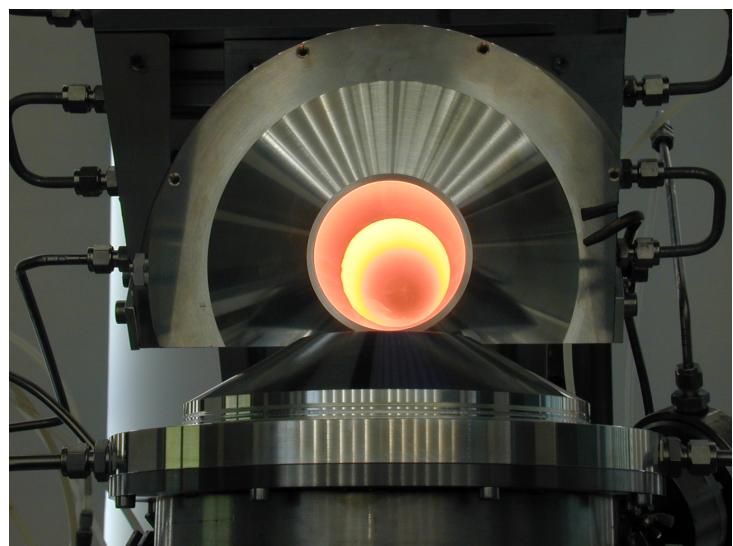


Schlussbericht 2002, 30.10.2002

# Solarthermische Prozesse in der Kreislaufwirtschaft



Ausgearbeitet durch

**B. Schaffner <sup>a</sup>, W. Hoffelner <sup>b</sup>, A. Steinfeld <sup>a,c</sup>**

<sup>a</sup> Paul Scherrer Institut  
Solare Verfahrenstechnik  
CH-5232 Villigen

<sup>b</sup> RWH consult GmbH  
5452 Oberrohrdorf

<sup>c</sup> ETH Zürich  
Institut für Energietechnik  
8092 Zürich

Im Auftrag des  
**Bundesamtes für Energie**

## Zu diesem Schlussbericht

Dieser Schlussbericht ist in zwei Teile gegliedert: in einem ersten Übersichtsteil werden die wichtigsten Projektziele sowie die Motivation, sich mit dem vorliegenden Thema zu befassen, dargestellt. Es wird eine Zusammenfassung über die gemachten Arbeiten und die erreichten Ergebnisse vorgestellt. Im zweiten Teil werden die durchgeführten Arbeiten ausführlich vorgestellt und diskutiert. Ein zusammenfassender Ausblick rundet den Bericht ab.

Diese Arbeit ist im Auftrag des Bundesamtes für Energie entstanden. Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autorin und Autoren dieses Berichts verantwortlich

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner (MGC Moser-Glaser Plasma AG in Muttenz zu Beginn der Arbeit, danach RWH consult GmbH in Oberrohrdorf). Ziel war die Entwicklung eines solarbetriebenen thermochemischen Prozesses für das Recycling von festen schwermetallhaltigen Sonderabfällen. Aus der Vielzahl der möglichen schwermetallhaltigen Sonderabfälle wurden EAFD (Electric Arc Furnace Dust) und Auto-RESH (Reststoffe aus Shredderanlagen) ausgesucht. EAFD besteht aus Zn-, Pb- und Fe-oxiden, Auto-RESH etwa je zur Hälfte aus organischem Material und Metallstücken bzw. -partikeln. Beide Sonderabfälle können in Hochtemperaturprozessen (Pyrolyse für Auto-RESH, carbothermische Reduktion für EAFD) aufgearbeitet werden. Dazu wurde ein Reaktorprototyp im 10 kW-Massstab entwickelt und im Sonnenofen des Paul Scherrer Institut getestet. Der aus konventionellen Materialien gebaute Reaktor sollte sowohl den Bedürfnissen eines Forschungslabors als auch eines zukünftigen industriellen Prozesses genügen und hat die folgenden Eigenschaften:

- Ein mit 10 Umdrehungen pro Minute rotierender Drehherd wird von oben durch eine mit konzentrierter Solarstrahlung erhitze Graphit-Kavität beheizt, die in den Reaktionsraum hineinragt.
- Ein Sekundärkonzentrator konzentriert die vom Parabolspiegel kommende Strahlung weiter. Dadurch werden Rückstrahlungsverluste vermindert.
- Der Reaktor ist mit einem für Sonnenlicht transparenten Quarzglas-Fenster versehen und kann mit kontrollierter Atmosphäre und einem geringen Unterdruck betrieben werden.
- Chargen- und kontinuierlicher Betrieb sind möglich.
- Auto-RESH und EAFD können behandelt werden.

Die Pyrolyse von Auto-RESH erzeugte als Produkte Synthesegas, eine Wachsfraktion und eine kohlenstoffreiche Fraktion (Pyrokoks), die mit Metallen angereichert ist. Der Pyrokoks eignete sich als Reduktionsmittel für die carbothermische Reduktion von EAFD. Die carbothermische Reduktion der Metalloxide in EAFD ergab eine kondensierte Gasphase, die sich zu rund 80 % aus Zink und variablen Gehalten an Blei, Chlor und anderen flüchtigen Bestandteilen zusammensetzte, sowie einen eisenreichen, an Zink und Blei abgereicherten Rückstand. Eine nahezu vollständige Abreicherung an Zink und Blei aus EAFD wurde mit einem Versuch bei 1400 K erzielt.

Es wurde ein einfaches Modell zur Massen- und Energiebilanz entwickelt und validiert. Wirkungsgrade und Abreicherungsraten für gegebene Förderraten und die neben der Rückstrahlung aus der Kavität wichtigsten Verlustquellen (Wärmeverlust durch instationären Zustand) konnten modelliert und quantifiziert werden.

Ein wichtiger Teil der Arbeit an einem Reaktor-Prototypen bestand auch im Aufzeigen von kritischen Punkten. Dadurch können die weiteren Forschungsarbeiten auf die Beantwortung der offenen Fragen fokussiert werden.

## ABSTRACT

The present project emerged in collaboration with an industrial partner (MGC Plasma AG/Muttenz at the beginning of this work, later RWH consult GmbH/Oberrohrdorf). The work is aimed at the development of a solar thermochemical process for the recycling of solid hazardous waste materials. EAFD (electric arc furnace dust) and ASR (automotive shredded residue) were chosen from the wide variety of possible feedstocks. EAFD is composed of Zn-, Pb- and Fe-oxides; about half of the ASR consists of organic matter and the other half of small metal pieces and particles. Both types of hazardous waste materials can be treated by high temperature thermal processes (pyrolysis for ASR, carbothermal reduction for EAFD). Thus a 10-kW reactor prototype has been constructed and tested in the high flux solar furnace at the Paul Scherrer Institut. The reactor serves both the industrial and scientific purposes. It is built from conventional available materials and has the following properties:

The rotating hearth (10 revolutions per minute) is heated by concentrated solar radiation from the top via a graphite radiator, that is hanging into the reaction chamber.

A secondary concentrator further increases the concentration of the concentrated solar radiation coming from the parabolic mirror for minimizing the reradiation losses from the hot graphite radiator.

The reactor has a quartz glass window transparent for solar radiation at the aperture, which allows controlled atmospheres and a slight underpressure.

Batch mode and continuous mode of operation are both possible.

Both ASR and EAFD can be treated.

The pyrolysis of ASR yielded synthesis gas, a wax fraction and a carbon-rich fraction (pyrocoke) contaminated with metals. The pyrocoke produced served as reducing agent for the carbothermal reduction of EAFD. The products of the carbothermal reduction of EAFD were a condensed gas phase containing about 80 % zinc and varying concentrations of lead and chlorine, and an iron-rich residue depleted in zinc and lead. A single experiment at a temperature of 1400 K resulted in almost complete separation of zinc and lead from the residue.

A simple model for determining mass and energy balances has been developed and validated. Thermal efficiencies and depletion rates for a given feed rate and the main energy losses besides reradiation losses (losses due to non-steady state condition) have been modelled and quantified.

Revealing critical points was an important task working on a prototype reactor. Knowing these points, future work can be focused on answering the open questions.

## Inhaltsverzeichnis

1	Ausgangslage und Motivation .....	1
2	Projektziele .....	2
3	Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten .....	2
3.1	Thermodynamische Berechnungen .....	2
3.2	Reaktorkonzept .....	2
3.3	Charakterisierung der Edukte und Produkte .....	3
3.4	Versuche .....	3
3.5	Modell .....	3
3.6	Wichtigste Ergebnisse .....	3
3.7	Machbarkeit .....	4
3.8	Ausblick .....	4
4	Reaktorkonzept .....	5
4.1	Versuchsaufbau .....	7
4.2	Optische und wärmeübertragende Komponenten .....	9
4.3	Weitere Komponenten .....	15
5	Chemische Thermodynamik .....	18
5.1	Gleichgewichtszusammensetzung .....	18
5.2	Energiebilanz .....	21
6	Charakterisierung der Edukte und Produkte .....	22
6.1	EAFD: verwendetes Edukt .....	22
6.2	Produkte aus der carbothermischen Reduktion von EAFD .....	23
6.3	Kinetik der carbothermischen Reduktion von EAFD .....	26
6.4	Auto-RESH .....	29
7	Solarversuche .....	30
7.1	Vorbereitungen .....	30
7.2	Versuche mit EAFD .....	30
7.2.1	Chargenversuche .....	31
7.2.2	Versuche mit kontinuierlicher Eduktförderung .....	33
7.3	Auswertung und Resultate der Versuche mit EAFD .....	34
7.3.1	Behandlung eines Rückstandes .....	37
7.3.2	Pyrokoks als Reduktionsmittel .....	38
7.3.3	Vertikale Verteilung der Temperatur und der gebildeten Produkte in einer Schüttung von EAFD .....	38
7.3.4	Interpretation der Versuche mit EAFD .....	40
7.4	Massenbilanz .....	42
7.5	Energiebilanz .....	43
7.6	Zusammenfassung der Versuche mit EAFD .....	45
7.7	Pyrolyse von Auto-RESH .....	46
7.8	Kritische Punkte .....	47
7.8.1	Strahlumlenkung und indirekte Bestrahlung (Benützung einer Kavität) .....	47
7.8.2	Fenster .....	47
7.9	Zusammenfassung der Versuche .....	48
8	Modellierung .....	49
8.1	Modellannahmen und Randbedingungen .....	49
8.2	Modellbildung .....	51
8.2.1	Einfluss der Förderrate .....	55
8.3	Validierung des Modells .....	57
8.3.1	Energiesenken .....	57
8.3.2	Fehlerbetrachtungen .....	58
8.3.3	Wirkungsgrade und Abreicherungsraten .....	60
8.4	Zusammenfassung der Modellierung .....	62
9	Feasibility-Betrachtungen .....	63
9.1	Allgemeine Bemerkungen .....	63
9.2	Konventionelle Referenzanlagen .....	64

9.3	Solarreaktor .....	67
9.3.1	Werkstoffwahl .....	69
9.4	Probleme mit dem Betrieb solarthermischer Reaktoren .....	70
9.5	Betriebskonzepte .....	71
9.5.1	Rückflüsse .....	73
10	Dank .....	74
10	Veröffentlichungen .....	75

## TEIL A: ÜBERSICHT

### 1 Ausgangslage und Motivation

Mit Schwermetallen belastete Sonderabfälle stammen aus einer Vielzahl von Quellen. Unter diese Reststoffe fallen Batterien, Filteraschen und Rückstände aus der Kehrichtverbrennung, Rückstände aus der Altmetall- und Altautoverwertung, Filterstäube und Rückstände aus der metallurgischen Industrie, Schlämme, verschmutzte Böden und weitere mit Schwermetallen belastete Stoffe. Je nach gesetzlicher Grundlage werden diese Stoffe in unkontrollierten oder kontrollierten Deponien gelagert oder mit verschiedensten Methoden aufgearbeitet. Recyclingprozesse von schwermetallhaltigen Sonderabfällen gehören zu den energieintensiven metallurgischen Prozessen. Die benötigte Prozesswärme und elektrische Energie wird dabei zu einem überwiegenden Teil durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen erzeugt und trägt somit zu einer Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Ausstosses bei. Wird in diesen Recyclingprozessen die Prozesswärme durch eine emissionsfreie, unendlich zur Verfügung stehende Wärmequelle wie die Solarstrahlung ersetzt, kann ein Beitrag zur Senkung des CO<sub>2</sub>-Ausstosses geleistet werden.

Am PSI wird schon seit längerem an der Herstellung von solaren Metallen gearbeitet. Solare Metalle wie zum Beispiel Zink werden aus ihren Oxiden mittels konzentrierten Solarstrahlung als Prozesswärme bei Temperaturen um 2000 K hergestellt. Diese Herstellung ist CO<sub>2</sub>-frei, aber noch sind nicht alle technischen Fragen geklärt. Als Zwischenschritt werden hybride Prozesse wie die carbothermische Reduktion von Metalloxiden untersucht: Die konzentrierte Solarstrahlung dient als Prozesswärme bei Temperaturen um 1200 °C, und als Reduktionsmittel wird ein fossiler Brennstoff wie Kohlenstoff aus Kohle oder Methan aus Erdgas eingesetzt. Dabei entsteht neben Zn auch CO<sub>2</sub> aus der chemischen Reaktion. Diese solare carbothermische Reduktion von Metalloxiden erzeugt wesentlich weniger CO<sub>2</sub> als konventionelle metallurgische Prozesse, bei denen ein fossiler Brennstoff (in der Regel Kohle) als Reduktionsmittel und als Prozesswärme eingesetzt wird.

Filterstäube aus der metallurgischen Industrie wie Stäube aus Lichtbogenöfen (Electric arc furnace dust EAFD), die beim Einschmelzen von Schrott und Stahl entstehen, bestehen zu einem wesentlichen Teil aus carbothermisch reduzierbaren Metalloxiden und sind deshalb für die solare carbothermische Reduktion attraktive Reststoffe. Stäube aus dem Einschmelzen von verzinkten Blechen enthalten bis zu 40 % Zn, rund 10 % Pb und etwa 14 % Fe als Hauptkomponenten, Alkalien und Erdalkalimetalle, Aluminium, Silicium und Chlor in verschiedenen Spezies als weitere Bestandteile. Dabei liegen Zn, Fe und Pb vorwiegend als Oxide vor. In einem mit konzentrierter Solarstrahlung betriebenen Hochtemperaturprozess können diese Oxide carbothermisch reduziert werden und Zn und Pb abgedampft werden. Als Produkt erhält man eine kondensierte Gasphase, die hauptsächlich aus Zn und Pb besteht, und einen schwermetallfreien eisenreichen Rückstand.

Reststoffe aus der Altautoverwertung sind die zweite untersuchte Stoffklasse. Sie bestehen zu rund je der Hälfte aus organischem Material und Metallen, die als kleine Stücke und Partikel vorliegen. Das organische Material aus dieser Mischung kann pyrolysiert werden. Als Produkte erhält man Synthesegas und eine kohlenstoffreiche, mit Metallen belastete Fraktion, den Pyrokoks. Der Pyrokoks kann als Reduktionsmittel in der carbothermischen Reduktion von EAFD eingesetzt werden.

### 2 Projektziele

Solarthermische Prozesse haben ein bedeutendes Potential als thermische Einheiten für verschiedene industrielle Prozesse. Die direkte Benutzung der solaren Wärme ist außerdem vom thermischen Wirkungsgrad her sehr attraktiv. Im vorliegenden Projekt wird anhand von zwei heute

grossindustriell eingesetzten umwelttechnischen Verfahren (Reststoffpyrolyse, Filterstaubbehandlung) gezeigt, wie für diese Anwendungsfälle, mit denen ein sehr breites Anlagenspektrum abgedeckt wird, solarthermische Reaktoren aussehen könnten. Neben grundlegenden Untersuchungen zur Reaktionskinetik (Kapitel 6.2) wurden Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften des Reaktors und zur kontinuierlichen Prozessführung (Kapitel 7) unternommen. Die Abrechnungsraten und thermischen Wirkungsgrade können mit einem Modell zuverlässig beschrieben werden (Kapitel 8). Eine ökonomische und technische Machbarkeitsstudie runden das Projekt ab (Kapitel 9).

### 3 Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten

#### 3.1 Thermodynamische Berechnungen

Um eine Voraussage über die zu erwarteten Reaktionsprodukte, den erforderlichen Energiebedarf und Temperatur zu machen, wurden thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen und Energiebilanzen erstellt. Für die carbothermische Reduktion von EAFD mit Kohlenstoff als Reduktionsmittel wurde eine Reaktionstemperatur von mindestens 1300 K und ein Energiebedarf von rund 3300 kJ/kg EAFD berechnet, wenn das Edukt bei 298 K eingesetzt und die Produkte bei 1500 K erhalten werden. Bei einer Temperatur von 1500 K werden als Produkte Zn und CO als Gas und Pb und Fe als flüssige und feste Phase erhalten (Kapitel 5, Seiten 20-23).

#### 3.2 Reaktorkonzept

In Zusammenarbeit zwischen der Gruppe für solare Verfahrenstechnik am PSI und dem Industriepartner (MGC Moser Glaser Plasma AG, Muttenz in der Anfangsphase, später RWH consult GmbH, Oberrohrdorf) wurde ein 10kW Reaktorprototyp konstruiert, gebaut und patentiert (schweizerische Patentanmeldung Nr. 1240/01). Die Solarversuche wurden am PSI durchgeführt. Der Reaktor wurde so gebaut, dass er für industrielle Bedürfnisse aufskalierbar ist. Er besteht aus einem langsam rotierenden Drehherd und wird von oben durch einen mit konzentrierter Solarstrahlung aufgeheizten Graphitstrahler beheizt (Kapitel 4, Seiten 11-16). Der Reaktor ist gasdicht und wurde in einem geringen Unterdruck (etwa 20 mbar) betrieben.

#### 3.3 Charakterisierung der Edukte und Produkte

Die untersuchten Edukte (Auto-RESH und EAFD) gehören zu den gut untersuchten Stoffen, die chemische Zusammensetzung der beiden verwendeten Edukte wurde zum Teil von früheren Arbeiten übernommen (Kapitel 6.5, Seite 31). Die Zusammensetzung und Phasen der Reaktionsprodukte wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt (Kapitel 6.2, Seiten 25-28). Mittels thermogravimetrischer Messungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der carbothermischen Reduktion bestimmt (Kapitel 6.4, Seiten 28-31).

#### 3.4 Versuche

Der Reaktor wurde in insgesamt drei Experimentkampagnen getestet. Die folgenden Fragen sollen geklärt werden:

1. Können EAFD und Auto-RESH im selben Reaktor behandelt werden?
2. Kann das Edukt EAFD kontinuierlich in den heißen Reaktor gefördert werden?
3. Welche Produkte werden erhalten?
4. Sind die Wirkungsgrade so hoch, dass der Reaktor ein industrielles Potential hat?

Auto-RESH wurde im Batchversuch auf eine Temperatur von rund 800 K aufgeheizt und pyrolysiert. Als Produkte wurde ein kohlenstoffreicher Rückstand erhalten, der mit Metallstücken und – Partikeln angereichert war. Der Kohlenstoffgehalt lag nach Trennung der Metallstücke vom Pyrokoks bei 60-80 % C. Als Gasphase entstand Synthesegas (Verhältnis CO:H<sub>2</sub> ≈ 1:1), und eine wachsartige Fraktion, die bei Raumtemperatur kondensierte (Kapitel 7.7, Seite 47). Der Pyrokoks eignet sich als Reduktionsmittel für die carbothermische Reduktion von EAFD (Kapitel 7.3.2, Seite 39).

Das Schwergewicht der Versuche wurde auf die carbothermische Reduktion von EAFD gelegt. In den Batchversuchen wurden unterschiedliche Mengen Edukt (30 g, 100 g und 200 g einer Mischung von EAFD mit 12% Aktivkohle als Reduktionsmittel) in den kalten Reaktor vorgelegt, aufgeheizt und dann 10 Minuten bei der gewünschten Temperatur gelassen und danach abgekühlt. Mit kontinuierlicher Eduktförderung wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt: Bei konstanter Temperatur wurde die Förderrate variiert, und bei konstanter Förderrate wurde die Temperatur variiert. Die Vorgehensweise war bei allen kontinuierlichen Versuchen identisch: Das Edukt wurde im Partikelförderer vorgelegt, der Reaktor auf die vorgegebene Temperatur aufgeheizt und dann das Edukt mit der vorgegebenen Förderrate in den heißen Reaktor gefördert.

Bei allen Versuchen wurden eingestrahlte solare Leistung, die Reaktortemperaturen und die Abgaszusammensetzung kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Die Edukt- und Produktzusammensetzungen wurden quantitativ bestimmt, und es wurden Massenbilanzen durchgeführt (Kapitel 7.2-7.6, Seiten 32-46). Von den Versuchen mit kontinuierlicher Eduktförderung wurden zusätzlich Energiebilanzen erstellt und thermische Wirkungsgrade bestimmt.

### 3.5 Modell

Um ein Verständnis für die Energieströme zu gewinnen, wurde ein einfaches Modell erstellt. Die ein- und ausgehenden Massen- und Energieströme wurden identifiziert und quantifiziert, die wichtigsten Verlustquellen identifiziert. Dabei wurden der Einfluss der Reaktionskinetik (Kapitel 6.2, Seiten 28-32) sowie der Variation der Förderrate berücksichtigt. Die modellierten Werte wurden mit den gemessenen Werten verglichen und validiert. Die Abreicherungsraten und die thermischen Wirkungsgrade können zuverlässig beschrieben werden (Kapitel 8, Seiten 50-62).

### 3.6 Wichtigste Ergebnisse

- Der Reaktor erfüllt die gestellten Anforderungen im wesentlichen. Es wurden sowohl Versuche im Batch- als auch im kontinuierlichen Modus durchgeführt. Der Reaktor konnte im geringen Unterdruck betrieben werden. Einzig die erreichbaren Temperaturen waren mit rund 1000°C etwas niedrig.
- EAFD und Auto-RESH konnten beide thermisch behandelt werden.
- Die Produkte aus der Pyrolyse von Auto-RESH können zum Beispiel in der chemischen Industrie (Fischer-Tropsch Chemikalien aus Synthesegas), als Reduktionsmittel für schwermetallhaltige Metalloxidmischungen (Pyrokoks) oder als Brennstoff (Wachsfraktion, Synthesegas) weiterverwendet werden.
- Die Abreicherungsraten an Pb und Zn sind abhängig von Temperatur und Förderrate bei kontinuierlicher Eduktförderung und von der vorgelegten Menge Edukt und Temperatur bei Batchversuchen. Die höchste Abreicherungsrate (das heißt den tiefsten Gehalt an Zn und Pb im Rückstand) wurde in einem Versuch mit 30 g vorgelegtem Edukt und einer Reaktortemperatur von 1400 K erreicht. Es wurden > 99 % des Zn und Pb entfernt. Bei einer Förderrate von 2.2 g/min und einer Reaktortemperatur von 1210 K wurde rund 90 % Zn und 70 % Pb aus dem Rückstand entfernt. Hohe Förderrate ergeben tiefe Abreicherungsraten, und hohe Temperaturen ergeben hohe Abreicherungsraten.
- Die thermischen Wirkungsgrade variierten zwischen < 1% und > 8% der in die Apertur eingestrahlten solaren Leistung.

- Aus der carbothermischen Reduktion von EAFD wurde ein eisenreicher, an Zn und Pb abgereicherter Rückstand, eine kondensierte Gasphase, die etwa 80 % Zn und variable Gehalte an Pb und Cl enthält, und CO erhalten. Der eisenreiche Rückstand könnte direkt in einem Hochofenprozess weiterverarbeitet werden. In einem Prozess im industriellen Massstab würde die kondensierte Gasphase in einem Zn-Kondensator kondensiert und das Pb in der flüssigen Phase abgetrennt. Das CO würde zur Energiegewinnung genutzt.
- Der Prozess kann bei Kenntnis der Reaktionskinetik gut mit einem einfachen Modell beschrieben werden.
- Als wichtigste Verlustquellen wurden die aus der Kavität rückgestrahlte Energie, Verluste durch instationären Betrieb und Leitungsverluste identifiziert.

### 3.7 Machbarkeit

Mögliche Einsatzgebiete der solarthermischen Methoden wurden untersucht und mit konventionell beheizten Referenzanlagen verglichen (Kapitel 9.1, 9.2). Bei kombiniertem Betrieb (solare Heizung tagsüber für die carbothermische Reduktion bei hohen Temperaturen, konventionelle Heizung nachts für die Pyrolyse bei tieferen Temperaturen) können solche Anlagen gewinnbringend betrieben werden (Kapitel 9.5).

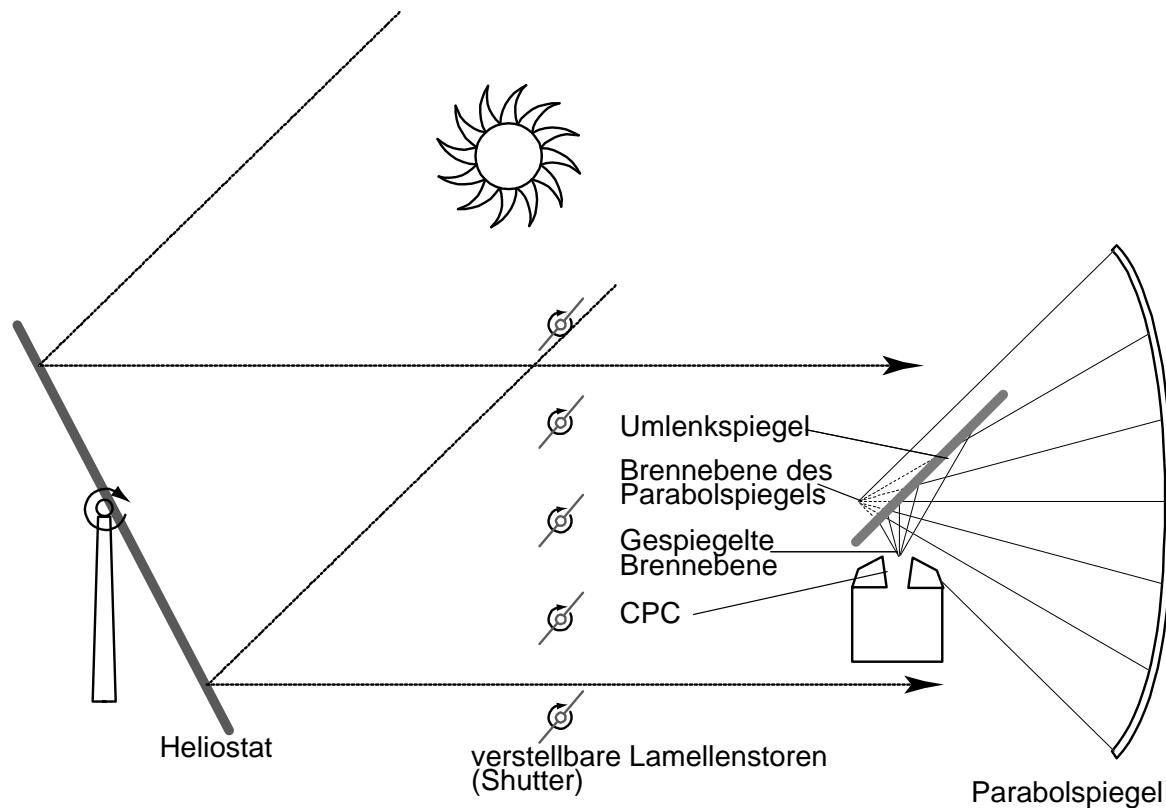
### 3.8 Ausblick

Das technische Konzept des Reaktors ist im Schweizer Patent Nr.: 1240/01 (vom 7. Juli 2001) dargelegt. Es wird ein solarthermischer Reaktor für thermische und thermo-chemische Reaktionen beschrieben. Er besteht aus einem Reaktorgefäß, einem Reaktionsraum, Materialbeschickung, Heizungskavität und Zusatzheizung (für 24h Betrieb). Mit diesem Konzept könnten sowohl organische Reststoffe pyrolysiert als auch Filterstäube wie EAFD reduziert die Schwermetalle abgedampft werden. Mit einer angepassten Eduktförderung und Wärmeübertragung können Wirkungsgrade erwartet werden, die einen ökonomisch attraktiven Betrieb der Anlage erwarten lassen. Wird dann noch der Erlös durch den Verkauf der Produkte berücksichtigt, kann auch ohne Vergütung des eingesparten CO<sub>2</sub> ein gewinnbringender Betrieb der Anlage erwartet werden.

## TEIL B: AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

### 4 Reaktorkonzept

Die Solarversuche sollen im Sonnenofen des Paul Scherrer Instituts (PSI) durchgeführt werden. Die vom Parabolspiegel kommende horizontale konzentrierte Solarstrahlung muss um  $90^\circ$  umgelenkt werden, da der Reaktor von oben bestrahlt wird. Eine schematische Darstellung des Sonnenofens am PSI ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

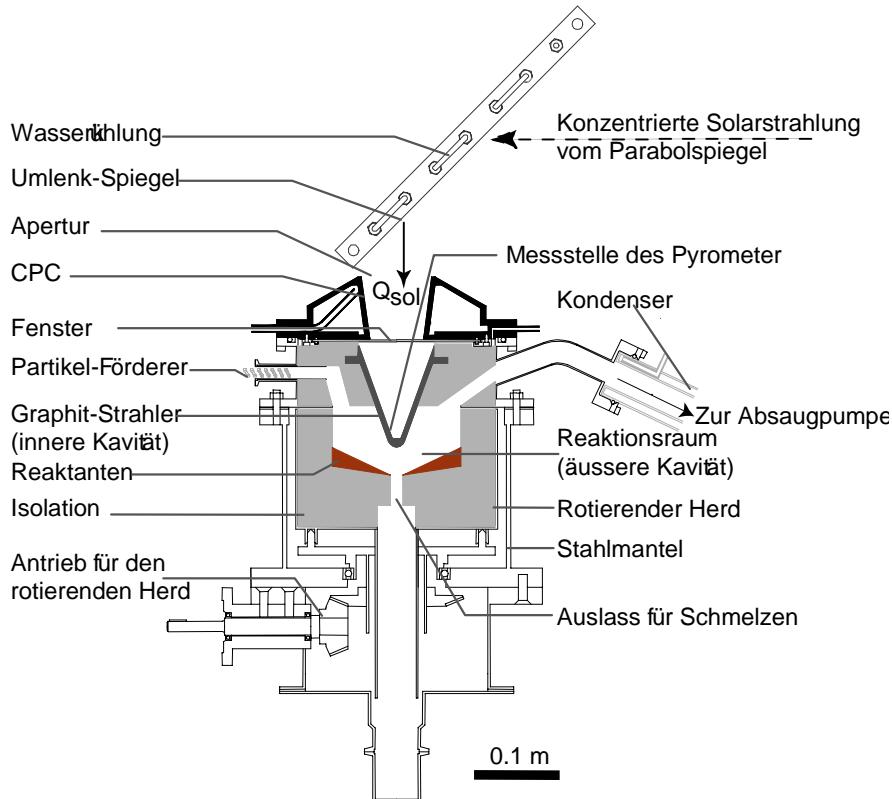


**ABBILDUNG 4.1** Schematische nicht massstabgetreue Darstellung des Sonnenofens am PSI.

Die am Heliostaten umgelenkte Solarstrahlung wird am Parabolspiegel konzentriert, am Umlenkspiegel um  $90^\circ$  umgelenkt und tritt vertikal von oben in den Reaktor ein. Die eingestrahlte solare Leistung wird durch Variation der Stellung der Lamellenstoren geregelt.

In Abbildung 4.2 ist ein Querschnitt durch den patentierten Reaktor mit den wichtigsten Bestandteilen dargestellt. Das technische Konzept des Reaktors ist im Schweizer Patent Nr.: 1240/01 (vom 7. Juli 2001) dargelegt. Der untere rotierende Teil mit Antrieb und Stahlmantel wurde von der Firma MGC Plasma AG, der obere nicht rotierende Teil mit den optischen Komponenten von der Gruppe für solare Verfahrenstechnik am PSI konstruiert und gebaut. Er besteht aus einem Reaktionsraum mit einem langsam rotierenden (10 Umdrehungen pro Minute) Herd, der durch den in den Reaktionsraum hineinragenden Graphitstrahler beheizt wird, und aus den optischen Komponenten Umlenkspiegel, CPC und Fenster. Seitlich sind je eine Öffnung für die Eduktförderung bei kontinuierlichen Versuchen und für die Entfernung der gasförmigen Reaktionsprodukte ange-

bracht. Am Gasaustritt ist ein wassergekühltes Pyrexrohr angeflanscht, das als Partikelkondensator dient. Um den Luftsauerstoff am Beginn des Versuchs zu verdrängen und um die gasförmigen Produkte auszutragen, kann der Reaktor durch die Stickstoffeinlässe am Boden des Reaktors und zwischen Fenster und Kavität mit Stickstoff gespült werden. Der Stickstoffstrom am Fenster soll zudem ein Niederschlagen von flüchtigen Komponenten und Partikeln verhindern.

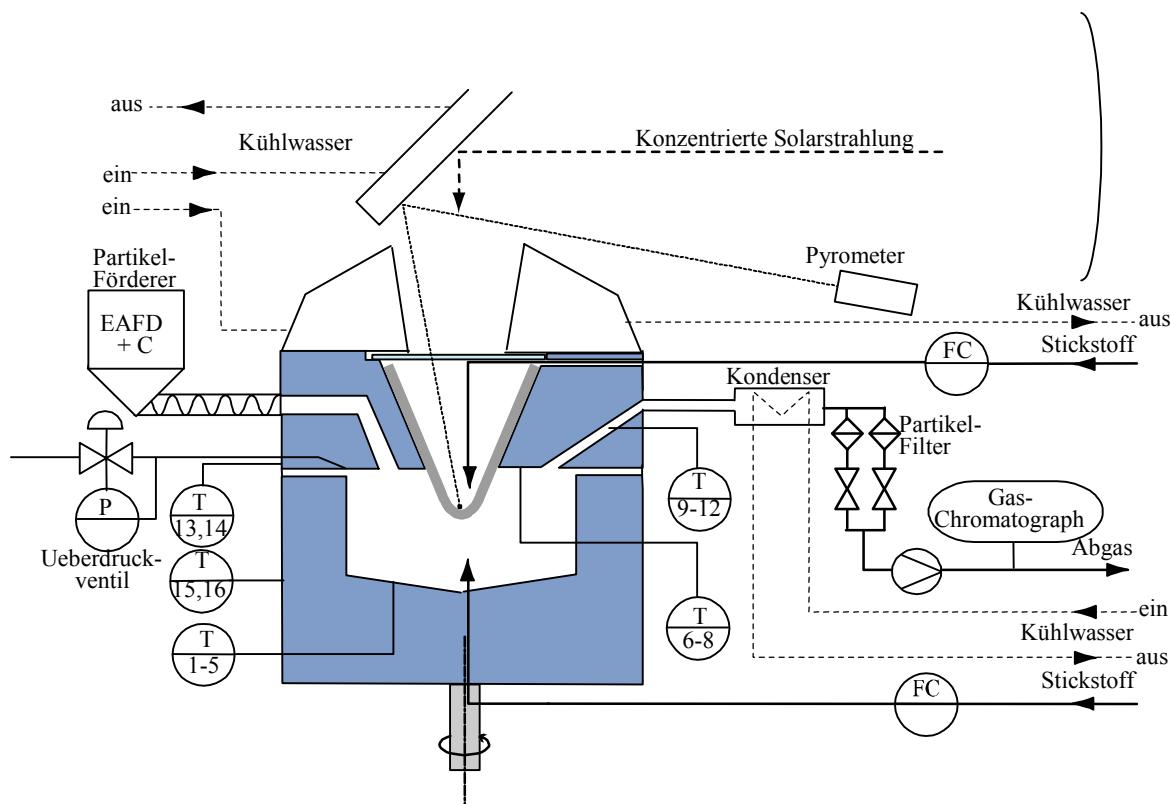


**ABBILDUNG 4.2** Querschnitt durch den gebauten Reaktor

Die am Umlenkspiegel umgelenkte Strahlung wird in einer vereinfachten CPC (Abbildung 4.8), einem konischen Sekundärkonzentrator, weiter konzentriert. Die Strahlen treten aus der Austrittsebene der CPC aus und treffen auf die innere Kavität, den Graphitstrahler, und werden absorbiert. Dieser heizt dann die äußere Kavität, den Reaktionsraum. Um einen gasdichten Reaktor zu erhalten und den Graphitstrahler vor dem Luftsauerstoff zu schützen, wird ein Quarzglasfenster entweder am Ausgang (Abbildung 4.1 und 4.2) oder an der Apertur des CPC (Abbildung 4.8) eingebaut. Die Edukte können im kalten Reaktor vorgelegt werden (Chargenmodus) als auch in den heißen Reaktor gefördert werden (kontinuierlicher Modus). Die Verweilzeit der Reaktanden in der Strahlung ist durch Variation der Förderrate einstellbar. Nichtflüchtige Phasen bilden einen Rückstand, der im Herd verbleibt, gasförmige Produkte werden durch den Gasauslass entfernt. Durch die Rotation des Herdes mit 10 Umdrehungen pro Minute werden bei kontinuierlicher Eduktförderung die geförderten Reaktanden gleichmäßig auf dem Herdboden verteilt.

