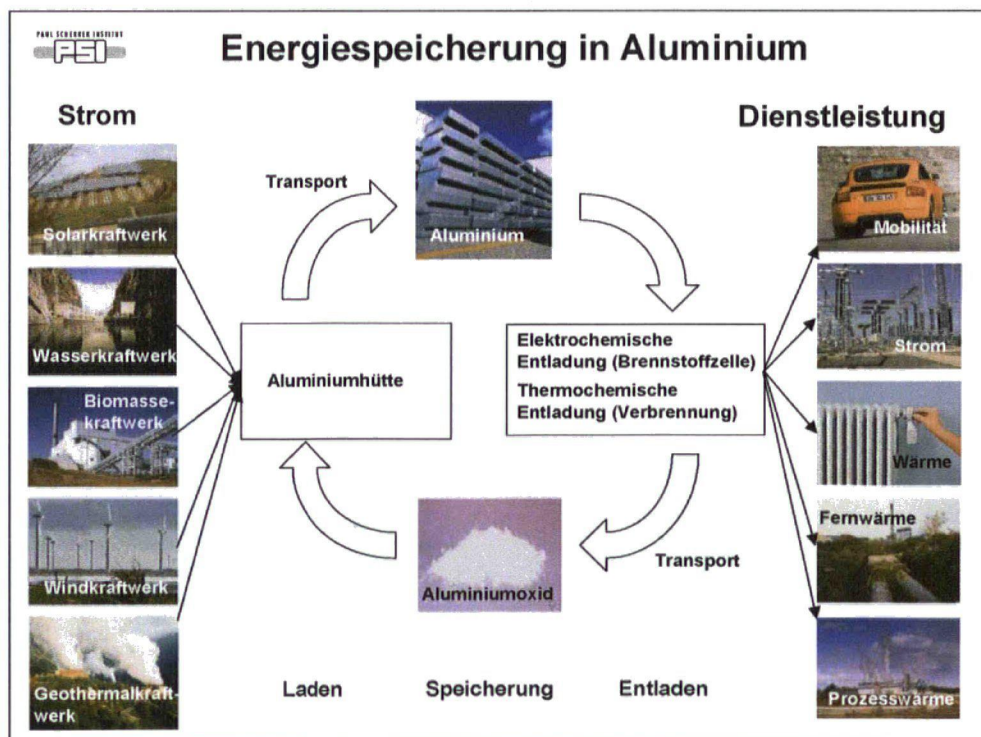


Schlussbericht Juni 2004

# Aluminium als Brennstoff und Speicher

ausgearbeitet durch  
J. Wochele, Dr. Chr. Ludwig  
Paul Scherer Institut  
CH-5232 Villigen PSI

Im Auftrag des  
Bundesamtes für Energie



# ALUMINIUM ALS BRENNSTOFF UND SPEICHER

## Zusammenfassung

Aluminium ist als Brennstoff und Speicher interessant, weil pro Volumen mehr Energie gespeichert werden kann als in allen anderen ungiftigen Metallen und mehr als in Heizöl und Wasserstoff. Als sekundärer Energieträger ist Aluminium an ein System mit Lade- und Entladevorgang gebunden.

Der Ladevorgang kann mit Strom über eine Schmelzflusselektrolyse und die Entladung über eine Verbrennung (thermochemische Entladung) oder einen elektrochemischen Vorgang in einer Batterie oder Brennstoffzelle erfolgen (Bild 1).

Ziel dieser Arbeit ist ein Statusbericht zu "Aluminium als Brennstoff und Speicher" mit (a) Stand der Technik des thermochemischen Entladvorgangs (Verbrennung), (b) Stand der Einführung der abbrandlosen Elektrode zur CO<sub>2</sub>-freien Herstellung von Aluminium, sowie (c) Vor- und Nachteile von „Aluminium als Brennstoff und Speicher“. Nicht untersucht wurde in dieser Arbeit die elektrochemische Entladung.

Um den Stand der Forschung der Aluminiumverbrennung zu zeigen, wird eine Übersicht über die Ergebnisse der früheren PSI-Arbeiten von 1982-1991 zum Alu-Brenner gegeben. Die in den Jahren danach erfolgten, weltweiten Aktivitäten zum „Verbrennen von Aluminium zur Energiegewinnung“ werden durch eine Literaturrecherche erschlossen. Ebenfalls durch eine Literatursuche ist der Stand der Einführung der abbrandlosen Elektrode untersucht worden.

Die Verbrennung von Aluminium zur Wärmergewinnung wurde in den Achtziger-Jahren experimentell untersucht. Es wurde demonstriert, dass Aluminium kontrolliert verbrannt, die anfallende Wärme ausgekoppelt und als Heizwasser genutzt, sowie das anfallende Aluminiumoxid abgeschieden und zurück gewonnen werden kann. Seit 1991 sind weltweit keine weiteren Aktivitäten zur Aluminiumverbrennung auszumachen, wenn man von den Entwicklungsarbeiten zu Aluminium als Raketentreibstoff absieht.

Die abbrandlose oder inerte Elektrode hat den Durchbruch zur industriellen Einführung noch nicht geschafft. Weltweit werden aber sehr grosse Anstrengungen von der Aluminiumindustrie, den Forschungsanstalten und staatlichen Förderstellen unternommen.

In der zur Verfügung stehenden Zeit konnte keine Übersicht über die verschiedenen Forschungsrichtungen zur abbrandlosen Elektrode erarbeitet werden. Ebenso wenig konnte ein Vergleich mit den verschiedenen potentiellen sekundären Energieträger (wie Wasserstoff, Methan, Alkohole, andere Metalle oder Elemente wie Bor oder Silizium) zusammengestellt werden.

Mittel- bis langfristig muss ein neuer sekundärer Energieträger entwickelt und im grossen Stil eingeführt werden. Der Langzeit-Speicherung von Energie kommt in einem zukünftigen, nachhaltigen, umweltschonenden Energiesystem eine wichtige Rolle zu. Vorteile von Aluminium als Speicher sind die hohe Energiedichte (23.31 kWh/dm<sup>3</sup>, Tabelle 1, Anhang 3), die problemlose Lagerung, der einfache Transport, die Ungiftigkeit von Aluminium, der Umfang und die Verfügbarkeit der Rohstoff-Ressourcen zu günstigen Kosten und vor allem die Qualitäten der Langzeit-Speichereigenschaften (Saisonaler Stromspeicher). Nachteile sind, dass Aluminium als Energieträger relativ unbekannt und deshalb wenig erforscht ist, dass die Infrastruktur fehlt, dass die Verbrennungsprodukte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als Feststoff anfallen, und dass ohne Einführung der inerten Elektrode der Wirkungsgrad für die Aluminiumherstellung relativ schlecht ist (51 %, Seite 15). Aluminium steht in Konkurrenz mit bestehenden, bestens eingeführten Energien und hat sich daran zu messen.

Unserer Ansicht nach ist es riskant in einer nachfossilen Ära nur auf einen sekundären Energieträger zu setzen. Wir empfehlen deshalb, die Option „Aluminium“ in Ergänzung und/oder als mögliche Alternative zur Option „Wasserstoff“ weiter zu verfolgen. Experimentelle und theoretische Arbeiten sind zu unterstützen und zu fördern.

## Summary

Aluminum is not only a commodity but also a fuel and energy storage material. Al is most interesting because its volumetric energy density is higher than that of any other nontoxic metal, oil or hydrogen. As a secondary energy carrier aluminum depends on an energy charging and discharging system.

Molten salt electrolysis is used to charge the storage system. Discharging is viable via thermo-chemical combustion or via an electrochemical process in a battery or a fuel cell (Figure 1).

The aim of this work was to produce a status report about using „aluminum as fuel and energy storage material“. Emphasis was on the (a) status of the development of the process for thermo-chemical discharge (combustion), (b) status of the introduction of a non consumable (inert) electrode for the CO<sub>2</sub>-free production of aluminum, and (c) advantages and disadvantages of „aluminum as fuel and storage material“. The electrochemical discharge process is not included in this study.

For showing the state-of-the-art of the aluminum combustion research an overview of the results of former work at PSI (1982-1991) on the aluminum burner is presented. The world-wide activities on the "combustion of aluminum for energy production" in the years afterwards were made accessible in a literature search. In a second literature search the status of the "introduction of the non consumable electrode" was investigated.

Combustion of aluminum for heat production was experimentally investigated in the eighties. It was demonstrated that aluminum can be combusted in a controlled way, that the heat could be exchanged to produce hot water, and that the produced aluminum oxide could be recovered. Since 1991 there have been no activities in the field of aluminum combustion except the research in the aerospace industry on propellants for rockets.

The non-consumable anode (electrode) has not yet made the break-through to industrial application. However, the aluminum industry, research institutes and government funding agencies, undertake strong attempts for its implementation, world-wide.

However, in the short period available for this project, it was not possible to compile an overview for the different research directions on the inert electrodes, and it was also not possible to make a comparison of the different potential secondary energy carriers, such as hydrogen, methane, alcohols, other metals and options like boron or silica.

On the medium- to long-term a new secondary energy carrier needs to be developed and applied on a large scale. Long-term storage materials will play an important role in a sustainable and ecological energy system. The advantages of aluminum as an energy storage material are its high volumetric energy density (23.31 kWh/dm<sup>3</sup>, Table 1, Appendix 3), its simple and trouble-free storage and transport, its nontoxic nature, its abundance of the raw material resources and their availability at low costs, and especially its quality as a long-term storage material (seasonal storage). The main disadvantage of aluminum is that it has not been perceived as energy storage material, and therefore, only little research has been carried out. Further, the infrastructure is not available, the combustion products are solid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and without implementation of the inert electrode the efficiency of the aluminum production process is rather low (51 %, page 15). Moreover, aluminum is in competition with other well-established energy carriers.

In our opinion it is risky to place emphasis on just one single secondary energy carrier. Therefore, we recommend the option "aluminum" as a complement and/or alternative for the option "hydrogen". We recommend to support experimental and theoretical activities.

## ALUMINIUM ALS BRENNSTOFF UND SPEICHER

### Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Summary

1. Ausgangslage, Aufgabenstellung, Auftrag
2. Vorgehen
3. Der Alu-Speicherzyklus
4. Aluminium-Verbrennung
  - 4.1 Das Alu-Brenner Projekt am PSI
  - 4.2 Resultate der Literaturrecherche über Aluminium-Verbrennung
  - 4.3 Stand der Aluminiumbrennertechnologie heute
5. Abbrandlose Elektrode
  - 5.1 Problemstellung
  - 5.2 Hall-Héroult-Prozess
  - 5.3 Einsparpotentiale
    - Elektrischer Strom
    - CO<sub>2</sub>
    - Kosten
  - 5.4 Stand heute
6. Vor- und Nachteile von Aluminium als Brennstoff und Energiespeicher
7. Folgerungen, Zukunftsaussichten und Empfehlungen
8. Danksagung
9. Referenzen
- Anhang 1: Literaturrecherche „Aluminium-Verbrennung“
- Anhang 2: Literaturrecherche „Inerte Elektrode“
- Anhang 3: Tabellen

## ALUMINIUM ALS BRENNSTOFF UND SPEICHER Stand der Technik 2003

### 1 Ausgangslage, Aufgabenstellung, Auftrag

Die Idee Aluminium zu verbrennen, Aluminium also als Brennstoff und Energieträger zu nutzen, geht zurück auf die 1. Energiekrise (1973) und die nachfolgende Suche nach einem geeigneten Langzeit-Energiespeicher oder eines Energieträgers, der in einer nachfossilen Ära die Funktion des Erdöls übernehmen könnte /1/, /2/.

Schon damals wurde erkannt, dass der Speicherung von Energie eine Schlüsselfunktion zukommt im weltweiten Bemühen um eine ausreichende, sichere Energiebereitstellung und im Bemühen um eine Lösung der weltweiten Umweltprobleme (Ressourcen, Verschmutzung, Treibhauseffekt) /3/, /4/, /5/.

In der Folge wurde das „Aluminium-Brenner-Projekt“ am PSI<sup>\*1</sup> (damals noch EIR<sup>\*2</sup>) durchgeführt und der Nachweis erbracht, dass pulverförmiges Aluminium in modifizierten Oelbrennern verbrannt und die gewonnene Wärme genutzt werden kann. Die anhaltend tiefen Erdölpreise, die ständig nach oben revidierten nachgewiesenen fossilen Energie-Ressourcen und die damit nicht zwingend notwendigen Änderungen unserer günstigen Energieversorgung, sowie wenig Interesse der Industrie, die mit dem „Alu-Brenner“ in den nächsten 10 Jahren kein Geld zu verdienen glaubte, führten 1991 zum Abschluss und Aufgabe des Alu-Brenner-Projekts.

