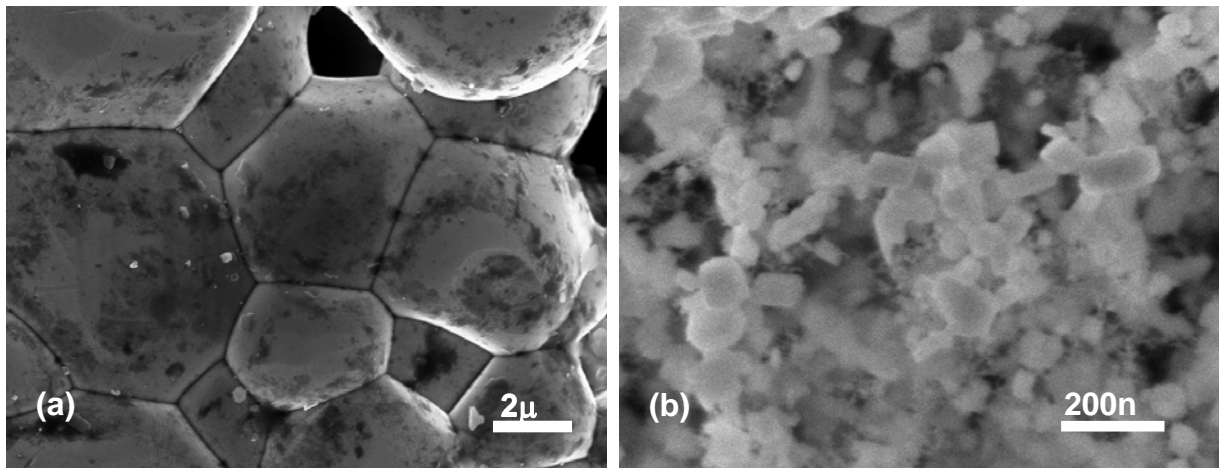
**Fig. 11: Quencheinheit mit drei Temperaturzonen (AF: annular flow; QF: quench flow) [21]**

Die Quencheinheit wurde im Rahmen von einer Masterarbeit und einer Semesterarbeit entwickelt und experimentell getestet [22,23]. Die Kühlraten bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen wurden mit Hilfe von CFD Simulationen (vgl. Fig. 12) abgeschätzt [24]. Es ergaben sich Kühlraten von 20'000 bis 120'000 K/s.

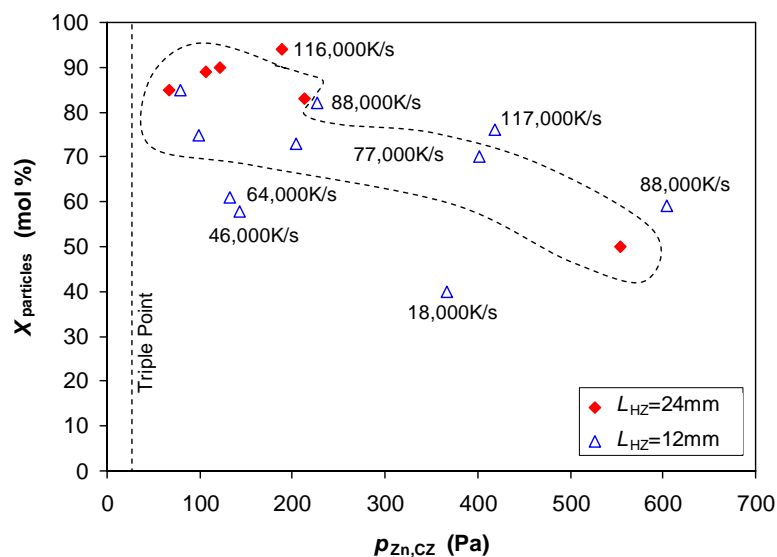


**Fig. 12 Typisches Resultat einer CFD-Simulation der Quencheinheit [24]: Temperaturverteilung in K.**

Figur 13 zeigt Aufnahmen von im solaren Thermographimeter zersetzten Ausgangsstoffes (ZnO) und eines typischen Produktes vom Filter im Produktgasstrom. Die experimentellen Ergebnisse der zwei getesteten geometrischen Konfigurationen (Unterschied. Länge  $L_{\text{HZ}}$  der „hot zone“) sind in Fig. 14 zusammengefasst. Der gemessene Zinkgehalt von Partikel, die stromabwärts von der Quenchgaseindüsung (QF) gefunden wurden, ist in Abhängigkeit des Zn Partialdruckes dargestellt. Der Partialdruck wird aus der mit der Waage gemessenen ZnO Zersetzungsrate unter Berücksichtigung der gesamten Inertgasmenge (inkl. QF) berechnet.