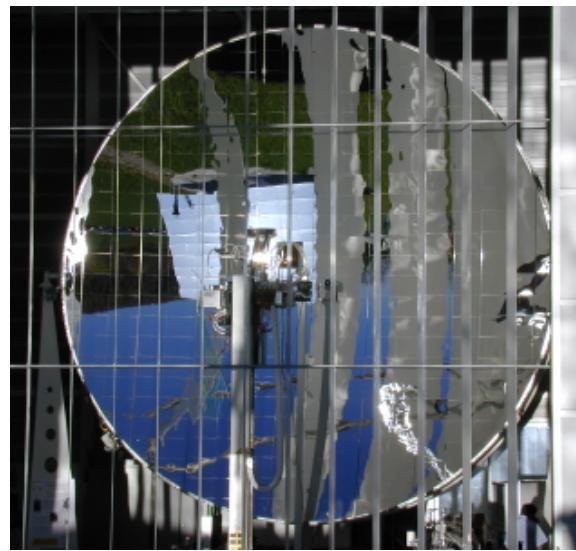
## 4.1 Versuchsaufbau

Ein Schema des Reaktors mit den Mess- und Regeleinrichtungen ist in Abbildung 4.2 dargestellt.



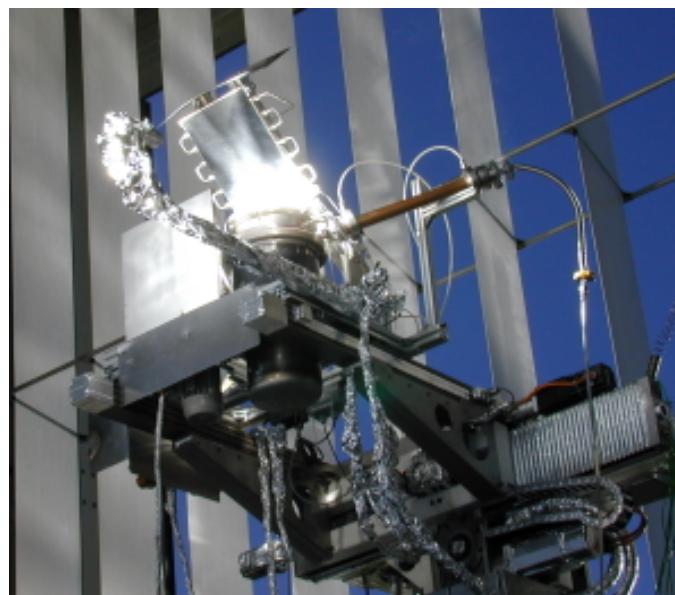
**ABBILDUNG 4.3** Flussdiagramm des Reaktors mit den Mess- und Regeleinrichtungen.

Die Temperaturen im Reaktor und an der Reaktoraussenwand werden mit Thermoelementen Typ K, die Oberflächentemperatur des Graphitstrahlers berührungslos mit einem „solarblinden“ Pyrometer gemessen. Die Stickstoffströme an den Gaseinlässen werden gemessen und geregelt, und die Zusammensetzung des Abgases wird mittels GC bestimmt und aufgezeichnet. Der Reaktorinnendruck wird durch eine Druckmessdose gemessen und kann durch Leistungsänderung der Pumpe am Gasauslass reguliert werden. Die äussere Kavität dient als Reaktionsraum, die innere ist ein konischer Hohlkörper aus Graphit. Der Einfachheit halber wird die innere Kavität als Kavität, die äussere als Reaktionsraum bezeichnet. Zur Bestimmung der Verteilung der Strahlungsflussdichte und somit der eingestrahlten Leistung ist neben dem Reaktor in der Brennebene des Parabolspiegels ein „Target“ (Kapitel 7.1) montiert. Der CPC, der Umlenkspiegel, das Target und der Kondensator sind wassergekühlt. In Abbildung 4.4 ist der Reaktor während einem Solarexperiment in Betriebposition vom Heliostaten aus zu sehen. Der Parabolspiegel ist im Hintergrund zu erkennen.



**ABBILDUNG 4.4** Versuchsreaktor in Betriebsposition

Abbildung 4.5 zeigt einen Blick auf den Reaktor während des Experiments vom Parabolspiegel aus gesehen. Die weisse vertikale Platte links neben dem Reaktor ist, das „Target“, wo für jeden Versuch die Strahlungs-Flussdichten und die genaue Lage der Brennebene bestimmt werden.



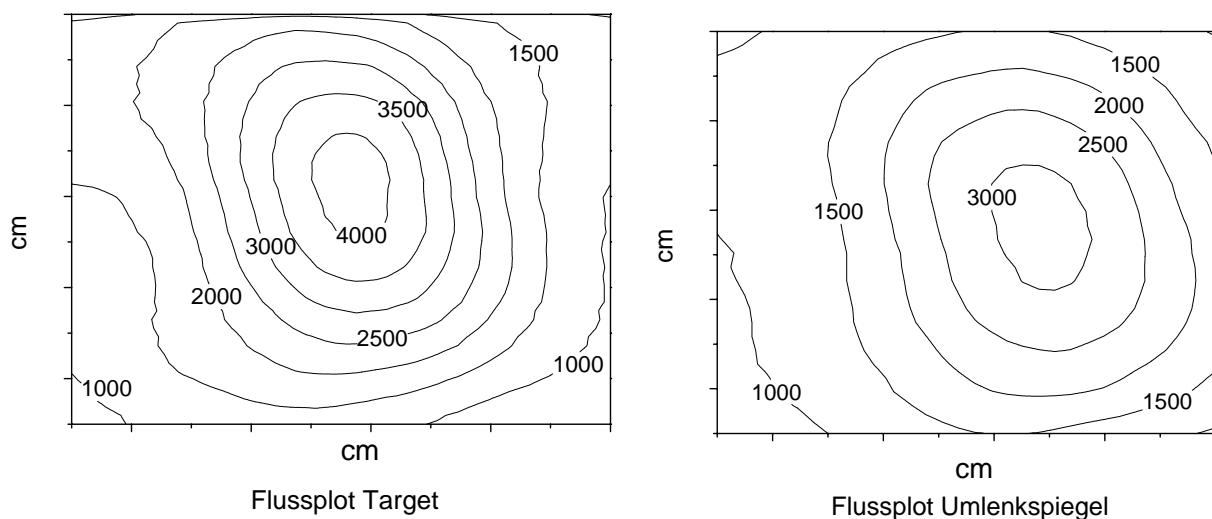
**ABBILDUNG 4.5** Versuchreaktor in Betrieb

## 4.2 Optische und wärmeübertragende Komponenten

Um das vom Parabolspiegel her kommende konzentrierte Sonnenlicht effizient in den Reaktor einzubringen, werden ein *Umlenkspiegel*, ein *Sekundärkonzentrator*, ein *Graphitstrahler* und ein *Fenster* benötigt.

### Umlenkspiegel

Der Umlenkspiegel ist so positioniert, dass die hinter ihm liegende Brennebene des Parabolspiegels auf die Apertur gespiegelt wird. Der Spiegel besteht aus einer diamantglanzgefrästen wassergekühlten Aluminiumplatte. Zur Bestimmung des totalen Umlenkverlusts wurde nach der Bestimmung der Strahlungsflussdichte auf dem Target diejenige des Umlenkspiegels bestimmt, indem das Target horizontal in die Position der Apertur montiert wurde und über den Umlenkspiegel die Strahlungsflussdichte bestimmt wurde (Abbildung 4.6). (Zur Bestimmung der Flussdichten und Konzentrationen siehe auch Kapitel 7.1).



**ABBILDUNG 4.6** Flussplot des vertikalen Targets ( $y = 10 \text{ cm}$ ,  $x = 8.2 \text{ cm}$ ) und des Umlenkspiegels ( $y = 11.1 \text{ cm}$ ,  $x = 8.2 \text{ cm}$ ). Die solare Strahlungsflussdichte betrug  $797 \text{ W/m}^2$ . Die Konturlinien entsprechen der Konzentration in Sonnen (1 Sonne =  $1 \text{ kW/m}^2$ ).

Die über die Aperturfläche bestimmte durchschnittliche und maximale Konzentrationen in Sonnen und die Leistungen über die Aperturfläche vor und nach der Umlenkung sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Durch die Umlenkung geht rund ein Drittel der Leistung und der Konzentration verloren. Bei dieser Messung werden die Abschattungsverluste durch den Reaktor mitberücksichtigt.

**TABELLE 4.1** Leistungen und Konzentrationen über der Aperturfläche auf dem Target vor und nach der Strahlumlenkung. Daten sind vom 10. 7. 2001.

	[kW]	[Sonnen]	$C_{\max}$ [Sonnen]
Target	14.7	2951	4217
Umlenkspiegel	10.5	2115	3193

## Kavität

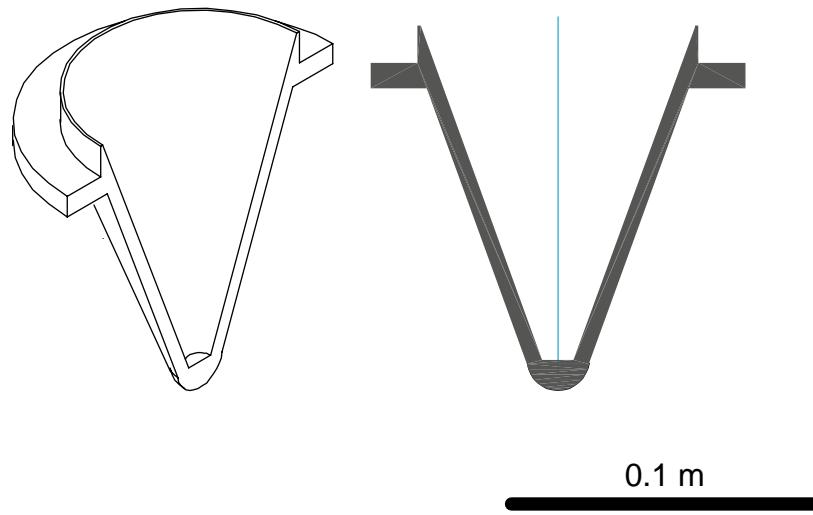
Für den Bau der inneren Kavität wurde Graphit gewählt. In Tabelle 4.2 sind die Eigenschaften von Graphit aufgeführt, die für die vorgesehenen Anwendungen von Bedeutung sind.

**TABELLE 4.2** Eigenschaften von Graphit, die für den Bau von Schwarzkörperstrahlern vorteilhaft sind.

- hohe Emissivität ( $\epsilon > 0.9$ )
- Temperaturbeständigkeit in inerter Atmosphäre ( $> 3000$  K)
- hohe Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda > 50$  W/m·K)
- geringe Wärmeausdehnung (erlaubt hohe Temperaturgradienten)
- ausreichend mechanisch belastbar
- relativ reaktionsträge
- konventionelles Konstruktionsmaterial, relativ preisgünstig
- mit gängigen Maschinen bearbeitbar

Um eine möglichst hohe Temperatur des in den Reaktor hineinragenden Teils zu erreichen, wurde ein konischer Hohlkörper mit den in Tabelle 4.3 angegebenen Eigenschaften und Dimensionen gebaut (Abbildung 4.7).

Die Kavität wurde durch die Firma Steinemann Carbon AG hergestellt.



**ABBILDUNG 4.7** Isometrieschnitt und Querschnitt der Kavität.

**TABELLE 4.3** Dimensionen und Eigenschaften der Kavität.

Höhe [m]:	0.12
Durchmesser [m]:	0.09
Wandstärke [m]:	0.005
Emissivität $\epsilon_K$ :	0.9
scheinbare Emissivität $\epsilon_s$ :	0.97

Als scheinbare Emissivität  $\epsilon_s$  wird der Quotient der aus der Kavitätsöffnung  $A_{\text{Öffnung}}$  abgestrahlten Leistung  $Q$  und der von einem schwarzen Körper mit der Fläche der Kavitätsöffnung abgestrahlten

Leistung  $Q_{BB}$  (Gleichung 4.1) bezeichnet. Mit einer scheinbaren Emissivität  $\varepsilon_s$  von 0.97 für die gebaute Kavität wird ein Schwarzkörper gut angenähert:

$$\varepsilon_s = \frac{Q}{Q_{BB}} = \frac{Q}{A_{Oeffnung} \cdot \sigma \cdot T_K^4} \quad \text{GI 4.1}$$

Für die eingestrahlte Energie in den Reaktionsraum  $Q_N$  sind der Temperaturunterschied zwischen Kavität und Reaktorwand und die Fläche des in den Reaktionsraum hineinragenden Teils der Kavität  $A_{K,N}$  und die Fläche des Reaktorinnenraums  $A_R$  massgebend. Werden die Kavität und der Reaktionsraum als Zylinder in einem geschlossenen Körper (Umhüllung) angenähert, kann der Strahlungsaustausch mit Gleichung 1.2 beschrieben werden:

$$Q_N = \frac{A_{K,N} \cdot \sigma \cdot (T_K^4 - T_R^4)}{\frac{1}{\varepsilon_K} + \frac{A_{K,N}}{A_R} \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon_R} - 1 \right)} \quad \text{GI 4.2}$$

$Q_N$  ist die zwischen der Kavität und der Reaktorwand ausgetauschte Energie.  $A_{K,N}$  ist die in den Reaktor hineinragende Kavitätsfläche,  $A_R$  die Oberfläche des Reaktionsraums,  $T_K$  und  $T_R$  die Temperaturen der Kavität und der Wand des Reaktionsraums,  $\varepsilon_R$  und  $\varepsilon_K$  die Emissivitäten der Oberflächen der Kavität und der Wand des Reaktionsraums und  $\sigma$  die Stefan-Boltzmannkonstante. Die Anordnung von zwei Kavitäten in Serie hat mehrere Vorteile:

- Durch die indirekte Bestrahlung ist die spektrale Zusammensetzung der in den Reaktionsraum emittierten Strahlung von der Strahlungsquelle unabhängig.
- Das Fenster ist vor Partikeln und kondensierbaren Gasen geschützt.
- Die innere Kavität kann hohe Temperaturgradienten aufnehmen und schützt so die keramische Isolation der äusseren Kavität vor thermischen Schocks.

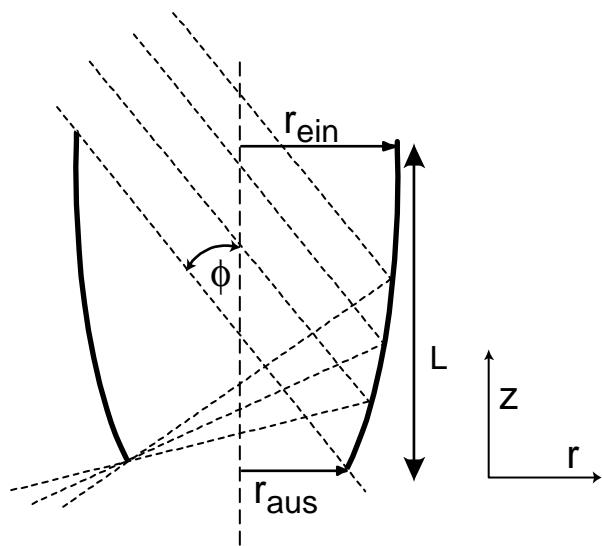
Ein grosser Nachteil eines indirekt beheizten Reaktor sind die durch die benötigten hohen Temperaturen der Kavität grossen Rückstrahlverluste  $Q_{Rück}$  (Gleichung 4.3) und die durch die Wärmeübertragung entstehenden Verluste:

$$Q_{Rück} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_{Oeffnung} \cdot T_R^4 \quad \text{GI 4.3}$$

Die Rückstrahlverluste können minimiert werden, wenn die Oberfläche der Kavität möglichst gross gewählt wird, so dass die Kavitätstemperatur bei gleichbleibender abgestrahlter Leistung sinkt.

## Sekundärkonzentrator

Ein Sekundärkonzentrator wird eingesetzt, um die Strahlungsflussdichten (eingestrahlte solare Leistung in  $W/m^2$ ) zu erhöhen. So kann bei gleichbleibender eingestrahlter Leistung die Öffnungsfläche des Reaktors verkleinert und so die rückgestrahlte Leistung verringert werden. Sekundärkonzentratoren werden dort eingesetzt, wo Rückstrahlungsverluste durch die Öffnungsfläche des Reaktors durch die hohen Temperaturen des Strahlers bedeutend werden. Als Sekundärkonzentratoren werden unter anderem nicht abbildende Hohlspiegel, sogenannte Compound Parabolic Concentrators (CPC) verwendet [Welford & Winston]. In Abbildung 4.8 ist das Schema einer CPC dargestellt.  $r_{ein}$  und  $r_{aus}$  sind im dreidimensionalen Fall die Radien der Ein- und Austrittsöffnungen der Strahlen,  $L$  die Länge und  $f$  der halbe Akzeptantswinkel des CPC. Strahlen mit einem kleineren Winkel als  $f$  werden in der 3D-CPC gespiegelt und treten bei einer idealen CPC aus der Austrittsöffnung wieder aus. Strahlen mit einem grösseren Winkel als  $f$  treten nach mehrfacher Spiegelung wieder aus der Eintrittsöffnung aus. Die gestrichelten Linien deuten die gespiegelten Strahlen an.



**ABBILDUNG 4.8** Schema einer CPC.

Mit Gleichung 4.4 und 4.5 in Zylinderkoordinaten lässt sich die 3D- CPC berechnen:

$$r = \frac{2f \cdot \sin(\phi - \phi_{\max})}{1 - \cos \phi} - r_{\text{aus}} \quad \text{GI 4.4}$$

und

$$z = \frac{2f \cdot \cos(\phi - \phi_{\max})}{1 - \cos \phi} \quad \text{GI 4.5}$$

wobei  $f = r_{\text{aus}}(1 + \sin \phi_{\max})$  und  $2\phi \leq \phi \leq \pi/2 + \phi$ .

Der theoretische Konzentrationsfaktor  $C_{\text{CPC}}$  eines dreidimensionalen CPC wird nach Gleichung 4.6 berechnet:

$$C_{\text{CPC}} = \sin^{-2} \phi = \frac{r_{\text{ein}}^2}{r_{\text{aus}}^2} \quad \text{GI 4.6}$$

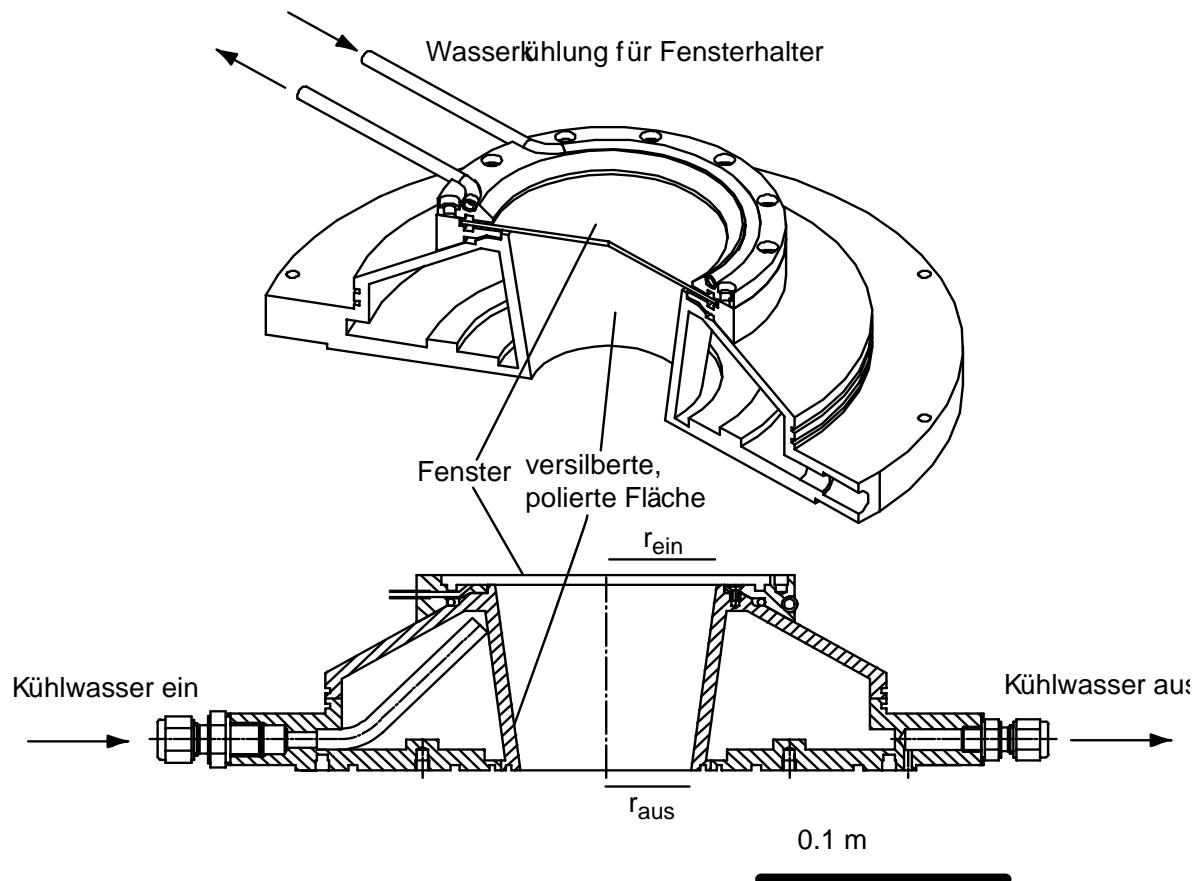
Der theoretische Konzentrationsfaktor entspricht dem Verhältnis zwischen Eintritts- und Austrittsfläche der Strahlen. Die Länge und die Radien der verwendeten CPC wurden so festgelegt, dass ein Konzentrationsfaktor von 1.5 erreicht werden kann und dass bei einer Reflektivität von 0.9 mehr als 2 kW in die Kavität eingestrahlt werden kann. Da in der CPC bereits konzentrierte Strahlung reflektiert wird, sind die Qualitätsanforderungen zur Verminderung von Verlusten hoch (Tabelle 4.4).

**TABELLE 4.4** Anforderungen an ein CPC.

- hohe spiegelnde Reflektivität
- gute Geometriegenauigkeit
- hohe Wärmeleitfähigkeit zur Vermeidung von lokalen Überhitzungen

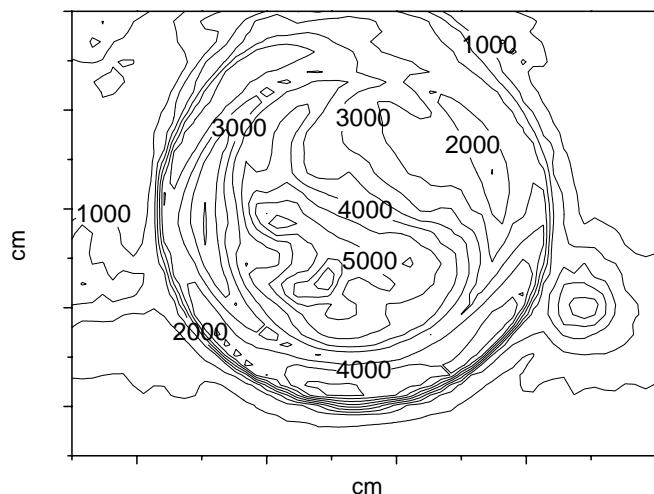
- wassergekühlt
- reinigbar

Da eine CPC nicht abbildend ist, verlassen die Strahlen den CPC mit einer homogenen Flussdichtheitverteilung in Form einer Halbkugel. Um eine konische Verteilung der Strahlen mit einem Raumwinkel von  $120^\circ$  zu erhalten, wurde der CPC als abgeschnittener Konus angenähert. Er wurde als wassergekühlter, versilberter Hohlkörper aus Anticorodal (Abbildung 4.9) gebaut. Durch das Aufbringen einer polierten versilberten Schicht kann eine hohe spiegelnde Reflektivität erreicht werden. Die Firma Collini-Flühmann AG versilberte und polierte die innere Fläche. Die nicht reflektierte (das heißt die absorbierte) konzentrierte Strahlung muss effizient weggekühlt werden können. Die Wärmeleitfähigkeiten von Aluminium und Silber sind genügend hoch, dass die durch Absorption von Strahlung entstehende Wärme abgeleitet werden kann und keine lokalen Überhitzungen entstehen.



**ABBILDUNG 4.9** Schema des verwendeten CPC (abgeschnittener Konus) als Isometrieschnitt (oben) und als vertikaler Querschnitt.

Ein Flussplot der CPC ist in Abbildung 4.10 zu sehen.



**ABBILDUNG 4.10** Flussplot der CPC vom 8.9.2000. Die solare Strahlungsflussdichte betrug 925 W/m<sup>2</sup>. Die Konturlinien entsprechen der Konzentration in Sonnen (1 Sonne = 1 kW/m<sup>2</sup>).

Am Flussplot des CPC in Abbildung 4.10 ist zu erkennen, dass die Verteilung der Flussdichte annähernd homogen ist. Die gemessenen und durch die Konturlinien angegebenen Konzentrationen enthalten auch den Anteil der Strahlen, die mit einem grösseren Winkel als  $\phi$  in die CPC eintrafen und zurückgespiegelt wurden. Deshalb ist mit dieser Messmethode keine quantitative Aussage über den Konzentrationsfaktor und die Leistung der CPC möglich.

### Fenster

Da Graphit bei Temperaturen über 700 K von Sauerstoff oxidiert wird, muss die Kavität durch ein transparentes Fenster vor Luftsauerstoff geschützt werden. Es wird gasdicht mit O-Ringen oder mit Graphit-Flachdichtungen entweder bei der Apertur (Abbildung 4.8) oder an der Austrittsebene der CPC (Abbildung 4.1) eingebaut, so dass im Reaktor kontrollierte Bedingungen herrschen. Das Fenster muss eine hohe Transparenz im sichtbaren und im infraroten Wellenlängenbereich aufweisen. Die einfallende Solarstrahlung hat gemäss dem Wienschen Gesetz (Gleichung 4.7) die Spektralverteilung eines Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 5780 K:

$$\lambda_{\max} \cdot T = 2897.8 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

GI 4.7

Die maximale Intensität liegt im sichtbaren bei einer Wellenlänge von 0.5  $\mu\text{m}$ . Quarzglas mit einem tiefen Gehalt an OH-Gruppen hat eine sehr hohe Transmissivität im sichtbaren und nahen IR (>98%) und ist so nahezu transparent für Sonnenlicht. Die Kavität wird als Schwarzkörper betrachtet, der mit einer ungefähren Temperatur von 2000 K strahlt. Die maximale Intensität liegt dann bei einer Wellenlänge von 1.4  $\mu\text{m}$ . Die OH-Absorptionsbanden in Quarzglas zeigen sich ab einem OH-Gehalt von 150 ppm bei Wellenlängen um 1.39  $\mu\text{m}$ , 2.2  $\mu\text{m}$  und 2.72  $\mu\text{m}$  (Herstellerangaben Heraeus). Deshalb werden die Fenster getempert (Temperaturbehandlung), um den OH-Gehalt zu senken. Bei getemperten 2 mm dicken Quarzglasfenstern kann eine durchschnittliche Transmissivität von über 0.98 in einem Wellenlängenbereich von 0.28  $\mu\text{m}$  bis 2.5  $\mu\text{m}$  erwartet werden. Als Fenster wurden 2 mm dicke Scheiben mit einem Durchmesser von 120 mm (Infrasil 303, Heraeus) verwendet.

## 4.3 Weitere Komponenten

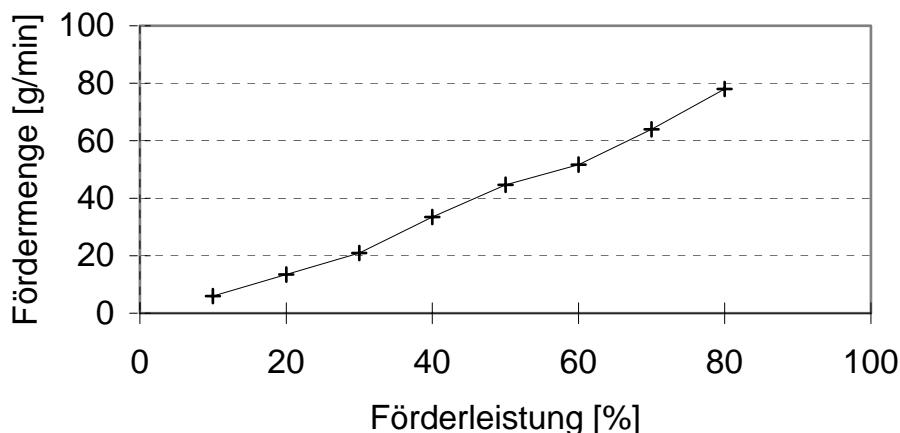
Da der Reaktor für eine Pilotanlage aufskalierbar sein soll, wurden ausser den optischen und wärmeübertragenden Komponenten alle Bauteile aus konventionellen Materialien gefertigt.

### Reaktionsraum

Die äussere Kavität besteht aus dem rotierenden Herd und dem nicht rotierenden oberen Teil. Rotierender und nicht rotierender Teil sind trennbar und gefertigt aus je einem Stahlmantel, der mit einer thermischen keramischen Isolation (KVR 164/400, bestehend aus 96%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 4%  $\text{SiO}_2$ , Rath AG) ausgekleidet ist. Die thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  bei 1000°C beträgt laut Herstellerangaben 0.2 W/m·K.

### Partikelförderer

Der für die kontinuierlichen Versuche verwendete Partikelförderer ist eine Eigenentwicklung der Gruppe für solare Verfahrenstechnik am PSI [Ganz]. Er kann bei Bedarf am Reaktor angeflanscht werden. Die Förderkennkurve (geförderte Menge in Abhängigkeit der Förderleistung) für eine Mischung von EAFD mit 13 % Aktivkohle ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Bei Raumtemperatur ist die geförderte Menge linear von der Förderleistung abhängig, sie reicht von 4 g/min bei 10 % Förderleistung bis 78 g/min bei 80 % Förderleistung.



**ABBILDUNG 4.11** Förderkennkurve des eingesetzten Partikelförderers. Verwendet wurde eine Mischung von EAFD mit 13% Aktivkohle.

### Thermoelemente

Die Messung der Wandtemperaturen erfolgte mit Thermoelementen Typ K, die etwa 1mm tief in die thermische Isolation gesteckt wurden, damit die Temperaturmessung nicht durch Wärmestrahlung verfälscht wurde.

### Pyrometer

Die Oberflächentemperatur der Kavität wurde mit einem „Solar Blind“ Pyrometer gemessen [Tschudi & Morian]. Diese Entwicklung des Labors für Solartechnik mit der Firma IMPAC misst die Temperaturstrahlung in einem engen Wellenlängenintervall um 1.4  $\mu\text{m}$ . Die Solarstrahlung wird bei dieser Wellenlänge fast vollständig durch den in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampf

absorbiert. Deshalb verfälscht die eintretende Solarstrahlung die Messung nicht. Die Emissivität der Oberfläche muss für pyrometrische Messungen bekannt sein. Für die Kavität wurde eine scheinbare Emissivität  $\epsilon_s$  von 0.97 angenommen.

### Kondenser

Der heisse mit kondensierbaren Komponenten beladene Abgasstrom wird am Reaktorausgang durch ein wassergekühltes Pyrexrohr geleitet, wo sich ein Teil der kondensierten Partikel abscheiden. Das Rohr hat einen Innendurchmesser vom 3 cm und eine Länge von 75 cm.

### Partikelfilter

Zum Sammeln kondensierten Produkte wird der Abgasstrom über Partikelfilter filtriert. Gute Erfahrungen wurden mit den rückspülbaren Edelstahl- Filterkerzen (Artikel FIA 2503-05-0003C-SSN) der Firma SKAN AG gemacht. Zwei Filterkerzen sind parallel im Gasstrom geschaltet. Während über die eine Kerze filtriert wird, kann die zweite durch einen Stickstoffpuls rückgespült werden, die Partikel werden im Kerzenbehälter gesammelt.

### Gaschromatograph

Im partikelfreien Gasstrom werden in einem Gaschromatograph (P200 Gas Analyzer, Microsensor Technology (MTI)) CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> bestimmt. Zur Gastrennung werden die Säulen A (HSA, 25 cm Länge) und B (MS-5A, 4 m Länge) von MTI verwendet. In Tabelle 4.5 sind die Messparameter und in Tabelle 4.6 die Retentionszeiten für die Gase auf der entsprechenden Säule aufgelistet.

**TABELLE 4.5** Messparameter für die Gastrennung auf den Säulen A und B.

Probennahme [s]	50
Einspritzzeit [ms]	15
Chromatogrammdauer [s]	110
Temperatur Säule A [°C]	90
Temperatur Säule B [°C]	60

Die Konzentrationen der Gase in vol-% werden mittels Wärmeleitfähigkeits-Detektor bestimmt.

**TABELLE 4.6** Retentionszeiten für die getrennten Gase auf den Säulen A und B.

Gas	RT Säule A [s]	RT Säule B [s]
H <sub>2</sub>	16	
O <sub>2</sub>	25	
N <sub>2</sub>	36	
CH <sub>4</sub>	45	
CO	74	
CO <sub>2</sub>		28

### Flow Controller

Die Gasflüsse werden mit Gasflussmessern („Flow Controller“) der Firma Bronkhorst mittels Wärmeleitfähigkeitsmessung bestimmt. Sie müssen für das verwendete Gas geeicht werden.