Ende 2000 hat die Europäische Kommission das Grünbuch „Hin zu einer europäischen Strategie für Energieversorgungssicherheit“ /6/ angenommen und um Vorschläge gebeten für Strategien zur Versorgungssicherheit der Europäischen Union und zur Erfüllung des Kyoto-Protokolls. Gesucht sind Strategien die das Potential der Energieeinsparmöglichkeit ausschöpfen und sowohl die EU Energieeinfuhrabhängigkeit als auch den CO<sub>2</sub>-Ausstoss verringern sollen.

Das Ingenieurbüro Guha AG, Zürich hat in diesem Kontext die Idee des Aluminiums als Brennstoff und Speicher wieder aufgenommen, die Europäische Kommission kontaktiert und eine Aktualisierung und Aufbereitung des vorhandenen Wissens vorgeschlagen.

In diesem Zusammenhang beauftragte das Bundesamt für Energie (BFE) das PSI mit der Studie „Aluminium als Brennstoff und Energiespeicher, Stand der Technik 2003“ worin aus dem riesigen Themenfeld bei beschränktem Budget und Zeit die folgenden Themenbereiche recherchiert und diskutiert werden sollen:

- a) Stand der Aluminiumbrennertechnologie
- b) Stand der Einführung von abbrandfreien Elektroden als Ersatz der im Hall-Héroult-Prozess verwendeten Kohlenstoffelektroden in den Aluminium-Werken
- c) Vor- und Nachteile von Aluminium als Energiespeicher

Nicht untersucht in dieser Arbeit wurde die elektrochemische Entladung.

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

\*1) PSI Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI.

\*2) EIR Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, bis 1990.

## 2 Vorgehen

Beim Aluminium denkt man nicht unmittelbar an einen Brennstoff, daher wird zuerst „Aluminium als Brennstoff und Energiespeicher“ vorgestellt und der Aluminium-Speicherzyklus beschrieben (Kap. 3). Um den Stand der Forschung zu zeigen, wird eine Übersicht über die Ergebnisse der früheren PSI-Arbeiten von 1982-1991 zum Alu-Brenner gegeben (Kap. 4). Die in den Jahren danach erfolgten, weltweiten Aktivitäten zum „Verbrennen von Aluminium zur Energiegewinnung“ werden durch eine Literaturrecherche erschlossen, deren Resultate in Kap 4.2 dargestellt sind. Ebenfalls durch eine Literatursuche ist der Stand des Ersatzes der im industriellen Hall-Héroult-Prozess verwendeten Kohlenstoffelektroden untersucht worden (Kap. 5). Die Literaturrecherchen erfolgten als Stichwortsuche per Computer über die Datenbanken NEBIS, ISI, ETDE. Sie wurden durch eine Suche mit der Suchmaschine Google ergänzt. Die z.T. sehr vielen elektronisch gefundenen Titel wurden anschliessend am Bildschirm durchgesehen. Im allgemeinen erstreckte sich die Suche über publizierte Dokumente von heute bis zurück zum 1.1.1987.

NEBIS: Katalog des Schweizerischen Bibliothekverbundes. Darin sind alle Bibliotheken der Hochschulen, Fachhochschulen, Universitäten und Kantonalen Bibliotheken enthalten.

ISI Web of SCIENCE ist ein Produkt der Thomson ISI der Thomson Corporation (USA) und erlaubt über den ‚Science Citation Index Expanded‘ einen Zugriff auf bibliographische Daten der über 8500 einflussreichsten und prestige-trächtigsten wissenschaftlichen Zeitschriften der ganzen Welt, inklusive Nature und Science.

ETDE (Energy Technology Data Exchange) ist eine „Welt-Energie-Datenbank“ der Internationalen Energie Agentur (IEA) in Paris. Diese Datenbank beinhaltet Information über Energie-Produktion und –Verbrauch, eingeschlossen Umwelt-Einflüsse, Klimaänderung, Energie-Forschung und –Entwicklung, Energiepotentiale, nukleare, Kohle, Treibstoffe und erneuerbare Energie-Technologien, inklusive INIS (International Nuclear Information System) der IEAE (International Atomic Energy Agency) und des IEA Coal Research. Sie besteht heute aus über 3'057'400 bibliographischen Einträgen aus mehr als 99'400 Voll-Text-Dokumenten.

GOOGLE ist die weltgrösste und am meisten verwendete Suchmaschine des Internets.

Für den Stand der Aluminium-Verbrennung wurden die vom Computer z.T. sehr vielen gefundenen Titel auf folgende Sujets und damit zusammenhängende Themen durchsucht: (Siehe auch Anhang 1) :

- Aluminiumbrenner
- Aluminium als Energie-Träger und Energie-Speicher
- thermische Entladung eines Metall-Speichers
- Metall-Kreislauf (Al, Fe, Mg, Zn)

Nicht berücksichtigt wurden Arbeiten zu Raketen-Treibstoff, Batterien, elektrochemische Entladung eines Metall-Speichers.

Zum Thema abbrandlose Elektrode, respektive „Ersatz der im Hall-Héroult-Prozess verwendeten Kohlenstoffelektroden“ wurde gleich vorgegangen. Die verwendeten Stichworte waren, teilweise in Kombination:

- inert anode/electrode, wetable cathode, non-consumable anode/electrode, aluminium, alu.

Inerte, dimensionsstabile, abbrandlose oder abbrandfreie Elektrode oder Anode werden in diesem Bericht als gleichwertige Begriffe verwendet. In der zur Verfügung stehenden Zeit konnte nur der Stand der industriellen Einführung dieser Elektrode bearbeitet werden. Es konnte keine Übersicht über die verschiedenen Forschungsrichtungen zur inerten Anode erarbeitet werden.

Im Kapitel 6 sind zusammenfassende theoretische Angaben zum System Aluminiumspeicher gegeben und die Vor- und Nachteile von Aluminium als Brennstoff und Speicher aufgeführt.

Schlussfolgerungen und Empfehlungen stehen im Kap. 7 und Referenzen im Kap. 8.

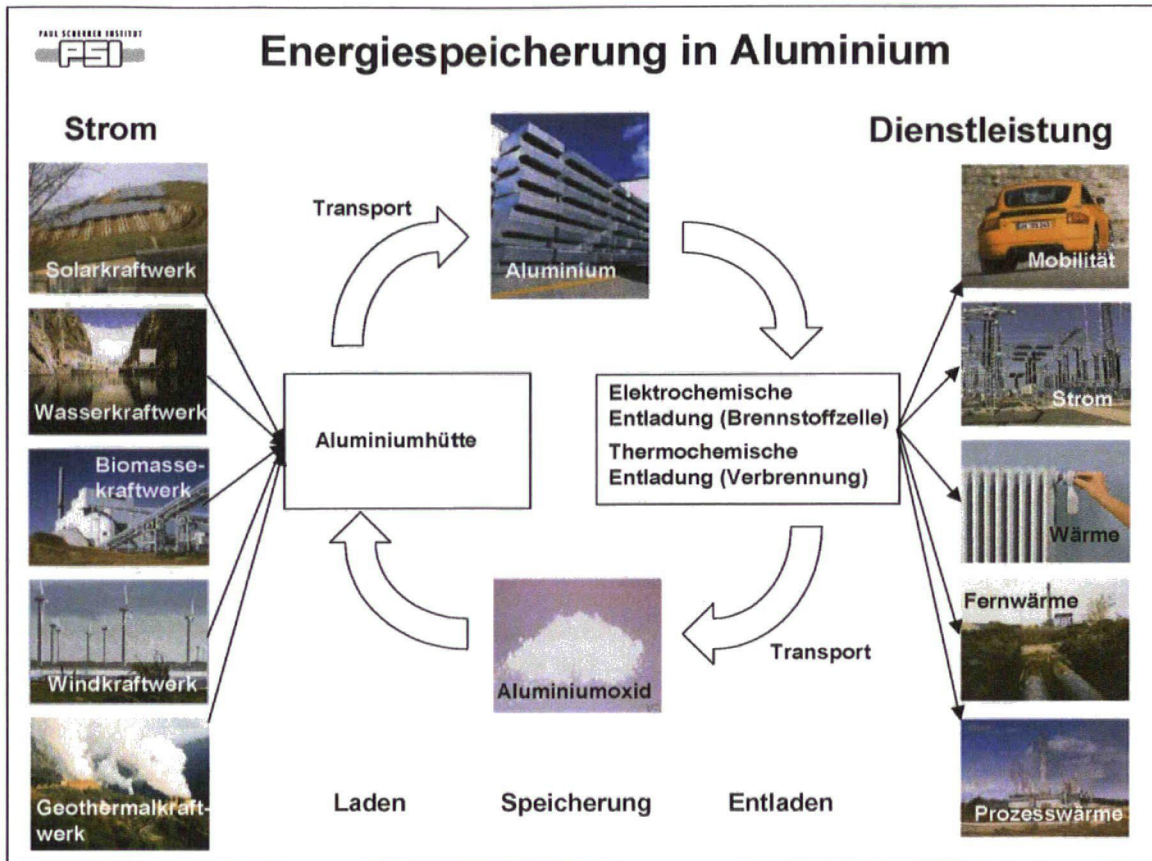


Bild 1: Der Alu-Speicherzyklus

### 3 Der Alu-Speicherzyklus

Energie lässt sich in Aluminium speichern. Die Idee der Energiespeicherung in Aluminium ist in folgenden allgemein für die Aluminium-Produktion mit Elektrolyse beschrieben.

Zur Herstellung von Aluminium ist viel Energie notwendig. Diese Energie ist aber nicht verloren, sondern im Produkt „Aluminium“ enthalten. Zum Beispiel mit Hilfe von (überschüssigem) elektrischem Strom wird durch Elektrolyse Aluminium produziert. Aluminium lässt sich beliebig lange lagern, „an Halde legen“, problemlos und ungefährlich, ohne Verluste über kurze bis längste Distanzen transportieren. Bei Bedarf – z.B. im Winter – lässt sich der Speicher „Aluminium“ entladen, zurückverwandeln in Energie. Entweder durch einen elektrochemischen oder durch einen thermochemischen Prozess (verbrennen), Bild 1.

Beim Entladeprozess wird Aluminium oxidiert, die gespeicherte Energie wird frei. Als Produkt der chemischen Umwandlung entsteht Aluminiumoxid.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ein fester Stoff, ungiftig, und wie Aluminium beliebig lange lagerbar und ebenso leicht zu transportieren. Wird das anfallende Aluminiumoxid zum Elektrolysewerk zurückgebracht, so schliesst sich der Kreislauf. Ein Kreislauf, welcher mit Hilfe eines Leichtmetalls Energie in Zeit und Raum verschiebt und damit die klassische Aufgabe der Speicherung löst. Das Kreislaufmaterial wird dabei nicht verbraucht, sondern immer wieder chemisch umgesetzt.

Bei diesem System ist daran zu denken, dass (Primär-) Energie benötigt wird um den Kreislauf zu betreiben und dass die Umwandlungen nicht verlustfrei stattfinden (siehe Kap. 7).

## 4 Aluminium-Verbrennung

Die Verbrennung von Aluminium wird seit langem beim Thermitschweissen, der Sprengstofftechnik und in Raketenantrieben ausgenutzt. Normalerweise wird Aluminium als Bau- und Konstruktions-Werkstoff verwendet und nicht als Energieträger gesehen.

### 4.1 Das Alu-Brenner Projekt am PSI

In den Jahren 1982-1984 und 1987-1991 wurde Aluminium als Energiespeicher am PSI (EIR) /7/ mit finanzieller Unterstützung des BEW (Bundesamt für Energiewirtschaft) /8/ studiert. Es wurde die thermochemische Entladung (Verbrennen) des Aluminium-Speichers experimentell untersucht.

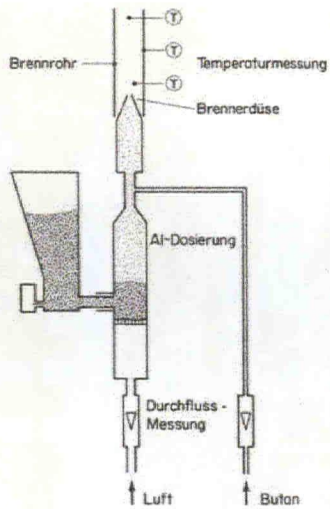
Die Zünd- und Verbrennungseigenschaften von Aluminiumpulvern wurden getestet, verschiedene Brenner-Prototypen (Bild 2) gebaut und Gesamtanlagen (Bild 3) erstellt.