**Fig. 13: Elektronenmikroskopaufnahmen des Ausgangsstoffes (a) und von „solarem Zink“ (b). Die Probe (chemische Analyse: etwa 50%Zn und 50%ZnO) wurde vom Filter im Abgas des solaren TG genommen [21].**



**Fig. 14: Zinkausbeute in Abhängigkeit des Partialdruckes mit entsprechenden Abkühlraten [21] ( $L_{\text{HZ}}$  = Länge der heißen Zone).**

Zinkgehalte von ca. 90% wurden bei tiefen Partialdrücken, d.h. bei hoher Verdünnung mit Inertgas, erreicht (Verdünnungsfaktor 500-1500). Mit zunehmendem Zn Partialdruck ist eine Abnahme der Zinkausbeute zu beobachten. Die berechneten Kühlraten sind neben den Datenpunkten angegeben. Die bei Auslegungsbedingungen erhaltenen Datenpunkte mit einer Kühlrate von 77'000K/s sind mit einer gestrichelten Linie umrahmt. Bei den höheren Kühlraten wurden höhere Zinkausbeuten erhalten. Die gesamten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [21].

Zurzeit (März 2008) wird im Nachfolgeprojekt „Towards Industrial Solar Production of Zinc and Hydrogen – Reactor Optimization and Scale-Up“ [28] daran gearbeitet, das hier entwickelte Quenchprinzip mit dem solaren ZnO-Dissoziationsreaktor („ZIRRUS“) zu koppeln der im Parallelprojekt [1] entwickelt wurde.

#### 4. Gesamtschau der Resultate [29]

Obwohl ein Teil der Aktivität noch nicht ganz abgeschlossen werden konnte (aber im Rahmen der Dissertation von F. Rütten noch fertig gestellt wird), lassen sich ganz zentrale Aussagen/Ergebnisse des Projektes festhalten:

Mit Hilfe des Aerosolmodells lässt sich das Verhalten eines Zink / Sauerstoff / Inertgas Gemisches während des Quenchprozesses weitgehend verstehen. Zwar konnten die im Modell benötigten Geschwindigkeitskonstanten noch nicht bestimmt werden, aber qualitative Aussagen sind bereits möglich. Sie zeigen die grundsätzliche Herausforderung einer Trennung von Zink und Sauerstoff mit Hilfe eines Quenchprozesses auf: Die direkte Bildung von ZnO aus der Gasphase scheint der bevorzugte Prozess zu sein, da diese Reaktion, sobald eine Oberfläche vorhanden ist, während der gesamten Quenchzeit ablaufen kann. Die erwünschte Kondensationsreaktion ist benachteiligt: Sie findet nur statt, solange der aktuelle Zinkpartialdruck höher als der Dampfdruck von Zink ist. Sobald das nicht mehr der Fall ist, setzt das Verdampfen von bereits kondensiertem Zink ein. Das Problem kann entschärft werden, wenn die Verdünnung mit Inertgas genug gross gewählt wird. So kann erreicht werden, dass die (relative) Quenchrate ausreicht, um den Zinkpartialdruck oberhalb des Sättigungsdruckes zu halten so dass auch Kondensation während des ganzen Quenchprozesses stattfindet. Im Einklang mit diesem qualitativen Verständnis sind die Resultate, die im solaren Thermogravimeter erhalten wurden: Es konnten hohe Zinkgehalte der Produkte (bis zu 90%) erreicht werden. Allerdings nimmt der Zinkgehalt mit abnehmender Verdünnung ab. Bei hoher Verdünnung wird es notwendig, grosse Mengen an Inertgas wieder aufzubereiten, d.h. den Sauerstoff aus dem Inertgas zu entfernen.

Die erarbeiteten Erkenntnisse fliessen direkt ins Nachfolgeprojekt „*Towards Industrial Solar Production of Zinc and Hydrogen – Reactor Optimization and Scale-Up*“ (2008-2011) [28] ein.