## **Druckkontrolle**

Der Reaktordruck wird mit einer Druckmessdose (FEMA) gemessen und aufgezeichnet. Ein mechanisches, von den Werten der Druckmessdose unabhängig funktionierendes Ablassventil spricht bei einem Überdruck von 250 mbar an, der zum Beispiel durch einen verstopften Gasauslass erzeugt werden kann. Mittels einer Membranpumpe, die vor dem GC im Gasstrom geschalten ist, wird der Druck geregelt.

## **Datenerfassung**

Alle Temperaturen, Wasserflüsse, Druck, die solare Strahlungsflussdichte und die Stellung der Lamellenstoren werden simultan mit der Messdatenerfassungs-Software „Messhaus“ (Delphin Systeme) aufgezeichnet. Als ASCII- Datei können diese Daten exportiert und mit einem beliebigen Programm weiterverarbeitet werden.

## 5 Chemische Thermodynamik

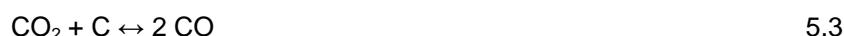
### 5.1 Gleichgewichtszusammensetzung

Mit Hilfe von thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen kann für eine Temperatur die Gleichgewichtszusammensetzung, die Gibbsche Freie Energie  $\Delta G^\circ$  und die Gleichgewichtskonstante  $K$  berechnet werden, wenn die Reaktionsgleichung bekannt ist. Damit kann vorausgesagt werden, ob eine Reaktion bei Zuführung der erforderlichen Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  spontan, das heisst ohne Arbeit zur Verfügung zu stellen, ablaufen kann. Die Gleichgewichtszusammensetzungen sagen jedoch nichts über die Reaktionsgeschwindigkeiten aus. Ist die Gleichgewichtszusammensetzung bei einer Temperatur bekannt, kann der Energiebedarf für die Reaktion und der thermische und der exergetische Wirkungsgrad berechnet werden. Eine detaillierte Zusammenstellung von Wirkungsgraden (Exergie- und Absorptionswirkungsgrade für verschiedene solare Konzentrationen und Reduktionsmittel) und Gleichgewichtszusammensetzungen für die carbothermische Reduktion von EAFD und Auto-RESH mittels konzentrierter Solarstrahlung ist in [Schaffner et al.] vorgestellt. Im folgenden wird eine kurze Übersicht über die Gleichgewichtszusammensetzung und Energiebedarf für die carbothermische Reduktion von EAFD dargelegt.

Die carbothermische Reduktion von Metalloxiden ist eine stark endotherme Reaktion. Sie lässt sich vereinfacht durch Reaktion 5.1 beschreiben:



Dabei ist Me das Metall und  $Me_xO_y$  das dazugehörige Metalloxid, C ist das Reduktionsmittel Kohlenstoff. Bei Temperaturen unterhalb 1000 K ist gemäss dem Boudouard-Gleichgewicht  $CO_2$  stabil, bei höheren Temperaturen und bei Kohlenstoffüberschuss ist CO stabil (Reaktionen 5.2 und 5.3):



Die Thermodynamik postuliert, dass bei einer Temperatur, wo die Änderung der Gibbschen Freien Energie einer Reaktion  $\Delta G_R$  (Gleichung 5.4) negativ ist, die Reaktion spontan auf die Produktseite verläuft, wenn die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  zur Verfügung gestellt wird. Bei endothermen Reaktionen wie der carbothermischen Reduktion von Metalloxiden nimmt  $\Delta G_R$  mit steigender Temperatur ab, während mit Ausnahme von Phasenübergängen  $\Delta H_R$  nahezu konstant bleibt. Die Enthalpie  $H(T)$  einer Spezies wird nach Gleichung 5.1 berechnet:

$$H(T) = H_f(298.15) + \int_{298.15}^T c_p dT + \sum H_{Tr} \quad GI 5.1$$

$H_f$  ist die Bildungsenthalpie bei 298.15 K,  $c_p$  die Wärmekapazität und  $H_{Tr}$  die Enthalpie für Phasenübergänge der entsprechenden Spezies. Die Werte für  $c_p$  sind entweder tabelliert oder als Polynom in der entsprechenden Literatur vorhanden [Barin, JANAF]. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  ist die Enthalpiedifferenz zwischen den Enthalpien der Produkte und der Edukte:

$$\Delta H_R = \sum v_i H_i(\text{Produkte}) - \sum v_i H_i(\text{Edukte})$$

**GI 5.2**

Ni sind die stöchiometrischen Faktoren der entsprechenden Spezies in der Reaktion. Die Gibbsche Freie Energie ist die Arbeit, die erhalten wird oder zur Verfügung gestellt werden muss:

$$G = H - TS$$

**GI 5.3**

Dabei ist S die absolute Entropie. Die Gibbsche Freie Energie einer Reaktion berechnet sich aus der Differenz der Gibbschen Freien Energien der Produkte und Edukte:

$$\Delta G_R = \sum v_i G_i(\text{Produkte}) - \sum v_i G_i(\text{Edukte})$$

**GI 5.4**

Bei einer Temperatur, wo  $\Delta G_R < 0$  ist, läuft eine Reaktion spontan, das heißt ohne Zufuhr von Arbeit, auf die Produktseite ab. Der Zusammenhang zwischen Temperatur,  $\Delta G_R$  und der Gleichgewichtszusammensetzung ist durch Gleichung 5.5 gegeben:

$$K \equiv \frac{\Delta G_R}{-R \cdot T} \quad \text{GI 5.5}$$

Dabei ist K die Gleichgewichtskonstante und R die allgemeine Gaskonstante. Die Gleichgewichtskonstante K wird aus den Aktivitäten, oder wenn die Aktivitäten für die Spezies = 1 sind, aus den Konzentrationen der einzelnen Produkt- und Eduktspezies im Gleichgewicht berechnet:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{GI 5.6}$$

[A], [B] und [C], [D] sind die Partialdrücke oder Aktivitäten der Edukte beziehungsweise der Produkte.

In Tabelle 5.1 sind für die angegebenen Redoxpaare (Metalloxid/Metall) die für die carbothermische Reduktion (Reaktion 5.1) erforderlichen Temperaturen, wo  $\Delta G$  null ist, und die entsprechenden Reaktionsenthalpien aufgelistet, wenn die Edukte bei 298 K eingesetzt und die Produkte bei der angegebenen Temperatur erhalten werden. Für die Berechnung der Gleichgewichtstemperaturen und Reaktionsenthalpien wurde das Programm HSC verwendet.

**TABELLE 5.1** Redox-Paar, Temperatur, bei der  $\Delta G_R$  null ist und die dazugehörige Reaktionsenthalpie für die carbothermische Reduktion, wenn die Edukte bei 298 K eingesetzt und die Produkte bei der angegebenen Temperatur erhalten werden. Einige Metalloxide werden zu tieferwertigen Verbindungen reduziert, bevor das Metall gebildet wird.

Redox-Paar	$T _{\Delta G=0} [\text{K}]$	$\Delta H_R [\text{kJ/mol}]$
ZnO/Zn	1230	419
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe	930	593
PbO/Pb	580	124
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr	1540	1008
CdO/Cd	780	183
Cu <sub>2</sub> O/Cu	370	66

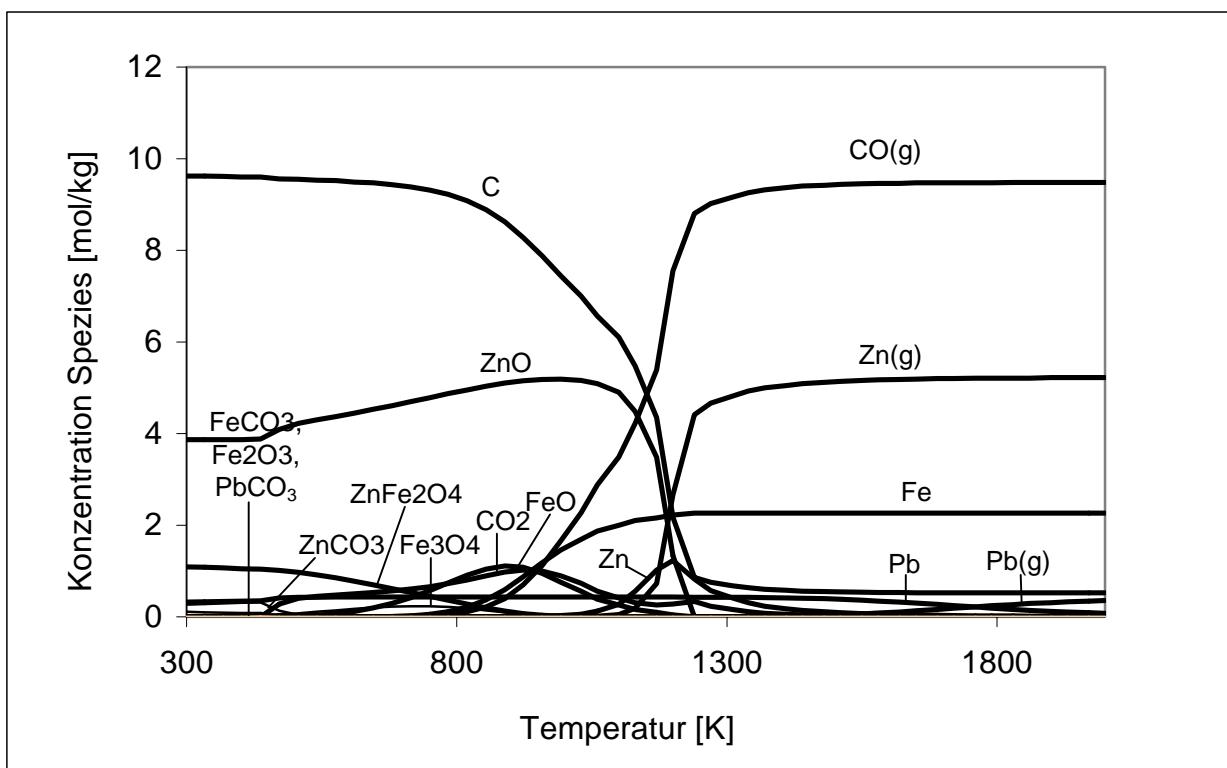
Der untersuchte EAFD enthält als wichtigste toxische Komponenten 38% Zn und 10% Pb (für eine ausführliche Beschreibung der Edukte und Produkte siehe Kapitel 6). Es müssen daher Temperaturen über 1250 K erreicht werden, damit die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung auf der Produktseite liegt. Die molare Zusammensetzung des Edukts ist in Tabelle 5.2 aufge-

listet. Die Phasen wurden an EAFD mittels Pulver-Röntgendiffraktion bestimmt. Eine Bleiphase konnte mit XRD nicht nachgewiesen werden. Es wurde angenommen, dass Pb in der höchsten Oxidationsstufe ( $Pb^{4+}$ ) vorliegt. Die Summe der Spezies in Tabelle 5.2 ergibt 845 g. Der Rest besteht hauptsächlich aus Alkali- und Erdalkalielementen, Chlor und Schwefel in röntgenamorphen Phasen. Es wurde angenommen, dass nur die in Tabelle 5.2 aufgeführten Spezies carbothermisch reduziert werden können.

**TABELLE 5.2** Molare Zusammensetzung von 1 kg EAFD, die für die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung verwendet wurde.

Spezies	Konzentration [mol/kg EAFD]
ZnO	4.10
$ZnFe_2O_4$	1.13
$PbO_2$	0.43
C (Reduktionsmittel)	10

In Abbildung 5.1 ist die Gleichgewichtszusammensetzung der carbothermischen Reduktion (Gleichung 5.1) für EAFD als Funktion der Temperatur dargestellt. Als Ausgangsmaterial für die Berechnung wurde 880 g der in Tabelle 5.2 aufgeführte Mischung mit 120 g Kohlenstoff verwendet.



**ABBILDUNG 5.1** Gleichgewichtszusammensetzung einer Mischung von EAFD mit 12 % C als Funktion der Temperatur.

Pb ist schon bei Temperaturen um 500 K stabil und liegt bis 1700 K kondensiert vor. Fe und Zn werden oberhalb 900 und 1100 K gebildet, Zn(g) ist oberhalb 1200 K die stabile Spezies. Entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht wird  $CO_2$  bei Temperaturen unter 1000 K gebildet, bei höheren Temperaturen ist CO stabil. Die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung sagt

voraus, dass Temperaturen von über 1200 K erreicht werden müssen, wenn aus der Eduktmischung als Produkte Zn(g), Pb, Fe und CO erhalten werden sollen.

## 5.2 Energiebilanz

Der Energiebedarf für die carbothermische Reduktion kann in vier Stufen unterteilt werden: die zum Aufheizen des Edukts benötigte Wärme  $Q_E$ , Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  bei Reaktionstemperatur, die Enthalpie für Phasenübergänge  $H_{Tr}$  fest-flüssig und flüssig-gasförmig, und sensible Wärme, die den Produkten beim Abkühlen von der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur entzogen wird. Da es vor allem beim Quenching schwierig ist, die sensible Wärme vollständig zurückzugewinnen, wird der Energiebedarf so berechnet, dass die Reaktionsprodukte bei Reaktionstemperatur erhalten werden und die sensible Wärme verloren geht. Der Energiebedarf für die carbothermische Reduktion von 1 kg EAFD, der 12 % C enthält, beträgt 3250 kJ/kg, wenn die Edukte bei 298 K eingesetzt und die Produkte bei 1500 K erhalten werden.

## 6 Charakterisierung der Edukte und Produkte

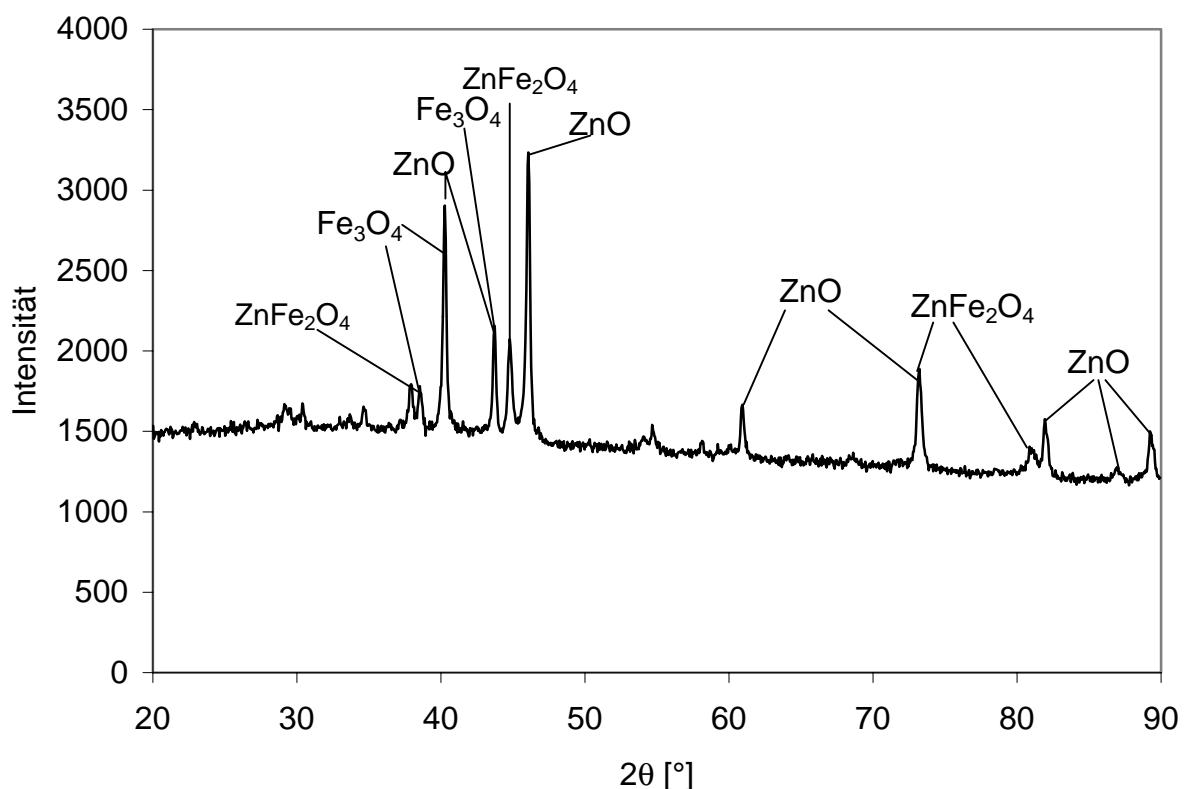
### 6.1 EAFD: verwendetes Edukt

Der verwendete EAFD, nach dem hohen Zn-Gehalt als hochgradiger EAFD bezeichnet, stammt von der Firma Marti AG. Die quantitative Zusammensetzung wurde mittels Röntgenfluoreszenz (Spectro X-Lab2000, Spectro Analytical Instruments) bestimmt. Die Spezies wurden mittels Röntgendiffraktometrie (X-Pert, Royal Philips Electronics) bestimmt. Die Konzentrationen der wichtigsten Elemente sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

**TABELLE 6.1** Elementare Zusammensetzung des verwendeten EAFD.

Element	Gehalt [%]
Zn	37.8
Fe	13.5
Pb	10.1
Cl	4-12
Erdalkalimetalle	0-5
Cu	0.2
Cd	0.09
Cr	0.12
Si	<2
C	<2
S	<1

Alkalimetalle (vor allem Na und K) sowie Sauerstoff als Oxid und Spurenelemente bilden die Summe auf 100 %. Im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 6.1) sind die wichtigsten Spezies markiert. Die wichtigsten Phasen sind  $ZnO$ ,  $ZnFe_2O_4$  und  $Fe_3O_4$ . Eine Bleiverbindung konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden, die vorliegenden Bleiverbindungen scheinen röntgenamorph zu sein. Chlor-, Alkali- und Erdalkaliverbindungen wurden ebensowenig nachgewiesen. Blei-, Alkali- und Erdalkalosalze werden als Zusätze in der Glasherstellung eingesetzt. Deshalb erstaunt das Vorliegen dieser Elemente in amorpher Modifikation nicht.

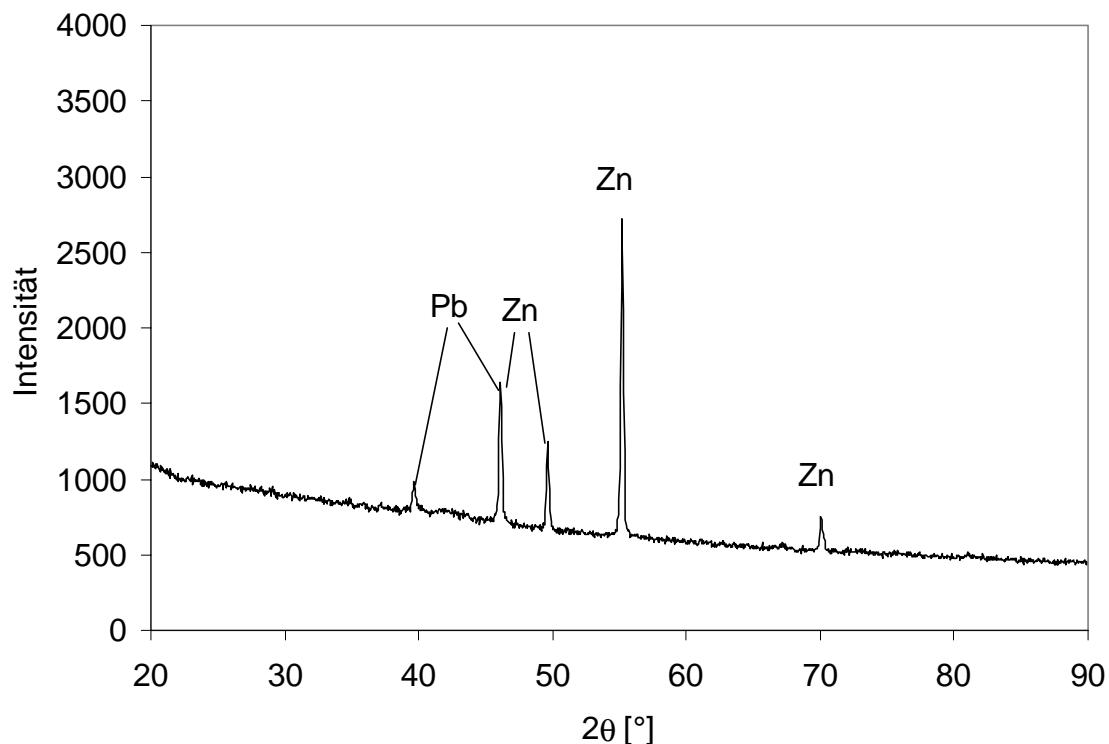


**ABBILDUNG 6.1** Röntgendiffraktogramm des verwendeten EAFD mit den wichtigsten identifizierten Phasen.

## 6.2 Produkte aus der carbothermische Reduktion von EAFD

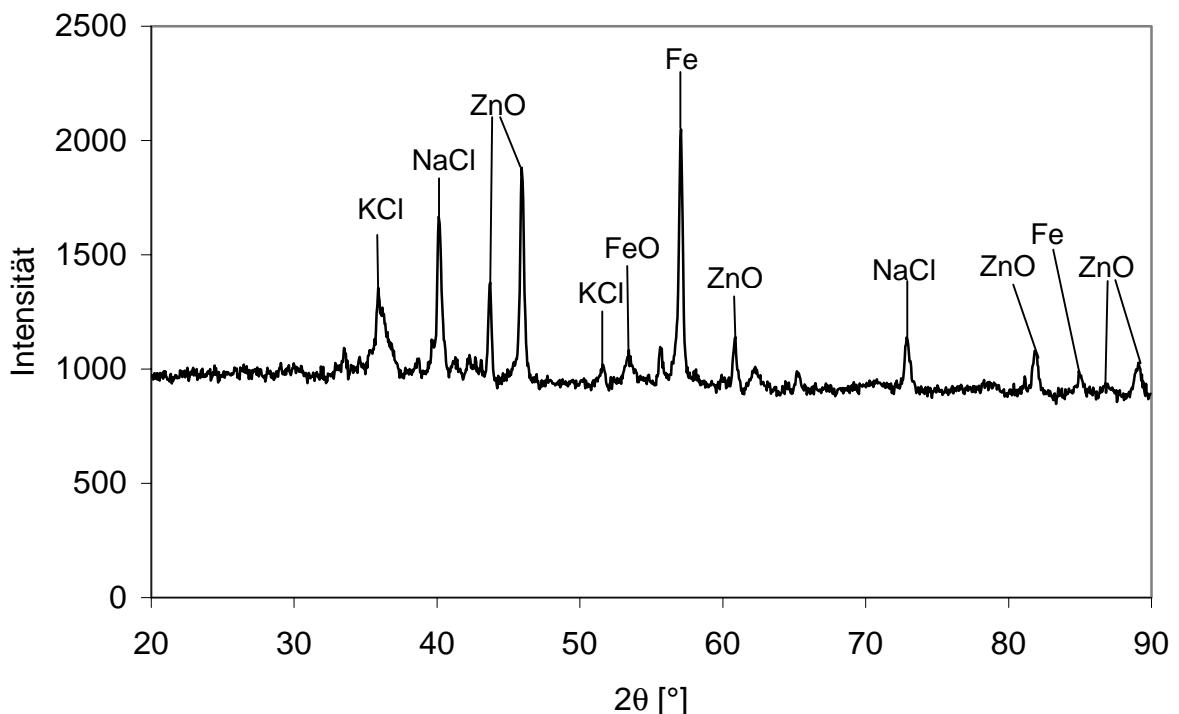
Die aus den Experimenten entstehenden kondensierten Produkte (Rückstand und kondensierte Gasphase) werden mittels Röntgenfluoreszenz und Röntgendiffraktometrie analysiert. Zudem wurde der Kohlenstoffgehalt des Rückstands mittel Verbrennungsanalyse bestimmt (LECO-RC 412). (Zur Bestimmung der Abgas-zusammensetzung siehe Kapitel 4.3). In Abbildung 6.2 ist ein typisches Röntgendiffraktogramm eines Kondensats aus der Gasphase dargestellt. Zn und Pb, aber kein ZnO wurden identifiziert. Die Abwesenheit von ZnO zeigt an, dass die Reaktion unter Sauerstoffausschluss stattgefunden hat und das in der Gasphase ausgetragene Zn nicht rückoxidierte. Die quantitative Gehaltsbestimmung mittels Röntgenfluoreszenz ergab Gehalte von 66 % Zn, 11 % Pb, 14 % Cl, 5 % K, 0.3 % Cd und weiteren Spurenelementen. Da ausser Zn und Pb keine weiteren Spezies nachgewiesen werden konnten, müssen die chlorhaltigen Verbindungen in einer röntgenamorphen Modifikation vorliegen, sie sind somit nicht nachweisbar.

Ein typisches Diffraktogramm des Rückstandes zeigt Abbildung 6.3. Der Versuch wurde bei 1230 K und mit einer Förderrate an Edukt von 4.7 g/min durchgeführt. Die Gehaltsbestimmung mittels Röntgenfluoreszenz ergab folgende Gehalte an den wichtigsten Elementen: 27 % Fe, 17 % Zn, 7 % Pb, 4 % Cl, 2.6 % K.



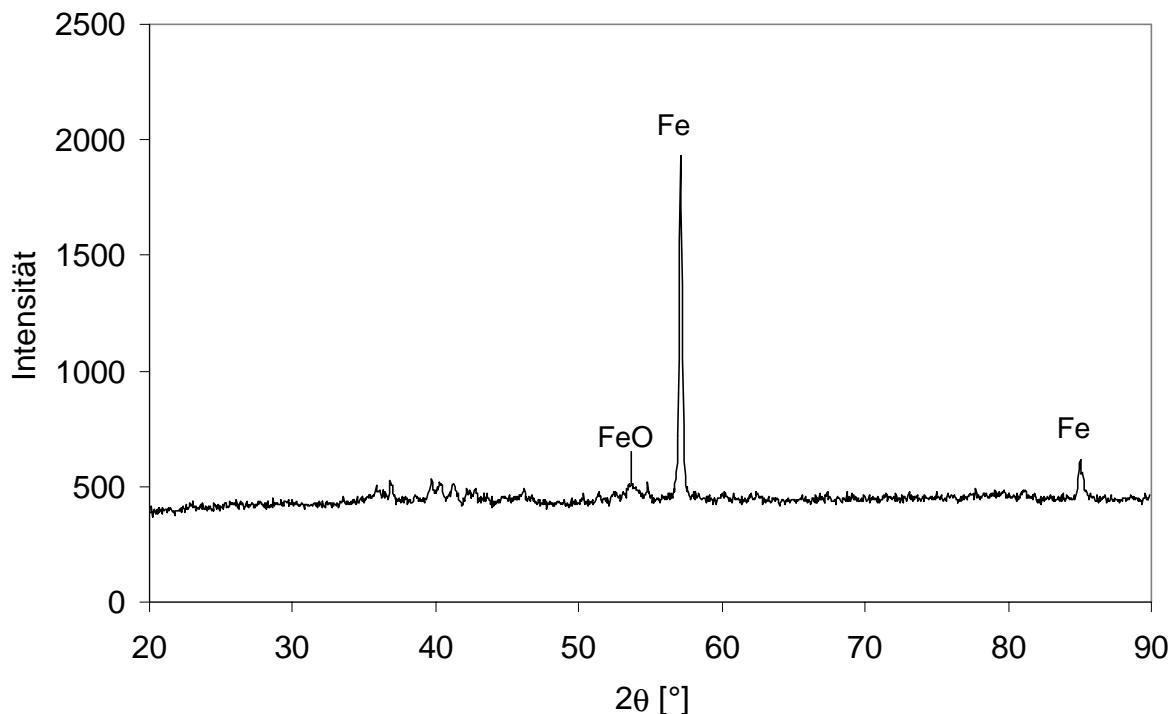
**ABBILDUNG 6.2** Typisches Diffraktogramm der kondensierten Partikel aus dem Gasstrom mit den identifizierten Spezies (Versuch 8).

Im Rückstand liegt Zn immer noch in oxidiertener Form als ZnO vor. Deutlich ist der Fe-Reflex ausgebildet, nur ein geringer Anteil des Eisens liegt als FeO vor.  $Fe^{3+}$  und Eisen-Zink-Verbindungen liegen überhaupt nicht mehr vor. Der unscharfe breite Reflex bei einem Winkel  $2\theta$  von  $36^\circ$  wurde als KCl identifiziert, derjenige bei  $40^\circ$  als NaCl. Somit kann mindestens ein Teil des Chlor zwei Verbindungen zugewiesen werden. Eine Pb-haltige Spezies konnte nicht nachgewiesen werden. Da der untersuchte Filterstaub aus einem thermischen Verfahren stammt, ist die Anzahl der möglichen Blei-Sauerstoffverbindungen hoch. Bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 1 bar und in einem Temperaturbereich von 470 K bis 1070 K wird  $PbO_2$  in mehreren Schritten zu PbO reduziert:  $\alpha-PbO_2 \rightarrow Pb_{12}O_{19} \rightarrow Pb_3O_4 \rightarrow PbO_{gelb}$ . Zudem treten Bleiverbindungen häufig amorph auf (Bleigläser, Hornblei) und sind dann mit Röntgenmethoden nicht identifizierbar. Deshalb kann nicht gesagt werden, aus welcher Vorgängerspezies das in der kondensierten Gasphase bestimmte Pb gebildet wurde.



**ABBILDUNG 6.3** Typisches Diffraktogramm eines Rückstandes (Versuch 31) mit 27 % Fe, 17 % Zn, 7 % Pb, 4 % Cl, 2.6 % K.

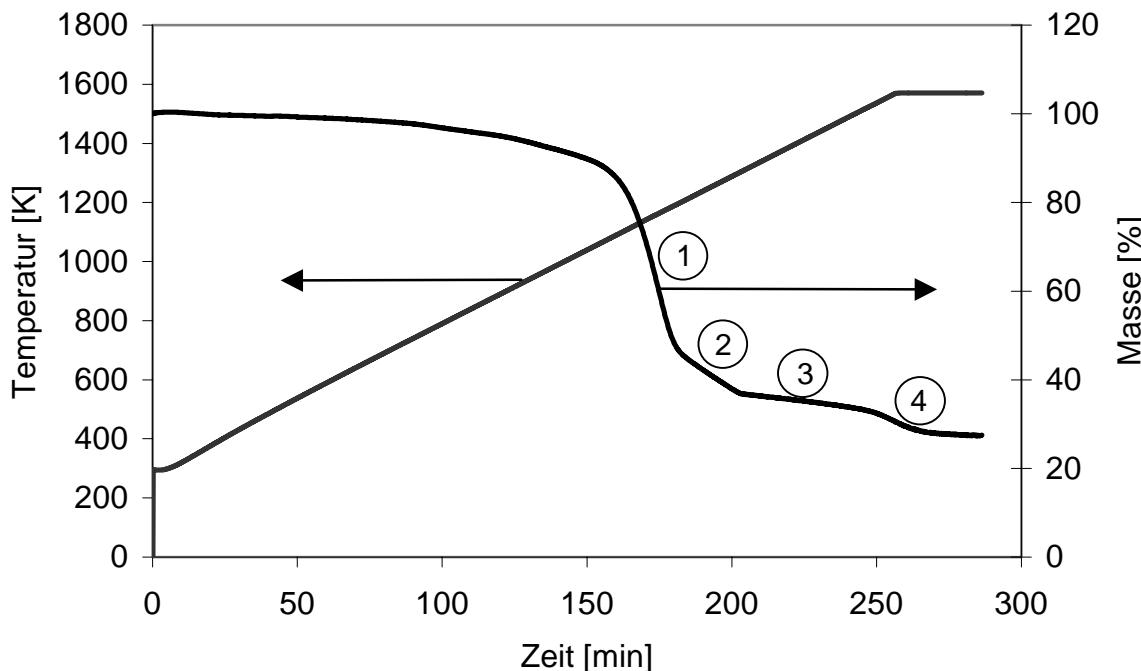
Ein Diffraktogramm Rückstands aus Versuch 8, bei dem eine nahezu vollständige Abreicherung an Zn und Pb erreicht wurde, ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Dieser Versuch wurde bei 1400 K und im Chargenmodus mit 30 g Edukt im Reaktor durchgeführt. Der Rückstand besteht überwiegend aus Fe und Spuren an FeO. Als weitere Elemente sind etwa 25 % Alkali- und Erdalkalimetalle, Chlor, Aluminium und Silizium in röntgenamorphen Phasen enthalten.



**ABBILDUNG 6.4** Diffraktogramm des Rückstandes aus Versuch 8 mit < 1 % Zn und Pb.

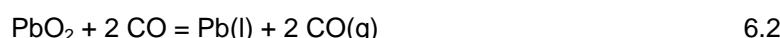
### 6.3 Kinetik der carbothermischen Reduktion von EAFD

Um eine Vorstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten unter annähernd idealen Bedingungen zu erhalten, zur Charakterisierung des Edukts und für die Erstellung eines Modells wurden thermogravimetrische Messungen mit EAFD, der mit 13 % Aktivkohle (Fluka Chemika Artikel 03866) versetzt wurde, durchgeführt (dieselbe Mischung wurde auch für die Solarversuche eingesetzt). Die Aufheizrate betrug 6 K/min, die eingesetzte Menge Edukt variierte zwischen 88 und 102 mg, die Tiegeloberfläche betrug  $1.327 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ . Als Trägergas wurde 0.1 l/min Stickstoff eingesetzt. Die Daten einer thermogravimetrischen Messung (Massenabnahme bei der entsprechenden Tiegeltemperatur und Zeit) sind graphisch in Abbildung 6.5 dargestellt. Auf der linken vertikalen Achse ist die Tiegeltemperatur, auf der rechten die Masse des Rückstandes in % vom Ausgangsmaterial, und auf der horizontalen Achse die Zeit aufgetragen. Die Massenabnahme kann in vier Teilschritte unterteilt werden. Die einzelnen Teilschritte 1-4 wurden aufgrund der Massenabnahme, der thermodynamischen Gleichgewichtstemperaturen und der Erfahrungen, welche Temperaturen in der Praxis für die jeweiligen Reaktionen erforderlich sind, den einzelnen Reaktionen zugeordnet.



**ABBILDUNG 6.5** Daten aus der thermogravimetrischen Messung von EAFD. Auf der linken vertikalen Achse ist der Temperaturverlauf, auf der rechten die Masse des Tiegelinhals in % der Ausgangsmasse aufgetragen. Der Massenverlust lässt sich in 4 Schritte unterteilen: 1 = Reduktion von ZnO und Abdampfung von Zn(g) und CO(g), 2 = Reduktion von PbO<sub>2</sub> und Entfernung von CO(g), 3 = Reduktion von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Entfernung von CO(g), 4 = Abdampfung von Pb(g).