Aluminium überzieht sich an Luft sofort mit einer dünnen, luftdichten, schützenden Oxidschicht, die eine weitere Oxidation verhindert und Aluminium gut lagerbar macht, aber die Zündung und Verbrennung behindert. Je feiner die Korngrösse und je grösser die Oberfläche desto tiefer die Zündtemperatur und desto leichter brennbar ist ein Aluminiumpulver, was auch zu Explosionen führen kann. Bei blättchenförmigem Pulver von  $< 10 \mu\text{m}$  liegt die Zündtemperatur um  $1000^\circ\text{C}$ . Sie steigt mit grösser werdendem Durchmesser schnell an und liegt bei  $100 \mu\text{m}$  schon in der Nähe des Schmelzpunktes des Aluminiumoxids von  $2050^\circ\text{C}$ .

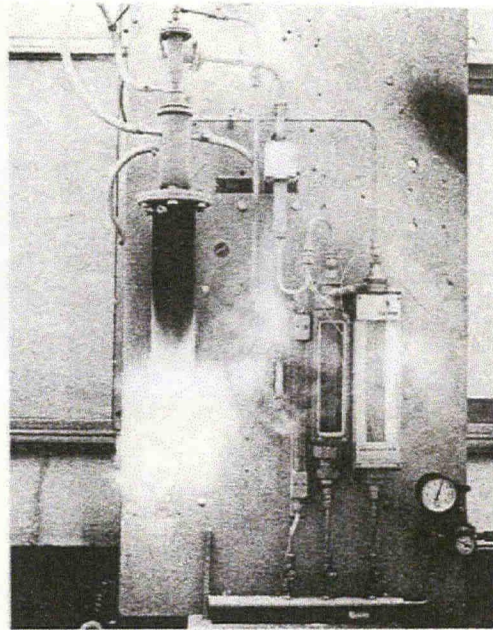
Aluminium verbrennt bei Temperaturen oberhalb von  $2000^\circ\text{C}$ , das sind Verbrennungstemperaturen die viel höher liegen als bei den fossilen Brennstoffen.

Die Hauptschwierigkeit der Verbrennung ergibt sich aus dem Umstand, dass das Verbrennungsprodukt in fester Form anfällt. Bei der Verbrennung von Aluminium entsteht eine um den Faktor 1.9 grössere Oxidmasse, die ausgetragen und gesammelt werden muss. Bei der Verbrennung von Aluminiumpulver entsteht ein sehr feiner Rauch aus kugelförmigen Oxid-Partikeln, die sehr gut in der Luft schweben. Abgeschieden können die Kügelchen zu lockeren Gebilden von 0.1 bis 2 mm agglomerieren. Die Analyse zeigt eine spez. Oberfläche (BET) von 15-25  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Schüttdichte von  $0.2 \text{ g}/\text{m}^3$ .

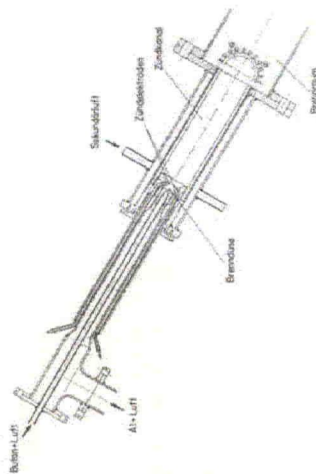
Die verschiedenen Aluminium-Brenner Prototypen in Bild 2 zeigen die Entwicklung die gemacht wurde, um die Schwierigkeit der dichten Oxidschicht und des als Feststoff anfallenden Verbrennungsproduktes zu überwinden. Prototyp 1 war ein kombinierter Alu-Gasbrenner, bei dem Butangas zur Zündung und Stützung mitverbrannt wurde. Alleiniger Alu-Betrieb war nach erfolgreicher Zündung auch möglich. Der Brenner verstopfte aber nach spätestens 14 Minuten. Prototyp 2 besass eine elektrische Zündung des Butangases und unabhängige Alu/Luft und Butangas/Luft-Regulierung. Auch dieser Brenner verstopfte nach kurzer Zeit, was zu Prototyp 3 ohne Zündkanal und einem offenen Brennrrohr führte. Damit konnten erste Messungen durchgeführt werden, aber auch dieser Typ verstopfte. Nach einem Unterbruch (1985/86) wurde dieser Pulver-Brenner von einem anderen Team wieder in Betrieb genommen und weiter modifiziert (Prototyp 3+), aber die Verstopfungen konnten nicht beseitigt werden. Prototyp 4 war eine Neukonstruktion mit schnellauswechselbaren Düsen- und Brennerteilen sowie einer keramischen Brennkammer, die den hohen Flamentemperaturen von  $2300^\circ\text{C}$  stand hielt. Mit den optimalen Komponenten wurden damit mit einer Dralldüse Brenndauer um 1 Stunde bei reiner Aluflamme oder mehrere Stunden mit Butangas-Stützung erreicht. Verstopfungen traten hin und wieder immer noch auf. Dieser Brenner wurde in eine Gesamtanlage mit Wärmetauscher für Warmwasser, Zyklon und Schlauchfilter zur Sammlung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebaut (Bild 3a, offene Gesamtanlage). Prototyp 5, auf der Basis eines kommerziellen Einfamilienhaus-Oelbrenners, stellt ein praxisnaher, „steckerfertiger“ Klein-Alubrenner dar, der ausser auf Elektrizität auf keine weiteren Hilfseinrichtungen mehr angewiesen war. Die Zündung des Aluminiumpulvers erfolgt durch einen elektrischen Lichtbogen. Wegen des sich bildenden Aluminiumoxids kann er nicht in einen gewöhnlichen Heizkessel eingebaut werden. Die Feststoffbeladung im Rauchgas ist mit  $125 \text{ g}/\text{m}^3$  bis  $250 \text{ g}/\text{m}^3$  enorm. Sie beträgt 50 - 100x mehr als bei einer schlechten



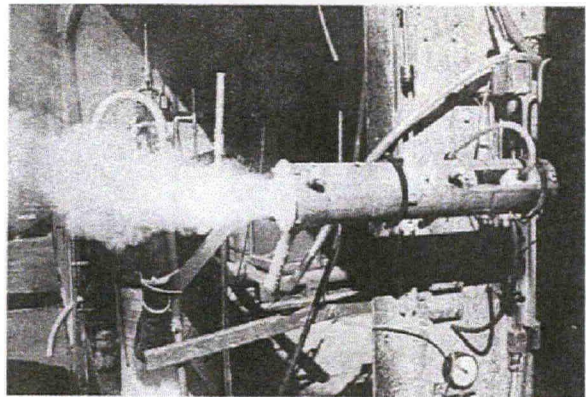
Prototyp 1 (1983)



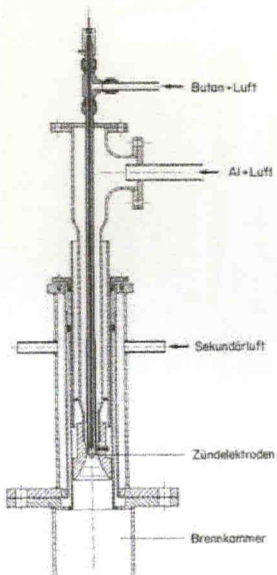
Prototyp 3+ (1987)



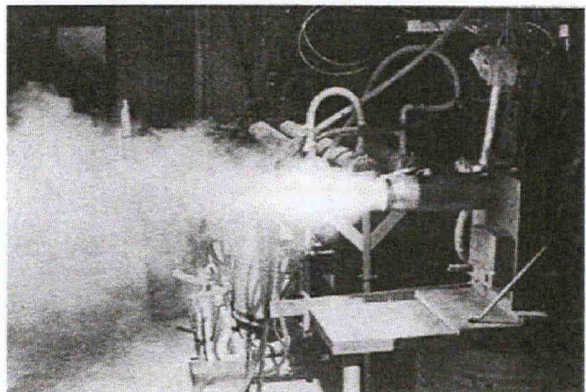
Prototyp 2 (1984)



Prototyp 4 (1988/89)



Prototyp 3 (1984)



Prototyp 5 (1990)

Bild 2: Alubrenner Prototypen

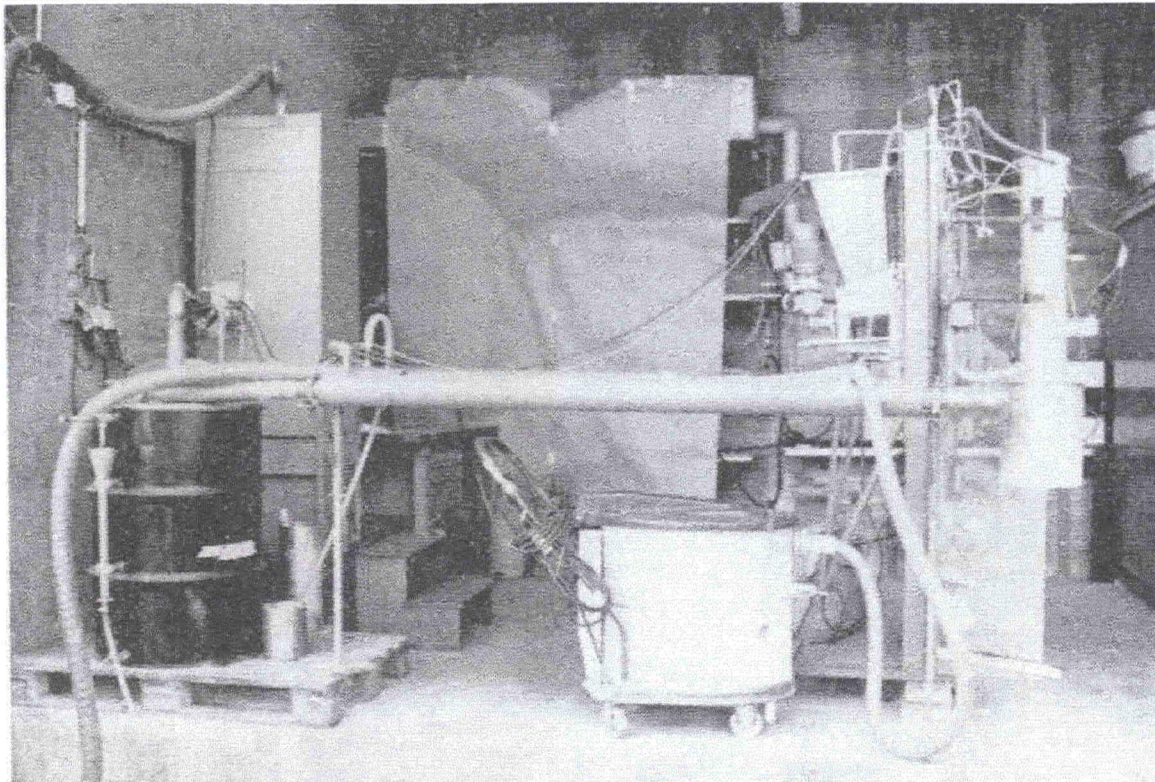


Bild 3a: offene Gesamtanlage 1988

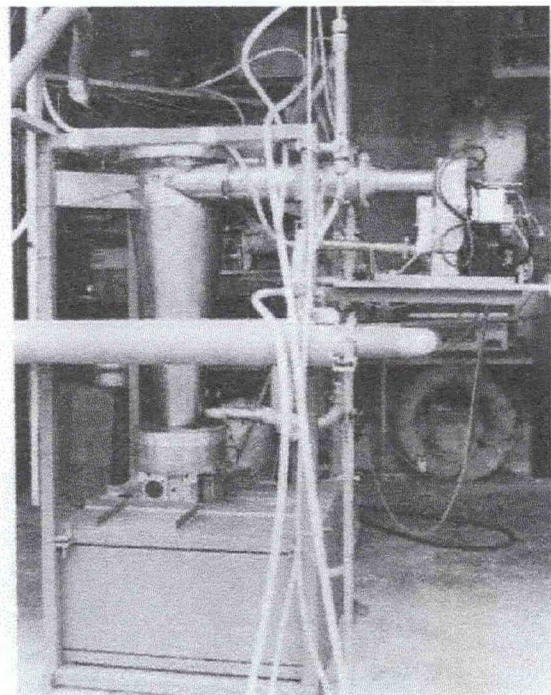
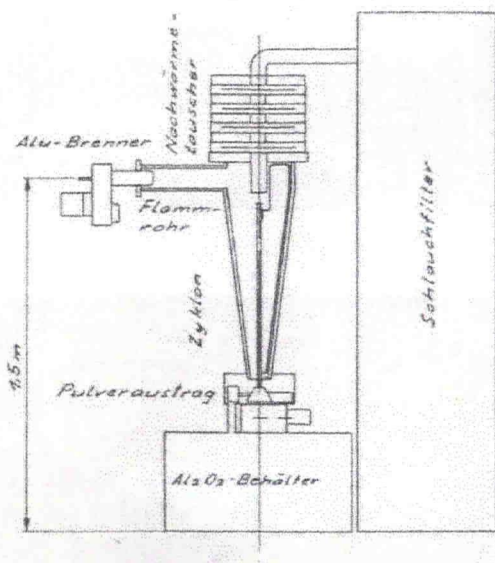


Bild 3b: Alu-Brenner Kompaktanlage 1990

Kohlefeuerung. In Bild 3b (Kompaktanlage) ist die realisierte Heizanlage mit Prototyp 5, Zyklon-Wärmetauscher, Nachwärmetauscher und Schlauchfilter zur Produktion von Warmwasser und Rückgewinnung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gezeigt. Der Leistungsbereich der mit Aluminiumpulver von ca.  $30\ \mu\text{m}$  grossen Partikeln betriebenen Anlage betrug 10-30 kW,

Kesselwirkungsgrad ca. 45% (nicht isoliert), Luftverhältnisse  $\lambda = 2-6$ , chemische Umsetzung  $> 99.5\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rückgewinnung  $> 99\%$ . Diese „Heisanlage“ demonstriert, dass es möglich ist, und zwar auch unter eingeschränkten Platzbedingungen und in Kleinanlagen (z.B. im Wohnungsbau, Einfamilienhaus), Aluminium kontrolliert zu verbrennen, die Wärme auszukoppeln, damit Warm- oder Heizwasser zu produzieren und das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abzuscheiden und zurück zu gewinnen /7/, /9/. Allerdings ist für die Realisierung einer technisch ausgereiften, zuverlässigen und wartungsfreien kommerziellen Anlage noch mit erheblichem Entwicklungsaufwand zu rechnen.