#### Nationale Zusammenarbeit

Eine sehr enge Zusammenarbeit besteht mit der Professur für erneuerbare Energieträger an der ETH Zürich. Von dort stammen auch die meisten Studenten, die mit Semester-, Diplom-, Bachelor- und Masterarbeiten wesentlich zu den Projektfortschritten beigetragen haben.

Im Bereich "CFD Modellierung" und "Strömungsvisualisierung" wurde darüber hinaus im Rahmen von Semester- und Diplomarbeiten mit Prof. K. Heiniger und für einen ersten Versuch das Aerosolmodell zu parallelisieren mit Prof. H.P. Oser (beide FHNW) zusammengearbeitet.

#### Internationale Zusammenarbeit

Die Forschung auf dem Gebiet der Hochtemperatur-Solarchemie ist international eingebettet in

- *SolarPACES Implementing Agreement der IEA – International Energy Agency* (Operating Agent Task II – **Solar Chemistry Research**: Dr. A. Meier),
- *Hydrogen Implementing Agreement der IEA – International Energy Agency, Annex 25 „High Temperature Production of Hydrogen“*,
- *IPHE – International Partnership for the Hydrogen Economy* (Projekt **Solar Driven High Temperature Thermochemical Production of Hydrogen**),
- *SOLLAB – Alliance of European Laboratories on solar thermal concentrating systems* (Zusammenschluss von fünf führenden europäischen Forschungslabors).

Aktuell wird mit folgenden Forschungsinstitutionen zusammengearbeitet:

Australien	ANU – Australian National University, Canberra CSIRO – Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Energy Center, Newcastle, NSW
Deutschland	DLR – Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln und Stuttgart
Frankreich	CNRS – Centre National de la Recherche Scientifique, Odeillo
Israel	WIS – Weizmann Institute of Science, Rehovot
Japan	TIT – Tokyo Institute of Technology, Tokyo
Spanien	CIEMAT – Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Madrid und Almería
USA	NREL – National Renewable Energy Laboratories, Golden, CO SNL – Sandia National Laboratory, Albuquerque, NM UC – University of Colorado, Denver, CO

Darüber hinaus konnten wir im vorliegenden Projekt für die Teilaktivität "Homogene Nukleation" eine Zusammenarbeit mit Prof. Dr. R. Strey (Uni Köln) etablieren. Herr Strey hat das Koreferat der Dissertation von M. Karlsson übernommen (siehe [7]) und ist als Doktorvater der Dissertation von F. Rütten vorgesehen. Weiter stehen wir in regelmässigem Kontakt mit Prof. Dr. B. Wyslouzil (Ohio State University), einer weltweit anerkannten Expertin im Bereich "Nukleation in Laval Düsen". Im Bereich "Modellierung der Aerosol Synthese" stehen wir in Kontakt mit Prof. Dr. P. Milani (Uni Mailand), welcher die chemische Zusammensetzung von grossen Clustern (Aerosolen) experimentell bestimmen kann.

## **Bewertung und Ausblick**

Ein Modell, welches die Bildung eines gemischten Zn / ZnO Aerosols beschreibt, wenn ein Zinkdampf / Sauerstoff / Inertgas Gemisch abgeschreckt wird, konnte entwickelt werden. Dieses erlaubt die numerische Simulation des Quenchens, welcher beim solaren Zn / ZnO Zyklus vorgesehen ist, um Zink vom Sauerstoff abzutrennen. Vorläufig können noch keine quantitativen Aussagen gemacht werden, da die für das Modell benötigten Geschwindigkeitskonstanten nicht bekannt sind. Mit Hilfe des Zinkdampf-Nukleationsexperimentes ZINUC sollen die Nukleations- und Kondensationsrate von Zink in naher Zukunft bestimmt werden. Der experimentelle Aufbau und die Datenauswertung wurden bis heute mit n-Butanol getestet. Wir konnten zeigen, dass unsere Auswerteprozedur mit der Literatur kompatible Resultate liefert und wir sind zuversichtlich, dass ZINUC die benötigte Information liefern wird.