Die Schritte 1-4 wurden den Reaktionen 6.1, 6.2, 6.3 und 6.4 zugeordnet:



Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate der carbothermischen Reduktion von Metalloxiden kann mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden:

$$k = k_0 \left[ \frac{-E_a}{RT} \right] \quad \text{GI 6.1}$$

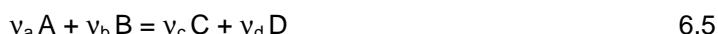
Dabei ist  $k$  die Geschwindigkeitskonstante,  $k_0$  der Frequenzfaktor,  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Wird der natürliche Logarithmus des Quotienten aus dem Massenverlust pro Fläche und Zeit,  $\ln(\Delta m / \Delta t \cdot A)$  gegen  $1/T$  aufgetragen, ergeben sich aus den Teilschritten 1-4 Geraden mit den Steigungen  $-E_a/R$  und den Achsenabschnitten  $\ln k_0$  bei  $1/T = 0$ . Daraus lassen sich die Aktivierungsenergien  $E_a$  und die Frequenzfaktoren  $k_0$  für die einzelnen Teilschritte berechnen. Die Aktivierungsenergien  $E_a$  und Frequenzfaktoren  $k_0$  für die Schritte 1, 2 und 4 sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Damit können die Reaktionsraten für die

Schritte 1, 2 und 4 bei der entsprechenden Temperatur berechnet und in das Modell integriert werden.

**TABELLE 6.2** Aktivierungsenergien  $E_a$  und Frequenzfaktoren  $k_0$  für die carbothermische Reduktion von ZnO (1) und PbO<sub>2</sub> (2) und für die Verdampfung von Blei (4).

Schritt	$E_a$ [kJ/mol]	$k_0$
1	159	$6.58 \cdot 10^6$ 1/mol·s·m <sup>2</sup>
2	20	$9799$ 1/mol·s·m <sup>2</sup>
4	10	$992$ 1/s·m <sup>2</sup>

Für Schritt 1 ist die Aktivierungsenergie hoch, die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit somit gross. Schritte 2 und 4 haben geringe Aktivierungsenergien, somit ist deren Reaktionsgeschwindigkeit nur schwach temperaturabhängig. Die carbothermische Reduktion ist eine Reaktion zweiter Ordnung und sie lässt sich vereinfacht beschreiben mit



Dabei ist A das Reduktionsmittel Kohlenstoff und B das Metalloxid, C und D sind CO und das Metall,  $v_i$  sind die stöchiometrischen Faktoren. Mit der Reaktionsvariable x kann die jeweilige Konzentration mit Hilfe der Anfangskonzentration  $[i]_0$  bestimmt werden:

$$[i] = [i]_0 + v_i x \quad \text{GI 6.2}$$

Die Änderung von x ist mit den Konzentrationsänderungen beim Ablauf der Reaktion 6.5 verknüpft:

$$\frac{dx}{v_A} = \frac{d[A]}{v_A} = \frac{d[B]}{v_B} = \frac{d[C]}{v_C} = \frac{d[D]}{v_D} \quad \text{GI 6.3}$$

Die zeitliche Änderung von x kann beschrieben werden mit:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot ([A]_0 + v_A x) \cdot ([B]_0 + v_B x) \quad \text{GI 6.4}$$

Nach Integration und ermitteln der Integrationskonstante aus den Anfangsbedingungen bei  $t = 0$  und Umformungen ergibt sich

$$k \cdot t = \frac{1}{v_B [A]_0 - v_A [B]_0} \cdot \ln \frac{[A]_0 \cdot ([B]_0 + v_B x)}{[B]_0 \cdot ([A]_0 + v_A x)} \quad \text{GI 6.5}$$

$[A]_0$  und  $[B]_0$  sind die Konzentrationen von A und B zur Zeit  $t = 0$ . Da die Reaktionsprodukte fortlaufend entfernt werden, sind die Reaktionsraten nur von den Konzentrationen der Edukte abhängig. Da mit der Entfernung der Reaktionsprodukte die Masse der Reaktanden abnimmt, kann die Konzentration der Edukte mit der Masse der Edukte angenähert werden. Der Phasenübergang Pb(l) → Pb(g) ist eine Reaktion erster Ordnung. Die zur Zeit t noch vorliegende Konzentration an A kann mit

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{GI 6.6}$$

berechnet werden. Die carbothermische Reduktion von ZnO verläuft sehr schnell. Bei den gewählten Förderraten bis 25 g/min besteht keine kinetische Limitierung. Schritt 2 (die carbothermische Reduktion von PbO<sub>2</sub>) wird bei der eingesetzten Zusammensetzung kinetisch nicht limitiert. Bei den gewählten Temperaturen und Förderraten sind die Reaktionsraten etwas höher als die Förderraten. Schritt 4 ist kinetisch limitiert, die Abdampfraten sind im untersuchten Temperaturbereich aber nicht stark von der Temperatur abhängig. Es können zwischen 45 % bei 1150 K und 55% bei 1300 K des geförderten Pb verdampft werden. Eine Interpretation der Werte aus den Schritten 2 und 4

ist schwierig, da Pb in einer Vielzahl von Verbindungen vorliegen kann, die bei einer Temperaturzunahme zerfallen oder verdampfen. Die Reaktionsmechanismen scheinen sich innerhalb der einzelnen Schritte nicht zu ändern, da die Geraden keinen Knick aufweisen. Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit derselben Mischung und unter vergleichbaren Bedingungen (Wegtransport der gasförmigen Produkt) durchgeführt wie die Solarversuche. Die ermittelten Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren sind auf die Solarversuche übertragbar.

## 6.4 Auto-RESH

Auto-RESH (REststoffe aus SHredderanlagen) ist die Leichtfraktion, die nach dem Shreddern von Altautos und anderen metallhaltigen weggeworfenen Konsumgütern (Z. B. Waschmaschinen, Kühlchränke und weitere Maschinen) mit Windsichtern von den spezifisch schwereren Komponenten abgetrennt wird. Da Altautos mengenmäßig den grössten Anteil an Shreddergut stellen, werden die Reststoffe Auto-RESH genannt. In einer grossangelegten Untersuchung vom Amt für Umweltschutz des Kantons Baselland wurde der in der Schweiz produzierte RESH charakterisiert. Die durchschnittlichen Gehalte der wichtigsten Komponenten sind in Tabelle 6.3 zusammenge stellt [Amt für Umweltschutz des Kt. Baselland, Schaffner et al.] Der Kohlenstoff stammt aus dem organischen Material (vor allem Plastikteile, Schaumstoffe, elektrische Isolationen), Kupfer von Drähten, Eisen, Chrom und Zink von verzinkten und verchromten Blechen, Chlor hauptsächlich aus PVC, Silizium aus Glas.

**TABELLE 6.3** Durchschnittliche elementare Zusammensetzung des untersuchten Auto-RESH.

Element	Gehalt [%]
C	38
Fe	14
Si	5
Cu	2.5
Zn	2.0
Cl	1.6
Pb	0.8
S	0.4
Cr	0.18
Cd	0.02
Erdalkalimetalle	0-10

Aufgrund des hohen Gehalts an Schwermetallen wird Auto-RESH in der Schweiz als Sondermüll betrachtet und darf nur noch als Zwischenlösung auf Deponien gelagert werden. In der Schweiz wird das Verbrennen in Sondermüllöfen mit Wärmerückgewinnung und einer effizienten Rauchgasreinigung als gangbarer Weg für die Verwertung von Auto-RESH betrachtet. Zur Zeit wird ein Teil des Auto-RESH wird in Kehrichtverbrennungsanlagen dem normalen Müll zugemischt und verbrannt. Der Bau eines Sondermüllofens wurde zwar projektiert, ist aber bisher am politischen Widerstand gescheitert.

## 7 Solarversuche

### 7.1 Vorbereitungen

Der Reaktor wurde auf dem Dreiachsentsch so aufgebaut, dass die gespiegelte Brennebene des Parabolspiegels auf die Apertur zu liegen kam. Nach Beladen des Reaktors für Chargenversuche oder nach Anflanschen des gefüllten Partikelförderers wurde der Reaktor mit Stickstoff gespült, mittels einer Membranpumpe ein geringer Unterdruck von etwa 20 mbar angelegt, auf Dichtigkeit geprüft und der Sauerstoffgehalt im Abgas bestimmt. Zur Messung der Strahlungsflussdichtenverteilung ist neben dem Reaktor in der Brennebene des Parabolspiegels ein Lambertsches Target (mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtete, diffus reflektierende, wassergekühlte Platte) auf dem Dreiachsentsch montiert. Das Bild der vom Parabolspiegel kommenden konzentrierten Strahlen wird mit einer geeichten CCD-Kamera aufgenommen. Die in die Aperturfläche eingestrahlte Leistung wird durch numerische Integration mittels der Software „Optimas“ ermittelt. Die Messgenauigkeit liegt bei etwa  $\pm 20\%$  [Seitz, Wuillemin]. Die Eichung der Kamera erfolgte mit einem Absolut-Radiometer, mit dem die Leistung an verschiedenen Punkten gemessen wurde. Die CCD-Kamera dient gleichzeitig zur Bestimmung der Position der Apertur relativ zur Brennebene des Parabolspiegels und zum Beobachten des Versuchs.

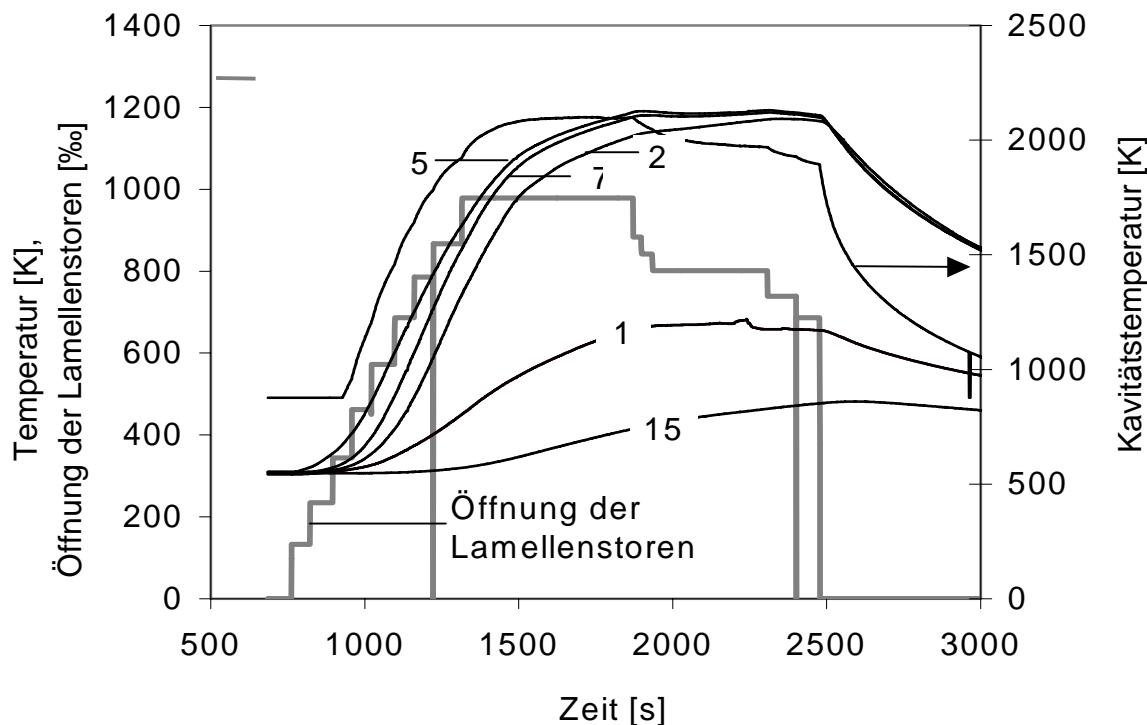
### 7.2 Versuche mit EAFD

Mit EAFD wurden sowohl Chargen- als auch kontinuierliche Versuche durchgeführt. Die vorgelegte Menge an Edukt (EAFD mit 13 % Aktivkohle) in den Chargenversuchen betrug 30 g, 100 g und 200 g, die Förderrate in den kontinuierlichen Versuchen 2.2 - 24 g/min. Es wurde ein Temperaturbereich von 1150 K bis 1400 K untersucht. Neben Aktivkohle wurde auch Pyrokoks als Reduktionsmittel verwendet. Weitere Versuche wurden mit einer zweiten thermischen Behandlung von Rückständen gemacht.

#### 7.2.1 Chargenversuche

Es wurden Chargenversuche mit 30 g, 100 g und 200 g vorgelegtem Edukt durchgeführt. Die Bedingungen wie Aufheizgeschwindigkeit, Dauer bei konstanter Temperatur, Inertgasstrom, waren für alle Versuche vergleichbar. Für die 100 g Versuche wurde ein Temperaturbereich von 1150 K bis 1190 K, für die 200 g Versuche von 1120 K bis 1330 K untersucht. Ein Versuch mit 30 g Edukt wurde bei 1400 K durchgeführt. Vor Versuchbeginn wurde 30, 100 bzw. 200 g einer Mischung von EAFD mit 13 % Aktivkohle (Fluka Chemika Artikel 03866) in den Reaktor vorgelegt. Bei Chargenversuchen rotierte der Herd nicht, so dass die Temperaturen am Herdboden, Seiten- und Außenwänden gemessen werden konnten. Vor den Versuchen wurde die Graphit-Kavität gewogen. So konnte bei einem Sauerstoffeintritt während des Versuchs aufgrund des Massenverlusts der Kavität bestimmt werden, wieviel des im Abgas gemessenen CO und  $\text{CO}_2$  aus dem Abbrand der Kavität stammte. Der Reaktor wurde zusammengebaut und mit Stickstoff als Inertgas gespült. Am Gasaulass wurde mittels einer Membranpumpe ein geringer Unterdruck von etwa 20 mbar erzeugt und mittels Gaschromatographie der Sauerstoffgehalt im abgesaugten Gas gemessen. Bei einem Sauerstoffgehalt unter 0.2 vol-% wurde der Versuch gestartet. Es wurde mit einer Aufheizrate von 1 K/s auf die gewünschte Reaktortemperatur aufgeheizt und dann der Reaktor 10 min bei dieser Temperatur belassen. Die eingestrahlte Leistung (und somit die Temperaturen) wurde mittels Variation der Stellung der Lamellenstoren gesteuert. Die flüchtigen Komponenten wurden durch den Gasauslass ausgetragen und kondensierten im wassergekühlten Kondensator. In den rückspülbaren Partikelfiltern wurden die nicht im Kondensator haftenden Partikel aus dem Gasstrom abgeschieden. Die Gaszusammensetzung wurde mittels GC am partikelfreien Gasstrom bestimmt. Bei Versuchsende wurden die Lamellenstoren geschlossen und der Reaktor abgekühlt. Die eingestrahlte solare Leistung, Öffnung der Lamellenstoren, Inertgasfluss, Temperaturen, Druck und die Gaszusammensetzung ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) wurden simultan erfasst und aufgezeichnet, Druck (mit-

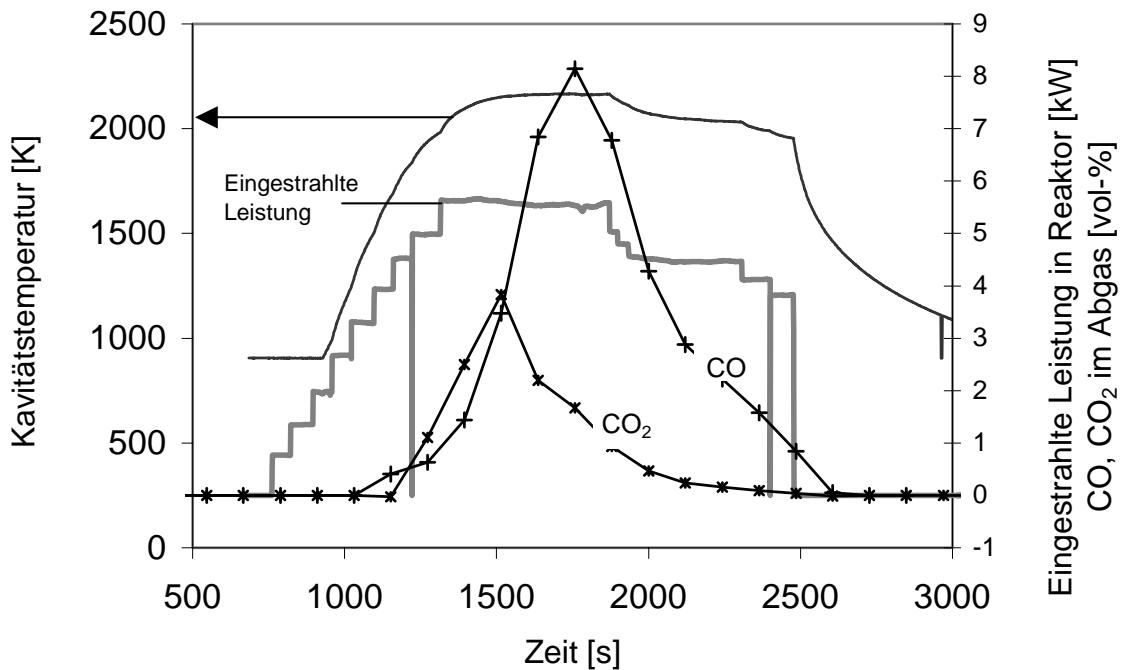
teils Pumpenleistung) und Temperatur (mittels Öffnung der Lamellenstoren) wurden bei Bedarf geregelt. In Abbildung 7.1 und 7.2 sind die Messdaten eines typischen Chargenversuchs dargestellt. Der Versuch wurde mit 100 g EAFD mit 13 % Aktivkohle durchgeführt, die Aufheizrate betrug 1 K/s, und der Reaktor wurde 10 min bei der gewünschten mittleren Temperatur von 1180 K belassen. In Abbildung 7.1 ist die Temperaturrentwicklung an einigen Messstellen und die Stellung der Lamellenstoren gegen die Versuchsdauer aufgetragen. Die Zahlen bei den Temperaturkurven beziehen sich auf die entsprechenden Thermoelemente in Abbildung 4.2. Die höchsten Temperaturen im Reaktorinnern erreichen der obere nicht rotierende Teil und die Seitenwand des rotierenden Herdes (5, 7). Der Temperaturunterschied zwischen dem mit der Reaktionsmischung bedeckten Herdboden (2) und dem nicht rotierenden oberen Teil des Reaktors (7) beträgt bei Erreichen der gewünschten Reaktortemperatur etwa 150 K und nimmt während dem Versuch trotz dem Einsetzen der stark endothermen Reaktion ab: Wärme wird durch die vorgelegte Schicht und durch das Isolationsmaterial auf den Herdboden transportiert. Am Ende des Versuchs (Schliessung der Lamellenstoren) sinkt die Temperatur des mit dem Rückstand bedeckten Herdbodens am langsamsten. An Thermoelement (10) zur Messung der Abgastemperatur schlügen sich grauschwarze Partikel nieder, was die Temperaturrechnung möglicherweise verfälschte, denn die Gastemperatur liegt deutlich unterhalb des Siedepunkts von Zink.



**ABBILDUNG 7.1** Messdaten aus einem Chargenversuch. Die Nummern bei den Temperaturen entsprechen den Thermoelementen aus Abbildung 1.2.

In Abbildung 7.2 sind die Konzentrationen von CO und CO<sub>2</sub> im Abgas und die in den Reaktor eingeschaltete Leistung desselben Versuchs dargestellt: die CO- und CO<sub>2</sub>-Bildung setzt bei tiefen Temperaturen ein und erreicht mit 3.2 vol-% ein Maximum für CO<sub>2</sub> bei einer Reaktortemperatur von 1000 K und mit 5.5 vol-% für CO bei 1180 K. Die Gaskonzentrationen beziehen sich auf einen Stickstoffstrom von 25 l<sub>N</sub>/min. Bei steigender Reaktortemperatur nimmt zuerst die Konzentration an CO<sub>2</sub>, bei einer Temperatur von 1180 K die von CO im Abgas ab. Bei allen Chargenversuchen

wurde dieser Verlauf beobachtet. Die Bildung von  $\text{CO}_2$  bei Temperaturen unter 1000 K und die Bildung von CO bei höheren Temperaturen bei Anwesenheit von Kohlenstoff kann mit dem Bou-douard-Gleichgewicht (Kapitel 5.1) erklärt werden. Da die Abreicherung an flüchtigen Komponenten mit einem Massenverlust des Rückstands verbunden ist, erlaubt die Bestimmung des Massenverlusts im Rückstand nach dem Versuch eine erste grobe Abschätzung der Reaktionsrate.

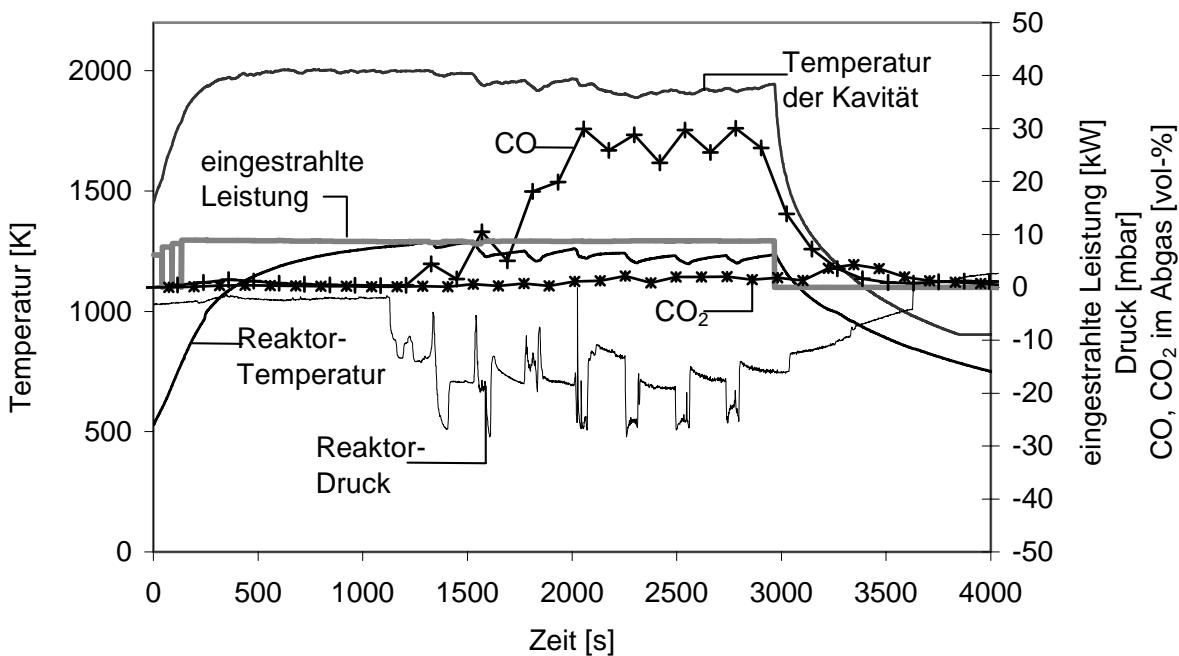


**ABBILDUNG 7.2** In den Reaktor eingestrahlte Leistung und Konzentration an CO und  $\text{CO}_2$  desselben Versuchs wie in Abbildung 3.1. Die Konzentrationen beziehen sich auf einen Stickstoffstrom von 25 l/min.

Danach wurde die chemische Zusammensetzung und die Spezies des Rückstands und der kondensierten Gasphase mittels XRF und XRD (Röntgenfluoreszenz und Diffraktometrie), der Kohlenstoffgehalt im Rückstand mittels Verbrennungsanalyse bestimmt.

### 7.2.2 Versuche mit kontinuierlicher Eduktförderung

Für die Versuche mit kontinuierlicher Eduktförderung wurden die Thermoelemente aus dem mit 10 Umdrehungen pro Minute rotierenden Herd entfernt. Die Vorbereitungen des Reaktor waren dieselben wie bei den Chargenversuchen, und es wurde dieselbe Eduktzusammensetzung eingesetzt (EAFD mit 13 % Aktivkohle). Parameter bei den kontinuierlichen Versuchen waren Temperatur und Förderrate. Bei vergleichbarer Förderrate (4.7 - 6.7 g/min) wurde ein Temperaturbereich von 1150 K bis 1270 K untersucht. In einem engen Temperaturbereich (1210 K - 1240 K) wurde die Förderrate von 2.2 bis 24 g/min variiert. Der leere Reaktor wurde auf die festgelegte Temperatur aufgeheizt und das Edukt mit der gewählten Förderrate in den heißen Reaktor gefördert. Da beim eingesetzten Förderer die Förderraten auch bei der kleinsten Förderleistung sehr hoch waren, wurde in Intervallen gefördert: beim Versuch in Abbildung 7.3 wurde während einer Minute gefördert und danach bis zum nächsten Fördern drei Minuten gewartet, bis insgesamt 180 g in den Reaktor gefördert worden waren.

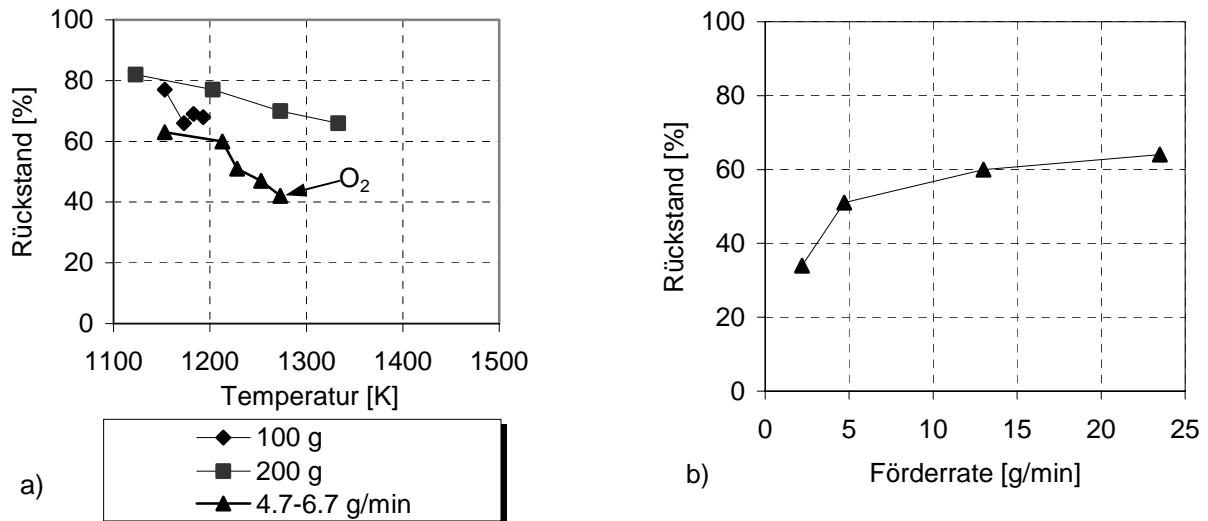


**ABBILDUNG 7.3** Messdaten und CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Abgas aus einem Versuch mit kontinuierlicher Eduktförderung. Es wurde in Intervallen gefördert: nach 1 min Fördern wurde bis zum nächsten Förderbeginn 3 min gewartet. Die durchschnittliche Förderrate betrug 6.4 g/min. Die Gas-Konzentrationen beziehen sich auf einen Stickstoffstrom von 10 l<sub>N</sub>/min.

Über die gesamte Versuchsdauer gemittelt ergibt sich so eine durchschnittliche Förderrate von 6.4 g/min. Unmittelbar nach Beginn der Eduktförderung sanken die Reaktortemperaturen, die endotherme Reaktion setzte ein und entzog der Umgebung Wärme. Durch die Gasbildung (CO, Zn(g) und Pb(g)) stieg der Reaktorinnendruck, im Abgas wurde ein Anstieg der CO-Konzentration gemessen. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration stieg während des ganzen Versuchs nicht über 2 vol-%, während über 30 vol-% CO gebildet wurden (bezogen auf einen Stickstoffstrom von 10 l<sub>N</sub>/min). Nach beenden eines Förderintervalls stiegen die Temperaturen, Druck und CO-Konzentration sanken. Nachdem die Lamellenstoren geschlossen waren und die Temperatur im Reaktor unter 1000 K gesunken waren, war ein Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas zu verzeichnen. Die Bildung von CO<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen kann mit der Lage des Boudouard-Gleichgewicht (Kapitel 5.1) erklärt werden. Die kontinuierlichen Versuche wurden wie die Chargenversuche ausgewertet. Für eine erste Abschätzung der Reaktionsrate wurde wiederum der Massenverlust bestimmt, danach wurde von den Rückständen und den kondensierten Gasphasen die Zusammensetzungen mittels XRF und die Spezies mittels XRD bestimmt.

### 7.3 Auswertung und Resultate der Versuche mit EAFD

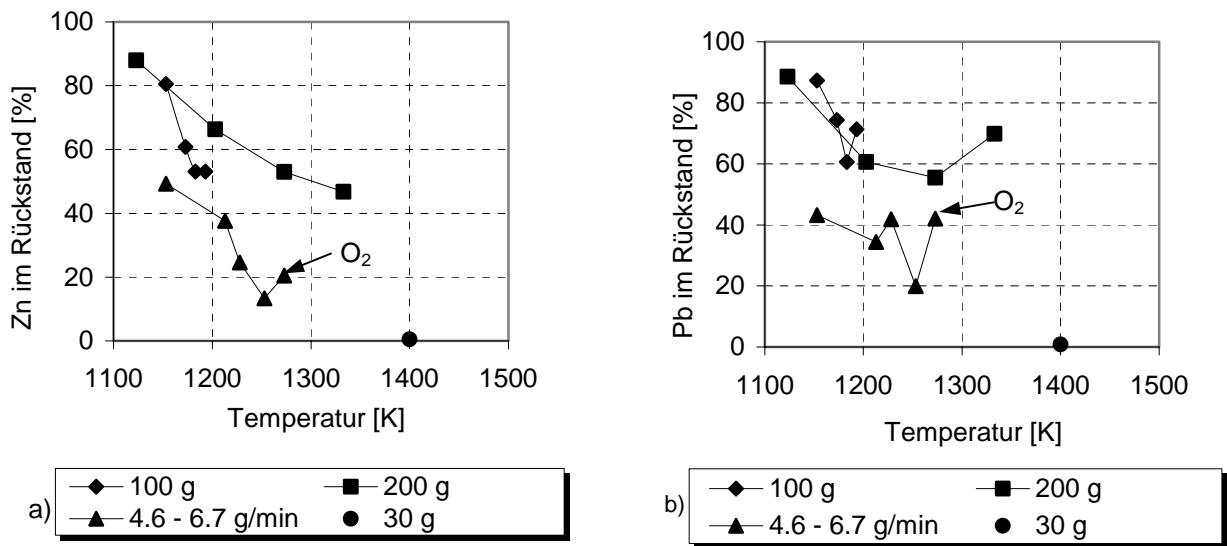
Die Rohdaten aus den Versuchen (Reaktortemperatur, Dauer des Versuchs, chemische Zusammensetzung der Rückstände und der kondensierten Gasphasen) sind im Anhang zusammenge stellt. In Abbildung 7.4 a) ist von den 100 g und 200 g Chargenversuchen und von den kontinuierlichen Versuchen, bei denen die Temperatur variiert wurde, der Anteil an Rückstand gegen die Temperatur aufgetragen.



**ABBILDUNG 7.4** Rückstand (bezogen auf das eingesetzte Edukt) aus den 100 g und 200 g Chargenversuchen und aus den Versuchen mit kontinuierlicher Eduktförderung. In a) wurde die Temperatur, in b) die Förderrate variiert. Beim mit „O<sub>2</sub>“ bezeichneten Datenpunkt trat während des Versuchs Sauerstoff in den Reaktor ein. Bei b) liegen die Temperaturen zwischen 1210 und 1240 K.

Bei den kontinuierlichen Versuchen betragen die durchschnittlichen Förderraten 4.7 – 6.7 g/min. Ein Temperaturbereich von 1120 bis 1330 K wurde untersucht. Sowohl bei den Chargenversuchen als auch bei den kontinuierlichen Versuchen nimmt die Masse des Rückstandes mit steigender Temperatur ab, wobei die Verluste bei den 200 g Chargenversuchen am tiefsten, bei den Förderversuchen am höchsten sind. Beim mit „O<sub>2</sub>“ bezeichneten Messpunkt trat gegen Ende des Versuchs durch das irrtümliche Abbrennen eines Stickstoffschlauchs Luft in den Reaktor ein. Die Massenabnahme des Rückstands wird durch einen Sauerstoffeintritt nicht so stark beeinflusst, da auch durch das Abbrennen der Aktivkohle die Masse abnimmt, und da der Sauerstoffeintritt erst gegen Ende des Versuchs geschah. In Abbildung 7.4b) ist der Anteil an Rückstand vom Edukt gegen die Förderrate aufgetragen. Die Temperaturen lagen zwischen 1210-1240 K. Die tiefste Förderrate betrug 2.2 g/min, die höchste 24 g/min. Bei der tiefsten Förderrate ist der Massenverlust am grössten, er nimmt mit steigender Förderrate ab. Bei einer Förderrate von 24 g/min ist der Massenverlust im Bereich der 200 g Chargenversuche.

Aussagekräftiger als der Massenverlust ist die chemische Zusammensetzung des Rückstands. Die Zink- und Bleigehalte im Rückstand sind in Abbildung 7.5 gegen die Reaktortemperatur, in Abbildung 7.6 gegen die Förderrate aufgetragen. Der Datenpunkt bei 1400 K stammt aus einem Versuch mit 30 g Edukt. Die %-Angaben bei allen graphischen Darstellungen beziehen sich auf den Gehalt im vorgelegten Edukt (Blei- bzw. Zinkgehalt im Edukt = 100 %). Bei den Zinkgehalten in den Rückständen ist eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur und der Schichtdicke zu beobachten: hohe Temperaturen und dünne Schichten, wie sie bei der kontinuierlichen Eduktförderung auftreten, führen zu tiefen Zn-Gehalten im Rückstand. Bei dickeren Schichten (Chargenversuche mit 200 g Edukt) und tiefen Temperaturen sind die Zn-Gehalte im Rückstand am höchsten. Die Pb-Gehalte in den Rückständen sind schwieriger zu interpretieren: die Gehalte aus den Chargenversuchen mit 100 g und 200 g vorgelegtem Edukt sind etwa gleich hoch, die Temperaturabhängigkeit der Abreicherung ist weniger deutlich ausgeprägt als bei den Zn-Gehalten. Die tiefsten Gehalte an Pb wurden mit den kontinuierlichen Versuchen erreicht, die aufgebaute Schichtdicke hat also einen deutlichen Einfluss auf die Abreicherung von Pb.

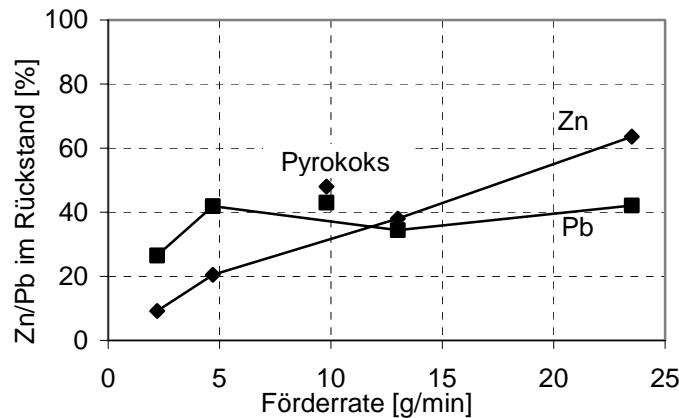


**ABBILDUNG 7.5** Gehalte an Zn (a) und Pb (b) in den Rückständen aus den 30, 100 und 200 g Chargenversuchen und aus den Versuchen mit kontinuierlicher Eduktförderung (Förderraten 4.6 - 6.7 g/min) als Funktion der Temperatur. Die %-Angaben beziehen sich auf den Gehalt an Zn bzw. Pb im Edukt (100 % = Edukt).