#### 4.2 Resultate der Literaturrecherche über die Aluminium-Verbrennung

Obwohl die Stichwortsuche über 10'000 Titel hervorbrachte, wurde ausser unseren eigenen Arbeiten oder damit im Zusammenhang stehende, nur ein Artikel gefunden, der sich mit der „Aluminium-Verbrennung“ und „Aluminium als Energieträger und Speicher“ widmete. Dieser Artikel von E.C. Partington von der University of Hongkong aus dem Jahre 1992 /10/ schlägt auch ein sehr ähnliches System mit Aluminium als Energiespeicher und –Transportmittel vor, ebenfalls mit Aluminiumverbrennung zur Entladung, aber mit einem Katalysator. Weitere Artikel vom gleichen Autor oder praktische Arbeiten konnten nicht ausfindig gemacht werden.

Sehr viele Arbeiten beschäftigen sich mit Aluminium in Raketen-Treibstoffen, z.B. /11/, einige mit Aluminium-Explosionen oder mit Aluminium-Batterien (Z.B. Review in /12/).

Eine Gruppe oder Industrie die sich heute mit Aluminium als Brennstoff und Langzeit-Energiespeicher beschäftigt, konnte nicht ausfindig gemacht werden.

#### 4.3 Stand der Aluminiumbrennertechnologie heute

Unseres Wissens beschäftigt sich heute niemand auf der Welt mit der Aluminiumverbrennung als thermischer Entladevorgang eines Energiespeichers.

Sehr wohl aber wird und wurde die Verbrennung von Aluminium als Raketentreibstoff erforscht und angewendet in allen Staaten die Atomkräfte oder Raumfahrt-Nationen sind: USA, UdSSR und ihre Nachfolge-Staaten, England, Frankreich, weitere Staaten der EU, Israel, Japan, China, Indien. Raketentreibstoff und deren thermische Aluminium-Umsetzung ist aber nicht Gegenstand dieses Berichtes, obwohl dort sehr nützliche Hinweise für den Abbrand von Aluminium zu finden sind.

Auch auf systemanalytischer Ebene, im Sinne von Kap. 3, „Aluminium als Energieträger und Speichermaterial“ sind keine Aktivitäten auszumachen, wenn man von den Entwicklungen der Aluminium-Batterien absieht. Diese Arbeiten haben zum Ziel einen alternativen Stromspeicher für Autos zu entwickeln /12/ (elektrochemischer Entladevorgang). Sie fassen nicht primär eine Langzeit-Speicherung von Energie und die Einführung eines neuen Energiesystems als Erdöl-Ersatz ins Auge.

Der Stand der Aluminiumverbrennung zu Energiezwecken ist demnach noch der Gleiche wie 1991 beim Abschluss der PSI-Aktivitäten. Der Nachweis, dass die in Aluminium gespeicherte Energie auf thermochemischem Weg genutzt werden kann, ist damals erbracht worden.

Zukunftsaussichten und Forschungsvorschläge werden im Kap 7 und 8 beschrieben.

### 5 Abbrandlose Elektrode

#### 5.1 Problemstellung

Aluminium wird grosstechnisch praktisch ausschliesslich über die Hall-Héroult Schmelzfluss-Elektrolyse hergestellt /13/p.1. Dabei werden Kohleelektroden verwendet, die verbraucht

werden und zu unerwünschtem  $\text{CO}_2$  (Treibhausgas) verbrennen. Seit 40 Jahren wird an abbrandfreien Elektroden gearbeitet. Sie versprechen folgende Vorteile: (a) Energie-Einsparungen, (b) Treibhausgas- und Schadstoff-Einsparungen ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Schwefel- und Fluor-Verbindungen), (c) höhere Produktivität, (d) tiefere Kosten. Eine Aluminiumwirtschaft (Aluminium als Energieträger- und Speichermedium) macht vor allem Sinn, wenn die Energie- und Ökobilanzen vorteilhaft sind und gegenüber alternativen Systemen (z.B.  $\text{H}_2$ ) besser ausfallen. Abbrandfreie Elektroden bieten hier eine Chance.

Ist der Durchbruch mit der inerten, abbrandlosen Elektrode nun gelungen?

Um diese Frage zu klären wurde eine Literatur-Suche durchgeführt (siehe Kap. 2, Anhang 2) mit Schwergewicht auf dem industriellen Einsatz.

## 5.2 Hall-Héroult-Prozess

Der elektrolytische Hall-Héroult Prozess wurde im späten 19. Jahrhundert industriell eingeführt, dauernd verbessert und er ist bis heute der wirtschaftlichste Prozess geblieben. Wissenschaftler und Ingenieure haben jahrzehntelang über die Aluminium Produktion nachgedacht und geforscht, alternative Systeme ausprobiert (metallothermische (pyrometallurgische), carbothermische, elektrolytische - auch auf der Basis von Aluminiumchlorid) und grosse Fortschritte erzielt, aber dem (weiter verbesserten) Hall-Héroult-Prozess wird auch in Zukunft die grösste Chance eingeräumt /13/, /14/.

Beim heutigen Hall-Héroult Prozess wird Aluminiumoxyd ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) elektrolytisch in geschmolzenem Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) bei Temperaturen von  $940-980^\circ\text{C}$  zersetzt. Die Kohle-Anode wird verbraucht wobei  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  gebildet werden. Geschmolzenes Aluminium wird am Badboden an der Kathode abgeschieden. Moderne Anlagen sind eingekapselt und die parasitisch produzierten Fluor-Gase werden rezirkuliert. Weitere Fortschritte werden gesehen in Systemen mit (a) inerten (oder abbrandfreien) Anoden und (b) benetzbaren Kathoden /13/, /14/, /15/.

## 5.3 Einsparpotentiale

### Elektrischer Strom

Der perfekte Hall-Héroult Prozess läuft nach der Reaktion



Dies ist eine endotherme (energieverbrauchende) Reaktion (bei  $25^\circ\text{C}$ :  $\Delta H = -5.64$ ;  $\Delta G = -3.52$  [kWh/kg Al]). Der theoretisch ideale minimale Energiebedarf bei einer Zelltemperatur von  $977^\circ\text{C}$  (1250 K) und 100% Stromausbeute beträgt 6.34 kWh/kg Al (inkl. 0.70 kWh/kg zur Aufheizung der Edukte auf  $977^\circ\text{C}$ ) /13/. Dieser ideale Zustand ist aber in der Praxis bei weitem nicht erreichbar. Heutiger Stand der Technik ist eine Stromausbeute von 96 % und ein Strombedarf von 13 kWh/kg Al /13/. 100 Jahre Entwicklung am Prozess hat den Strombedarf von ca. 40 kWh/kg im Jahre 1900 auf heutige 13 kWh/kg gesenkt, wobei der Weltdurchschnitt bei 15 kWh/kg liegt /13/.

(Beim Hall-Héroult-Prozess nach Gleichung (1) werden theoretisch mindestens 0.333 kg Kohle (Kohlenstoff) pro kg Aluminium benötigt. In der Praxis sind es 0.4 - 0.5 kg Kohle pro kg Aluminium. Bewertet man die Kohle mit 9.10 kWh/kg (Tabelle 1, Anhang 3) so sind dies mindestens 3.04 kWh/kg Al, resp. in der Praxis 3.64 - 4.55 kWh/kg Al, die dem Herstellprozess von Aluminium zusätzlich zum Stromverbrauch zu belasten sind.)

Für eine Elektrolyse mit abbrandlosen Elektroden gilt die Reaktion



Auch diese Reaktion ist endotherm (bei  $25^\circ\text{C}$ :  $\Delta H = -8.70$ ;  $\Delta G = -6.57$  [kWh/kg Al]). Unter theoretisch idealen Bedingungen liegt der minimale Energiebedarf für  $977^\circ\text{C}$  bei 9.29

kWh/kg Al (inkl. 0.59 kWh/kg zur Aufheizung des Eduktes auf 977°C) /13/. Elektrolyse (2) benötigt einen um 47% höheren theoretischen Energiebedarf als der Hall-Héroult Prozess und eine höhere Zersetzungsspannung, dafür wird kein CO<sub>2</sub> frei. Verglichen mit dem fast ausgereizten Hall-Héroult Prozess von 13 kWh/kg ergibt dies noch ein Spielraum von 40 %. Oder anders ausgedrückt: Der heutige optimierte Hall-Héroult Prozess hat einen (Strom-) Wirkungsgrad von 48.8 %, während eine Inert-Anode-Zelle um gleich zu sein, mindestens einen Wirkungsgrad von 71.5 % haben muss.

Abbrandlose Anoden benötigen eine höhere Zellspannung und einen grösseren Strombedarf. Um die Temperatur der Zelle aufrecht zu erhalten wird hier auch Strom eingesetzt, die bei Kohleelektroden teilweise durch den Abbrand eingebracht wird.

Bei inerten Anoden sind aber höhere Elektrolyse-Wirkungsgrade zu erwarten, bis 84.5% oder auf 11.0 kWh/kg Al /14/. Damit könnten gegenüber heute 2-4 kWh Strom/kg Al eingespart werden. Die Probleme liegen bei der Materialfrage, der Standfestigkeit, und der Reinheit des produzierten Aluminiums. Inerte Anoden und benetzbare Kathoden, die den Abstand und damit die Überspannung zwischen den Elektroden verkleinern, sind das Ziel. Sie eliminieren den Kohlenstoffverbrauch an der Anode und damit auch die Emissionen der Schadstoffe und Treibhausgase CO, CO<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, und SO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, HS<sub>2</sub>.

## CO<sub>2</sub>

Inerte Anoden produzieren kein CO<sub>2</sub>, sie setzen Sauerstoff frei (Reaktion (2)). In der Praxis benötigt der Hall-Héroult Prozess etwa 0.4 - 0.5 kg Kohle pro kg Aluminium. Diese Kohle kann bei der innerten Zelle total eingespart werden, was ca. 1.44 - 1.8 kg CO<sub>2</sub>/kg Al oder ca. 0.74 - 0.92 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/kg Al entspricht.

## Kosten

Angaben über Produktions-Kosten von Aluminium aus Zellen mit abbrandlosen oder inerten Elektroden sind keine erhältlich. Eine grosstechnische Einführung wird nur gemacht, wenn sie sehr ähnlich oder tiefer liegen als bei traditioneller Produktion.

Die Weltmarktpreise für primäres Aluminium schwankten in den letzten 50 Jahren zwischen 1500\$/t und 2700 \$/t. Heute sind sie tief mit 1637 \$/t (LME, Anfangs Mai 2004). Diese Preise entsprechen Kosten der in Aluminium gespeicherten Energie zwischen 23.4 Rp/kWh und 41.9 Rp/kWh, resp. 24.8 Rp/kWh für heute.

## 5.4 Stand heute

„Despite the tremendous efforts that have been made throughout the world to develop inert anodes, a viable system has not yet been defined.“ /13/p.24.1999 und /14/ 2001.

Die Anforderungen an das Elektroden-Material sind enorm. Heutige Keramik, Metalle als auch Verbundwerkstoffe Cermet erfüllen nicht die extremen Anforderungen die erforderlich sind. Die Elektroden sind einer aggressiven fluorhaltigen Schmelze, Sauerstoff-Radikalen und hohen Temperaturen von 900 – 1000 °C ausgesetzt. Sie benötigen eine gute elektrische Leitfähigkeit, hohe mechanische Festigkeit, müssen Thermoschock-Resistenz sein und dürfen in der Schmelze nicht löslich sein.