Die experimentelle Bestimmung der Oxidationskinetik mit REKIN war nicht erfolgreich, da das ursprünglich geplante Messprinzip (PLIF) nicht anwendbar ist und die Alternative - punktuelle Messungen - nicht genügend Informationen liefert, um die Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Stattdessen haben wir Messungen mit dem „Solaren Thermogravimeter“ durchgeführt, welche die Modellvoraussagen bestätigen, dass nämlich hohe Zinkausbeuten nur bei starker Verdünnung möglich sind. Die experimentelle Bestimmung der noch fehlenden Geschwindigkeitskonstanten ist neu Gegenstand eines NF Projektes (200021-122019, eingereicht per 31.3.2008).

Die Resultate des vorliegenden Projektes wie auch des Schwesterprojektes „*Solar Thermal Production of Zinc – Final Steps Toward Scale-Up*“ [1] werden im Nachfolgeprojekt „*Towards Industrial Solar Production of Zinc and Hydrogen – Reactor Optimization and Scale-Up*“ [28] zusammengeführt und umgesetzt. Nach der Integration der Zn-O<sub>2</sub>-Quencheinheit in den solaren Reaktor im Labormassstab soll eine 100 kW Pilotanlage zur ZnO-Dissoziation entworfen, gebaut und getestet werden.

## Referenzen

- [1] A. Meier, A. Steinfeld: **Solar Thermal Production of Zinc – Final Steps toward Scale-up**, BFE-Projekt 101050/151210, 2005-2007. Schlussbericht Mai 2008
- [2] I. Alxneit, H.R. Tschudi: **A kinetic Model for the Formation of Incompletely Oxidized Metal Oxide Aerosols**, submitted to J. Aerosol Science
- [3] R. Becker, W. Döring: **Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen**, Ann. Phys. 24, pp719ff, 1935.
- [4] I. Alxneit: **Quenching a Stoichiometric Mixture of Zinc Vapor and Oxygen --- Model Calculations**, Solar Energy, in print.
- [5] I. Alxneit: **Influencing the Nucleation Rate by a Chemical Reaction**, to be submitted Aerosol Sci. Tech..
- [6] M. Weder: **Koaxialmischdüse REKIN --- Numerische Untersuchung des Mischungsverhalten einer Koaxialmischdüse ohne Reaktion**, Semester Thesis, University of Applied Sciences Aargau, 2004.
- [7] A. Boss, S. Sirotkin, T. Vogt: **Lösen von partiellen Differentialgleichungen auf Linux Clustern**, Diploma Thesis University of Applied Sciences Aargau, 2005.
- [8] M. Karlsson: **Nucleation and condensation in a stationary supersonic flow**, Diss., Naturwissenschaften, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 16542, 2006.
- [9] M. Karlsson, I. Alxneit, F. Rütten, D. Wüllemelin, H.R. Tschudi: **A Compact Setup to Study Homogeneous Nucleation and Condensation**, Rev. Sci. Instrum. 78, 34102, (2007).
- [10] F. Rütten, I. Alxneit, H.R. Tschudi: **Kinetics of homogeneous nucleation and condensation of n-butanol at high supersaturation**, Proceedings of the 17th International Conference on Nucleation and Atmospheric (submitted to Atmospheric Research) Galway (IR), 2007.
- [11] D. Wiesmann: **FEWS Measurement of the Partial Pressure of Zinc**, Semester Thesis ETHZ, 2006.
- [12] F. Rütten: **Homogeneous nucleation of zinc vapour**, 3<sup>rd</sup> SOLLAB Doctoral Colloquium, Odeillo, France, September 11-13, 2007.