Ein Sauerstoffeintritt stört die Abreicherung an Zn und Pb offensichtlich: die Pb- und Zn-Gehalte sind höher als erwartet, und es wurden nach dem Versuch an den Reaktorwänden und auf dem Rückstand weisse Nadeln gefunden, die als ZnO identifiziert wurden. Das ZnO im Edukt wurde also reduziert und verdampft, aber der eintretende Sauerstoff oxidierte das Zn im Reaktor wieder zu ZnO. Der Datenpunkt bei 1400 K stammt aus einem Versuch, bei dem 30 g Edukt vorgelegt wurde und bei voller Leistung eine möglichst hohe Temperatur erreicht wurde. Die Gehalte an Pb und Zn im Rückstand aus diesem Versuch liegen unter 1 %. Bei den Zn-Gehalten besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit des Gehalts im Rückstand von der Förderrate. Bei der tiefsten Förderrate von 2.2 g/min betrug der Zn-Gehalt 9 %, bei der höchsten (24 g/min) 64 %. Bei den Chargenversuchen mit 200 g Edukt ist bei vergleichbaren Temperaturen ein so hoher Gehalt an Zn zu erwarten. Bei den Pb- Gehalten ist die Abhängigkeit von der Förderrate nicht so deutlich ausgeprägt. Die Gehalte reichen von 27 % bei einer Förderrate von 2.2 g/min bis zu 42 % bei 24 g/min.

Beim Versuch mit Pyrokoks als Reduktionsmittel liegt der Zn-Gehalt etwas höher als bei der Verwendung von Aktivkohle als Reduktionsmittel, der Pb-Gehalt liegt im Bereich dieser Versuche. Da das Reduktionsmittel Pyrokoks variable Mengen an Schwermetallen enthält, sind diese Werte schwierig zu interpretieren. Pyrokoks scheint sich als Reduktionsmittel zu bewähren.

Mit steigender Temperatur nimmt der Gehalt an Zink ab, wobei die Abnahme bei Versuchen mit 100 g Edukt bei vergleichbaren Temperaturen höher ist als bei 200 g Edukt. Noch höhere Abnahmen sind bei Versuchen mit kontinuierlicher Eduktförderung mit tiefen Förderraten zu erreichen. In den kondensierten Gasphasen wurden mittels XRD Zn und ZnO, in einigen auch Pb nachgewiesen. Chloride wurden keine nachgewiesen, auch wenn der Cl-Gehalt zum Teil über 10 % betrug. In den Rückständen wurden die Spezies ZnO, Eisenoxide, Fe, KCl und NaCl bestimmt (die Produkte sind in Kapitel 6 ausführlich beschrieben).



**ABBILDUNG 7.6** Gehalte an Zn und Pb in den Rückständen aus Versuchen mit variabler Förderrate. Die Temperatur lag zwischen 1210 und 1240 K. Die mit „Pyrokoks“ bezeichneten Datenpunkte resultieren aus einem Versuch mit Pyrokoks als Reduktionsmittel.

### 7.3.1 Behandlung eines Rückstandes

Bei allen Versuchen, ausser bei jenem mit 30 g Edukt, waren im Rückstand immer noch beträchtliche Gehalte an Zn und Pb enthalten. Es wurde versucht, durch eine zweite thermische Behandlung des Rückstands die flüchtigen Schwermetalle zu entfernen. Zu den verwendeten Rückständen wurde nochmals 10 % Aktivkohle zugesetzt und zwei Versuche mit kontinuierlicher Eduktförderung durchgeführt: bei Versuch a) wurde wie in allen anderen Versuchen indirekt bestrahlt, bei Versuch b) wurde die Kavität entfernt und direkt bestrahlt. In Tabelle 7.1 sind die eingesetzten Mengen an Rückstand, der mit 10 % Aktivkohle versetzt wurde, mit ihrem Gehalt an Zn und Pb, und der Gehalt an Zn und Pb im aus den Versuchen erhaltenen Rückstand aufgelistet. Über den Gehalt an Zn und Pb im Rückstand kann der Rückstand im Hinblick auf eine weitere Verwendung charakterisiert werden. Der Gehalt an Zn und Pb, bezogen auf das Ausgangsmaterial, gibt die Abreicherungsrate an: Ein Gehalt von 2.2 % Zn bedeutet eine Abreicherung von 97.8 % in zwei Schritten.

**TABELLE 7.1** Eingesetztes Edukt (Rückstand aus Versuch 36 in a) und 31 in b)), Gehalt an Zn und Pb im eingesetzten Edukt in Massen-%, Förderrate, Reaktortemperatur und Gehalte an Zn und Pb im aus den Versuchen erhaltenen Rückständen in Massen-%. In der letzten Spalte ist der Gehalt an Zn und Pb in Bezug auf EAFD angegeben.

Edukt [g]	Gehalte im Edukt [%]		Förderrate [g/min]	T <sub>R</sub> [K]	Gehalte im Rück- stand [%]		Gehalte bezogen auf EAFD [%]	
	Zn	Pb			Zn	Pb	Zn	Pb
a)	75.7	28	6.2	3.3	1230	4.4	7.3	2.2
b)	21.7	17	7.2	6.5	1240	2	4.5	1.5

Durch eine zweite thermische Behandlung konnte Zn fast vollständig (>97 %) und Pb zu einem grossen Teil (>80 %) aus EAFD entfernt werden. Zwischen direkter und indirekter Bestrahlung wurde kein Unterschied festgestellt. Ob die Förderrate auf diesen Schritt einen Einfluss hat, kann nicht abschliessend beantwortet werden, da bei beiden Versuchen die Förderrate relativ tief war. Für eine vollständige Entfernung von Zn und Pb wären höhere Temperaturen von Vorteil.

### 7.3.2 Pyrokoks als Reduktionsmittel

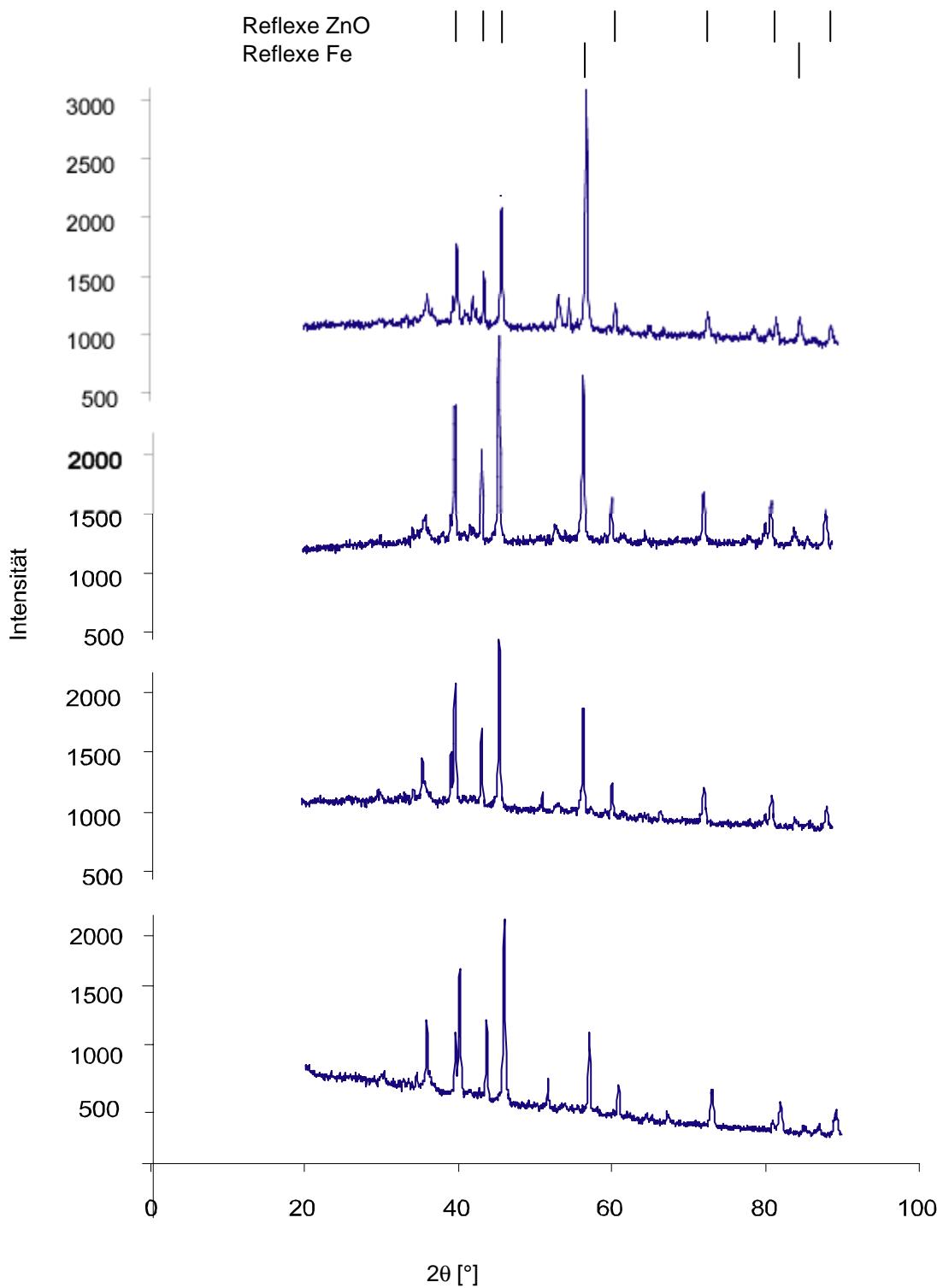
Aktivkohle als Reduktionsmittel ist für Vorversuche im Labormassstab geeignet, für Prozesse im industriellen Massstab jedoch ein zu teurer Rohstoff. Als alternatives Reduktionsmittel bietet sich der Pyrokoks aus der Pyrolyse von Auto-RESH an. Die Schwermetallbelastung von Pyrokoks sollte dabei keine Rolle spielen, da EAFD bereits zu einem wesentlichen Teil daraus besteht. Der verwendete Pyrokoks, der aus der Pyrolyse von Auto-RESH stammt (Kapitel 7.7), hat einen Kohlenstoffgehalt von 60-80 %. Die eingesetzte Menge an Edukt, die Gehalte an Zn und Pb im Edukt und im Rückstand und die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Die Gehalte an Zn und Pb im Rückstand beziehen sich auf das Edukt EAFD (EAFD würde 100 % Zn und Pb enthalten). EAFD und Pyrokoks wurden vor dem Versuch gemischt und mit einer Förderrate von 9.8 g/min in den heißen Reaktor gefördert. (Die Gehalte an Zn und Pb sind graphisch in Abbildung dargestellt). Der Gehalt an Zn ist gegenüber den Versuchen mit Aktivkohle als Reduktionsmittel leicht erhöht, der Pb-Gehalt ist im Bereich dieser Versuche. Ein Grund dafür könnte der Gehalt an Schwermetallen in Pyrokoks sein. Pyrokoks als Reduktionsmittel scheint sich zu bewähren, es sind allerdings noch weitere Versuche nötig.

**TABELLE 7.2** Eingesetzte Mengen an EAFD und Pyrokoks, Gehalte an Zn und Pb im Edukt in g und Gehalte im Rückstand in %, bezogen auf das Edukt EAFD (100 % = EAFD).

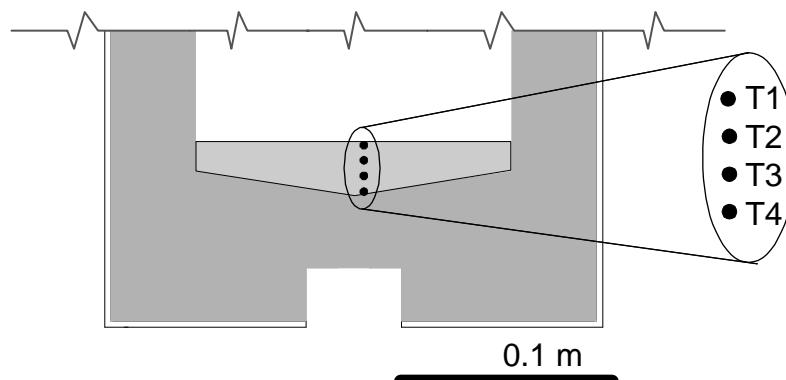
Edukt:	99 g EAFD + 27 g Pyrokoks
	Zn aus EAFD: 38 g
	Pb aus EAFD: 10 g
Förderrate:	9.8 g/min
Temperatur:	1240 K
Rückstand:	52 % Zn
	43 % Pb

### 7.3.3 Vertikale Verteilung der Temperatur und der gebildeten Produkte in einer Schüttung von EAFD

In den Chargenversuchen wurde beobachtet, dass nur eine dünne Schicht an der Oberfläche reagiert. Um dieses Verhalten weiter zu untersuchen, wurde in einem Versuch eine 1.9 cm dicke Schicht EAFD mit 13 % Aktivkohle vorgelegt und mit 4 vertikal angeordneten Thermoelementen versetzt (Abbildung 7.8). Der Reaktor wurde mit einer Heizrate von 0.7 K/s auf eine Temperatur von 1190 K aufgeheizt und 20 min bei dieser Temperatur belassen. Nach dem abkühlen des Reaktor wurde der Rückstand in die vier Schichten, in denen die Temperatur gemessen wurde, aufgeteilt und schichtweise abgetragen. Jede Schicht repräsentiert so eine Dicke von 4- 5 mm. Aus jeder Schicht wurde die elementare Zusammensetzung mittels XRF und die Spezies mittels XRD bestimmt. Die Variation der Spezies als Funktion der Schichtdicke ist aus den Diffraktogrammen in Abbildung 7.7 ersichtlich. Das oberste Diffraktogramm stammt von der obersten Schicht, das unterste von der untersten. Die Lage der Reflexe von ZnO und Fe ist oberhalb der Diffraktogramme angedeutet.



**ABBILDUNG 7.7** Diffraktogramme aus verschiedenen Tiefen in der Schüttung. Die Proben wurden in Tiefe der Thermoelemente T1 bis T4 gezogen. Das oberste Diffraktogramm stammt aus der obersten Schicht, das unterste aus der untersten.



**ABBILDUNG 7.8** Lage der Thermoelemente T1 bis T4 in der Schüttung.

Die elementare Zusammensetzung (Gehalte an Zn und Pb) der Schichten 1 (oberste Schicht) bis 4 (unterste Schicht), die vom entsprechenden Thermoelement gemessene Temperatur und die Reaktortemperatur sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt, (die %-Angaben an Zn und Pb in dieser Liste beziehen sich nicht auf das Ausgangsmaterial EAFD).

**TABELLE 7.3** Zusammenstellung der Temperaturen und Gehalte an Zn und Pb in den entsprechenden Schichten und Reaktortemperatur. Das Edukt (EAFD mit 13 % Aktivkohle) enthält 33 % Zn und 8.8 % Pb.

Schicht	T [K]	Zn [% m/m]	Pb [% m/m]
1	1190	15.5	4.6
2	1180	24.3	6.0
3	1110	24.0	6.0
4	1050	26.6	5.9
Reaktortemperatur	1200	-	-

Die grösste Abreicherung an Zn und Pb findet an der Oberfläche in einer 4 mm dicken Schicht statt. Unterhalb dieser obersten Schicht sind die Gehalte an Zn und Pb deutlich höher und nur noch schwach von der Schichtdicke abhängig. Obwohl in Schicht 2 die Temperatur nur unwesentlich tiefer ist als in der obersten Schicht, sind die Gehalte an Zn und Pb deutlich höher. Das obere Diffraktogramm in Abbildung 7.10 stammt aus der obersten Schicht, das unterste aus der untersten Schicht. In der obersten Schicht ist neben ZnO vor allem Fe als kristalline Phase vorhanden. In tieferen Schichten nimmt der Gehalt an Fe relativ zu ZnO ab. Fe- Oxide und Pb-haltige Verbindungen konnten nicht eindeutig identifiziert werden, sie müssen in röntgenamorphen Formen vorliegen. Der Reflex bei 39.5 ° in den untersten zwei Diffraktogrammen könnte Pb<sub>2</sub>O zugewiesen werden. Das im Edukt nachgewiesene ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

#### 7.3.4 Interpretation der Versuche mit EAFD

Bei den Chargenversuchen nimmt die CO-Konzentration im Abgas nach erreichen eines Maximums zu Beginn des Versuchs ab, obwohl erst ein Teil des Edukts reagiert hatte (hohe Zn- Pb- und C-Gehalte in den Rückständen). Das deutet darauf hin, dass es sich bei der carbothermischen Reduktion und dem Abdampfen von Zink und Blei um eine Oberflächenreaktion handelt. Die Reaktion findet nur in einer dünnen, der Strahlung ausgesetzten Schicht statt. Die flüchtigen Komponenten dampfen ab, und der abgereicherte Rückstand an der Oberfläche wirkt als thermischer Isolator und behindert den Reaktionsfortschritt im untersuchten Zeitraum in die Schicht hinein. Bei den Versuchen mit 200 g Edukt wird durch das Edukt eine dicke Schicht aufgebaut als in den 100 g und 30 g-Versuchen. Wenn die Reaktion nur in einer oberflächennahen Schicht stattfindet, werden relativ zu den 100 g-Versuchen weniger flüchtige Komponenten abgedampft.

Beim Versuch mit 30 g vorgelegtem Edukt bildete das Edukt eine dünne Schicht am Herdboden. Mit der erreichten hohen Temperatur und der grossen, der Strahlung ausgesetzten Oberfläche war es möglich, Zn und Pb nahezu vollständig gasförmig zu entfernen. Bei den kontinuierlichen Versuchen, bei denen in Intervallen gefördert wurde, konnte ein ähnlicher Verlauf wie bei den Chargenversuchen beobachtet werden: nach Förderbeginn erreicht die CO-Konzentration im Abgas ein Maximum und sinkt nach Beenden der Förderung, um nach dem nächsten Förderbeginn wieder zu steigen. Das Edukt reagiert unverzüglich nach Einbringen in den heissen Reaktor (CO wird gebildet und die Temperatur sinkt), der Rückstand bildet auf dem Herdboden eine isolierende Schicht, die Reaktionsrate sinkt bis zum nächsten Förderbeginn. Durch eine Verlängerung der Wartezeit zwischen den Förderintervallen kann die Rate der CO-Bildung trotz Temperaturzunahme nicht wieder auf den Höchstwert bei Förderbeginn gebracht werden. An der Oberfläche ist die Reaktionsrate durch die Geschwindigkeitskonstante  $k$  (Kapitel 6.3) der chemischen Reaktion bestimmt. Die entstehenden Produkte bilden eine isolierende Schicht um die einzelnen Partikel, die die oberste Schicht bilden. Die Reaktionsrate wird dann durch die Diffusion der gasförmigen Produkte durch die äussere Schicht bestimmt. Die Partialdrücke an Zn, Pb und CO in der Schicht steigen, die Gleichgewichtszusammensetzung wird eher erreicht und die Reaktionsrate sinkt.

Die Bleigehalte zeigen keine so deutliche Abhängigkeit von der Temperatur, von der vorgelegten Menge Edukt und von der Förderrate. Mehr als die Hälfte an Pb wurde im Rückstand nicht wiedergefunden, ein bedeutender Teil des Bleis wurde also aus dem Rückstand abgedampft. Mittels XRD konnten Bleioxide oder -Chloride weder im Edukt noch im Kondensat zweifelsfrei nachgewiesen werden, im Kondensat wurde metallisches Blei (Pb) nachgewiesen. Bei Blei ist davon auszugehen, dass bei Temperaturen zwischen 1100 K und 1400 K Blei nicht ausschliesslich als Pb(g) ausgetragen wird, wenn das Edukt bis 12 % Chlor enthält. In Tabelle 7.4 sind die Siedepunkte, Verdampfungsenthalpien und Dampfdrücke des zweiwertigen Bleioxids und -chlorids und von Pb aufgelistet [Barin, Gmelin, Landolt-Börnstein].

**TABELLE 7.4** Siedepunkte, Verdampfungsenthalpien, Dampfdruck und Temperatur, bei der die Gibbssche Freie Enthalpie für die carbothermische Reduktion = 0 ist, für die thermisch stabilen, in EAFD möglicherweise enthaltenen Bleiverbindungen.

Spezies	Siedepunkt	Verdampfungsenthalpie	Dampfdruck	$T \mid_{\Delta G=0}$
	[K]	[kJ/mol]	[mbar]	[K]
PbCl <sub>2</sub>	1225	126	84-133 (T=1000 K)	-
PbO	1808	229	213 (T= 1055 K)	580
Pb	2022	178	10 (T = 1370 K)	-

In der dritten Spalte ist die Temperatur angegeben, bei der die Gibbssche Freie Enthalpie  $\Delta G_R$  für die carbothermische Reduktion gleich null ist. Oberhalb dieser Temperatur liegt das Reaktionsgleichgewicht auf der Produkteseite (Pb, CO), falls die erforderliche Reaktionswärme verfügbar ist. Da PbO<sub>2</sub> bei Temperaturen über 560 K zu PbO zerfällt (Kapitel 6), können für PbO<sub>2</sub> keine Werte angegeben werden.

Wenn Blei gasförmig ausgetragen werden soll, sind bei einer chlorhaltigen Metalloxidmischung mehrere Reaktionen möglich:



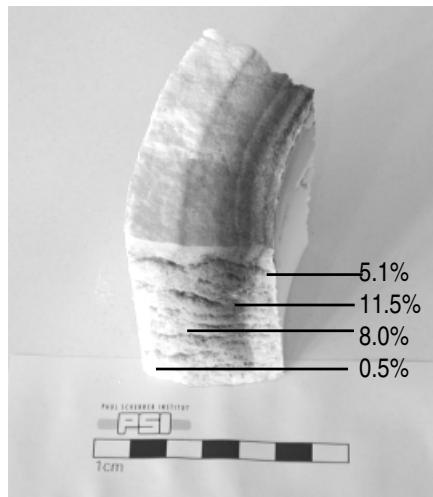
Die Gleichgewichtszusammensetzungen sind neben der Temperatur von den Partialdrücken von Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder CO abhängig. Die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung für die endotherme Reaktion 7.1 liegt oberhalb von 600 K auf der Produktseite, liefert aber mit flüssigem Blei ein Produkt mit einem hohen Siedepunkt (2022 K). Das entstandene flüssige Blei kann jedoch auch bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts als Pb(g) abgedampft werden, der Dampfdruck

von Pb ist im untersuchten Temperaturbereich allerdings tief. Der experimentell untersuchte Temperaturbereich ist nicht sehr gross und liegt deutlich unterhalb des Siedepunkts von Pb. Daher wird nur ein geringer Teil als Pb abdampfen. Der Siedepunkt von  $\text{PbCl}_2$  liegt im Bereich der erreichten Reaktortemperaturen, und bei Vorliegen von  $\text{PbCl}_2$  kann Blei als Chlorid bei den untersuchten Temperaturen gasförmig ausgetragen werden. Die hohen Chlorgehalte in Rückständen und Kondensat legen diesen Schluss nahe, auch wenn die Spezies  $\text{PbCl}_2$  nicht nachgewiesen werden konnte. Als weitere Pb-haltige Spezies kann  $\text{PbO}$  verdampfen, wenn es nicht vorher reduziert wurde.  $\text{PbO}$  kann in der Gasphase oder nach der Kondensation durch das Produktgas CO zu Pb reduziert werden.

Die Qualität des Zn aus der Gasphase (Verhältnis Zn:ZnO) hängt sehr stark vom Sauerstoffgehalt im Abgas ab. Bei einem Sauerstoffgehalt unter 0.1 % konnte mittels XRD kein ZnO (= 100 % Zn) in der kondensierten Gasphase nachgewiesen werden. Beim Leeren des Kondensers und der Partikelfilter muss wegen des Bleigehaltes in der kondensierten Gasphase grosse Vorsicht aufgewendet werden. Feinverteiltes Blei ist bekannt dafür, dass es sich an der Luft explosionsartig entzündet (pyrophores Blei). Deshalb wurden Kondenser und Filter unter einem Stickstoffstrom geleert und die kondensierten Phasen unter Stickstoff aufbewahrt. Trotz dieser Vorsichtsmassnahmen konnte sich bei einigen Versuchen das Blei ganz oder teilweise entzünden, so dass eine ganze oder teilweise Oxidation der kondensierten Gasphase einsetzte (Versuche 29, 30 und 33). Die Rohdaten sind im Anhang zusammengestellt.

## 7.4 Massenbilanz

Für eine vollständige Massenbilanz müssen die Massenströme an Edukt und Produkt bekannt sein. Die Eduktströme und die Masse an Rückstand können durch wägen einfach bestimmt werden. Bei Chargenversuchen ist die in den Reaktor vorgelegte Eduktmenge bekannt, bei Förderversuchen wird die Eduktmenge im Förderer vor und nach dem Versuch bestimmt und aus der Differenz die in den Reaktor geförderte Menge bestimmt. Die Menge der gasförmigen Produkte CO und  $\text{CO}_2$  werden mittels GC bestimmt und deren Gesamtmasse berechnet. Die kondensierten gasförmigen Produkte werden gesammelt und gewogen. Es zeigte sich, dass nur ein Teil der aufgrund der Mengen an CO und  $\text{CO}_2$ , der eingesetzten Eduktmenge und der Edukt- und Produktzusammensetzung erwarteten Menge an kondensierten gasförmigen Produkten gefunden wurde. Um das fehlende Material zu finden, wurde an der thermischen Isolation des rotierenden Herdes an verschiedenen Tiefen die chemische Zusammensetzung mittels XRF bestimmt. Ein Querschnitt durch die Herdwand mit den gemessenen Zn-Gehalten in verschiedenen Tiefen ist in Abbildung 7.9 zu sehen. Dieser Herd war für 8 Versuche im Einsatz. Der hohe Gehalt an Zink in etwa 1 cm Tiefe zeigt, dass ein erheblicher Teil des gasförmigen Zn in die Isolation diffundiert. Der höchste Gehalt an Zn findet sich in 1-2 cm Tiefe mit 11.5 % Zn. Der Bleigehalt in dieser Tiefe beträgt 1.2 %, an allen anderen Stellen < 0.1 %. Das Zn muss aus der Gasphase in die thermische Isolation gelangt sein, da die Herdwand keine Berührung mit dem festen Edukt hat. Die Affinität von Zn zu herkömmlichen keramischen Isolationsmaterialien ist bekannt. In konventionellen Herstellungsverfahren wird deshalb in gewissen Zeitabständen die keramische Ausmauerung ersetzt.



**ABBILDUNG 7.9** Gehalte an Zink in der thermischen Isolation des rotierenden Herdes in verschiedenen Herdtiefen.

## 7.5 Energiebilanz

Für eine vollständige Energiebilanz müssen die Massenströme an Inertgas und Produkten und deren chemische Zusammensetzung, die beteiligten chemischen Reaktionen, die Temperaturen im Reaktor und an der Reaktoraussenwand und die in den Reaktor eingestrahlte Leistung bekannt sein. Für die Berechnung der Verluste durch Leitung vom heissen Reaktor an die Aussenwand wurde 1-dimensionale radiale Wärmeleitung durch den zylindrischen Teil ( $Q_{L,1}$  bis  $Q_{L,5}$  in Abbildung 7.10) und 1-dimensionale vertikale Leitung durch den kreisförmigen Teil des Reaktors ( $Q_{L,6}$ ) angenommen. Die Wärmeverluste  $Q_{L,1,2,4,5}$  werden mittels Gleichung 7.1,  $Q_{L,3}$  mittels Gleichung 7.2 und  $Q_{L,6}$  mittels Gleichung 7.3 berechnet und zu den Gesamtverlusten durch Wärmeleitung addiert.

$$Q_{L,i} = \frac{2 \cdot \pi \cdot h_i \cdot \lambda \cdot (T_R - T_A)}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \quad \text{GI 7.1}$$

$$\frac{2 \cdot \pi \cdot \frac{h_i}{\cos \alpha} \cdot \lambda \cdot (T_R - T_A)}{\ln \frac{r_a}{(r_{i+1} + 0.5 \cdot (r_i - r_{i-1}))}} \quad \text{GI 7.2}$$

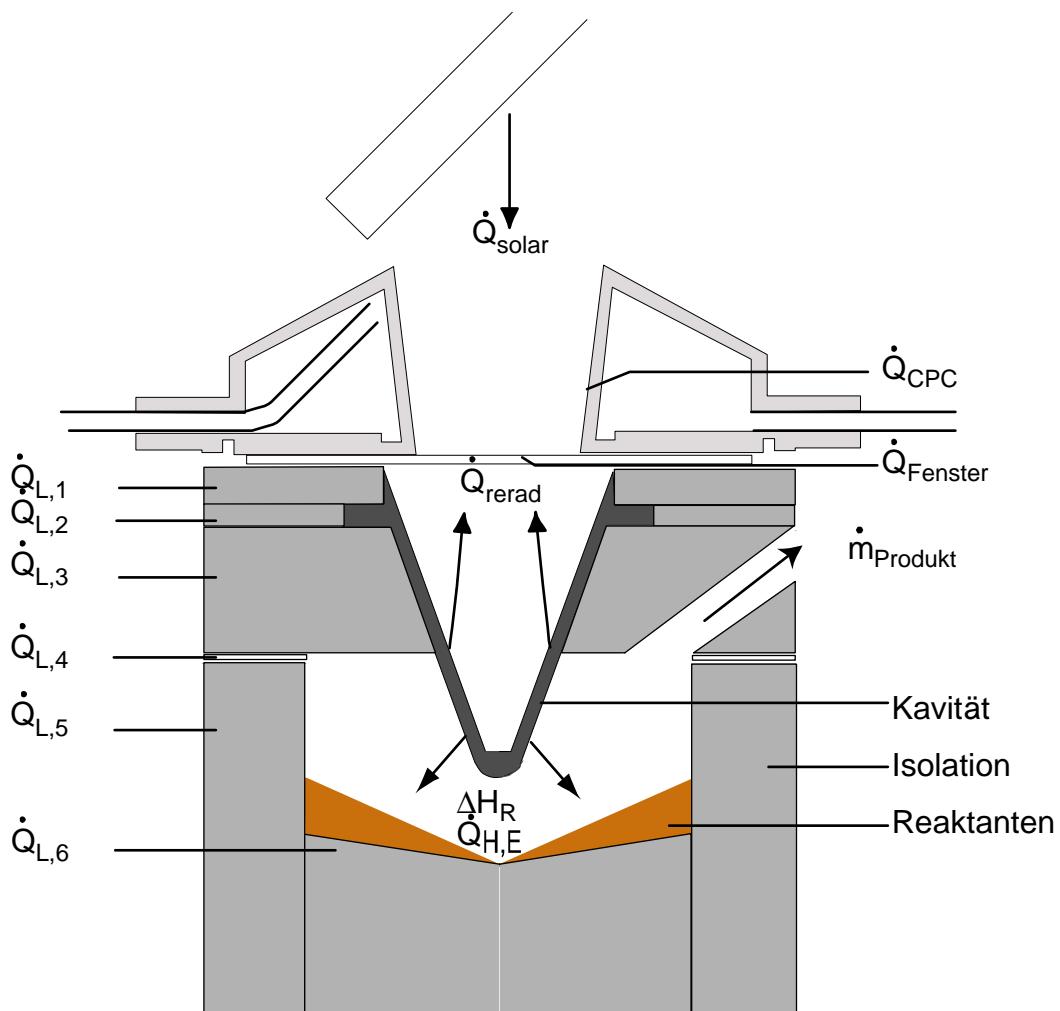
$$\frac{\pi \cdot \frac{r_r^2}{\cos \beta} \cdot \lambda \cdot (T_R - T_A)}{h_{i+1} + 0.5 \cdot (h_i - h_{i+1})} \quad \text{GI 7.3}$$

$Q_{L,4}$  bezeichnet den durch den Metallring, der die obere Isolation trägt, erfolgten Wärmeverlust. Die Erwärmung des vom Fenster her durch die Kavität (Gleichung 7.4) und den Herdboden (Gleichung 7.5) geleiteten Stickstoff erfolgt hauptsächlich durch Konvektion an der heissen Kavität:

$$Q_{H,N2} = \alpha_{N2} \cdot A_K \cdot (T_R - 298) \quad \text{und} \quad \text{GI 7.4}$$

$$Q_{H,N2} = \alpha_{N2} \cdot A_{K,N} \cdot (T_R - 298) \quad \text{GI 7.5}$$

Dabei ist  $\alpha_{N2}$  der Wärmeübertragungskoeffizient für Stickstoff.



**ABBILDUNG 7.10** Einteilung des Reaktors in einzelne Segmente zur Berechnung des Wärmeverlusts durch Leitung.

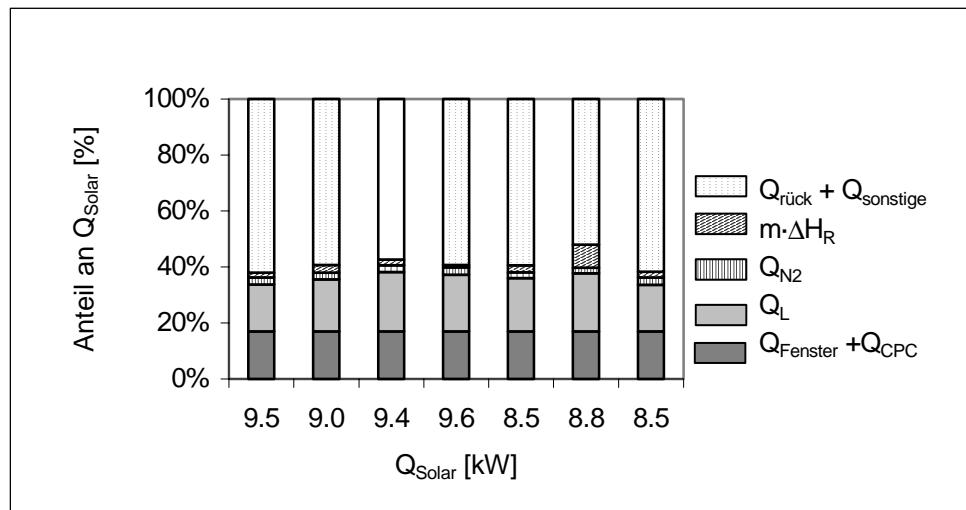
Der thermische Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  ist definiert als der Bruchteil der in die Apertur eingestrahlter Energie  $Q_{Solar}$ , der für die chemischen Reaktionen verwendet wurde:

$$\eta_{th} = \frac{m_P \cdot \Delta H_R}{Q_{Solar}} \quad \text{GI 7.6}$$

$m_P$  ist der Massenstrom an Produkten,  $\Delta H_R$  ist die Reaktionsenthalpie für die carbothermische Reduktion, wenn die Edukte bei 298 K eingesetzt und die Produkte bei  $T_R$  erhalten werden, und  $Q_{Solar}$  ist die in die Apertur eingestrahlte Solarenergie.  $\Delta H_R$  wird nach Gleichung 5.2 berechnet.

