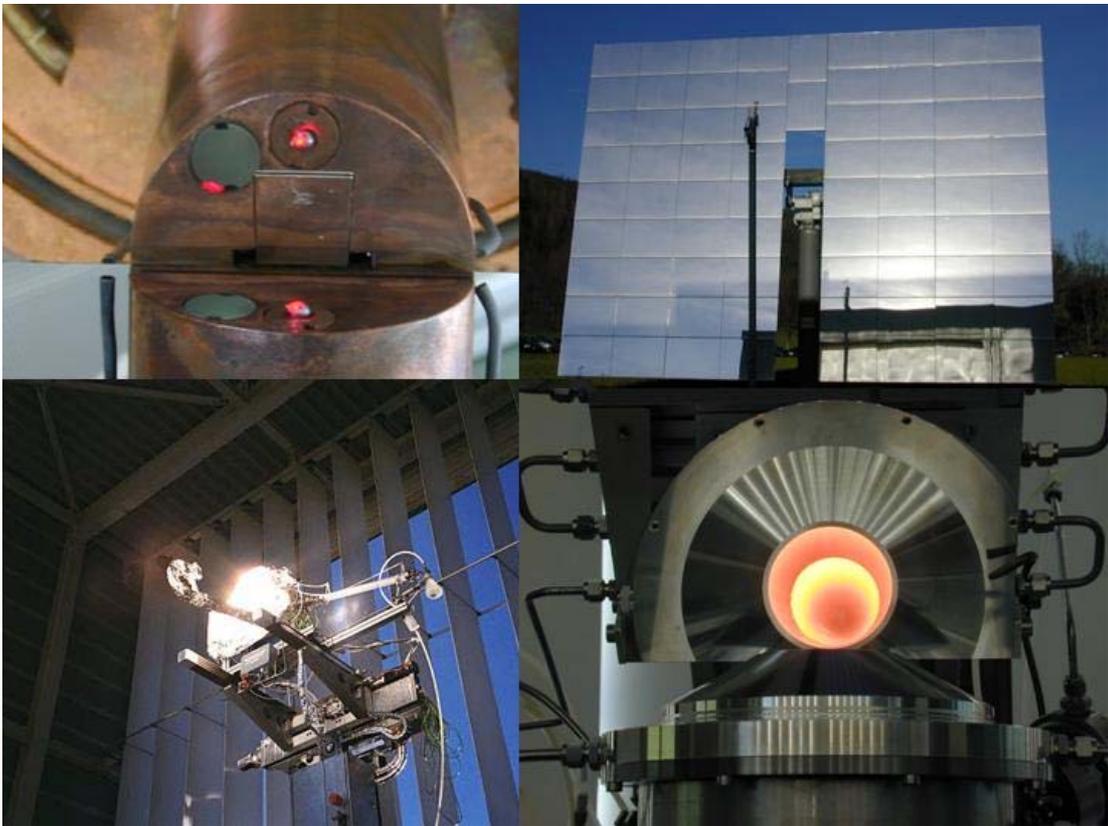


Die solarthermische Dissoziation von Zinkoxid

Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Rückreaktion



Keunecke, Michael

Die solarthermische Dissoziation von Zinkoxid:

Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Rückreaktion

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof. A. Reller (Universität Augsburg), Prof. W. Scherer (Universität Augsburg) und Prof. R. D. Palumbo, (Paul Scherrer Institut, Valparaiso University) am Paul Scherrer Institut in Villigen angefertigt.

Finanziert wurde die Arbeit vom BFE (Bundesministerium für Energie der Schweiz) und dem Paul Scherrer Institut.

- | | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. A. Reller |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. W. Scherer |
| 3. Gutachter: | Prof. R. D. Palumbo Ph.D, ext. |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 28. Mai 2004 |

Titelbild: Paul Scherrer Institut (PSI, 2003)

Druck: Paul Scherrer Institut

Die solarthermische Dissoziation von Zinkoxid:
Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Rückreaktion

Inaugural Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt der

Mathematisch – Naturwissenschaftlichen

Fakultät der Universität Augsburg

von

Michael Keunecke

aus Hürth

Villigen 2004

Die solarthermische Dissoziation von Zinkoxid:
Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Rückreaktion

Inaugural Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt der

Mathematisch – Naturwissenschaftlichen

Fakultät der Universität Augsburg

von

Michael Keunecke

aus Hürth

Villigen 2004

"Wenn man aus Sonnenstrahlen Bomben bauen könnte,
gäbe es schon längst wirtschaftlich arbeitende
Sonnenkraftwerke"

Helmar Nahr

Meinen Eltern

Abstract

The solar thermal dissociation of zinc oxide is part of a closed material cycle for the storage and transport of solar energy. The efficiency of the solar step and the whole cycle is in part determined by the obtained zinc yield. Whenever the reoxidation to zinc oxide in a high temperature solar reactor occurs the zinc yield decreases. Due to this fact, one of the most critical design aspects is the selection of the quench step in order to prevent the back reaction.

This study describes the motivation and performance of high temperature solar processes as a means for emission reduced production of sustainable energy carriers. More specifically it is dealing with the production of zinc. Conventional processes are analysed in order to identify the best quench method for a future solar driven zinc production process.