- [13] F. Rütten, I. Alxneit, H.R. Tschudi: **Challenges in the thermochemical water-splitting cycle based on the ZnO/Zn redox pair: Rapid quench and nucleation of zinc**, 17<sup>th</sup> International Conference on Nucleation & Atmospheric Aerosols, National University of Ireland, Galway, Ireland, August 13-17, 2007.
- [14] M. Karlsson, H.R. Tschudi, I. Alxneit, M. Musella: **A Conceptual Study on the Homogeneous Nucleation of Zinc**; PSI --- Annual Report 2002 / Annex V, 21, 2003.
- [15] M. Karlsson, H.R. Tschudi and I. Alxneit: **The Design of an Experimental Setup to Study the Homogeneous Nucleation of Zinc**, PSI --- Annual Report 2003 / Annex V, 35, 2004.
- [16] C. Zimmermann: **Untersuchung der turbulenten Grenzschicht einer Lavaldüse mittels CFD-Modellierung**, Master thesis, ETH Zuerich, 2006.
- [17] D. Siegrist: **Konzeptionierung einer Hochtemperatur-Stickstoffheizung**, Semester Thesis, ETHZ, 2005.
- [18] P. Bodek: **Design, Construction and Characterization of a Coaxial Nozzle to Study Reaction Kinetics**, PhD Thesis ETHZ, 2007.
- [19] M. Stoessel: **Coaxial Nozzle REKIN**, Semester Thesis University of Applied Sciences Nordwestschweiz 2006.
- [20] M. Weder: **Koaxialmischdüse REKIN --- Numerische und experimentelle Untersuchung des laminaren Freistrahls einer koaxialen Düse**, Diploma Thesis University of Applied Sciences Aargau, 2004.
- [21] D. Gstöhl, A. Brambilla, L. Schunk, A. Steinfeld: **A Quenching Apparatus for the Gaseous Products of the Solar Thermal Dissociation of ZnO**, Journal of Materials Science, in press 2008
- [22] A. Brambilla, D. Colzani: **Solar Thermochemical Process: Investigation of Zinc Separation from a Zn(g)/O<sub>2</sub> Mixture**, Master thesis, Politecnico di Milano, ETH Zürich, and PSI Villigen, March 2007.
- [23] K. Cuhe: **Experimental Investigation of the Quench Unit for Zn(g)/O<sub>2</sub> Separation**, Semester thesis, PSI Villigen und ETH Zürich, July 2007.
- [24] E. Guglielmini: **ZnO/Zn Thermochemical Cycle: CFD Modeling of the Quench Unit for Zn/O<sub>2</sub> Separation**, Semester thesis, PSI Villigen and ETH Zürich, July 2007.
- [25] M. Molotta: **Analysis, Modification and Design of A Heat Exchanger for the REKIN Experiment**, Semester Thesis, ETHZ, 2005.
- [26] P. Bodek, I. Alxneit: **Rekin, an Experiment to Study the Kinetics of the Oxidation of Zinc Vapor --- Conceptual Overview and Design**, PSI - Annual Report 2001 / Annex V, 25, 2002.
- [27] P. Bodek, I. Alxneit: **Rekin --- Characterization of the Experiment, First Results of the Flow Visualization**, PSI --- Annual Report 2003 / Annex V, 37, 2004.
- [28] A. Meier, A. Steinfeld: **Towards Industrial Solar Production of Zinc and Hydrogen – Reactor Optimization and Scale-Up**, BFE-Projekt Nr. 102420/153045, 2008-2011.
- [29] I. Alxneit, D. Gstöhl, F. Rütten, H.R. Tschudi, C. Wieckert, D. Wüllemelin, A. Steinfeld, **The rapid quench – a challenge for the water-splitting thermochemical ZnO/Zn cycle**, PSI – Scientific Report 2006, 74-75.