Da ein erheblicher Teil des Zink in die thermische Isolation diffundiert und somit die Gesamtmasse der kondensierten gasförmigen Produkte nicht quantitativ bestimmt werden kann, werden die Konzentrationen an CO und  $CO_2$  zur Bestimmung des Massenstroms an Produkt herangezogen. (Das CO und  $CO_2$  aus einem allfälligen Abbrand der Kavität bei einem Sauerstoffeintritt in den Reaktor wird abgezogen). Aus dem Verhältnis Zn zu Pb in der kondensierten Gasphase werden die Mengen an reduziertem  $ZnO$  und  $PbO_2$  berechnet und damit  $\Delta H_R$  berechnet. In Tabelle 7.5 sind für die Versuche mit kontinuierlicher Eduktförderung die Förderrate, die Zeit  $t_R$ , bei der sich der Reaktor

im annähernd stationären Zustand befand, die Reaktortemperatur  $T_R$ , die in die Apertur eingestrahlte Leistung  $Q_{Solar}$ , die Wärmeverluste durch Leitung an die Reaktoraussenwand  $Q_L$ , die sensible Wärme an den Stickstoff  $Q_{H,N2}$ , die für die Reaktion erforderliche Leistung  $m_P \cdot \Delta H_R$ , wenn die Edukte bei 298 K eingesetzt werden und die Produkte bei  $T_R$  erhalten werden, und der thermische Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  zusammengestellt. Die Verluste durch Wärmeleitung (17-27 %) und die für das Aufheizen des Inertgases erforderliche Leistung (2-3 %) summieren sich zu 19-30 % der eingesetzten Leistung. Weitere Verlustquellen sind die an der CPC (10 %) und am Fenster (7 %) absorbierte und zurückgespiegelte Leistung und die aus der Kavität durch die Austrittsöffnung der CPC zurückgestrahlte Leistung. Die thermischen Wirkungsgrade bewegen sich zwischen 0.8 und 8.2 %, wobei mit der höchsten Reaktortemperatur der höchste Wirkungsgrad (8.2 %) erreicht wurde. Die tiefste Förderrate ergab den tiefsten Wirkungsgrad (0.8 %).



**ABBILDUNG 7.11** Energiebilanz für die Versuche 29-35.

**TABELLE 7.5** Zusammenstellung der Förderraten, Reaktionszeit bei konstanter Reaktortemperatur  $t_R$ , in die Apertur eingestrahlte Leistung  $Q_{Solar}$ , Wärmeverluste durch Leitung  $Q_L$ , sensible Wärme an Stickstoff  $Q_{H,N2}$ , für die Reaktion benötigte Leistung  $m_P \cdot \Delta H_R$ , und thermischer Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  für die Versuche mit kontinuierlicher Eduktförderung.

Versuch Nr.	29	30	31	32	33	34	35
Förderrate [g/min]	12.7	6.7	4.7	2.2	24	6.6	6.4
$t_R$ [min]	6	4	10.5	4	6	14	14
$T_R$ [K]	1210	1250	1230	1210	1240	1270	1150
$Q_{Solar}$ [kW]	9.49	8.99	9.42	9.62	8.53	8.76	8.51
$Q_L$ [%]	16.9	18.4	22	27.3	18.4	18.3	17.2
$Q_{H,N2}$ [%]	2.4	2.4	2.4	2.7	1.9	2.1	2.6
$m_P \cdot \Delta H_R$	0.18	0.2	0.19	0.08	0.21	0.72	0.18
$\eta_{th}$	1.9	2.2	2	0.8	2.2	8.2	2.1

## 7.6 Zusammenfassung der Versuche mit EAFD

Aus den Versuchen im Chargenmodus wurde aufgrund der Zusammensetzung der Produkte und des Zeitpunkts der CO-Bildung festgestellt, dass die Rate der gasförmigen Entfernung von Zn und Pb neben der Temperatur stark von der Schichtdicke abhängt. Die Reaktion findet also hauptsäch-

lich an der Oberfläche statt. Diese Abhängigkeit von der Schichtdicke, oder von der Förderrate in Versuchen mit kontinuierlicher Eduktförderung, wurde in den Versuchen mit kontinuierlicher Eduktförderung klar gezeigt. Bei einer Förderrate von 2.2 g/min wurde 90 %, bei einer Förderrate von 24 g/min 38 % des Zn aus dem Rückstand entfernt. Wird ein Rückstand aus einem Versuch nochmals mit Kohlenstoff versetzt und einer neuerlichen carbothermischen Behandlung unterzogen, können > 97 % des Zn und > 80 % des Pb aus EAFD entfernt werden. Ein bei einer hohen Temperatur (1400 K) und mit einer geringen Eduktmenge (30 g) durchgeföhrter Versuch zeigte, dass Zn und Pb praktisch vollständig (> 99 %) entfernt werden können. Als Reduktionsmittel hat sich ausser der teuren Aktivkohle auch der aus der Pyrolyse von Auto-RESH hergestellte Pyrokoks bewährt.

Die kondensierte Gasphase besteht hauptsächlich aus Zn (ca. 80 %), Pb (ca. 5 %) und Cl (2-11 %). Die Qualität des Zn (Verhältnis Zn:ZnO) hängt vom Sauerstoffgehalt im Reaktor ab: der ZnO-Gehalt blieb unter 0.1 %, wenn während dem Versuch keine Lecks im Reaktor auftraten (< 0.1 % O<sub>2</sub> im Abgas).

Die thermischen Wirkungsgrade liegen zwischen 0.8 % und 8.2 % von der in die Apertur eingeschossenen Leistung. Hohe Wirkungsgrade wurden mit hohen Förderraten und Temperaturen erreicht, tiefe Förderraten ergaben tiefe Wirkungsgrade, aber eine hohe Abreicherung an Zn und Pb.

## 7.7 Pyrolyse von Auto-RESH

Als Pyrolyse wird die thermische Behandlung von organischem Material unter Sauerstoffmangel oder -Ausschluss bezeichnet. Sie wird in verschiedenen Bereichen angewendet, so beim Cracking von Benzin, zur Behandlung von Klärschlamm und zur energetischen Nutzung von Biomasse. Die Pyrolyse wird vor allem bei der Behandlung von Abfällen mit hohem Heizwert verwendet [Förster, Galvagno et al., Stock et al.]. Dabei wird die benötigte Prozesswärme durch das Verbrennen eines Teils des organischen Material erzeugt. Häufigster Anwendungsbereich ist die Pyrolyse von Altären. Bei der Pyrolyse, einem endothermen Prozess, zerfallen die langkettigen organischen Verbindungen in kurzkettige („Wachse, Pyrolyse-Öle“) und in die Gase CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und, falls S und Cl vorhanden sind, in Cl- und S-haltige Gase.

Für die Pyrolyse von Auto-RESH wurde der Reaktor (Abbildung 7.2) leicht modifiziert. Anstatt des wassergekühlten Kondensers wurde ein Rohr mit den gleichen Dimensionen angeflanscht. Die ersten 50 cm wurden mit Glaswolle gefüllt, dann wurden 20 cm eines mineralischen Absorbers (Einstreu für die Kleintierhaltung) eingefüllt. Die letzte Schicht bestand wiederum aus Glaswolle, um ein Herausfallen des mineralischen Absorbers zu verhindern. Glaswolle und mineralischer Absorber wurden vor dem Versuch gewogen. Nach dem Rohr waren zwei mit Eiswasser gekühlte hintereinandergeschaltete Kühlfallen im Gasstrom eingeschaltet. Der Versuch selbst wurde wie die Versuche mit EAFD durchgeführt: Aufheizen mit einer Heizrate von 0.1 K/s auf 500 °C, dann wurde der Reaktor isotherm während 15 min belassen, bis die am GC beobachtete Gasentwicklung (vor allem CO und H<sub>2</sub>) beendet war. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand gewogen und die Metallstücke abgetrennt. Am Pyrokoks wurde mittels Verbrennungsanalyse (LECO-RC 412) der Kohlenstoffgehalt bestimmt. In der Glaswolle und in den Kühlfallen wurde eine gelbe wachsartige Masse gesammelt und gewogen. Die aus der Pyrolyse erhaltenen Produkte sind in Tabelle 7.6 zusammengestellt.

**TABELLE 7.6** Eingesetztes Edukt und erhaltene Produkte aus der Pyrolyse von Auto-RESH bei einer Temperatur von 500 °C.

Edukt:	Auto-RESH	88 g
Produkte:	Rückstand	41 g Pyrokoks (C-Gehalt 60-80 %)
		21 g Metalle (Drähte, Metallstücke)
	Wachse	8 g
	Gase	0.05 mol CO <sub>2</sub> 0.23 mol CO

0.25 mol H<sub>2</sub>

Der Pyrokoks enthält noch beträchtliche Anteile an Metallen, die in feinsten Partikeln vorliegen und nicht abgetrennt werden können. Diese schwermetallhaltige Kohlenstofffraktion kann als Reduktionsmittel in der Behandlung von EAFD dienen (Kapitel 7.3.2).

## 7.8 Kritische Punkte

Der Reaktor ist ein Prototyp mit Komponenten, deren Verwendung schon bei der Konstruktion als kritisch erkannt wurden:

- Strahlumlenkung, indirekte Bestrahlung: können die erforderliche Temperatur und Leistung erreicht werden?
- Fenster am Ausgang der CPC (nahe bei Kavität): wird Fenster zu heiss?
- Fenster an der Apertur: bleibt die CPC sauber?
- Betrieb bei leichtem Unterdruck: bleibt der Reaktor bei den erreichten Temperaturunterschieden gasdicht?

### 7.8.1 Strahlumlenkung und indirekte Bestrahlung (Benutzung einer Kavität)

Aus geometrischen Gründen (siehe Abbildung 7.1) wird ein Teil der vom Parabolspiegel kommenden konzentrierten Strahlung durch den Reaktor abgeschattet oder geht hinter dem Umlenkspiegel verloren. Ein weiterer Teil wird am Umlenkspiegel entweder absorbiert oder diffus reflektiert. Insgesamt gehen etwa ein Drittel der vom Parabolspiegel kommenden Leistung durch die Umlenkung verloren. Diese Verluste können nicht deutlich verringert werden, wenn der Reaktor in einem Sonnenofen mit vertikalem Strahlengang betrieben werden soll. Die in die Apertur eingestrahlte Leistung ist mit rund 10 kW auch noch genügend gross. Die Verluste durch die indirekte Bestrahlung sind schon bedeutender. Es werden zwar sehr hohe Kavitätstemperaturen erreicht, die in den Reaktor hineinragende Fläche  $A_{K,N}$  ist jedoch im Verhältnis zur Oberfläche der Reaktorkammer  $A_R$  klein. Da der Strahlungsaustausch zwischen zwei Oberflächen auch vom Verhältnis dieser Oberflächen abhängt (vergleiche Gleichung 4.2), ist die abgestrahlte Leistung entsprechend tief.

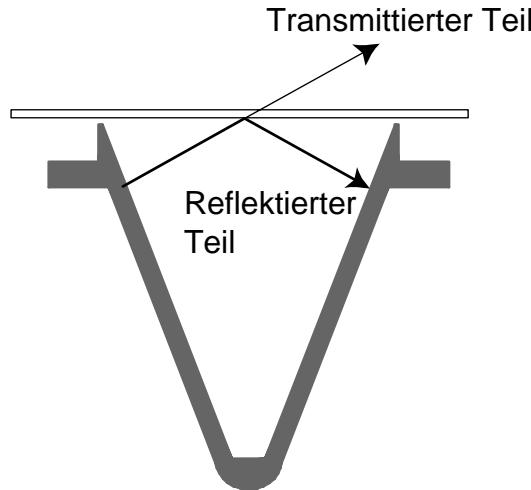
Die Kavität wurde so gebaut, dass sie eine hohe Temperatur erreicht. Sie hängt in der thermischen Isolation. Durch die hohen Temperaturen schmolz der Isolation an den heissten Stellen. Für einen weiteren Reaktor muss die Aufhängung der Kavität angepasst werden.

### 7.8.2 Fenster

Quarzglas ist für Sonnenlicht durch die sehr hohe Transmissivität im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent. Bei einem Strahler mit tieferen Temperaturen als die Sonne liegt das Intensitätsmaximum bei höheren Wellenlängen (Wiensches Gesetz, Gleichung 4.7), wo Quarzglas nicht mehr transparent ist. Die abgestrahlte Leistung im Infraroten Wellenlängenbereich kann absorbiert werden, das Fenster erwärmt sich. Wurde das Fenster am Ausgang des CPC direkt oberhalb der Kavität montiert, trübte sich das Glas. Durch XRD wurde  $\beta$ -Cristobalit, eine kristalline SiO<sub>2</sub>-Modifikation, identifiziert.  $\beta$ -Cristobalit wird bei Temperaturen über 1700 K stabil und kann aus der SiO<sub>2</sub>-Modifikation  $\beta$ -Tridymit entstehen, die oberhalb 1140 K stabil ist. Der Nachweis von  $\beta$ -Cristobalit zeigt, dass das Fenster über 1700 K heiss wurde. Es ist denkbar, dass sich bei Fenstertemperaturen um 1200 K  $\beta$ -Tridymit bildete und durch die Trübung des Fensters sowohl einfallende Solarstrahlung als auch aus der Kavität rückgestrahlte Strahlung absorbiert wurde und das Fenster auf über 1700 K erhitzt wurde. Um einer Trübung vorzubeugen, wurde ausser bei einem Versuch, bei dem eine Reaktortemperatur von 1400 K erreicht wurde, nicht die volle Leistung in den CPC eingestrahlt. Um bei der folgenden Versuchskampagne die Distanz Fenster-Kavität zu vergrössern, wurde das Fenster an der Apertur eingebaut. Das Fenster wurde nicht mehr trüb und blieb sauber (kein Niederschlag von kondensierbaren Gasen). Allerdings wurde die CPC beschlagen, wenn eine Gasentwicklung mit einer geringen Druckänderung im Reaktor nicht sofort korrigiert werden konnte. Dann wirkte die wassergekühlte CPC als Kondensator und reflektierte die

Strahlung nicht mehr. Ein Temperaturrückgang zuerst in der Kavität und später im Reaktor war die Folge.

Wird ein Fenster benutzt, erreicht die Kavität höhere Temperaturen als sie ohne Fenster erreichen würde. Die von der Kavität emittierte Strahlung kann am Fenster ganz oder teilweise in die Kavität zurückreflektiert werden und so die Kavität weiter heizen (Abbildung 7.11). Deshalb kann aus der mit dem Pyrometer gemessenen Oberflächentemperatur die aus der Kavität rückgestrahlte Leistung nicht berechnet werden.



**ABBILDUNG 7.12** Schema des Strahlenganges eines aus der heißen Kavität emittierten Strahls.

## 7.9 Zusammenfassung der Versuche

Der Reaktorprototyp eignet sich gut für die carbothermische Reduktion von EAFD und für die Pyrolyse von Auto-RESH. Aus EAFD konnte bis 90 % Zn und 80 % des Pb abgereichert werden. In einem Versuch mit 30 g Edukt und bei 1400 K wurde ein Rückstand mit weniger als 1 % Zn und Pb erhalten. Die Pyrolyse von Auto-RESH lieferte neben einem Gasgemisch und einer Fraktion von langkettigen Kohlewasserstoffen auch Pyrokoks mit einem C-Gehalt von 60-80 %. Der Pyrokoks, der mit Schwermetallen belastet ist, eignet sich als Reduktionsmittel für die carbothermische Reduktion von EAFD.

Die Kavität schützt das Fenster und die CPC vor Partikeln und kondensierbaren Gasen und die thermische Isolation vor hohen Temperaturgradienten, die ein Springen der Keramik verursachen würden. Die Geometrie der Kavität hat sich allerdings als nicht ideal erwiesen. Durch die hohen Temperaturen ist das Material grossen thermischen Belastungen ausgesetzt, und ein grosser Teil der Leistung wird rückgestrahlt. Durch eine Vergrösserung des in den Reaktor hineinragenden Teils würde die eingestrahlte Leistung steigen. Die thermischen Wirkungsgrade liegen unter 10 % der in die Apertur eingestrahlten Leistung. Wird berücksichtigt, dass durch die indirekte Beheizung mit der benutzten Kavität ein erheblicher Teil der Energie verloren geht, kann erwartet werden, dass mit einer Modifikation der Kavität ein höherer Wirkungsgrad erreicht werden kann.

Die Reaktion verläuft unmittelbar nach Einbringen der Reaktanden in den heißen Reaktor, aber hauptsächlich an der Oberfläche der Reaktanden. Die gebildeten Produkte bilden eine isolierende Schicht und verhindern den Reaktionsfortschritt in die Schicht hinein. Für eine effiziente Abreicherung an Zn und Pb mit hohen Wirkungsgraden muss eine Förderung entwickelt werden, bei der die Reaktanden eine grosse Oberfläche einnehmen können. Durch die dann so erreichten höheren Massendurchsätze können auch höhere Wirkungsgrade erzielt werden.

Ein allgemein bekanntes Problem ist die Reaktivität von Zink. Zink diffundiert in die keramische Isolation und wird nicht mehr wiedergefunden.

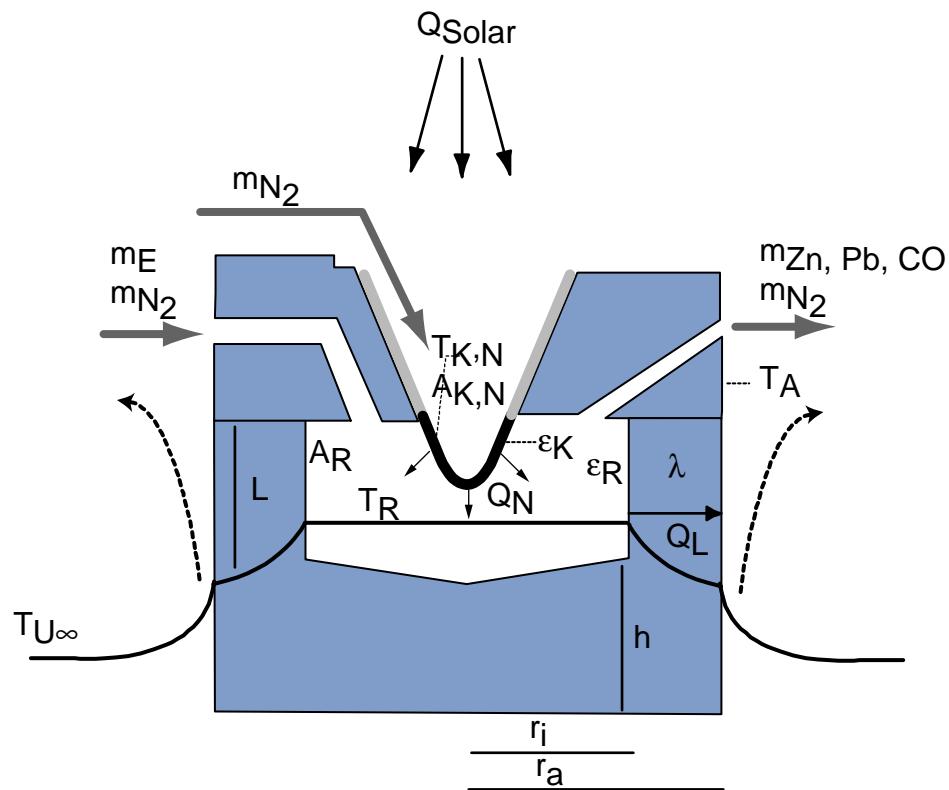
## 8 Modellierung

Der getestete Reaktor ist ein Prototyp im Labormassstab, der aufskalierbar sein soll. Um ein Verständnis für die einzelnen Vorgänge im Reaktor zu gewinnen, müssen die Massen- und Energieströme identifiziert und quantifiziert werden. Die Bedingungen, bei denen der Reaktor im stationären Zustand (und somit mit minimalen Wärmeverlusten durch Wärmeleitung) betrieben wird, sowie die thermischen Wirkungsgrade und die Qualität der Produkte können vorausgesagt werden.

### 8.1 Modellannahmen und Randbedingungen

1. Die Kavitätstemperatur wird konstant gehalten.
2. Die an die Reaktoraussenwand geleitete Wärme wird durch Konvektion und vollständig entfernt, die Umgebungstemperatur ist konstant.
3. Die in den Reaktor eingestrahlte Leistung ist abhängig von der Kavitätstemperatur und der Reaktortemperatur.
4. Die Eduktförderung erfolgt bei 298 K, die Produkte werden bei Reaktortemperatur entfernt.
5. Die Produkte werden kontinuierlich entfernt lange bevor die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht wird. Das System ist offen.
6.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  werden reduziert,  $\text{Zn(g)}$ ,  $\text{Pb(g)}$  und  $\text{CO(g)}$  werden gasförmig ausgetragen.
7. Die Reaktanden absorbieren die eingestrahlte Leistung vollständig, wenn sie der Strahlung ausgesetzt sind.
8. Der Einfluss der Förderrate wird berücksichtigt.
9. Eine Limitierung durch Kinetik wird berücksichtigt.
10. Oberhalb 1150 K läuft die Reaktion spontan ab, die Reaktionsrate wird nur durch das Energieangebot, die Förderrate und die Kinetik limitiert.
11. Der Reaktor wird nicht überfüllt: Ein Teil des geförderten Materials kann immer reagieren, durch die Eduktförderung wird der Reaktor nicht unter die Mindesttemperatur von 1150 K abgekühlt.
12. Parameter ist der Massenstrom.

Abbildung 8.1 zeigt ein Schema des Reaktors mit den Massen- und Energieströmen und mit einer schematischen Temperaturverteilung. Die einzelnen Größen sind in Tabelle 8.1 bezeichnet. Die Temperatur im Reaktor ist isotherm, die an die Aussenwand geleitete Wärme wird vollständig an die Umgebung abgegeben. Die Edukte werden mit einer gewählten Förderrate in den heißen Reaktor gefördert. Die gasförmigen Produkte  $\text{Zn(g)}$ ,  $\text{Pb(g)}$  und  $\text{CO(g)}$  werden fortlaufend entfernt, die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung wird so nicht erreicht. Deshalb findet ein bedeutender Umsatz auch unterhalb der Temperatur statt, wo die Gleichgewichtskonstante für die carbothermische Reduktion  $K=1$  ist. Die Minimaltemperatur, ab der die carbothermische Reduktion mit nennenswertem Umsatz stattfindet, wird bei 1150 K angesetzt. Die Randbedingungen für das Modell sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt. Die Kavitätstemperatur und der Stickstoffstrom wurden anhand der experimentellen Erfahrung festgelegt.



**ABBILDUNG 8.1** Schema des Modells mit den Stoff- und Energieflüssen und schematischer Temperaturverteilung.

**TABELLE 8.1** Randbedingungen, die für das Modell festgelegt wurden.

Höhe Herdboden $h$ [m]	0.1
Höhe Reaktionsraum $L$ [m]	0.066
Radius Reaktionsraum $r_r$ [m]	0.075
Aussenradius $r_a$ [m]	0.115
Temperatur des in den Reaktor hineinragenden Kavitätsteils $T_{K,N}$ [K]	1900
Emissivität Kavität $\varepsilon_K$	0.95
Emissivität Reaktionsraum $\varepsilon_R$	0.9
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ [W/m·K]	0.5
Wärmeübergangskoeffizient $N_2 \alpha_{N_2}$ [W/m <sup>2</sup> ·K]	15
Wärmeübergangskoeffizient Luft $\alpha_L$ [W/m <sup>2</sup> ·K]	10
Stickstoffstrom [l/min]	10
Umgebungstemperatur $T_{U\infty}$ [K]	298

## 8.2 Modellbildung

Es wird eine Massen- und Energiebilanz erstellt und die ins System ein- und ausgehenden Ströme identifiziert und quantifiziert. Massenströme an Edukt und Stickstoff und die durch die Kavität in den Reaktor abgestrahlte Leistung sind die eingehenden Ströme. Das System verlassende Strö-

me sind die Produkte (fest und gasförmig), der aufgeheizte Stickstoff und die durch Konvektion an die Umgebung abgegebenen Leistungsverluste. Die Energiebilanz im stationären Zustand kann durch Gleichung 8.1 beschrieben werden:

$$\dot{Q}_B = \dot{Q}_N - \dot{Q}_L - (\dot{m}_{N2} \cdot Q_{H,N2}) - \dot{m}_E \cdot f \cdot x \cdot (\Delta H_R + Q_{H,E}) - \dot{m}_E \cdot (1 - f \cdot x) \cdot Q_{H,E} = 0 \quad \text{GI 8.1}$$

$Q_N$  (Gleichung 4.2) ist die eingestrahlte Leistung, die zur Verfügung steht,  $Q_L$  (Gleichung 7.1-7.3) ist die Wärme, die durch Leitung an die Außenwand abgegeben wird,  $\dot{m}_{N2}$  und  $\dot{m}_E$  die Massenströme an Stickstoff und an Edukt,  $Q_{H,N2}$  und  $Q_{H,E}$  die zum Aufheizen des Stickstoffs und des Edukts nötige Wärme und  $\Delta H_R$  die bei der entsprechenden Temperatur  $T_R$  für die carbothermische Reduktion erforderliche Reaktionsenthalpie, wenn die Produkte bei  $T_R$  erhalten werden.  $f$  ist ein Faktor, der den Einfluss der Förderrate auf die Reaktionsrate berücksichtigt,  $x$  ist der durch die Geschwindigkeitskonstante  $k$  gegebene Reaktionsfortschritt (Kapitel 6.3).  $Q_B$  ist die Bilanzwärme, die bei instationärem Zustand erhalten wird. Wenn Gleichung 8.1 erfüllt wird, ist die Temperatur der Außenwand konstant, der Wärmefluss an die Reaktoraussenwand somit nur von der Reaktortemperatur abhängig. Die in den Reaktor eingestrahlte nutzbare Leistung  $Q_N$  ist in der 4. Potenz abhängig vom Temperaturunterschied der Kavität und des Reaktorinnenraums. Wird die Reaktortemperatur durch eine Drosselung der Förderrate bei konstanter Kavitätstemperatur erhöht, nimmt die nutzbare Leistung ab.  $Q_L$  bezeichnet die durch Wärmeleitung an die Reaktoraussenwand abgeleitete Wärme. Damit die Temperatur an der Außenwand konstant bleibt, muss dort die Wärme durch Konvektion an die Umgebung abgegeben werden können (Gleichung 8.2). Die Umgebung wird als Energiesenke mit konstanter Temperatur  $T_{U,\infty}$  betrachtet:

$$\dot{Q}_L = \dot{Q}_K = \alpha_L \cdot A_{R,A} \cdot (T_R - T_{U,\infty}) \quad \text{GI 8.2}$$

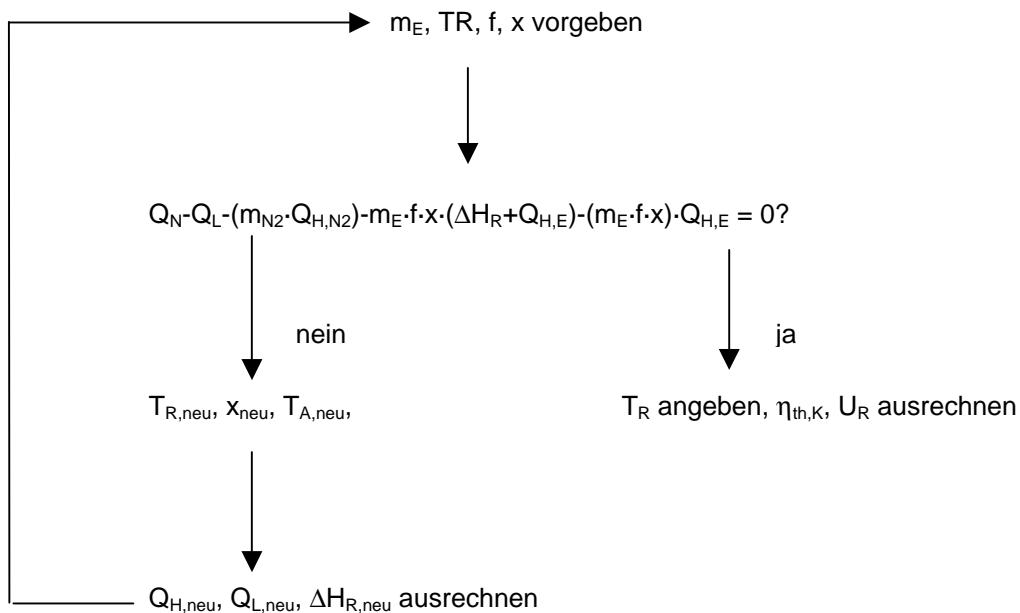
Ist  $Q_B > 0$ , überhitzt der Reaktor: die Isolation heizt sich auf und die an die Reaktoraussenwand geleitete Wärme kann durch Konvektion nicht abgeführt werden, so dass die Temperatur der Außenwand steigt, bis der Reaktor im stationären Zustand ist.

Die durch Konvektion an Stickstoff übertragene Wärme wird in Gleichung 8.3 beschrieben.

$$\dot{Q}_{H,N2} = \alpha_{N2} \cdot A_K \cdot (T_R - 298) \quad \text{GI 8.3}$$

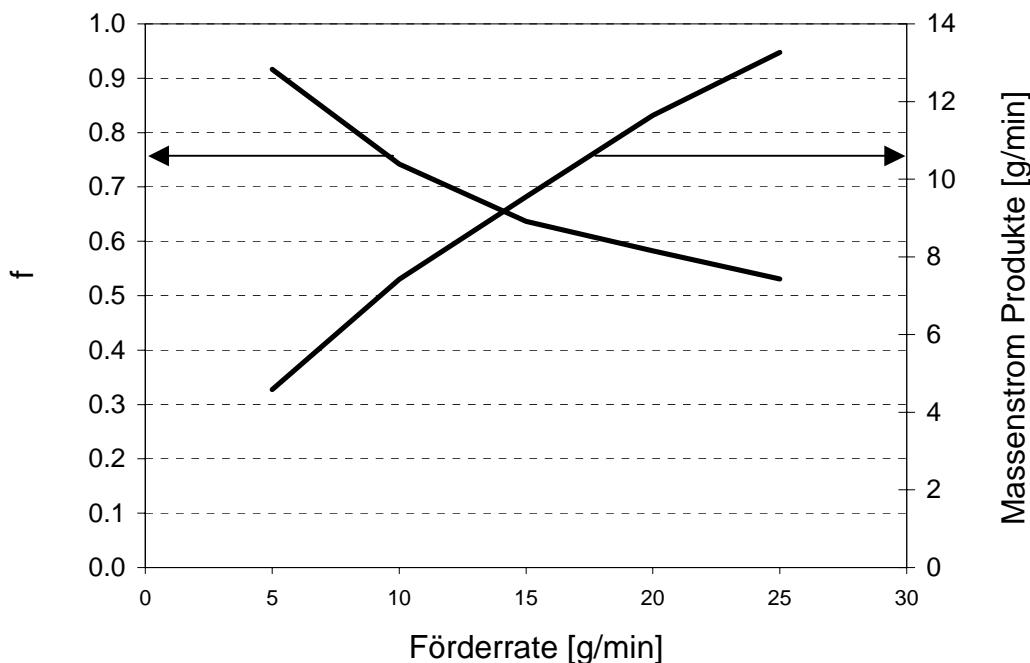
Der Stickstoff tritt mit einer Temperatur von 298 K von oben in die Kavität ein und verlässt sie mit  $T_R$  wieder. Die Kavität wird als zylindrisches Rohr angenähert.  $\alpha_{N2}$  ist der Wärmeübergangskoeffizient für Stickstoff.

Ist Gleichung 8.1 erfüllt, wird der Reaktor im stationären Zustand betrieben: die gesamte Energie wird für die chemische Reaktion, das Aufheizen der Edukte und des Inertgases und zur Deckung der Wärmeverluste durch Leitung gebraucht. Die Temperatur des Reaktors ist dann konstant. Das Flussdiagramm des Modells ist in Abbildung 8.2 dargestellt.  $x$  ist die Reaktionsvariable (Kapitel 6), die für jede Temperatur, Förderrate und Zusammensetzung den Anteil Produkt angibt. Der Faktor  $f$  ist ein charakteristischer Faktor zu jeder Förderrate, der den Einfluss der Geschwindigkeit beschreibt, mit der im Reaktor die Schicht aufgebaut wird



**ABBILDUNG 8.2** Flussdiagramm des Modells

$f$  wird so gewählt, dass bei einer Erhöhung der Förderrate kein tieferer Massenstrom an Produkt erfolgt als bei tieferen Förderraten. Das heisst, der Reaktor wird nicht überfüllt. Diese Annahme ist sicher gerechtfertigt, wenn die Förderraten einen beim gebauten Reaktor realistischen Wert nicht überschreiten. Der Verlauf von  $f$  bei der entsprechenden Förderrate und der resultierende Massenstrom an Produkten, wenn die Kinetik nicht berücksichtigt wird, ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Bei hohen Förderraten ist die Verweilzeit der Reaktanden in der Strahlung kurz, sie werden von nachfolgendem Edukt zugedeckt und abgeschattet. Sie werden aufgeheizt, aber nur ein Teil kann soviel Energie absorbieren, wie für die Reaktion benötigt wird. Der Anteil  $f$  wird carbothermisch reduziert, der Anteil  $1-f$  wird nur auf  $T_R$  aufgeheizt. Bei hohen Förderrate ( $> 20$  g/min) ist die Änderung der Reaktionsrate bei einer Änderung der Förderrate gering, bei tiefen Förderraten sind die Reaktionsraten stark von einer Änderung der Förderrate abhängig.



**ABBILDUNG 8.3** Förderrate, Faktor  $f$ , der den Einfluss der Förderrate beschreibt, und daraus resultierender Massenstrom an Produkten.

Ist eine Reaktion kinetisch limitiert, wird der nicht reagierende Anteil  $1-x$  nur auf  $T_R$  aufgeheizt. Die carbothermische Reduktion von ZnO ist kinetisch bei den untersuchten Temperaturen und Massenströmen nicht limitiert. Das Abdampfen von Pb ist kinetisch limitiert (Kapitel 6.3), die Verdampfungsenthalpie wird nur für den Anteil  $x$  benötigt. Zwischen 45 % und 55 % des Pb können im untersuchten Temperaturbereich und Förderraten abgedampft werden.

Für eine gewählte Förderrate wird eine Starttemperatur  $T_R$  bestimmt und berechnet. Durch Iteration wird die Temperatur  $T_R$  gesucht, wo  $Q_B = 0$  (Gleichung 8.1) für die gewählte Förderrate erfüllt ist.