Die Anstrengungen gehen aber weltweit weiter, nicht nur auf der Basis des Hall-Héroult-Prozesses. China engagiert sich im Moment sehr stark, wie aus den Publikationen ersichtlich ist, und die USA führen seit 2001 eine Kollaboration des DOE mit der Aluminium-Industrie durch, wobei ein grosser Teil des gemeinsamen Budgets von 87 M\$ für inerte Anoden und neues Zell-Design aufgewendet wird /14/. Diese langfristigen E&F-Programme laufen unter „sharing costs and risks“ und lassen hoffen: „By 2020 or earlier, these advanced cells should revolutionize primary production, reducing energy use by 25 % and completely eliminating anode based carbon emissions“ /14/p.4.

Die Arbeiten sind aber scheinbar immer noch nicht über den Laborstand hinaus gekommen. Keine industrielle Anwendung konnte ausfindig gemacht werden. Tests sind angekündigt worden /16/.

Schon C.M. Hall hatte vor 100 Jahren die abbrandlose Elektrode vorgeschlagen, aber auch die Material-Probleme gesehen. Seit 1976, dem ersten Patent über inerte Elektroden wird intensiv daran gearbeitet, z.B. /13/, /14/, /17/, /18/ und neue Patente werden angemeldet, als Beispiel /19/.

Bei den Oxidanoden hofft man auf der Basis von Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) erfolgreich zu sein /17/, /20/, bei den Metallanoden steht Nickelferit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$ ) im Vordergrund oder man versucht auf Kupfer-Nickel-Eisen-Anoden eine stabile, dichte Oxidschicht aufzubringen /20/. Die Firma Moltech arbeitet auf der Basis des Elementes Cer (Ce) mit einer „Cerox“ genannten Beschichtung /20/. Es wird versucht die Kohle-Kathode am Badboden durch eine benetzbare Kathode zu ersetzen. Damit kann die Höhe der Aluminiumschmelze drastisch erniedrigt werden und die Überspannung und der Stromverbrauch wird reduziert. Mit Titandiborid ( $\text{TiB}_2$ ) wurden gute Erfahrungen gemacht /20/. Dies führt auch zu ganz neuen Zell-Entwürfen, welche sich von heutigen Zellen stark unterscheiden (TINOR, drained cell, slurry cell, bipolar cell, um einige zu nennen /20/). Auch ganz neue Prozessführungen werden erforscht, z.B. /21/ über Aluminiumsulfid ( $\text{Al}_2\text{S}_2$ ) und die alten, aufgegebenen Prozesse wie der ALCOA-Prozess mit Aluminiumchlorid und die karbothermische Reduktion werden wieder studiert /14/. Treibende Kraft sind die grossen Alu-Konzerne, die ein natürliches Interesse haben – unabhängig vom Speicheraspekt des Aluminiums – Prozess-Verbesserungen und Einsparungen zu machen.

## 6 Vor und Nachteile von Aluminium als Brennstoff und Energiespeicher

Aluminium hat in der Tat einige sehr gute Eigenschaften als Speichermedium:

- (a) hohe Energiedichte
- (b) problemlos lagerbar, da chemisch stabil
- (c) leicht handhabbar und transportierbar
- (d) ungiftig
- (e) häufig (kein Ressourcenproblem)
- (f) bekannt
- (g) relativ billig

- (a) hohe Energiedichte

Aluminium „speichert“ in 1 kg 8.6 kWh chemische Energie, das sind ca. 76% des Energieinhaltes von 1 kg Heizöl oder 26% von 1kg Wasserstoff, aber pro Volumen sind das ca. 2.4 mal soviel wie in 1 Liter Heizöl oder 10 mal mehr als in 1 Liter flüssigem Wasserstoff. Von den ungiftigen Metallen besitzt Al die höchste Energiedichte (zum Vergleich Magnesium ( $\text{Mg}$ ) = 6.9 kWh/kg, Zink ( $\text{Zn}$ ) = 1.5 kWh/kg) (Tabelle 1, Anhang3).

- (b), (c) problemlos lagerbar, handhabbar und transportierbar

Sowohl Aluminium als auch Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sind chemisch stabil. Sie werden im Alltag häufig als Werk- und Baustoff eingesetzt und transportiert.

- (d) ungiftig

Al und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind ungiftig. Aluminium kommt gediegen (rein) in der Natur nicht vor, aber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist in vielen Gesteinen und Mineralien praktisch überall gegenwärtig. Aluminium-Folie wird zum Einpacken von Lebensmitteln verwendet und Aluminiumoxid wird als Industriekeramik, z.T. als Streckmittel in Pudern eingesetzt.

## (e) häufig

*Energieressourcen:* Weltweit ist zur Herstellung sekundärer Energieträger genügend Energie vorhanden. Allein die anfallende Sonnenenergie in der Sahara und anderen ungenutzten, geeigneten, ariden Gebieten der Erde (ca. 1% der Landfläche, 394 TWh<sub>elektrisch</sub>/Jahr) würde erlauben eine wachsende Menschheit (mehr als 15 Mrd. Menschen) mit genügend Energie zu versorgen (mehr als die heutigen, weltweiten 19'000 kWh/(Kopf\*Jahr), falls die Nutzung dieser Ressourcen, insbesondere auch die Speicherung und der Transport, gelingt. Dazu kommt noch das Potential der erneuerbaren Energien von Wasserkraft, Windenergie, Biomasse und Geothermie. Aluminium bietet hier eine Möglichkeit, die Energie zu speichern.

*Rohstoffressourcen:* Aluminium ist das 3. häufigste Element der Erdkruste. Die weltweiten Bauxitvorkommen, dem bevorzugten Rohstoff zur Aluminium-Herstellung, werden auf über 40 Mrd. Tonnen geschätzt. Daraus liessen sich ca. 10 Mrd. Tonnen Aluminium herstellen, was ca. dem Energieinhalt gleich dem globalen Primärenergieverbrauch von 1990 (108'000 TWh/a) entspricht. Die Weltstromproduktion ist etwa 10x kleiner. Neben Bauxit existieren andere Mineralien, aus denen Aluminium hergestellt werden kann. Aluminium als Energieträger würde als Aluminiumoxid rezirkuliert. Auch als Werkstoff wird Aluminium rezirkuliert. Somit gibt es genügend erreichbares Aluminium auf der Welt, um sowohl die Werkstoff-, als auch die Energieanwendung einer wachsenden Menschheit zu befriedigen.

*Verbraucher-Potential:* Das Potential einer thermochemischen Nutzung (Verbrennung) des Aluminiumspeichers ist der gesamte Wärmemarkt. Weltweit werden 23%, in der Schweiz ca. 40%, des totalen Energieverbrauchs zum Heizen aufgewendet /24/. Für Deutschland werden 65% der Primärenergie für Wärmezwecke (Prozess- und Heizwärme) ausgewiesen. Das heisst, auch der Markt für Aluminium als Brennstoff ist enorm und weltweit.

## (f) bekannt

Aluminium ist seit mehr als 100 Jahren bekannt und in Anwendung.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird seit der Steinzeit rein oder als Gemisch verwendet und ist heute Bestandteil von vielen Hightech-Produkten.

## (g) relativ billig

*Wirtschaftlichkeit:* Als sekundärer Energieträger wird Aluminium nie so billig wie heutige fossile primäre Energieträger (Öl, Gas, Kohle) werden. Mögliche Preise für Aluminium als Energieträger werden auf 2.3 Rp/kWh (tiefster Aluschrott-Wert) bis 50 Rp/kWh (höchster Weltmarktpreis Rohaluminium) geschätzt. (Aluminium heute, Mai 2004: 1637 \$/t (LME) = 24.8 Rp/kWh. Heizöl extra leicht heute (Mehrjahreshoch): 50 Fr/100kg = 4.3 Rp/kWh). Günstigste Produktionskosten von Aluminium aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in zukünftigen, fortgeschrittenen Elektrolysen könnten bei 8.8 – 18.0 Rp/kWh liegen /23/.

## (h) Wirkungsgrade

Zur Herstellung von Aluminium werden bei modernen Elektrolysenwerke 13 kWh/kg Al Strom benötigt. Dies ergibt einen elektrischen Wirkungsgrad von 66.1 % ( $\eta$  = gespeicherte Energie/ Herstellung). Der Weltdurchschnitt beträgt ca. 15 kWh/kg. ( $\eta$  = 57.3 %) /13/. Mit abbrandfreien Anoden wäre eine Verbesserung auf 11.0 kWh/kg Al ( $\eta$  = 78.2 %) möglich /14/. Berücksichtigt man den Energieinhalt der Kohlelektroden von 3.64 - 4.55 kWh/kg Al, dann ergibt sich ein Wirkungsgrad bei modernen Elektrolysenwerken von  $\eta$  = 49 - 51.6 % und ein Weltdurchschnitt von  $\eta$  = 44 - 46.1 %.

Die Gesamtwirkungsgrade des Systems (Bild 1) mit Stromerzeugung, Elektrolyse, Lagerung, Transport und Verbrennungsanwendungen variieren sehr stark von 1.5 % bis 55.2%, je nachdem, welche Kombination man anschaut. Der bescheidene Gesamtwirkungsgrad von 1.5 % resultiert aus konservativ gerechneter Stromerzeugung aus Solarkraftwerk mit  $\eta$  = 0.1, Aluminium-Elektrolyse unter Berücksichtigung der Kohlelektrode von  $\eta$  = 0.44, Transport und Speicherverlusten von 2 % und reiner Stromerzeugung mit Dampfturbine  $\eta$  = 0.35. Betrachtet man das System optimistisch mit Stromerzeugung aus Wasserkraft  $\eta$  = 0.85 %,

zukünftiger abbrandloser Elektrode  $\eta = 0.78 \%$ , Transport- und Speicherverlusten von  $2 \%$  und Wärme-Kraftkopplung-Dampfturbine ( $\eta_{el} = 0.3$ ,  $\eta_{therm} = 0.55$ ) ergibt sich ein Gesamtsystemwirkungsgrad von  $55.2\%$ . Nutzt man den erzeugten Strom über eine Wärmepumpe kann der Wirkungsgrad weiter erhöht werden.

Für eine Aluminiumheizung allein beträgt der errechnete Wirkungsgrad  $90.4 \%$  zur Erzeugung von  $50^\circ\text{C}$ -Wasser mit einem Verbrennungsluft-Verhältnis  $\lambda = 2$ , Strahlungsverlust  $5 \%$ , Ausbrand  $99.5 \%$  und  $150^\circ\text{C}$  Abgastemperatur. Das ist etwa gleich viel wie eine Ölheizung ( $90.3 \%$  bei  $\lambda = 1.2$ ).

#### (i) Umweltaspekte

Die modernen Schmelzflusselektrolysen zur Herstellung von Aluminium durch den Hall-Héroult-Prozess erfüllen die einschlägigen Umweltvorschriften. Die Fluor, Schwefel und Staubemissionen sind stark zurückgegangen und die internationalen Aluminiumkonzerne haben grosse Programme und Ziele, um den Prozess weiter zu verbessern, z.B. /22/. Die verwendeten Kohlelektroden produzieren aber CO und  $\text{CO}_2$  und es entstehen auch bei modernen Anlagen etwa  $1.65 \text{ kg CO}_2/\text{kg Al}$  ( $0.19 \text{ kg CO}_2/\text{kWh}$ ), die zum Treibhauseffekt beitragen. Pro Energieinhalt entspricht dies etwa gleich viel wie bei Erdgasanwendungen oder ca.  $65\%$  von Öl (Kohle =  $0.37 \text{ kg CO}_2/\text{kWh}$ , Öl =  $0.28 \text{ kg CO}_2/\text{kWh}$ , Erdgas ( $\text{CH}_4$ ) =  $0.20 \text{ kg CO}_2/\text{kWh}$ , Tabelle 1, Anhang 3).

Die kohlenstofffreie, abbrandlose, dimensionsstabile oder inerte Anoden ergäbe kein freigesetztes  $\text{CO}_2$  und einen höheren Elektrolyse-Wirkungsgrad (bis auf  $78\%$  oder  $11.0 \text{ kWh/kg Al}$  /14/). Damit würde der Ladezyklus des Aluminiumspeicher-Systems sehr umweltfreundlich.