## Anhang

Hier werden weitere Veröffentlichungen aufgelistet, die nicht direkt im vorliegenden Projekt erstellt wurde, aber im Zusammenhang damit stehen. Eingeschlossen sind Veröffentlichungen, die aus dem Vorgänger-Projekt „Solarchemische Beiträge zur Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstosses“ (Proj.-Nr. 43708, Teil 1) hervorgegangen sind, aber erst im Berichtszeitraum dieses Schlussberichtes erschienen sind.

Peer reviewed:

- [30] C. Guesdon, I. Alxneit, H.R. Tschudi, D. Wüllemmin, Y. Brunner, L. Winkel and M. Sturzenegger: **1 kW Imaging Furnace - A Tool for High-Temperature Chemical Reactivity Studies**; Solar Energy 80, pp. 1344ff, 2006.
- [31] C. Guesdon, I. Alxneit, H.R. Tschudi, D. Wüllemmin and M. Sturzenegger: **A 1 kW Imaging Furnace with in-situ Measurement of Surface Temperature**, Rev. Sci. Instrum. 77, 035102, 2006.
- [32] L. Winkel, I. Alxneit and M. Sturzenegger: **New Paths for a SO<sub>2</sub>-free Copper Production**, Miner. Eng. 20, pp. 1179ff, 2007.
- [33] M. Sturzenegger, L. D'Souza, R. Struis, et al.: **Oxygen transfer and catalytic properties of nickel iron oxides for steam reforming of methane**, Fuel 85, pp. 1599-1602, Jul-Aug 2006.
- [34] T. Frey, C. Guesdon, M. Sturzenegger: **Kinetics on a second scale at temperatures up to 2300 K - The reduction of manganese oxide in a solar furnace**, Journal of the American Ceramic Society 88: pp. 3249-3252, 2005.
- [35] M. Musella, H.R. Tschudi, **Transient radiative and conductive heat transfer in ceramic materials subjected to laser heating**, International Journal of Thermophysics 26, pp. 981-999, 2005.
- [36] L. Winkel, J. Wochele, C. Ludwig, I. Alxneit and M. Sturzenegger: **Decomposition of Copper Concentrates at High Temperatures: an Efficient method to Remove Volatile Impurities**; Miner. Eng., in press.
- [37] L. Winkel, I. Alxneit and M. Sturzenegger: **Decomposition Studies of Copper Concentrates under Concentrated Radiation**; submitted to Int. J. Miner. Process.
- [38] M. Keunecke, A. Meier, R. Palumbo: **Solar thermal decomposition of zinc oxide: an initial investigation of the recombination reaction in the temperature range 1100-1250K**, Chemical Engineering Science 59, pp. 2695-2704, 2004.
- [39] R. Müller, P. Haeberling, R. Palumbo: **Further advances toward the development of a direct heating solar thermal chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO(s)**, Solar Energy 80, No. 5, pp. 500-511, 2006.
- [40] R. Müller, A. Steinfeld: **Band-Approximated Radiative Heat Transfer Analysis of a Solar Chemical Reactor for the Thermal Dissociation of Zinc Oxide**, Solar Energy 81, No. 10, pp. 1285-1294, 2007.
- [41] L. Schunk, P. Haeberling, S. Wepf, D. Wüllemmin, A. Meier, A. Steinfeld: **A Solar Receiver-Reactor for the Thermal Dissociation of Zinc Oxide**, ASME Journal of Solar Energy Engineering 130, No. 2, 021009, 2008

Andere Veröffentlichungen:

- [42] I. Alxneit, D. Gstöhl, F. Rütten, H.R. Tschudi, C. Wieckert, D. Wüllemmin, A. Steinfeld; **The rapid quench - a challenge for the thermochemical ZnO/Zn cycle**. PSI - Annual Report 2006, pp 76.
- [43] J.-F. Feldhoff: **Temperature measurements in cavities by radiation pyrometry – Laser Assisted single wavelength Pyrometry**, Semester Thesis ETH Zurich, 2006.
- [44] I. Alxneit, H.R. Tschudi: **Modelling the formation of metal oxide aerosols**, European Aerosol Conference, University of Salzburg, Austria, September 9-14, 2007 (Poster).
- [45] P. Juan-Garcia: **Design for the Elevation System for the Sample in the Imaging Furnace**; Sommerstudent 2004.
- [46] C. Guesdon, I. Alxneit, H.R. Tschudi, D. Wüllemmin, Y. Brunner, L. Winkel and M. Sturzenegger; **1 kW Imaging Furnace --- A Tool for High-Temperature Chemical Reactivity Studies**; Proceedings of the 12th SolarPACES International Symposium, (=Solar Energy 80, pp. 1344ff, 2006) Oaxaca (MX), 2004.

Eingeladener Vortrag:

- [47] I. Alxneit: **Aerosol Synthesis Including Chemical Reaction(s)**, University of Milano, Italy 2007.

Dissertationen:

- [46] L. Winkel: **Thermal decomposition of copper sulfides under concentrate Irradiation**, ETH Zürich, Dissertation No. 16625, 2006.
- [47] C. Guesdon: **Entwicklung eines Strahlungssofen zur Untersuchung der thermochemischen Extraktion von Nichtferrosen-Metallen aus Sulfiden**, Dissertation Universität Augsburg, 2005.

Award:

- [48] A. Meier, C. Wieckert, A. Steinfeld: **Wasserstoff aus Wasser und Sonnenenergie – Hochtemperatur-Solarchemie**, Bulletin SEV/VSE 24/25, 11-17, 2005. Prämiert mit "Electrosuisse Fachliteraturpreis 2006".