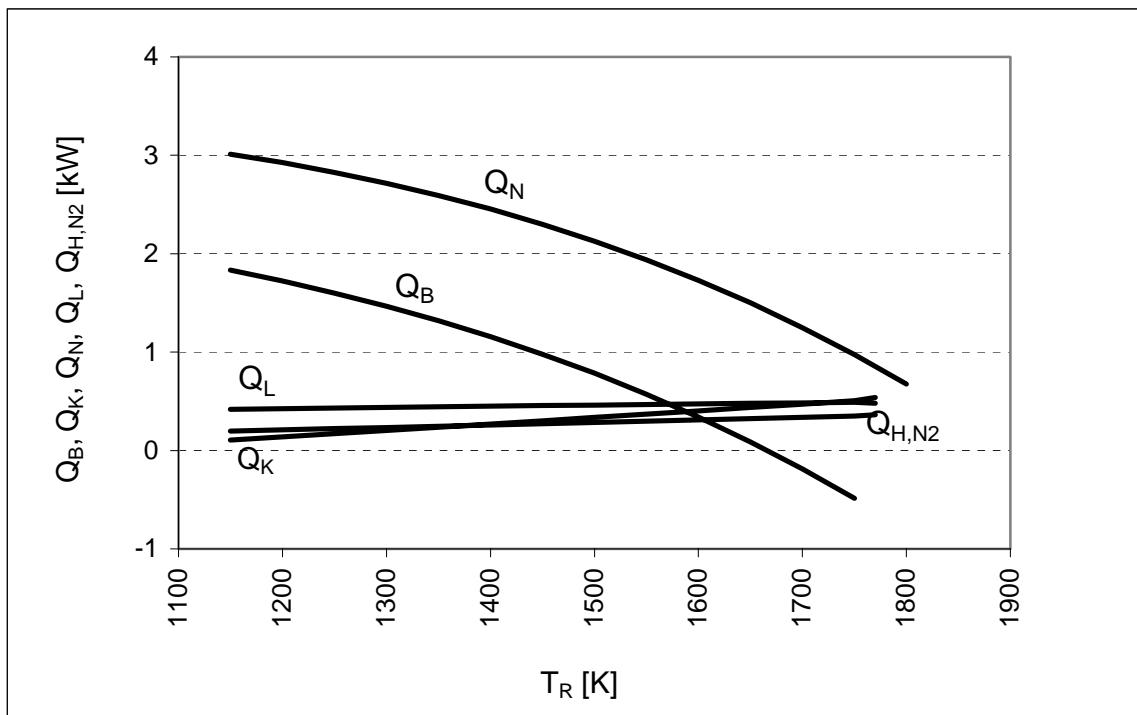
In Tabelle 8.2 sind die Gleichgewichtstemperaturen, wo  $Q_B = 0$  erfüllt ist, des leeren Reaktors (Förderrate = 0 g/min) bei einem Stickstoffstrom von 10 l/min und variierenden Kavitätstemperaturen angegeben. Unterhalb der angegebenen Temperaturen ist  $Q_B > 0$ .

**TABELLE 8.2** Gleichgewichtstemperaturen  $T_R$  im leeren Reaktor als Funktion der Kavitätstemperatur  $T_{K,N}$  mit einem Stickstoffstrom von 10 l/min.

$T_{K,N}(K)$	$T _{Q_B=0}$
2050	>1800
2000	>1800
1950	1800
1900	1750
1850	1690

1800	1640
1750	1580
1700	1520

In Abbildung 8.4 sind die einzelnen Energieströme bei einer Förderrate von 16 g/min aufgetragen.



**ABBILDUNG 8.4** Abhängigkeit von  $Q_N$ ,  $Q_B$ ,  $Q_L$ ,  $Q_{H,N2}$  und  $Q_K$  von der Reaktortemperatur bei einer Förderrate von 16 g/min.

Ist  $Q_B \neq 0$ , ändert sich  $T_R$ . Die thermische Isolation wirkt dann als Wärmespeicher, bis wieder ein stationärer Zustand erreicht ist. Bei einem Energieüberschuss ( $Q_B > 0$ ) kann die an die Außenwand geleitete Wärme durch Konvektion nicht wegtransportiert werden kann, der Reaktor wird aufgeheizt, bis  $Q_B = 0$  ist. Bei Energiemangel ( $Q_B < 0$ ) wird die fehlende Energie aus der thermischen Isolation bezogen, die Außenwand kühlt sich ab. Eine Änderung von  $T_R$  erzeugt auch eine Änderung von  $T_A$  und aller Wärmeströme. Der Reaktor ist im stationären Zustand, wenn  $Q_B$  null wird. Dann bleibt die Temperatur konstant. Mit steigender Reaktortemperatur nehmen  $Q_N$  und  $\Delta H_R$  ab,  $Q_K$ ,  $Q_L$ ,  $Q_{H,N2}$ ,  $Q_{H,E}$  nehmen zu. Die Verluste durch Wärmeleitung liegen bei Reaktortemperaturen zwischen 1200 K und 1500 K in einem Bereich von 14 bis 27 % der eingestrahlten Leistung. Das Inertgas benötigt im selben Temperaturintervall 7 bis 13 % der eingestrahlten Leistung zum Aufheizen.

Es kann ein thermischer Wirkungsgrad  $\eta_{th,K}$  und eine Umsatzrate an Zink und Blei  $U_{R,Zn}$  und  $U_{R,Pb}$  definiert werden:

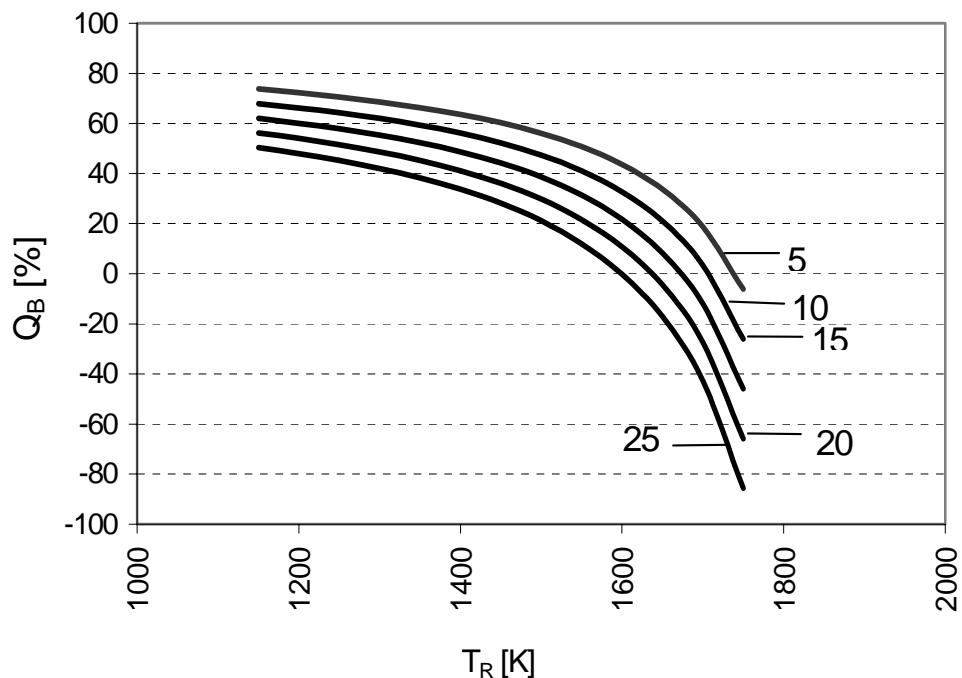
$$\eta_{th,K} = \frac{\dot{m}_E \cdot f \cdot x \cdot (Q_{H,E} + \Delta H_R)}{\dot{Q}_N} \quad \text{GI 8.4}$$

$$U_R = \frac{(\dot{Q}_N - \dot{Q}_{H,N2} - Q_L) \cdot 100 \cdot f \cdot x}{\dot{m}_E \cdot (\Delta H_R + Q_{H,E})} \quad \text{GI 8.5}$$

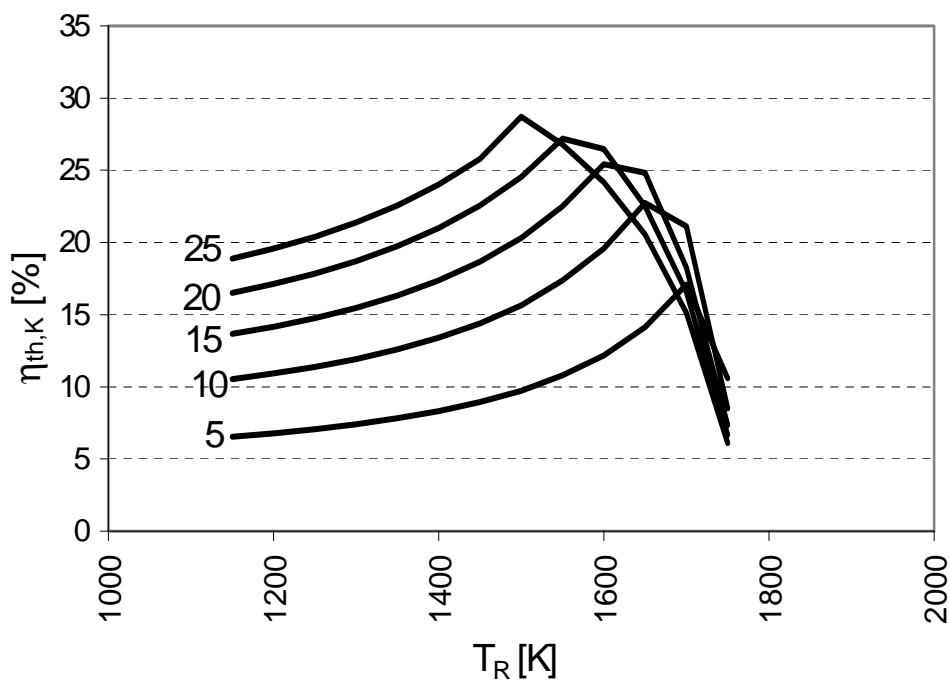
$\eta_{th,K}$  ist der Bruchteil an, der für die carbothermische Reduktion und das Verdampfen von Zn und Pb genutzt werden kann. Da ein Teil von für das Aufheizen des Inertgases und als gebraucht werden, kann ein Wirkungsgrad von 100 % nicht erreicht werden. Die Umsatzrate gibt an, wieviel vom in den Reaktor geförderten Edukt reduziert werden kann. Die Umsatzrate hängt neben der Temperatur von der Förderrate, der Kinetik und der zur Verfügung stehenden Energie ab. Eine Umsatzrate von 100 % würde eine Abreicherung an flüchtigen Komponenten von 100 %, bedeuten, der Rückstand wäre dann schwermetallfrei.

### 8.2.1 Einfluss der Förderrate

Bei verschiedenen Förderraten (5-25 g/min) wird in Prozent von (Abbildung 8.5) und  $\eta_{th,K}$  (Abbildung 8.6) berechnet. Der Reaktor ist im stationären Zustand, wenn  $Q_B = 0$  (Gleichung 8.1) wird. Bei der tiefsten Förderrate wird die höchste, ( $T_R = 1730$  K), bei der grössten Förderrate die tiefste stationäre Reaktortemperatur ( $T_R = 1620$  K) erreicht. Der höchste Wirkungsgrad ( $\eta_{th,k} = 29$  % bei 1510 K) wird mit einer Förderrate von 25 g/min erzielt. Bei einer Förderrate von 5 g/min wird ein Wirkungsgrad von 17 % bei stationären Bedingungen von 1730 K erreicht. Der Anstieg von  $\eta_{th,K}$  bei steigenden Temperaturen unterhalb der stationären Temperatur, wo  $\eta_{th,K}$  ein Maximum hat, ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass sich  $\eta_{th,K}$  auf bezieht, und bei sinkender  $T_R$  steigt. Der Einfluss der kinetischen Limitierung auf die Entfernung von Pb fällt beim Wirkungsgrad kaum ins Gewicht, da die im Edukt vorhandene Menge Pb im Vergleich zu Zn gering ist, und da der molare Massenstrom an Pb aufgrund der hohen Molmasse des Pb tief ist. Auch ist die Geschwindigkeit der Verdampfung von Pb bei diesen Temperaturen schwach von der Temperatur abhängig. Oberhalb der Temperaturen, wo  $\eta_{th,K}$  das Maximum erreicht, wird negativ, unterhalb positiv. Bei tiefen Förderraten ist die in den Reaktor fallende Suspension verdünnt, die Partikel schatten sich beim Fallen wenig ab. Die auf dem Herdboden aufgebaute Schicht nimmt nur langsam zu, die Verweilzeit in der Strahlung ist gross. Der überwiegende Teil der Partikel kann genügend Strahlung absorbieren, um zu reagieren. Die Reaktionsrate wird lediglich durch das Energieangebot und die Kinetik limitiert. Bei hohen Förderraten schatten sich die Partikel beim Fallen gegenseitig ab und bauen rasch eine Schicht auf dem Herdboden auf. Nur ein Teil der Partikel kann genügend Strahlung absorbieren, um zu reagieren. Ein grosser Teil der Partikel wird nur aufgeheizt, die carbothermische Reduktion kann aber nicht stattfinden. Bei zunehmender Förderrate nähert sich der Wirkungsgrad asymptotisch einem Wert an, der bei etwa 29 % liegt. Bei tiefen Förderraten werden im stationären Zustand höhere Reaktortemperaturen erreicht, was sich auf die Kinetik der ZnO-Reduktion stark, auf diejenige der PbO<sub>2</sub>-Reduktion schwach auswirkt. Vor allem Zn kann dann vollständig entfernt werden. Eine Umsatzrate von 100 % für Zink kann nur bei sehr tiefen Förderraten (< 3 g/min) erreicht werden. Dann ist die Reaktionsrate nur durch das Energieangebot und die Kinetik limitiert. Für Pb kann wegen kinetischer Limitierung nur eine Umsatzrate von 45-55 % erreicht werden. Tiefe Förderrate ergeben allerdings auch tiefe Wirkungsgrade, da der Massenstrom an Produkten tief ist.



**ABBILDUNG 8.5**  $Q_B$  in % von  $Q_N$  als Funktion der Förderrate. Die Förderraten reichen von 5 bis 25 g/min.



**ABBILDUNG 8.6**  $\eta_{th,K}$  als Funktion der Förderrate. Die Förderraten reichen von 5 bis 25 g/min.

### 8.3 Validierung des Modells

In der Validierung eines Modells werden die modellierten Werte mit den aus den Versuchen bestimmten Werten verglichen. Dazu müssen sich die gemessenen und modellierten Wirkungsgrade und Gehalte an Zn und Pb in den Rückständen auf die gleichen Größen beziehen. In Tabelle 8.3 sind Temperatur  $T_R$ , Förderrate, Verluste durch Leitung und für das Heizen des Inertgases benötigte Leistung in % von , thermischer Wirkungsgrade  $\eta_{th}$  und  $\eta_{th,K}$  und Abreicherungsraten an Zn und Pb,  $R_{Zn}$  und  $R_{Pb}$ , der kontinuierlichen Versuche zusammengestellt.  $\eta_{th}$  ist der experimentell bestimmte Wirkungsgrad, der auf die in den CPC eingestrahlte Leistung bezogen ist, während sich  $\eta_{th,K}$  auf die durch die heiße Kavität in den Reaktor eingestrahlte Leistung bezieht. Bei einigen Versuchen wurde die Temperatur des in den Reaktor hineinragenden Kavitätsteil gemessen und ein Absorptionswirkungsgrad  $\eta_{absorption}$  (Gleichung 8.6) bestimmt:

$$\eta_{absorption} = \frac{A_{K,N} \cdot \sigma \cdot (T_{K,N}^4 - T_R^4)}{Q_{solar}} \quad GI\ 8.6$$

$\eta_{absorption}$  beträgt zwischen 30 und 37 % von  $Q_{solar}$ . Damit die experimentell bestimmten Werte mit den modellierten Werten verglichen werden können, werden die thermischen Wirkungsgrade durch den durchschnittlichen Absorptionswirkungsgrad von 34 % dividiert. Damit wird  $\eta_{th,K}$  für die Wirkungsgrade aus den Versuchen erhalten. Aus den Zn- und Pb-Gehalten im Rückstand wird eine Abreicherungsrate an Zn  $R_{Zn}$  und an Pb  $R_{Pb}$  berechnet:

$$R_{Zn,Pb[\%]} = 100 - \frac{\% Zn,Pb,R \cdot m_R}{m_{Zn,Pb,E}} \quad GI\ 8.7$$

% Zn, Pb R ist der Gehalt an Zn beziehungsweise Pb im Rückstand in %,  $m_R$  die Masse des Rückstands und  $m_{Zn,Pb,E}$  die Masse an Zn und Pb im Edukt.

**TABELLE 8.3** Versuchsnummer, Temperatur, Förderrate, für Wärmeleitung und das Aufheizen von Stickstoff benötigte Wärme (bezogen auf  $Q_{solar}$ ), thermische Wirkungsgrade bezogen auf  $Q_{solar}$  und  $Q_N$ , und Abreicherungsraten an Zn und Pb,  $R_{Zn}$  und  $R_{Pb}$ , der Solarversuche.

Versuch	$T_R$ [K]	$\dot{m}_E$ [g/min]	$Q_L$ [%]	$Q_{H,N2}$ [%]	$\eta_{th}$ [%]	$R_{Zn}$ [%]	$R_{Pb}$ [%]	$\eta_{th,K}$ [%]
35	1153	6.4	17	3	2.1	51	57	6.3
32	1213	2.2	27	3	0.8	91	73	2.4
29	1213	6.0	17	2	1.9	62	66	5.7
31	1228	4.7	22	2	2.0	80	58	6.0
33	1243	24	18	2	2.5	36	58	7.5
30	1252	6.7	18	2	2.2	87	80	6.6
34	1273	6.6	18	2	8.2	80	63	24.5

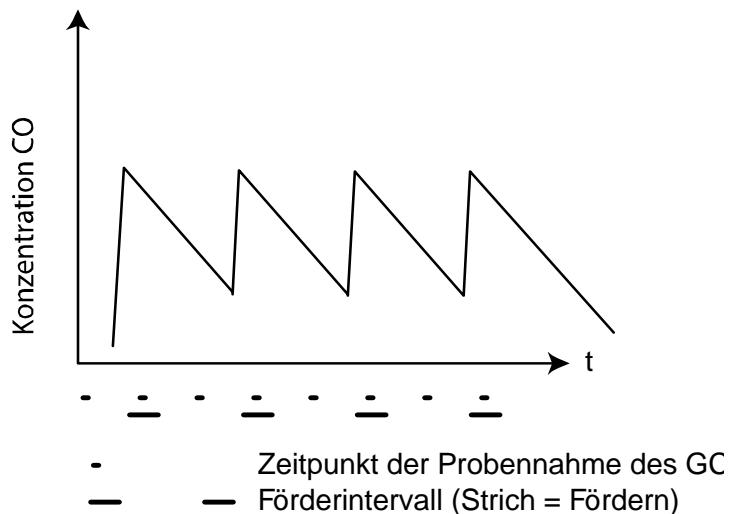
#### 8.3.1 Energiesenken

Die wichtigsten Energiesenken neben der chemischen Reaktion sind Wärmeverluste durch Leitung vom heißen Reaktor an die Umgebung und die Aufheizwärme an das Inertgas Stickstoff. Etwa 20-25 % von  $Q_{solar}$  geht durch Wärmeleitung, 2-3 % für das Aufheizen des Inertgases verloren. Wird ein Absorptionswirkungsgrad von 34 % für alle Versuche angenommen, würden etwa 60 % der eingestrahlten Energie durch Leitung und etwa 7 % der in den Reaktor eingestrahlten Energie für das Aufheizen des Inertgases verlorengehen. Die für das Aufheizen des Inertgases Stickstoff benötigte Wärme kann im untersuchten Temperaturbereich gut mit dem Modell beschrieben werden. Die gegenüber dem Modell erhöhten Werte für die Wärmeverluste durch Leitung deuten

auf instationäre Bedingungen während des Versuchs hin. Die gemessenen Temperaturen der Reaktoraussenwand lagen erheblich tiefer als die modellierten Werte bei entsprechenden Reaktorinnentemperaturen, und waren immer noch im steigen: der Reaktor wirkte als Wärmespeicher. Bei Verwendung von Materialien mit tiefer Wärmeleitfähigkeit ist zu erwarten, dass ein einstellen eines stationären Zustands mehrere Stunden dauert. Bei den durchgeführten Versuchen mit weniger als einer Stunde bei konstanter Reaktorinnentemperatur kann dieser stationäre Zustand nicht erreicht werden.

### 8.3.2 Fehlerbetrachtungen

Fehler entstehen entweder durch das Messgerät und die Methode selbst (Ungenauigkeit der Messmethode und des -Geräts) oder durch den Einfluss der Messung auf das System. Bei den verwendeten Messmethoden (Temperaturmessung mittels Thermoelement in einem zur Grösse der Messspitze sehr grossen Volumen, Messung des Gasflusses, Bestimmung der Gaszusammensetzung und chemische Analyse ausserhalb des Reaktors) bleibt der Einfluss auf das System vernachlässigbar. Da der Wirkungsgrad anhand des Massenstroms an CO, der Zusammensetzung der kondensierten Gasphase und der Messung der eingestrahlten solaren Leistung berechnet wird, haben Messfehler dieser Werte einen grossen Einfluss auf den Wirkungsgrad. Der Fehler in der Messung der chemischen Zusammensetzung der Edukte hat einen Einfluss auf die Abreicherungsrate. Eine grosse Fehlerquelle entsteht beim Fördern in Intervallen. Die Gasentwicklung erreicht ihren höchsten Wert unmittelbar nach Beginn der Förderung und sinkt bei beenden der Förderung. Da die Messung der Gaszusammensetzung diskontinuierlich erfolgt und nur alle 110 s eine Probe gezogen wird, kann der Fall eintreten, bei dem vorwiegend nur bei maximaler oder minimaler CO-Konzentration gemessen wird. Die Variation der CO-Konzentration und der Förder- und Messintervalle ist in Abbildung 8.7 schematisch dargestellt.



**ABBILDUNG 8.7** Schematische Darstellung der Variation der CO-Konzentration im Abgas als Funktion des Förderintervalls und Zeitpunkt der Gasanalyse.

Die Zeit, in der gefördert wird, ist durch einen horizontalen Strich, der Zeitpunkt der Probennahme durch einen Punkt dargestellt. Im ungünstigen Fall wird die Probe entweder nur bei hohen oder bei tiefen CO-Konzentrationen gezogen. Die Methoden zur Bestimmung der Messparameter und deren qualitative Genaugigkeit sind in Tabelle 8.4 aufgelistet.

Der Mittelwert  $\bar{x}$ , die Standardabweichung  $s$  und der mittlere Fehler der Standardabweichung  $s_x$  wurden für die GC-Messungen der einzelnen Versuche berechnet (Gleichungen 8.8 bis 8.10).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

GI 8.8

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

GI 8.9

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

GI 8.10

$n$  ist die Anzahl der Messwerte und  $x_i$  der dazugehörende Messwert in vol-%. Für die Berechnung des Gesamtfehlers der thermischen Wirkungsgrade  $\eta_{th}$  wurde eine Gaussche Verteilung der Werte angenommen. Die berechneten Mittelwerte  $\bar{x}$ , die Standardabweichung  $s$  und der mittlere Fehler der Standardabweichung für die Konzentrationsbestimmung an CO im Abgas sind in Tabelle 8.5 zusammengestellt. Der Gesamtfehler in einem Vertrauensbereich  $K = 95\%$  in der letzten Kolonne enthält die Fehler in der Bestimmung der eingestrahlten Leistung ( $\pm 20\%$ ), des Stickstoffstroms ( $\pm 5\%$ ), der chemischen Zusammensetzung ( $\pm 10\%$ ) und der GC-Messung.

**TABELLE 8.4** Messparameter, Messmethode, Genauigkeit der Messmethode und Einfluss des Fehlers auf die Bestimmung des thermischen Wirkungsgrades und der Abreicherungsraten.

Messparameter	Messmethode	Genauigkeit
Massenstrom Edukt	wägen	hoch
Temperatur	Thermoelement	hoch
Massenstrom CO	GC	tiefe
Massenstrom Inertgas	Wärmeleitfähigkeit	hoch
Zusammensetzung Edukt und Produkte	XRF	hoch
solare Strahlungsflussdichte	SunFlux	mittel

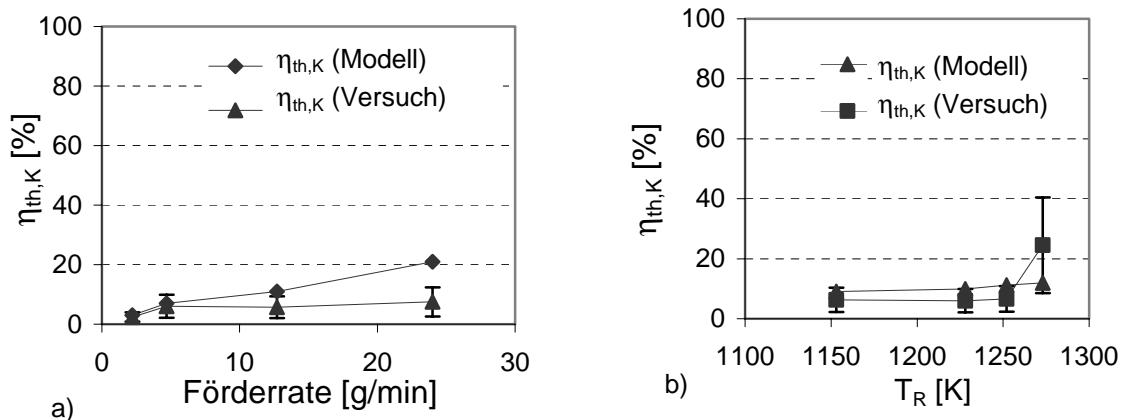
Somit kann für jeden Versuch ein Gesamtfehler für die gemessenen Massen  $m_p$  an CO angegeben werden. Die Masse an CO für jeden Versuch mit dem Bereich des Gesamtfehlers in einem Vertrauensintervall  $K$  von 95 % ist in der letzten Kolonne angegeben. Für die Berechnung der Abreicherungsraten an Pb und Zn wurde der Fehler in der Gehaltsbestimmung an Elementen im Produkt ( $\pm 30\%$  für Zn,  $\pm 40\%$  für Pb) berücksichtigt. Die höhere Standardabweichung für Pb kommt durch den variablen Cl-Gehalt im Edukt zustande. Der Massenstrom an Edukt ist durch Wägen sehr genau bestimmbar, der Fehler ist vernachlässigbar. Die Fehler aus der Konzentrationsbestimmung an CO im Abgas sind recht hoch, lassen sich jedoch aus der Messmethode erklären.

**TABELLE 8.5** Versuchsnummer, Mittelwert, Standardabweichung, mittlerer Fehler der Standardabweichung und gemessene Masse an Produkt  $m_p$  mit dem berechneten Fehlerbereich in einem Vertrauensintervall  $K$  von 95 %.

Versuch	$\bar{x}$ [vol-%]	$s$ [vol-%]	$s_{\bar{x}}$ [vol-%]	$M_p$ [mol] ( $K=95\%$ )
29	5.1	2.9	0.7	0.112 mol $\pm 74\%$
30	2.4	2.9	0.7	0.116 mol $\pm 64\%$
31	5.9	3.7	0.9	0.114 mol $\pm 90\%$
32	2.8	2.7	1.3	0.07 mol $\pm 50\%$
33	6	4	1.3	0.35 mol $\pm 21\%$
34	22.5	10	3.3	1.26 mol $\pm 80\%$
35	3.5	3	0.6	0.072 mol $\pm 57\%$

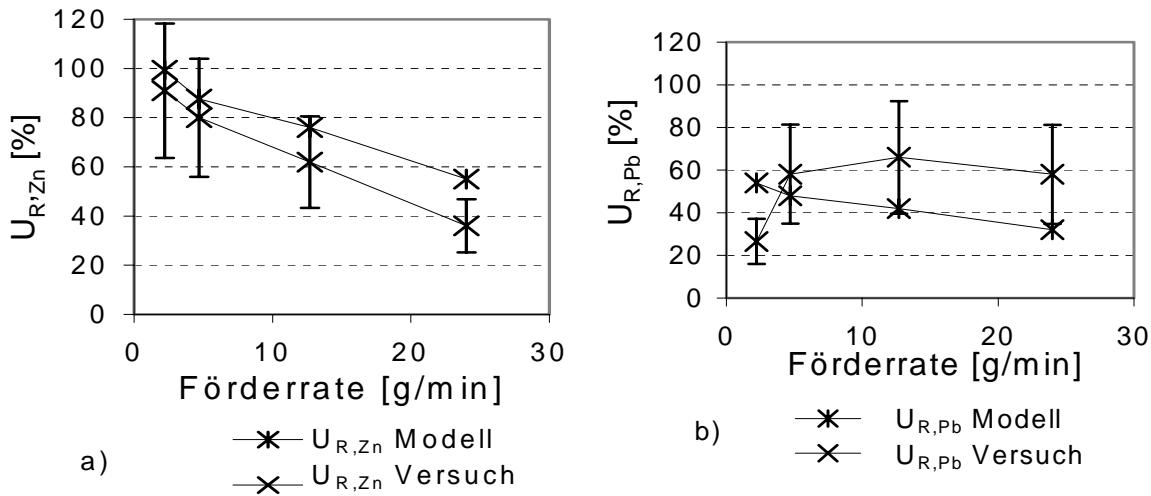
### 8.3.3 Wirkungsgrade und Abreicherungsraten

In Abbildung 8.8 sind die modellierten und die experimentell bestimmten thermischen Wirkungsgrade, in Abbildung 8.9 die experimentell bestimmten und die modellierten Abreicherungsraten an Zn und Pb in Abhängigkeit der Förderrate, in Abbildung 8.10 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Temperatur in den Versuchen mit variabler Förderrate lag in einem Bereich zwischen 1210 und 1240 K, die Förderraten bei variabler Temperatur in einem Bereich von 4.7 bis 6.7 g/min. Bei hohen Förderraten sagt das Modell einen hohen Wirkungsgrad voraus. Bei Temperaturen von 1150 K bis 1270 K und Förderraten von 4.7 bis 6.7 g/min liegen die experimentell bestimmten Wirkungsgrade von 6-24 % im Bereich der modellierten Werte, die 10-12 % betragen. Der Wert bei 1270 K ist mit 24 % allerdings etwa doppelt so hoch wie der modellierte Wert, liegt aber noch im Fehlerbereich. Bei Förderraten von 2.2 bis 12.7 g/min und Temperaturen zwischen 1210 und 1240 K waren die experimentell bestimmten Wirkungsgrade (6-8 %) etwas tiefer als die im Modell berechneten (13-23 %), sie liegen jedoch immer noch im Bereich des Fehlers. Einzig der Versuch mit einer Förderrate von 24 g/min liegt tiefer als der modellierte Wert. Im Modell nehmen die Abreicherungsraten an Zn und Pb mit zunehmender Förderrate ab, bei Pb werden sie zusätzlich durch die kinetische Limitierung verringert. Die Abreicherungsraten für Zn lassen sich oberhalb 1200 K und für Förderraten von 2.2 bis 12.7 g/min sehr gut mit dem Modell beschreiben.



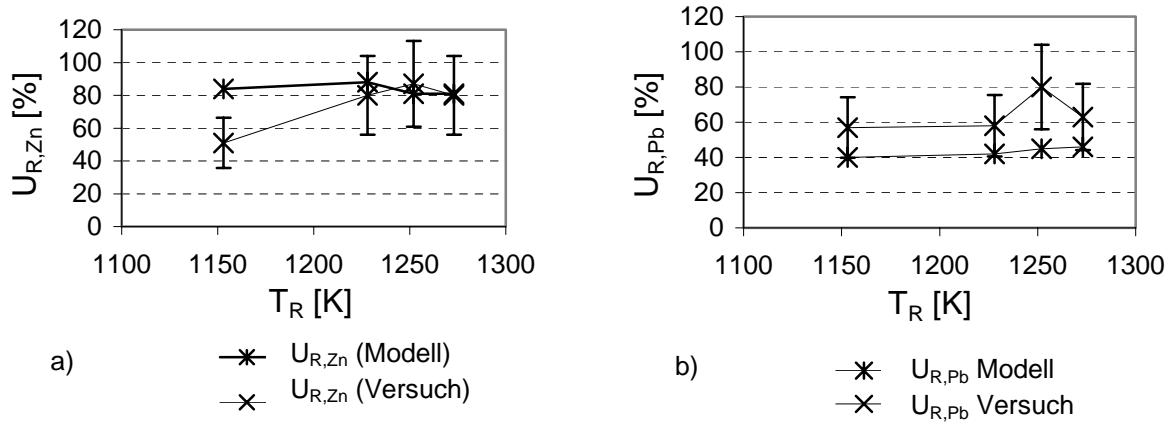
**ABBILDUNG 8.8** Modellierte und experimentell bestimmte thermische Wirkungsgrade als Funktion der Förderrate (a)) und als Funktion der Temperatur (b)).

Mit 80 - 87 % für einen Temperaturbereich von 1230 bis 1270 K liegen sie im Bereich der modellierten Werte. Bei tiefen Temperaturen sagt das Modell eine höhere Abreicherungsrate voraus als im Versuch gemessen wurde, dieser Wert liegt auch ausserhalb des Fehlers. Bei Versuchen mit variabler Förderrate liegt einzig der Versuch mit einer Förderrate von 24 g/min tiefer als der modellierte Wert. Die Abreicherungsraten an Pb aus den Versuchen liegen in derselben Grössenordnung wie im Modell, der Trend zu geringeren Abreicherungsraten bei steigender Förderrate ist jedoch nicht so stark ausgebildet.



**ABBILDUNG 8.9** Experimentell bestimmte und modellierte Abreicherungsraten an Zn (a)) und Pb (b)) in Abhängigkeit der Förderrate. Die Temperaturen betrugen 1210 bis 1240 K.

Neben der Förderrate, der Temperatur und der Kinetik scheinen noch andere Parameter einen Einfluss auf die Abreicherung zu haben. Variierende Chlorgehalte in den eingesetzten Edukten könnten einen Einfluss auf die Abreicherung von Pb haben (siehe dazu auch Kapitel 7). Die gegenüber dem Modell deutlich höheren Werte bei 1250 K und bei hohen Förderraten könnten auf die variablen Chlorgehalte im Edukt zurückzuführen sein.



**ABBILDUNG 8.10** Experimentell bestimmte und modellierte Abreicherungsraten an Zn (a)) und Pb (b)) in Abhängigkeit der Temperatur. Die Förderraten lagen zwischen 4.7 und 6.7 g/min.

## 8.4 Zusammenfassung der Modellierung

Für die carbothermische Reduktion von EAFD wurde ein Modell für den untersuchten Prozess erstellt. Es wurde für den stationären Zustand eine Massen- und Energiebilanz erstellt und die thermischen Wirkungsgrade und Abreicherungsraten an Zn und Pb modelliert. Der Einfluss der Kinetik und der Schichtdicke wurden berücksichtigt. Mit den experimentell erhaltenen Daten wurde das Modell validiert. Wenn die tiefste Versuchstemperatur (1150 K) und die höchste Förderrate (24 g/min) als Extremwerte betrachtet werden, können die thermischen Wirkungsgrade und die Abreicherungsraten an Pb und Zn im untersuchten Temperaturbereich und für die realisierten Förderraten zuverlässig modelliert werden.

## 9 Feasibility-Betrachtungen

### 9.1 Allgemeine Bemerkungen

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, den möglichen Einsatz von solarthermischen Methoden für die Kreislaufwirtschaft zu untersuchen. Die Machbarkeit einer solarthermischen Anlage, die im wesentlichen auf prinzipiell bekannte Prozesse der Kreislaufwirtschaft ausgerichtet ist, muss sich daher auch an heute bekannten bzw. verwendeten Prozessen und Anlagen orientieren. Darüber hinaus sind auch Aspekte von zukünftigen Anwendungen zu berücksichtigen. Folgende thermische Hauptprozesse sind dabei von Bedeutung:

- Thermische Zersetzung (Verbrennung, Pyrolyse, Vergasung) von organischen Abfällen und Reststoffen
- Schmelzen von Schrotten
- Abtrennung von volatilen Wertstoffen über die Gasphase
- Direktreduktion in der festen Phase
- Abtrennung von schmelzbaren Wertstoffen über die Flüssigphase

Da es zweifellos den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte, alle diese Punkte ausführlich zu untersuchen, haben wir uns experimentell auf thermische Zersetzung von organischem Material und Abtrennung von Wertstoffen über die Gasphase bzw. die Direktreduktion beschränkt.