Bei der Verbrennung von Aluminium entstehen sehr hohe Temperaturen und damit auch hohe Stickoxidwerte. Die Messungen vom PSI liegen bei  $390\text{--}700 \text{ mg/kWh}$ . Dies ist 4 bis  $47\text{x}$  mehr als die Luftreinhalteverordnung (LRV) der Schweiz für fossile Brennstoffe zulässt. (Erdgas  $15 \text{ mg/kWh}$ , Öl  $20 \text{ mg/kWh}$ , Kohle  $58 \text{ mg/kWh}$ , Holz  $65 \text{ mg/kWh}$ ). Eine teilweise Reduktion des  $\text{NO}_x$ -Gehalts ist durch eine optimierte Luftführung möglich. Es ist aber fraglich, ob damit die tiefen Werte heutiger Öl- und Gasbrenner von  $8 \text{ mg/kWh}$  je erreicht werden können. Eine Möglichkeit, speziell für Grossanlagen, bieten nachgeschaltete Rauchgasreinigungsanlagen, oder die Verbrennung mit reinem Sauerstoff.

#### (k) weitere Aspekte des Systems Aluminium

- Aluminium kann alle Energiedienstleistungen erbringen: - durch Verbrennen Heiz- und Prozesswärme bereitstellen, über Prozesswärme und Dampfturbinenkreislauf Strom erzeugen, - über die Aluminium-Batterie oder -Brennstoffzelle Strom speichern und Autos antreiben.

- Aluminium hat das Potential für ein weltweites System, das auf allen Kontinenten im kleinen oder grossen Massstab ausgeführt werden kann.

- Aluminium kann als strategische Energiereserve (Langzeitspeichereigenschaft) betrachtet werden.

- Aluminium ist eine Ergänzung zu anderen sekundären Energieträgern, insbesondere zu Wasserstoff. Die Energiedichte ist viel höher als bei flüssigem oder gasförmigem Wasserstoff und es ist einfacher transportier- und lagerbar. Andererseits hat Aluminium auch Nachteile gegenüber Wasserstoff. Bei der Umsetzung von Wasserstoff entsteht gasförmiges Wasser, welches relativ einfach entsorgt werden kann. Beim Entladen des Aluminiumspeichers fällt ein festes Produkt (Aluminiumoxid) und nicht ein Gas an. Das Aluminiumoxid muss eingesammelt und zur Elektrolyse zurück gebracht werden, während bei allen andern Energieträgern, auch bei Wasserstoff, die Atmosphäre den „Rücktransport“ gratis übernimmt. Aluminium ist ein neuartiger Energieträger. Während bei der Herstellung und Entladung des Wasserstoffs heute ein beachtlicher Stand erreicht wurde, besteht insbesondere bei der Entladung von Aluminium noch starker Entwicklungsbedarf. Im Anhang 3 (Tabelle 4) stellen wir Wasserstoff und Aluminium einander als sekundärer Energieträger gegenüber. Die Tabelle soll illustrieren warum die beiden Energieträger von komplementärer Natur sind. Wir

erheben dabei keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da eigentlich nur ganze Speichersysteme nicht aber die einzelnen Energieträger vergleichbar sind.

Aluminium steht in Konkurrenz mit bestehenden, bestens eingeführten Energien und hat sich daran zu messen. Wir sehen folgende Schwierigkeiten:

- teilweise fehlende und aufzubauende Infrastruktur
- neue Produzenten und neue Märkte
- noch nicht lückenlos durchgeführter technischer Nachweis
- Rückführung der Produkte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Einige Probleme teilt Aluminium z.T. mit den anderen Energieträgern:

- Aluminium ist keine Primärenergie.
- Explosionsgefahr. Feines Aluminiumpulver kann explodieren.
- sehr feine Pulver können lungengängig und damit toxisch sein.
- die kleine Dichte des entstehenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  benötigt möglicherweise eine Verdichtung vor dem Rücktransport, ähnlich wie Filteraschen und Schlacken bei Kohle- und Abfallfeuerungen, die auch verdichtet werden müssen (zur Ablagerung).

Mit Aluminium konkurrieren folgende Energieträger: Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Äthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), DME, eventuell andere Metalle wie Magnesium (Mg) und Zink (Zn).

Dies sind alles sekundäre Energieträger, die zuerst aus primären Energiequellen hergestellt werden müssen.

Zu den primären Energien zählt man die Sonnenenergie, Wasser- und Windkraft, Geothermie, Biomasse (inkl. z.T. Abfall), fossile Energien (Gas, Öl, Kohle, Torf) und nukleare Energie.

## 7 Folgerungen, Zukunftsaussichten und Empfehlungen

Aus den im beschränkten Zeit- und Budget-Rahmen erfolgten Untersuchungen ergibt sich folgendes:

In absehbarer Zeit (Jahrzehnte bis Jahrhunderte) wird an Energie-Ressourcen kein Mangel herrschen /5/. Grundsätzlich stellt uns die Natur mit Sonne, Wind, Wasser, Geothermie und Biomasse ein sehr hohes Potential an regenerativen Energien zur Verfügung. Ob diese entsprechend genutzt werden können, hängt insbesondere von der Entwicklung hocheffizienter Technologien, sowie von den ökonomischen und politischen Rahmenbedingungen ab.

In einem zukünftigen, nachhaltigen, umweltschonenden Energiesystem sind sekundäre Energieträger nötig. Der Speicherung von Energie kommt eine immer wichtigere Rolle zu, indem sie den zeitlichen und örtlichen unterschiedlichen Anfall von Produktion und Verbrauch ausgleicht und die Auslegung von Anlagen auf den Mittelwert statt auf Spitzenwerte ermöglicht.

Die Nutzung der fossilen Energien geht einher mit einer grossen Umweltbeeinträchtigung ( $\text{CO}_2$ -Ausstoss, Schadstoffe, Deponien). Die Verwendung von 'sauberen' Energien ist ein dringliches Anliegen. Mit Wasserkraft und Sonnenenergie lässt sich Strom 'sauber' produzieren. Die Langzeit-Speicherung (saisonale Speicherung) der Elektrizität in grossen Mengen ist noch unbefriedigend gelöst. Aluminium bietet hier eine Möglichkeit.

Mittel- bis langfristig muss ein neuer sekundärer Energieträger entwickelt und im grossen Stil eingeführt werden. Diese Überzeugung ist auch aus den weltweiten Wasserstoff-Aktivitäten abzulesen. Die amerikanische Regierung sieht Wasserstoff wieder als den zukünftigen, nachfossilen Energieträger und fördert die Forschung und Entwicklung massiv. Auch in

Europa wird die Wasserstoff-Forschung wieder grosszügig unterstützt. Es ist gefährlich für eine nachfossile Ära nur auf einen zukünftigen Energieträger zu setzen. Sinnvoll und notwendig ist es, auch andere Energieträger (Alternativen) vertieft zu untersuchen. Nötig ist ein zweites Bein. Für gewisse Anwendungen bieten die Alternativen entscheidende Vorteile. Aluminium z.B. bei der Langzeit-Energiespeicherung. Gewichtige Pluspunkte bei Aluminium sind auch:

Der Ladevorgang (Alu-Produktion aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird grosstechnisch angewandt. Der thermochemische Entladevorgang (Verbrennen) des Aluspeichers ist demonstriert (Kap. 4), und der elektrochemische Entladevorgang wird bereits in Nischen verwendet (Alu-Batterie).

Aluminium wird, ungleich wie Wasserstoff, nicht als zukünftiger sekundärer Energieträger wahrgenommen und so etwas wie ein Aluminium-Speichersystem (Bild 1) ist nicht etabliert.

#### Zukunftsaussichten

Weiterentwicklungsarbeiten und Forschung sind bei der *Alu-Schmelzelektrolyse* (Ladevorgang des Alu-Speichers) garantiert und zwar auch ohne an Aluminium als Energieträger und Speicher zu denken. Sie werden massiv durch die Aluminium-Konzerne und z.T. mit staatlicher Unterstützung betrieben. Diese Arbeiten zielen auf Reduktion des Energieverbrauchs, der Kosten, der Umweltbeeinträchtigungen und zeigen daher in jeder Hinsicht auch für ein Alu-Speicher-System in die richtige Richtung.

Die Aluminium-Batterie und Aluminium-Brennstoffzellen (*elektrochemische Entladevorgang*) werden an verschiedenen Orten und mit verschiedenen Typen erforscht, weiterentwickelt und haben mit dem Verkehr ein weites Einsatzpotential. Es scheint aber, dass nirgends Anstrengungen unternommen werden, um den Alu-Kreislauf zu schliessen und das bei der Entladung anfallende Produkt (Aluminiumhydroxid) zu rezirkulieren.

Für den *thermochemischen Entladevorgang* (Verbrennen) besteht zwar ein riesiges Anwendungspotential, aber keine Aktivitäten.

In ganz jüngster Zeit hat sich BASF (Badische Anilin und Soda Fabriken, Ludwigshafen) auf Motivation von Herrn Guha für das Aluminium-Speichersystem interessiert gezeigt. Ob aus der Kontaktnahme ein Projekt folgen wird, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht ausgemacht werden.

#### Empfehlung

Aus den obgenannten Gründen empfehlen wir neben Wasserstoff, die Option „Aluminium als sekundärer Energieträger und Speicher“ weiter zu verfolgen. Um abzuklären, ob und wie Aluminium als sekundärer Energiespeicher in Zukunft genutzt werden kann, bedarf es zusätzlicher Arbeiten. Es sind insbesondere technische und ökonomische Hürden zu meistern. Im folgenden sind die unserer Meinung nach wesentlichsten Punkte aufgeführt.

1. In diesem Bericht haben wir erwähnt, dass Aluminium gegenüber anderen Stoffen physikalisch-technische Vor- und Nachteile besitzt, wenn es um die Energiespeicherung und Entladung des Energiespeichers geht. Unter welchen Bedingungen der Aluminiumspeicher seine optimalste Wirkung im Sinne der Nachhaltigkeit entfalten kann, wurde bisher nicht untersucht. Dazu müssten verschiedene mögliche Prozesse vorgeschlagen und mittels einer LCA (Life Cycle Analysis) verglichen werden.
2. Wie im Bericht gezeigt, gibt es neben Aluminium noch weitere Optionen zu Wasserstoff. Dabei scheint Bor ein besonders interessanter Kandidat zu sein, da die Energiedichten noch bedeutend höher sind als beim Aluminium. Neben Aluminium gibt es Metalle mit einer geringeren Energiedichte, welche unter Umständen technisch einfacher zu handhaben sind (z.B. Magnesium, Zink, Lithium). Wo sich eine Entwicklung lohnt ist schwierig abzuschätzen. Deshalb sollte eine vergleichende Multikriterienanalyse für die verschiedenen sekundären Energieträger durchgeführt werden, welche die verschiedenen Prozesse (Ladung und Entladung des Speichers) vergleicht.
3. Die genannten Stoffe werden heute insbesondere wegen ihrem stofflichen Nutzen und nicht wegen der im Stoff gespeicherten Energie produziert. D.h. es existieren bereits heute Stoffströme. Dies kann sich vor- oder nachteilig auf die technologische Umsetzung

eines neuen Speichermaterials auswirken. Deshalb braucht es Stoffflussanalysen, welche die heutigen Stoffströme aufzeigen und aus denen abgeschätzt werden kann, wie sich die Stoffströme durch die Einführung von Materialien zu Speicherzwecken verändern würden.

4. Oft wird heute ein materielles Recycling aus Prinzip einer energetischen Verwertung vorgezogen. Es muss deshalb geprüft werden unter welchen Bedingungen ein energetisches Recycling von Alu-Schrott gegenüber einem materiellen Recycling vorzuziehen ist.
5. Unter welchen Bedingungen eine Interaktion oder Trennung der Stoffströme von Materialien erwünscht wäre, welche zur energetischen respektive stofflichen Nutzung produziert würden, ist zu prüfen. Zum Beispiel könnten die Stoffeigenschaften von Speichermaterial und Gebrauchsmaterial ganz unterschiedlich sein. Würde die Aluminiumelektrolyse mittels Stahlelektroden durchgeführt, so wäre das ökologisch gesehen optimal. Andererseits ist mit Eisenverunreinigungen im Aluminium zu rechnen. Für „Energie-Aluminium“ spielt dies keine Rolle, hingegen sind die Materialeigenschaften für andere Anwendungen dann zu schlecht.
6. Bei der Entladung des Aluminiumspeichers mittels Akkumulator oder Brennstoffzelle und bei der direkten Verbrennung in einem Aluminiumbrenner fallen verschiedene Produkte an. Es muss deshalb abgeklärt werden, wie diese Produkte zum Schliessen des Kreislaufs wieder in die Aluminiumproduktion zurückgeführt werden sollen. Für die verschiedenen Prozesse ist die Machbarkeit in einem Demonstrations- und Pilotprojekt zu zeigen.
7. Der Pulverbrenner, wie er am PSI entwickelt wurde, wird kaum in der Praxis angewendet werden können. Aluminiumpulver ist explosiv und gefährlich in der Handhabung. Es ist deshalb notwendig einen Schmelzbrenner zu entwickeln, der von festem Aluminium (Barren, Draht, Schrott) ausgeht. Dabei soll das feste Aluminium geschmolzen und dann in die Brennkammer als Aerosol versprüht werden. Deshalb ist für die Weiterentwicklung der Alubrennertechnologie eine neue Pilotanlage zu realisieren.
8. Aluminium bietet nicht nur die in Bild 1 über die Oxidation mit Sauerstoff skizzierten Entlademöglichkeiten. Durch eine andere Prozessführung kann aus Aluminium auch Wasserstoff ( $H_2$ ), Methan ( $CH_4$ ) oder Ammoniak ( $NH_3$ ) hergestellt werden (siehe Beispiele Tabelle 3, Anhang 3). Bei Bedarf kann Aluminium in andere (bekanntere) Energieträger überführt werden. Inwiefern diese Prozesse als Teil einer Aluminiumwirtschaft zum Einsatz kommen könnten, müsste im Detail abgeklärt werden.
9. Aluminium kann auch als Edukt zur Synthese sonstiger wertvoller chemischer Produkte verwendet werden. Bei solchen Prozessen kann die im Aluminium gespeicherte Energie freigesetzt und gleichzeitig ein wertvolles Produkt synthetisiert werden. Als Beispiel sei hier AlN genannt. Zur Herstellung wird Aluminium anstatt mit  $O_2$  mit  $N_2$  umgesetzt. AlN ist sehr hart und kann als Schleifmittel Verwendung finden oder zu hochtemperaturfester Keramik verarbeitet werden. Die Herstellung von wertvollen Nebenprodukten kann helfen einen Prozess wirtschaftlicher zu machen. Es ist zu prüfen, ob dies insbesondere bei der Einführung einer neuen Technologie hilfreich sein könnte.
10. Wir gehen davon aus, dass in einer Nachhaltigen Gesellschaft sekundäre Energieträger eine zentrale Rolle spielen werden. Andererseits braucht es in jedem Fall primäre Energie, um die Speicher aufzuladen. Es ist deshalb zu prüfen, wie Aluminium als Speicher mit alternativer primärer Energie aufgeladen werden kann (z.B. Biomasse, Sonne).

Abschliessend sollte erwähnt werden, dass eine Koordination und Vernetzung mit den Energieprogrammen der EU und den Programmen zur Entwicklung der inerten Elektroden und Propagierung der Alu-Speicher-Idee zu prüfen ist. Das Studium der Literatur hat gezeigt, dass das PSI im Bereich von zum Wasserstoff alternativen Energieträgern immer noch führend ist. Insbesondere sind hier die Aktivitäten bei den Metallen (Al und Zn) zu erwähnen. Um sich international profilieren zu können, muss die Schweiz sich in Nischenmärkten behaupten. Wir schlagen deshalb vor, Kernbereiche für die Energieforschung zu definieren,

bei welchen die Schweiz, anders als beim Wasserstoff, eine führende Rolle übernehmen kann. Wir sind überzeugt, dass dies für die Entwicklung und Applikation von Speichermaterialien zutrifft. Materialien mit hohen Energiedichten sind für die Speicherung von besonders grossem Interesse. Die Möglichkeit bei der Entladung des Speichers Wasserstoff zu produzieren, erhöht längerfristig gesehen das Anwendungspotential. In diesem Kontext ist Aluminium nur ein möglicher interessanter Kandidat.

## 8 Verdankungen

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Peter Guha (Guha AG) danken, welcher uns angeregt hat diese Studie durchzuführen. Weiter danken wir ganz herzlich Otto Haas und Samuel Stucki für die zahlreichen interessanten Diskussionen zum Thema.

## 9 Referenzen

- /1/ Kesselring, P., *Zur Energiedichte in Latentwärmespeichern – einige grundsätzliche physikalische Überlegungen*, VDI-Berichte Nr. 288, 1977, p.87- 95.
- /2/ Kesselring, P., *Die Verarbeitung und Speicherung von Energie – ein wichtiges Problem jeder zukünftigen Energieversorgung*, Bulletin SEV/VSE 74 (1983) 7, April 1983, p.350-355.
- /3/ Carpetis, C., *Zur Wasserstoffspeicherung*, DFVLR-Nachrichten Heft 34, Nov. 1981.
- /4/ Ullmann, O., *Internationaler Transport von Sonnenenergie*, Neue Zürcher Zeitung 29.8.1990, p. 67.
- /5/ Schweizerisches Nationalkomitee der Welt-Energie-Konferenz, *Energie für Morgen, Kurzvorträge aus schweizerischer Sicht über die Resultate der 14. Welt-Energie-Konferenz, 1989 in Montreal*, (WEC 1989), Bulletin SEV/VSE Nr. 2. Jan 1990.
- /6/ Grünbuch „Hin zu einer europäischen Strategie für Energieversorgungssicherheit“ [http://europa.eu.int/comm/energy\\_transport/de/lpi\\_de.html](http://europa.eu.int/comm/energy_transport/de/lpi_de.html)
- /7/ Wochele, J., Hütter, P., Marti, T., *Thermochemical storage of Energy in Aluminium*, Paul Scherrer Institut, Annual Report 1990, Annex V.
- /8/ Energie Forschungs-Projekt EF-Proc(86)10 des BEW (Bundesamt für Energiewirtschaft), heute BFE (Bundesamt für Energie).
- /9/ Wochele, J., Marti, T., *Verbrennen von Aluminium als Entladevorgang eines Langzeit-Energiespeicher-Systems*, EG-Euroforum „New Energies“, Poster, 24.-28.oct. 1988, Saarbrücken.
- /10/ Partington, E.C., *Strategic inventory management of renewable energy resources. Aluminium as an energy storage medium and market commodity*. International Journal of Production Economics (Elsevier), 26 (1992) 211-216.
- /11/ Dreizin, E.L., Shoshin, Y.L., Mudry, R.S., Hoffmann, V.K., *Constant Pressure Flames of Aluminum and Aluminum-Magnesium Mechanical Alloy Aerosols*, Combustion and Flame, 130 (2002), 381-385.
- /12/ Li, Q., Bjerrum, N.J., *Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review*, Journal of Power Source 110 (2002), 1-10.
- /13/ Technical Working Group on Inert Anode Technologies, *Assessment of inert anodes and related systems*, Report of American Society of Mechanical Engineers', DOE, OIT (USA), July 1999.
- /14/ Aluminium – Industry of the Future, Collaborative RD&D efforts of DOE, OIT and the Industry (USA), [www.oit.doe.gov/aluminium](http://www.oit.doe.gov/aluminium), Flyer February 2001.
- /15/ JOM, Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 53 (5) May, 2001, *diverse Artikel*.
- /16/ ALCOA annual report 2001.

- /17/ Zöllner, Ch., Kahl, K., *Dimensionsstabile Elektroden für die Schmelzflusselektrolyse*, (D) BMFT-FB-T 85-186, Dez. 1985.
- /18/ Robinson, T., Yankeelov, J., Rapp, A., *Development of a novel non-consumable anode for electrowinning primary aluminium*, DOE-OIT-Project DE-FC07-99ID13813, 1999-2003.
- /19/ Dawless, R.K., Ray, S.P., Hosler, R.B., Kozarek, R.L., LaCamera, A.F., *Reduced temperature aluminium production in an electrolytic cell having an inert anode*, Int. and US-patent, Feb 2001.
- /20/ Thonstad, J., Fellner, P., Haarberg, G.M., Hives, J., Kvande, H., Sterten, A., *Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2001.
- /21/ Sportel, H., Cornelis, W., *(Production of primary aluminium from aluminium sulfide)*, US Patent 6565733, 22.4.1999.
- /22/ ALCOA Annual Reports and Sustainability Reports 2000, 2001, 2002, 2003.
- /23/ Zumbrunnen, H.R., *Kostenabschätzung für die saisonale Energiespeicherung in Aluminium*, EIR interner Bericht TM-13-88-01.
- /24/ *Energie und Umwelt*, SPG Schweiz. Physikalische Gesellschaft, August 1990.

---,---

## Anhang 1: Literaturrecherche Aluminium-Verbrennung

Die nachfolgenden Datenbanken wurden anhand der aufgeführten Stichworte elektronisch durchsucht. Die gefundenen Einträge (Titel von Beiträgen und Keywords) wurden anschliessend am Bildschirm („von Hand“) durchgesehen und auf Hinweise auf die relevanten Themen \*1) geprüft. In den Tabellen sind die Anzahl der gefundenen Einträge sowie das Resultat der Bildschirm-Durchsicht eingetragen. Die als relevant erachteten Artikel sind nachfolgend zitiert, wobei sich herausstellte, dass aber nicht alle mit unserem Thema etwas zu tun haben.

- \*1) relevante Themen: Alubrenner  
 Aluminium als Energie-Träger und Energie-Speicher  
 thermische Entladung eines Metall-Speichers  
 Metall-Kreislauf (Al, Fe, Mg, Zn)

(bei den Stichworten in den Tabellen bedeutet \*, dass hier weitere Buchstaben stehen können)

**Tabelle 1: Datenbank ISI Web of SCIENCE**

Suche Nr.	Stichworte	Anzahl gefundener Einträge	Resultat der Durchsicht „von Hand“	siehe
1	aluburner	0	kein Eintrag gefunden	
2	alu* AND burn*	> 800	nicht durchgesehen, dafür Suche Nr. 3, 4, 5	
3	alu* AND burner	71	kein Hinweis auf Themen *1)	
4	alu* AND burner AND energy	2	kein Hinweis auf Themen *1)	
5	alu AND burn* AND energy	83	3 Artikel	@1..3
6	alu* AND storage	1279	nicht durchgesehen	
7	alu* AND storage AND energy	205	kein Hinweis auf Themen *1)	
8	alu* AND energy AND cycle	164	kein Hinweis auf Themen *1)	
9	alu* AND energy AND carrier	176	nicht durchgesehen	
10	autor: PARTINGTON EC	8	1 Artikel	@3
11	metal AND energy AND carrier	620	nicht durchgesehen	
12	metal AND energy carrier	8	kein Hinweis auf Themen *1)	

**Tabelle 2: Datenbank ETDE**

Suche Nr.	Stichworte	Anzahl gefundener Einträge	Resultat der Durchsicht „von Hand“	siehe
1	aluburner	0	kein Eintrag gefunden	
2	alu* AND burn*	> 100	nicht durchgesehen, dafür Suche Nr. 3..7	
3	alu* AND burner	> 100	2 Artikel	@4, 5
4	alu* AND burner AND energy	> 100	2 Artikel	@4, 5
5	alu* AND storage AND energy	1580	3 Artikel	@6..8
6	alu* AND energy AND cycle	640	1 Artikel	@9
7	alu* AND energy AND carrier	430	kein Hinweis auf Themen *1)	
8	metal* AND energy carrier	1300	kein Hinweis auf Themen *1)	
9	therm* AND unload*	> 300	kein Hinweis auf Themen *1)	
10	therm* AND release AND energy	3121	2 Artikel	@10, 11
11	system analysis AND energy system AND storage	421 *3)	kein Hinweis auf Themen *1)	

\*3) zurück bis 1.1.2001.

Tabelle 3: Datenbank NEBIS

Suche Nr.	Stichworte	Anzahl gefundene Einträge	Resultat der Durchsicht „von Hand“	siehe
1	storage AND system AND alu*	0	kein Eintrag gefunden	
2	storage AND system	254	kein Hinweis auf Themen *1)	
..3	energy AND storage AND system	48	1 Artikel	@12
4	season* AND storage	42	kein Hinweis auf Themen *1)	
5	alu* AND storage	11	1 Artikel	@13
6	alu* AND fuel	8	1 Artikel	@14

Tabelle 4: Suchmaschine GOOGLE

Suche Nr.	Stichworte	Anzahl gefundene Einträge	Resultat der Durchsicht „von Hand“	siehe
1	alu* AND burner	7650	kein Hinweis auf Themen *1)	*2)
..2	alu* AND storage	9210	kein Hinweis auf Themen *1)	*3)
3	energy AND storage AND alu*	11400	kein Hinweis auf Themen *1)	*4)
4	therm* AND energy AND storage AND system AND alu*	90	kein Hinweis auf Themen *1)	

\*2) Durchsicht der ersten 30 Einträge: Campingbrenner, Oel-O2-Brenner zum Alu-Schmelzen, etc.

\*3) Durchsicht der ersten 30 Einträge: Computer-Speicher, Isolationsmaterial

\*4) Durchsicht der ersten 30 Einträge: Hinweis auf ALU POWER, Inc. Hersteller Alu-Luft-Batterie für Telekommunikation; Elektronische Kondensatoren; Computer-Speicher; etc.

#### Zitate:

(Fettgedruckt: - @3 = einziger fremder Artikel mit Thema aus \*1),  
- die andern fettgedruckten Artikel beziehen sich auf die PSI-Arbeiten).