Als Repräsentant für die organischen Reststoffe wurde die Shredderleichtfraktion von Automobilshreddern gewählt, einerseits weil darüber sehr ausführliche Analysen vorliegen und andererseits weil das Material wegen der geringen Stückgutgrösse für Laborversuche gut geeignet ist. Als Repräsentant für die Filterstäube wurde Zn-Pb-haltiger Filterstaub aus einer Elektro-Lichtbogenofenanlage verwendet. Ein wesentlicher Aspekt der Doktorarbeit war es, neben der Analyse der Prozesse auch Gesichtspunkte der technischen Machbarkeit und Ökonomie zu berücksichtigen.

Der im Rahmen des Projektes entwickelte Reaktor ist ein universell verwendbarer Mehrzweckreaktor, der prinzipiell, aber nicht nur für folgende Prozesse verwendet werden kann:

- Pyrolyse organischer Abfälle (Hausmüll, Shredderrückstände, Sonderabfälle, Bioabfälle)
- Vorpyrolyse von anorganisch/metallisch/organischen Mischfraktionen (Aluminiumfolien, Haushaltsbatterien etc.)
- Reduktion von Metalloxiden (Direct Reduction) unter Abdampfung von Wertstoffen (Zn, Pb)
- Schmelzmetallurgische Reduktion von Metalloxiden
- Recycling von Raney-Nickelkatalysatoren
- Recycling von Rückständen aus der Kupfer- bzw. Messingindustrie
- Schmelzen und Konsolidieren hochschmelzender Schrotte

Im Folgenden sind einige Beispiele für konventionelle Anlagen gezeigt, die zur Beurteilung von Anlagenkosten und Machbarkeit herangezogen wurden.

## 9.2 Konventionelle Referenzanlagen

### Anlage zur Pyrolyse von Haus- und Sondermüll

Die bereits 1983/84 errichtete Anlage (Abbildung 9.1) verarbeitet jährlich ca. 35'000 Tonnen Abfälle (Restmüll aus Haushaltungen, Gewerbemüll, Sperrmüll, Klärschlamm) aus einem Entsorgungsgebiet in der Nähe von Ulm. Der thermische Teil der Anlage besteht aus einem indirekt beheizten, horizontal angeordneten Drehrohr. Das Material wird vor der Beschickung zerkleinert und kann daher auch von der Stückgrösse als repräsentativ für den hier beschriebenen Solarreaktor angesehen werden.



**ABBILDUNG 9.1** Ansicht der Pyrolyseanlage Burgau [Stock et al.]

Pyrolyserohre dieser Bauart sind sehr vielfältig verwendbar. Sie produzieren einerseits brennbares Pyrolysegas und andererseits thermisch verwertbaren Pyrolysekoks, für den folgende Verwendungsmöglichkeiten bestehen:

- Zugabe zu Kohlestaub zur Energieerzeugung
- Zugabe als Energieträger in Zement- und Stahlproduktion
- Verarbeitung/Vitrifizierung im Schmelzzyklon
- Zugabe bei Dampf-Reformern

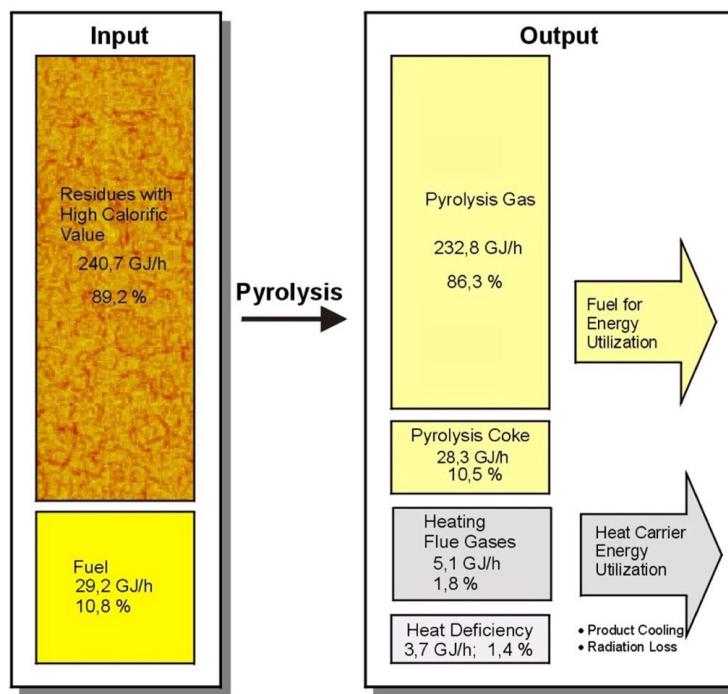
Pyrolyserohre eignen sich ausser für die Abfall- und Reststoffpyrolyse auch sich gut für andere Prozesse und Prozesskombinationen wie z.B die folgenden:

- Schlammtrocknung
- Recyklieren von Al-Folien (z.B. Aluminium Rheinfelden <http://www.alurheinfelden.com/pages/Allwkwe.htm>)
- Kombination mit thermischem Kraftwerk (Hamm-Uentrop [Stock et al.])
- Integration in Zementwerk

Abbildung 2 zeigt die Energiebilanz einer Pyrolyseanlage, die in ein thermisches Kraftwerk integriert ist [Stock et al.].

Integrated Waste Pyrolysis For  
Power Plant Hamm-Uentrop  
Pyrolysis Of High Calorific Substitute Fuel

Energy Balance



**ABBILDUNG 9.2** Energiebilanz für eine in ein konventionelles thermisches Kraftwerk integrierte Pyrolyseanlage [Stock et al.]

Es ist aus diesen Ausführungen ersichtlich, dass auch ein solarthermisch beheiztes Pyrolyserohr sehr vielfältig eingesetzt werden kann.

**DC-Lichtbogenreaktor zur Behandlung von Filterstäuben:**

Filterstäube fallen in der Metallindustrie besonders in Lichtbogenschmelzanlagen an, die das bevorzugte Recyclingaggregat für Stähle darstellen. Hohe Zn-Gehalte finden sich in Stäuben, die durch das Einschmelzen von verzinkten (korrosionsbeständigen) Blechen entstehen. Stäube aus der Produktion von austenitischen Werkstoffen beinhalten die äusserst wertvollen Metalle Cr, V, W, Mo, Co, Ni als Metalloxide. Üblicherweise werden Stäube auf schmelzmetallurgische Art reduziert. Im Fall der Zn/Pb-haltigen Stäube ist ein Abdampfen der Wertstoffe auch im festen Zustand möglich. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich diese Methode solarthermisch untersucht. Eine Abänderung des Solarreaktorgefäßes für die Behandlung von Schmelzen ist allerdings ohne grosse Probleme durch Änderung der Auskleidung und dem Einbringen einer Abstichmöglichkeit möglich und im Patent auch vorgesehen. Ein Prinzipbild einer als konventionelle Referenz verwendeten Lichtbogenschmelzanlage ist in Abbildung 9.3 gezeigt.

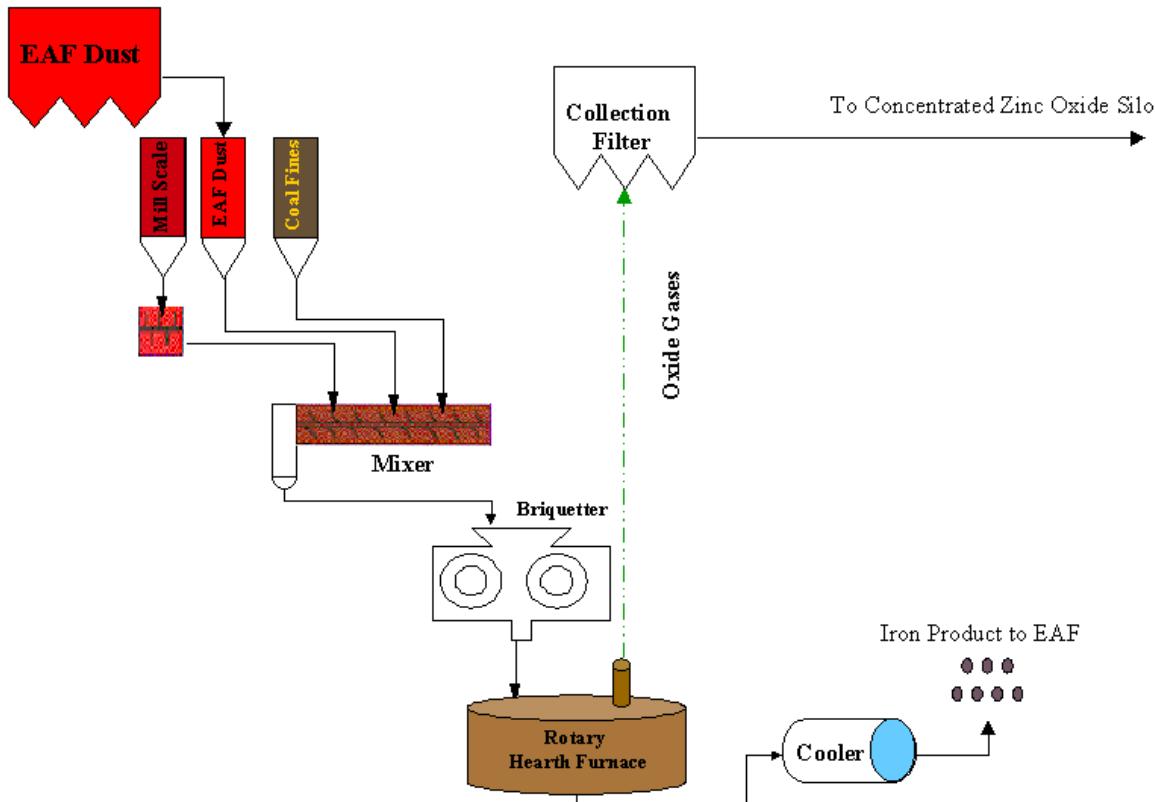


**ABBILDUNG 9.3** Vielzweck Elektro-Lichtbogenofen, auch zur Staubbehandlung geeignet  
(Werksbild Mintek) <http://www.mintek.ac.za/Pyromet/5MVA.htm>

Dieser Ofen ist auch mit einem Kondensator für die Abtrennung von metallischem Zink aus der Gasphase ausgerüstet.

#### **Direktreduktion von Metalloxiden**

Zu Beginn dieses Projekts waren für die Behandlung von Filterstäuben überwiegend Schmelzaggregate in Diskussion. Ziel dieser Anlagen war es, einerseits den metallischen Anteil möglichst vollständig in Form von Vorlegierungen oder Reinmaterial dem Primärkreislauf zuzuführen. Andererseits wollte man sehr auslaugbeständige, möglichst schwermetallfreie Schlacken erhalten. Für die Rauchgase wurde sehr oft (auch in Ländern wie Südafrika) für metallurgische Anlagen über Abgaswerte diskutiert, die man üblicherweise Kehrrichtverbrennungsanlagen oder Sondermüllbehandlungsanlagen zugrunde legt (LRV, 17. BimschV bzw. entsprechende EU-Richtlinie). Diese Fragen sind heute vor den Problemen der CO<sub>2</sub>-Minimierung und der Erhöhung der Energieeffizienz für metallurgische Prozesse klar in den Hintergrund getreten. Obwohl man für die Stahlherstellung bereits vor einigen Jahren das Verfahren der Direktreduktion (Reduktion von Eisenoxid in fester Phase zu Eisenschwamm durch Zugabe von reduzierenden Feststoffen oder Gasen) aus Gründen der Energieeffizienz als zukunftweisend ansah, fand (wahrscheinlich mangels an Kommunikation zwischen den Stahlherstellern und den Reststoffbehandlern) dieses Verfahren in der Staubbehandlung zunächst wenig Anklang. Erst in letzter Zeit werden Staubbehandlungsanlagen im Pilotmassstab und in technischem Massstab angeboten, die auf dem Prinzip der direkten Reduktion basieren. Das Prinzipfliessbild einer solche Anlage kann man aus Abbildung 9.4 ersehen.

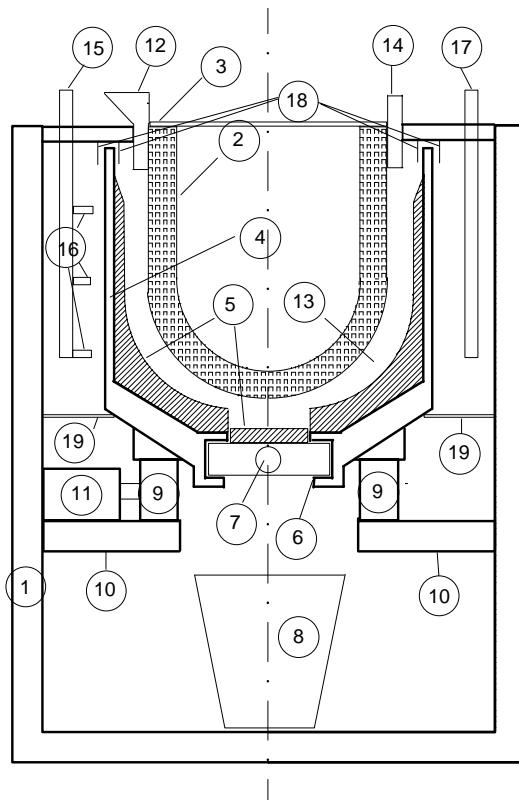


**ABBILDUNG 9.4** Behandlung von EAF-Staub nach der Methode der Direktreduktion  
(<http://www.hartfordsteel.com/pyro.html>)

Heute ist das Gebiet der Direktreduktion von metalloxidhaltigen Stäuben stark in Bewegung und es wird auch für Nichteisenmetalle eingesetzt. So gibt Kobe Steel zum Beispiel für Ni eine 95-100 %-ige Reduktion an. Da im Rahmen unseres Solarprojekts die Filterstäube auf dem Weg der Direktreduktion hergestellt wurden, ist dieses Verfahren als Referenz geradezu hervorragend geeignet.

### 9.3 Solarreaktor

Eine prinzipielle Darstellung ist in Abbildung 9.5 gegeben. Der Reaktionsraum (5) wird über den solar beheizten Strahler (2) beheizt. Das Material wird über die Beschickungseinrichtung (12) zugeführt und im Reaktionsraum behandelt. Nach der Behandlung wird das Material über einen Bodenaustrag (7) entfernt. Die Rauchgase werden über den Abzug (14) einer Weiterbehandlung zugeführt. Der Reaktor kann über die Brenner (16) auch auf konventionelle Art beheizt werden (Hybridbetrieb oder zu Wartungszwecken).



**ABBILDUNG 9.5** Prinzipbild des solar beheizten Vielzweckreaktors mit rotierendem Herd.

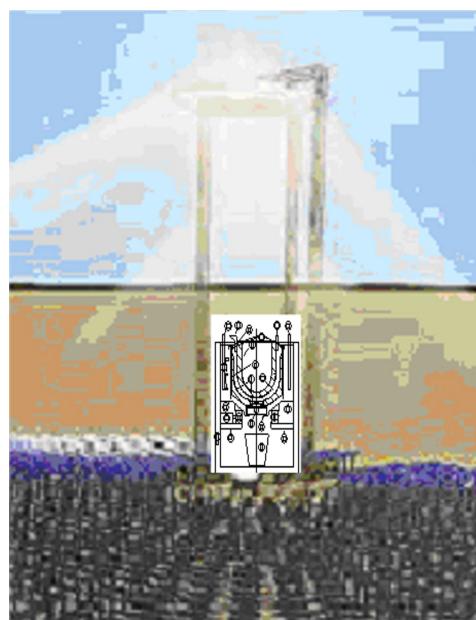
Der Versuchsreaktor war im Zentrum eines Hohlspiegels angebracht. Mit einem solchen Konzept sind jedoch grosstechnische Reaktoren mit entsprechenden Durchsatzraten nicht realisierbar. Als geeignete Möglichkeit bietet sich der Einbau des Reaktors in einen Solarturm nach „Beam Down“-Methode an [Steinfeld & Epstein]. Dabei wird das von Heliostaten gesammelte Licht über geeignete optische Einrichtungen auf den Boden eines Solarturms gebündelt. Eine Prinzipdarstellung ist in den Abbildungen 9.6-9.8 gezeigt.



**ABBILDUNG 9.6** Solarturm mit “beam down“ Technologie [Steinfeld & Epstein].



**ABBILDUNG 9.7** Bilder der "Beam-down Optics" des Weizmann Instituts, Rehovot, Israel. Linkes Bild: Von Heliostaten beleuchteter Reflektor; rechtes Bild: Blick in den Bodenkonzentrator [SolarPACES].



**ABBILDUNG 9.8** Einbau des patentierten Reaktors mit vertikal angeordneter Drehachse in einem Heliostatenfeld nach „Beam Down“ Technologie (schematische Darstellung)

### 9.3.1 Werkstoffwahl

Neben den optischen Teilen ist besonders die thermo-mechanisch höchstbelastete Kavität eine werkstofftechnische Herausforderung. Im Versuchsreaktor wurden mit Graphit recht gute Erfahrungen gemacht. Versuchsbedingt war die Kavität ausser eventuell induzierten Thermospannungen keinen mechanischen Lasten ausgesetzt. Im Fall eines grosstechnischen Reaktors könnte reiner Graphit mechanisch Schwierigkeiten bringen. SiC oder ähnliche solide Keramiken werden sich vergleichbar verhalten. Eine echte Alternative sehen wir im faserverstärkten Grafit, der für verschiedene Höchsttemperaturanwendungen im Einsatz oder in Diskussion ist (große Bremscheiben, Hitzeschilder, Kernfusion). Dieses Material kann prinzipiell gewoben werden und es wird einer anschliessenden Grafitisierung unterworfen. Probleme könnten die für große Einzelstücke doch als sehr hoch zu erwartenden Kosten sein. Für eher niedrige Temperaturen ( $< 1200^{\circ}\text{C}$ )

könnte man auch mit Legierungen (ev. Oxiddispersion ODS) oder intermetallischen Verbindungen arbeiten, die auf der der Sonne zugewandten Seite graphitbeschichtet sind. Hier ist für eine Grossanlage noch erhebliches Forschungs- und Entwicklungspotential vorhanden.

### Der Reaktordrehherd

Obwohl der Reaktordrehherd von aussen beheizbar ist, wird man hier mit der bekannten Nickelbasislegierung 800H, die auch für die aussenbeheizten Pyrolyserohre verwendet wird (Abbildung 9.9), auskommen.



**ABBILDUNG 9.9** Figur 9: Pyrolyserohr für die Technip-Pyrolyseanlage Hamm aus Nicrofer 3220 H - alloy 800 H (material no. 1.4876, UNS N08810), Werksbild Krupp VDM.

### Refrakturen

Auch hier kann man davon ausgehen, dass man mit heute bekannten Keramiken arbeiten kann. Die genaue Zusammensetzung richtet sich nach dem Prozess.

### Restliche Anlagenteile

Die restlichen Anlagenteile sind nach heutigem Stand der Technik fertigbar.

## 9.4 Probleme mit dem Betrieb solarthermische Reaktoren

Eine der grössten Schwierigkeiten sämtlicher Solaranlagen, die anlagentechnisch ausserdem schwierig zu beherrschen ist, ist die nicht kontinuierliche Verfügbarkeit der Anlage und zwar aus folgenden Gründen:

### Durchsatzraten

Geht man davon aus, dass eine konventionelle Anlage 7'500 Betriebsstunden pro Jahr aufweist und stellt man dieser Zahl die ca. 1'800 Betriebsstunden einer solarthermischen Anlage gegenüber, so sieht man, dass die solarthermische Anlage im isolierten Betrieb etwa die Vierfachen Durchsatzraten haben muss, um den gleichen Jahresdurchsatz zu erbringen. Da bei diesen Prozessen Materialhandling- und Rauchgasbehandlungsanlagen auftreten, ist, selbst unter der Annahme, dass die Kosten für den thermischen Block und für Engineering, MSR (Mess- und Steuern/Regeln), Balance of Plant, etc. vergleichbar bleiben doch mit deutlichen Mehrkosten für Beschickung, Austrag und Rauchgasbehandlung zu rechnen. Diese erhöhten Investitionskosten müssen durch die Reduktion der Energiekosten und die Reduktion der Personalkosten (Einschicht statt 3-Schichtbetrieb) kompensiert werden.

## Zyklischer Anlagenbetrieb

Eine thermische Anlage ist normalerweise für Dauerbetrieb ausgelegt, das heisst, dass sie thermisch träge ist und somit lange Aufheizzeiten und damit auch lange Abkühlzeiten hat. Da die Solaranlage quasi täglich ein- und ausgeschaltet wird, muss ein relativ rasches Aufheizen gewährleistet sein (was auch ein rasches Abkühlen in der Nacht bewirkt). Hier wären entsprechende Optimierungen vorzunehmen. Diese Betriebsart führt aber ausserdem zu starken zyklischen Materialbelastungen, die sich üblicherweise besonders auf die refrakturgekleideten Teile äusserst nachteilig auswirken und zu Sprüngen und Ausbrüchen führen.

## Wartungsarbeiten

Auch Wartungsarbeiten sind im reinen Solarbetrieb schwierig, weil die Betriebszeit aufgrund der „natürlichen Uhr“ vorgegeben ist. Die Nachtzeit, die prinzipiell täglich für vorbeugenden Unterhalt genutzt werden könnte, reicht für Arbeiten im thermischen Teil nicht aus. Zusätzlich muss auch für Wartung an anderen Anlageteilen (Beschickung, Rauchgas, Leittechnik) meistens auch der thermische Teil in Funktion sein.

## 9.5 Betriebskonzepte

Für einen technologisch/ökonomisch/ökologischen Vergleich muss man folgende Varianten diskutieren:

- Reiner Solarbetrieb
- Solarbetrieb mit Stützheizung
- Kombibetrieb mit einer Anlage
- Kombibetrieb mit zwei verschiedenen Anlagen (solar/konventionell)

Ohne einen quantitativen Vergleich (s. dazu Feasibility Studie September 2002 und [Hasenfratz]) durchzuführen, kann man bereits einige qualitative Ergebnisse vorwegnehmen:

- Der reine Solarbetrieb ist zwar technologisch machbar und hat ökologisch sicher die meisten Vorteile. Wegen des zyklischen Betriebs, den nötigen hohen Durchsatzraten und den Wartungsproblemen ist er grosstechnisch kaum ökonomisch sinnvoll realisierbar.
- Der Solarbetrieb mit Stützheizung zum Zweck der Warmhaltung über Nacht und zu Wartungszwecken ermöglicht einen sinnvollen Betrieb. Die Notwendigkeit der hohen Durchsatzraten bleibt jedoch bestehen. Da der Solarreaktor mit Strahlungsheizung arbeitet, sind nur relativ geringe Materialmengen am Prozess beteiligt sind, könnten diese Durchsatzraten zum Problem werden.
- Beim Kombibetrieb einer Anlage wird bei Nacht alternativ beheizt, sodass ein Dauerbetrieb (eventuell mit verschiedenen Durchsatzraten oder verschiedenem Beschickungsgut) erreicht wird. Die Durchsatzraten können geringer werden, die Personalkosten steigen deutlich an, die Solarenergie erfüllt lediglich Substitutionscharakter, weil die Anlage über  $\frac{3}{4}$  der Zeit mit konventioneller Energie betrieben wird.
- Die vierte Variante erfordert zwei verschiedene Anlagen, die höchstens die gleiche Beschickungseinrichtung und Rauchgasbehandlung verwenden können. Die konventionelle Anlage muss zumindest den Warmhaltebetrieb für die Solaranlage bei Nacht sicherstellen. Wenn zwischen den beiden Anlagen keine echten Synergien bestehen, wird diese Betriebsart wahrscheinlich in allen Fällen die ökonomisch und ökologisch ungünstigste Variante sein.

Aus diesen qualitativen Überlegungen wird klar, dass sich i.a. je nach Prozess die Varianten zwei oder drei als bevorzugte Lösungsvarianten anbieten. Die Art des Prozesses ist besonders für die Variante 3 von Bedeutung, als sowohl das Reaktordesign, als auch die konventionellen Wärme-

quelle den Anforderungen des konventionell beheizten Prozesses genügen müssen. Damit eignen sich Prozesse, die bei sehr hohen Temperaturen ablaufen (i.a. Schmelzprozesse) weniger als solche, die auf Temperaturen von bis zu 1200 C beschränkt sind, weil man bis zu dieser Temperatur noch relativ günstig grössere Flächen beheizen kann.

Ideal geeignet für Variante 3 ist die Pyrolyse von organischem Material. Bei Sonnenbestrahlung kann das entstehende Rauchgas (CO, H<sub>2</sub>) durch Nachverbrennung in einer Oxidationskammer energetisch weiterverwendet werden, während es bei fehlender Sonneneinstrahlung auch zur Beheizung des Reaktors verwendet werden kann. Der patentierte Reaktor lässt einen solchen Kombibetrieb problemlos zu. Die konventionelle Beheizung erfolgt (wie in Abbildung 9.5) gezeigt, mit Gasbrennern, die den Drehherd von aussen beheizen. Diese Anlage ist im Verbundbetrieb mit Energieerzeugungsanlagen, die einen kohlebefeuerten Teil besitzen interessant, weil man sowohl den Pyrokoks als auch das Rauchgas weiterverwenden kann.

Direktreduktion von Stäuben (wie anhand von Zn-haltigem Filterstaub in dieser Arbeit gezeigt) läuft ebenfalls bei eher niedrigen Temperaturen (< 1200 °C) ab. Damit eignet sich auch dieses Verfahren für die Variante 3 (d.h. kontinuierlicher Kombibetrieb). Die Beheizung des Reaktors ist in diesem Fall nicht ganz so einfach wie vorher, weil die Temperaturbeaufschlagung der Drehherdaussenwand mit Brennern nicht mehr ausreichen würde, ganz abgesehen von Werkstoffproblemen. Als Alternative bietet sich z.B. eine mit Graphit oder Kanthal beheizte Kavität an.

Fasst man alle in dieser Arbeit erprobten Konzepte zusammen, so favorisieren wir aufgrund der Untersuchungen den folgenden Kombiprozess:

Während des Tages arbeitet der Reaktor als Solarreaktor für Stäube zur Direktreduktion. Bei Abnahme der Einstrahlung wird als Beschickungsgut organisches Material zur Pyrolyse eingesetzt. Ein Teil der Pyrolysegase dient der Beheizung des Reaktors während der Nacht. Der entstehende Pyrokoks wird gesammelt und später als Reduktionsmittel für die Direktreduktion verwendet. Das Problem bei dieser sicher kreislaufauglichen Lösung ist die relativ aufwändige Rauchgasreinigung, die den Anforderungen an die Verbrennung von Organika genügen muss (Quench/saurer Wäscher/alkalischer Wäscher/Saugzuggebläse) und die daher für die Direktreduktion von Stäuben allein wahrscheinlich etwas teuer ist.

Trotzdem kann man davon ausgehen, dass solche Prozesskombinationen ein bedeutendes Potential für die Verbreitung von solarthermischen Anlagen besitzen.

Betrachtet man die zu erwartende Investition für eine solche Anlage in Analogie zu [4], so kann man von ca. 50'000'000 CHF Investitionsvolumen ausgehen. Kapitalkosten und Betriebskosten liegen dann im Bereich von etwa 9'000'000 CHF/Jahr. Nimmt man die Rückflüsse aus Entsorgung und Verkauf der Reststoffe zusammen, so erhält man 9'600'000 CHF (Tabelle 9.1), womit die Anlage pro Jahr einen kleinen Gewinn erwirtschaften könnte.

**TABELLE 9.1** Rückflüsse aus einer solarthermischen Kombianlage für die Behandlung von organischen Reststoffen und Direktreduktion von Filterstäuben aus der Stahlindustrie

Material	Rückfluss/Tonne (CHF)	Jahrestonnen	Rückfluss/Jahr (CHF)
Pyrolyse organischer Reststoffe	200	20'000	4'000'000
Direkt reduzierter Ei-senschwamm	50	4'000	200'000
Zink	1'000	5'400	5'400'000
Total			9'600'000

### 9.5.1 Rückflüsse

Betrachtet man noch zusätzlich die durch die Solarbehandlung bedingte (konventionelle) Energieeinsparung von ca. 40 GWh/a [Hasenfratz] und die daraus resultierende CO<sub>2</sub>-Reduktion von ca. 21'000 t/a, so verbessert sich die Bilanz noch einmal deutlich, vor allem, wenn man annimmt, dass das eingesparte CO<sub>2</sub> entsprechend vergütbar wäre.

Obwohl es sich um erste grobe Abschätzungen handelt, zeigt dieses Beispiel, dass solarthermische Prozesse der Abfallwirtschaft bereits mit heute verfügbaren Technologien besonders durch die Kombination verschiedener Abfall- und Reststoffströme ökonomisch wie ökologisch attraktiv sein können.

## 10 Dank

Ohne die Zusammenarbeit einer Vielzahl motivierter und qualifizierter Personen wäre dieses Projekt nicht realisiert worden. Ganz speziell erwähnen wir die folgenden am Projekt beteiligten Personen:

D. Wuillemin hat den oberen nicht rotierenden Teil des Reaktors konstruiert. Dabei wurde er von A. Meier unterstützt, der mittels CFD-Berechnungen und Modellrechnungen eine optimale Form vor allem der optischen Komponenten modellierte. Dank der gut ausgerüsteten Werkstätten am PSI mit qualifiziertem Personal konnte der obere nicht rotierende Teil mit den optischen Komponenten fast vollständig am PSI gebaut werden. Der untere rotierende Teil des Reaktors wurde von der Firma MGC Plasma AG in Muttenz in einer engen Zusammenarbeit mit D. Wuillemin konstruiert und gebaut. Von der Firma MGC haben auch H. Sun und R. Müller ihren Anteil am Gelingen des Projekts.

Bei den unzähligen Solarexperimenten war neben B. Schaffner vor allem D. Wuillemin im Einsatz. Neben der Mithilfe bei den Versuchen optimierte er den Reaktor fortlaufend und kümmerte sich um organisatorische Fragen. M. Keunecke und S. Kräupl trugen mit ihren Einsätzen an sonnigen Wochenenden, an denen experimentiert wurde, zu effizienten Versuchskampagnen bei. Mit A. Meier und C. Wieckert wurden in vielen Diskussionen Lösungen für offene Fragen gefunden.

P. Haueter, P. Häberling und U. Frommherz betreuten die Solaranlage und waren stets zur Stelle, wenn ihre Hilfe benötigt wurde. M. Brack betreute die Mess- und Regelsysteme und löste alle elektronischen Probleme.

A. Frei und C. Guesdon führten unzählige Röntgenbeugungs- und TG-messungen durch. Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde am mineralogisch-petrografischen Institut der Universität Basel bei Prof. W. Stern bestimmt. Für die unkomplizierte Zusammenarbeit danken wir bestens.

Prof. A. Wokaun betreute als Referent die Dissertation von B. Schaffner, die im Rahmen dieses Projekts durchgeführt wurde.

Ein Dank geht auch an die Direktion des Paul Scherrer Instituts, an den Leiter des Bereichs Allgemeine Energie Prof. A. Wokaun und an A. Hintermann und A. Reller vom Bundesamt für Energie, die dieses Projekt finanziell unterstützten.

Ohne die Zusammenarbeit und mithilfe vieler weiterer, hier ungenannter Personen, könnten solche Projekte nicht durchgeführt werden. Ihnen sei hiermit herzlich gedankt.

## 11 Veröffentlichungen

### 11.1 Aus diesem Projekt hervorgegangene Veröffentlichungen

#### Referierte Fachzeitschriften

B. Schaffner, W. Hoffelner, H. Sun, A. Steinfeld: Recycling of Hazardous Solid Waste Materials Using High-Temperature Solar Process Heat. I. Thermodynamic Analysis. *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 34, **2000**, S. 4177-4184.

B. Schaffner, A. Meier, D. Wuillemin, W. Hoffelner, A. Steinfeld: Recycling of Hazardous Solid Waste Materials Using High-Temperature Solar Process Heat. II. Reactor Design and Experimentation. *Environ. Sci. & Technol.*, **2002**, (noch nicht akzeptiert).

#### Patent

Schweizerische Patentanmeldung 1240/01 vom 7.7.2001.

#### Vortrag

B. Schaffner: Solid Waste Treatment and Material Recycling in a High-Temperature Solar Reactor. *5<sup>th</sup> World Congress R'2000*, Toronto, 5.-9. Juni 2000.

#### Posters

B. Schaffner, W. Hoffelner, H. Sun, A. Steinfeld: Solar Thermal Processing of Hazardous Waste Materials. *Renewable Energy for the New Millennium*, Sydney, 8.-10. März 2000.

B. Schaffner, A. Meier, D. Wuillemin, W. Hoffelner, A. Steinfeld: Solar Thermal Recycling of Solid Waste Materials. *Energy Technologies for a Sustainable Future*, Villigen PSI, Schweiz, 23.-24. November 2000.

#### Semesterarbeit

Ch. Hasenfratz: Carbothermal Reduction of Electric Arc Furnace Dust (EAFD) and Automobile Shredder Residue (ASR), Solarthermal and Regular: An Economic Assessment. *Semesterarbeit ETH Zürich*, **2002**.

### 11.2 Sonstige zitierte Veröffentlichungen

I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, Part I. *VCH Verlagsgesellschaft*, Weinheim, Deutschland, **1993**.

U. Förstner: Umweltschutztechnik: eine Einführung, 5. Auflage. *Springer Verlag*, Berlin, **1995**.

S. Galvagno, F. Fortuna, G. Cornacchia, S. Casu, T. Coppola, V. K. Sharma: Pyrolysis process for treatment of automobile shredder residue: preliminary experimental results. *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 42, **2001**, S. 573-586.

J. Ganz: Entwicklung von Gas-Feststoff-Reaktoren zur solarthermischen Metalloxid-Reduktion, *Diss. ETH Nr. 11634*, ETH Zürich, **1996**.

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Ausgabe. *Springer-Verlag* Berlin, **1974**.

JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed.. *National Bureau of Standards*, Washington, DC, USA, **1985**.

Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Auflage. *Springer-Verlag*, Berlin, **1923**.

T. Seitz: SunFlux: A Flux Measurement System for Solar Concentrators. *SolarPACES Technical Report No. III-2/95*, A. Newmann Ed. DLR, 51140 Köln, Deutschland.

Solar PACES News, Issue 10, October 2001, Update on Solar Power and Chemical Energy Systems, Edited by Michael Geyer and prepared and published by TFC Ltd. for the TFC Associates Ltd, 24 Shrigley Rd., Killyleagh BT30 9SR, N. Ireland, **2001**.

A. Steinfeld, M. Epstein: Light years ahead. *Chemistry in Britain*, Vol. 37, Nr. 5, S. 30-32, **2001**.

T. Stock, H. Weigel, W. Hoffelner: Waste to Energy – the Concept of Integrated Waste Pyrolysis. *Waste Management World*, November-December 2001, S. 66-70, **2001**.

H.-R. Tschudi, G. Morian: Pyrometric Temperature Measurement in Solar Furnaces. *J. Solar Engineering*, Vol. 123, **2001**, S. 164-170.

D. Wuillemin: persönliche Mitteilung, **2002**.