- @1 Prasad S., *Studies on the Hall-Héroult aluminium electrowinning process*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 11 (3): 245-251 May-June 2000.
- @2 Chernogorenko VB, Lynchak KA; *Thermodynamic analysis of the combustion of metal powders and their oxides in phosphorus and of the combustion of the phosphides formed in oxygen*; Combustion explosion and shock waves, 34 (3): 298-304 May-June 1998.
- @3 **Partington E.C.**; *Strategic Inventory management of renewable energy-resources – Aluminium as an energy storage medium and market commodity*; International Journal of production economics 26 (1-3): 211-216, Feb 1992.
- @4 Choudhury P.R.; *Slurry fuel*; Progress in Energy and Combustion Science; Vol 18.:5 (1992): 409-427; Jan 01.
- @5 **Weber R.**, *Aluminium als Heizungs-Brennstoff, Versuche mit Aluminiumpulver beweisen prinzipielle Eignung*; HR – Haustechnische Rundschau 12 (1990): 486-489; Dez. 01.
- @6 Loqvist, K.R., *Heat storage*; Swedish patent Jan 1996.
- @7 **Lantelme, F., Haas, O., Mayor, J.C.**, *Using aluminium to store electricity*, Recherche, 20 (1989):216, 1456-1463, Dec 2001.
- @8 **Groenert, H.**, *Reduced environmental pollution using aluminium as a regenerative energy carrier*, Brennstoff-Wärme-Kraft 41 (1989):7/8, July 1989.
- @9 Koppert, P.C., Olsthoorn, A.A., *Emission reduction of clean technology. An investigation of the possibilities of 10 clear technologies*, Book, Jan 1988.

- @10 Fischer S.H., Grubelich, M.C., *Theoretical energy release of thermites, intermetallics and combustible metals*. Sandia National Labs. 98-1176C, Jun 1998.
- @11 Nelson, L.S., Duda, P.M., Hyndman, D.A., *Thermal- and ignition-type steam explosions of single drops of molten aluminium*, Sandia National Labs. 91-1354C, Jan 1991.
- @12 nicht notiert, bezieht sich nicht auf Thema \*1).
- @13 **Durisch, W., Haas, O., Mülli, R., Tsukada, A., Zumbrunnen, H.R.**, *Speicherung elektrischer Energie in sekundären chemischen Energieträgern am Beispiel des Aluminiums*, EIR-Bericht 557, Sept 1995.
- @14 **Haas, O., Mayor, J.C.**, Entwicklung einer Aluminium/Chlor-Brennstoffzelle, PSI-Bericht 637, Dez. 1987.

---,---

## Anhang 2: Literaturrecherche „Inerte Elektrode“

Die nachfolgenden Datenbanken wurden anhand der aufgeführten Stichworten elektronisch durchsucht. Die gefundenen Einträge (Titel von Beiträgen und Keywords) wurden anschliessend am Bildschirm („von Hand“) durchgesehen und auf Hinweise auf „Industriellen Einsatz der inerten, abbrandlosen Elektrode“ geprüft. In den Tabellen sind die Anzahl der gefundenen Einträge sowie das Resultat der Bildschirm-Durchsicht eingetragen.

(bei den Stichworten in den Tabellen bedeutet \*, dass hier weitere Buchstaben stehen können)

**Tabelle 1: Datenbank ISI Web of SCIENCE**

Suche Nr.	Stichworte	Anzahl gefundener Einträge	Resultat der Durchsicht „von Hand“	siehe
1	inert* anode AND alu*	0	kein Eintrag gefunden	
2	inert* AND anode*	51	kein Hinweis auf Ind. Einsatz	*1)
3	non-consumable* anode*	4	kein Hinweis auf Ind. Einsatz	*2)

\*1) Labor Anwendungen inerter Anoden, etliche aus China in chinesisch, vor allem 2001-2003.

\*2) Einträge beziehen sich alle auf vor 1997.

**Tabelle 2: Datenbank ETDE**

Suche Nr.	Stichworte	Anzahl gefundener Einträge	Resultat der Durchsicht „von Hand“	siehe
1	inert* AND anode* AND alu*	94	8	@1-@4
2	non-consumable* anode*	14	ca. wie oben	*3)
3)	wetable cathode	8	*3)	

\*3) Hinweise, dass weiter geforscht wird

**Tabelle 3: Datenbank NEBIS**

Suche Nr.	Stichworte	Anzahl gefundener Einträge	Resultat der Durchsicht „von Hand“	siehe
1	Inert* AND anode AND alu*	2	Bücher	@5, @6
2	non-consumable anode AND alu*	0	kein Eintrag gefunden	
3	non-consumable electrode AND alu*	0	kein Eintrag gefunden	

Tabelle 4: Suchmaschine GOOGLE

Suche Nr.	Stichworte	Anzahl gefundener Einträge	Resultat der Durchsicht „von Hand“	siehe
1	inert* AND anode AND alu*	2270	Hinweis auf Alcoa	3)
2	alcoa	n.n	Hinweis auf indust. Tests	@7

\*3) Hinweise, dass weiter geforscht wird

n.n nicht notiert

#### Zitate:

- @1 JOM, Journal of Minerals, Metals& Materials, May 2001. Dieses Heft hat zum Thema: "Inert Anodes: An Aluminium Revolution? 8 Artikel vom „TMS Annual Meeting 2001, Session Aluminium Reduction Technology".
- @2 Robinson, T., Yankeelov, J., Rapp, A., *Development of a novel non-consumable anode for electrowinning primary aluminium*, DOE-OIT-Project DE-FC07-99ID13813, 1999-2003.
- @3 Deschamps, M., *Inert anodes in the aluminium industry and its impact on greenhouse gas emissions and other pollutants*, Conference "Solutions for healthy world", Montreal, 19-21 Mar 2003.
- @4 Dawless, R.K., Ray, S.P., Hosler, R.B., Kozarek, R.L., LaCamera, A.F., *Reduced temperature aluminium production in an electrolytic cell having an inert anode*, Int. and US-patent, Feb 2001.
- @5 Zöllner, Ch., Kahl, K., *Dimensionsstabile Elektroden für die Schmelzflusselektrolyse (Ersatz von Petrolkoks)*, BMFT-FB-T 85-186, Dez. 1985.
- @6 Technical Working Group on Inert Anode Technologies, Report of American Society of Mechanical Engineers, DOE, OIT (USA), July 1999.
- @7 Alcoa Annual Report 2000, 2001, 2002, 2003.

---,---

## Anhang 3

Tabelle 1: Gespeicherte Energie

Stoff / Element	Spez. Dichte	Quelle / Reaktionen <sup>a</sup>	-ΔH Reaktion <sup>a</sup>	Spez. Energie	Energiedichte	Energie
	[kg/dm <sup>3</sup> ]		[kJ/mol]	[kWh/kg]	[kWh/dm <sup>3</sup> ]	[MJ/kg]
Aluminium	2.70	$\text{Al} + 0.75 \text{ O}_2(\text{g}) = 0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	837.8	8.63	23.31	31.05
Berillium	1.85	$\text{Be} + 0.5 \text{ O}_2(\text{g}) = \text{BeO}$	609.4	18.79	34.79	67.64
Bor	2.34	$\text{B} + 0.75 \text{ O}_2(\text{g}) = 0.5 \text{ B}_2\text{O}_3$	636.8	16.36	38.29	58.90
Lithium	0.53	$\text{Li} + 0.25 \text{ O}_2(\text{g}) = 0.5 \text{ Li}_2\text{O}$	298.9	11.97	6.39	43.07
Magnesium	1.75	$\text{Mg} + 0.5 \text{ O}_2(\text{g}) = \text{MgO}$	601.6	6.88	12.00	24.75
Zink	7.14	$\text{Zn} + 0.5 \text{ O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}$	350.5	1.49	10.63	5.36
Wasserstoff (gas, 1 atm, 15°C)	0.00009	$\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{ O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	241.8	33.32	0.0030	119.95
Wasserstoff (flüssig, 1 atm, am Siedepunkt)	0.07	$\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{ O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	241.8	33.32	2.36	119.95
Kohlenstoff	1.95	$\text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	393.5	9.10	17.75	32.76
Methan (gas, 1 atm, 0°C)	0.0007	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	802.6	13.90	0.010	50.03
Steinkohle	1.30	(unterer Heizwert) <sup>b</sup>	-	8.19	10.65	29.50
Diesel / Heizöl	0.85	(unterer Heizwert) <sup>b</sup>	-	11.25	9.56	40.50

<sup>a</sup> Roine, A., HSC Chemistry (Version 5.11), Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, Outokumpu (2002)

<sup>b</sup> Kuchling, H., Taschenbuch der Physik, 5.-7. Auflage, Harri Deutsch Verlag, Thun und Frankfurt (1985)

## Anhang 3

**Tabelle 2: CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Verbrennung**

Stoff	[kg CO <sub>2</sub> / kg Stoff]	[kg CO <sub>2</sub> / kWh]
Kohlestoff	3.66	0.40
Steinkohle <sup>a</sup>	3.04	0.37
Diesel- / Heizöl <sup>b</sup>	3.11	0.28
Methan CH <sub>4</sub>	2.75	0.20

<sup>a</sup> C-Gehalt 83%, <sup>b</sup> C-Gehalt 85%

**Tabelle 3: Weitere Entlademöglichkeiten des Aluminium-Speichers:**

	Energie (exotherm)	Produkte
$\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + 1.5 \text{H}_2\text{(g)}$	3.73 kWh <sub>H<sub>2</sub></sub> + 4.31 kWh <sub>th.</sub> / kg Al	Al(OH) <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> (g)
$\text{Al} + 0.5 \text{N}_2\text{(g)} \rightarrow \text{AlN}$	3.27 kWh <sub>th.</sub> / kg Al	AlN
$2 \text{AlN} + 3 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3\text{(g)}$	0.93 kWh <sub>th.</sub> / kg AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub>
$2 \text{NH}_3\text{(g)} + 1.5 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O(g)} + \text{N}_2\text{(g)}$	5.18 kWh <sub>th.</sub> / kg NH <sub>3</sub>	
$4 \text{Al} + 3 \text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$	0.53 kWh <sub>th.</sub> / kg Al	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
$\text{Al}_4\text{C}_3 + 6 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{CH}_4\text{(g)}$	3.19 kWh <sub>th.</sub> / kg Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CH <sub>4</sub>
$\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 4 \text{Al(OH)}_3 + 3 \text{CH}_4\text{(g)}$	3.26 kWh <sub>th.</sub> / kg Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub> + CH <sub>4</sub>

## Anhang 3

**Tabelle 4: Gegenüberstellung von Aluminium und Wasserstoff als sekundäre Energieträger und Speichermedium**

Kriterium	Aluminium	V Al	V H2	Wasserstoff	Bemerkung
Energiedichte: kWh/dm <sup>3</sup> (kWh/kg)	23.31 (8.63)	X		0.003 gas, 1 bar; 2.36 fl. (33.32)	weitere Möglichkeiten für H <sub>2</sub> : - in Metallhydrid - an KW, wie CH <sub>4</sub> , MTH, ...
Sekundärer Energieträger	ja			ja	Al ähnlich H <sub>2</sub>
nachhaltige Herstellung	ja, Elektrolyse			ja Elektrolyse und aus Biomasse	Al ähnlich H <sub>2</sub>
an System gebunden	ja			ja	Al ähnlich H <sub>2</sub>
Lagerung	einfach, da Feststoff	X		zuerst "verpacken, behandeln"	
Transport	einfach, da Feststoff	X		einfach, wenn "verpackt"	bei H <sub>2</sub> sehr unterschiedlich
optimale Speicherzeit	eher Langzeit, z.B. saisonal			eher Kurzzeit	
Speicherwirkungsgrad	mit abrandloser Elektrode (und für Langzeitspeicherung) besser als H <sub>2</sub>			falls Wasserstoff nicht gespeichert werden muss besser als Al	Al ähnlich H <sub>2</sub> (je nach Speichersystem unterschiedlich)
Energiedienstleistungen	alle			alle	Al ähnlich H <sub>2</sub>
Rücktransport der Produkte	Transportsystem nötig		X	gratis durch Atmosphäre	
Giftigkeit	keine			keine	
Rostoff-Ressourcen	praktisch unermesslich			praktisch unermesslich	
bekannt	ja, als Energieträger nein			ja	
Erfahrung	Elektrolyse sehr viel Entladung wenig		X	ja in allen Gebieten	bei H <sub>2</sub> im gesamten mehr Erfahrung
Infrastruktur	keine, ausser Elektrolyse		X	ja, meist heutige nutzbar	
Kosten	bezahlbar			bezahlbar	Grössenordnung ähnlich, H <sub>2</sub> eher günstiger
Markt als sek. Energieträger	nicht vorhanden		X	ja	

V Al = grosser Vorteil von Aluminium

V H<sub>2</sub> = grosser Vorteil von H<sub>2</sub>

---,---