Theoretical aspects of the oxidation of zinc at elevated temperatures are given as well as findings from experimental investigations in the solar furnace and a laboratory bench scale electric furnace. In the electric furnace the reaction is studied mainly at various gas temperatures, various ratios of diluting inert gas to zinc, and with various surface areas exposed to zinc and oxygen gas. Experiments indicate that the oxidation of zinc is of a heterogeneous nature and occurs also above the boiling point of zinc if there is a hot surface available. A two dimensional mass transfer model describes well the rate of oxidation as being limited by the rate of the diffusion of the reactants to the reactor wall when zinc and oxygen are diluted in argon in a laminar flow regime.

Experiments in the solar furnace show that an inert dilution gas temperature in a region between the dissociation and the quench zones above the boiling point of zinc leads to higher zinc yields than in the case when the dilution gas is below this temperature.

Experimental investigations using a zinc-splash-condenser as a means to quench the system zinc/oxygen are showing that condenser efficiencies of 8 % can not be exceeded.

The study finishes by showing how the above results can be applied towards design aspects of a high temperature solar reactor for the production of zinc by direct thermal splitting of zinc oxide. One sees how best to set the following design parameters: the reactor material, geometry and flow conditions. Further more one sees how to estimate the best temperature of the inert gas, the entry site of the quench gas, and the heat exchanger design and position.

Inhalt

1. Vorwort	
2. Einleitung	1
2.1. Weltenergieverbrauch	1
2.2. Ökologische Auswirkung konventioneller Energien	4
2.3. Bedeutung und Chancen erneuerbarer Energien	9
2.4. Die Bedeutung der Sonnenenergie	11
3. Solarchemie	15
3.1. Geschichte der Solarchemie	16
3.2. Nutzung der Sonnenenergie	18
3.3. Solarthermische Hybridprozesse	21
3.4. Speicherung von Sonnenenergie - der ZnO/Zn – Zyklus	24
4. Zinkdarstellung	29
4.1. Gängige Technik der Zinkdarstellung	29
4.2. Quenchmethoden in der klassischen Zinkdarstellung	33
5. Theoretische Grundlagen	41
5.1. Mögliche Mechanismen der Oxidation von Zn(g)	41
5.2. Bedeutung von Oberflächen für die Reaktion zu ZnO(s)	44
5.3. Möglichkeiten zur Unterdrückung der Zinkoxidation	50
5.4. Unterdrückung der Zinkkondensation	58
5.5. Modellierung mit gängigen Reaktortypen	62
5.6. Messung und Auswertung kinetischer Daten	68
5.7. Bestimmung der Kinetik von : Zn(g) + O ₂	71
5.8. Modellierung der Reaktion zu ZnO mit Diffusion	74
6. Experimentelle Methoden	81
6.1. Voruntersuchungen mit der Zink-Quench-Unit	81
6.1.1 Ziel der Experimente	81
6.1.2 Versuchsaufbau	82
6.1.3 Versuchsdurchführung	86
6.2. Weiterführende Untersuchungen mit dem SLOPE-Reaktor	87
6.2.1 Ziel der Experimente	87
6.2.2 Versuchsaufbau	88
6.2.3 Versuchsdurchführung	90
6.3. Grenzen der solaren Experimente	91
6.4. Studium der Reaktion Zn/O ₂ mit LABQUE-Apparatur	93
6.4.1. Ziel der Experimente	93
6.4.2. Versuchsaufbau	94
6.4.3. Versuchsdurchführung	96
6.4.3.1. Erstellung der Temperaturprofile	97
6.4.3.2. Bestimmung der Zink-Verdampfungsraten	98
6.4.3.3. Bestimmung der Aufheizzeit des Zink-Schiffchens	102
6.4.3.4. Experiment ohne Gasvorheizung	104
6.4.3.5. Experiment mit Gasvorheizung	106
6.4.3.6. Experiment mit zusätzlicher Oberfläche	109
6.4.3.7. Kinetische Kenndaten im T-Bereich von (1000 - 1300K)	112

7. Auswertung	113
7.1. Aussagen der Experimente mit der Zink-Quench-Unit	114
7.2. Aussagen der Experimente mit dem SLOPE-Reaktor	118
7.3. Aussagen der LABQUE-Experimente	124
7.3.1 Einfluss des Zn/O ₂ -Verhältnisses und der Verdünnung	124
7.3.2 Einfluss von Oberflächen	126
7.3.3 Einfluss der Inertgastemperatur	128
7.3.4 Bestimmung der Reaktionsordnung	129
7.3.5 Modellierung als Strömungsrohr	130
7.3.6 Modellierung als Rührkessel	133
7.3.7 Stofftransportlimitierung	134
8. 'Quenche' mit einem Zink-'Splash'-Kondensator	135
9. Bewertung	141
9.1. Solare Experimente	141
9.2. Modellierung der Laborexperimente mit Diffusion	143
9.3. Bedeutung für die Auslegung eines Solarreaktors	149
10. Zusammenfassung	153
11. Literatur	157
12. Abkürzungen	169
13. Anhang	173
13.1. Solartechnische Einrichtungen am Paul Scherrer Institut	173
13.2. Messtechnik	175
13.2.1. Messung des Gasflusses	175
13.2.2. Messung der Temperatur mittels Thermoelementen	175
13.2.3. Messung der Temperatur mittels Pyrometer	176
13.2.4. Bestimmung von spezifischen Oberflächen mittels BET	177
13.2.5. Messung von gasförmigen Komponenten mittels GC	178
13.2.6. Verwendete Chemikalien	179
13.3. Auslegung einer Gasheizung	179
13.4. Auslegung der LABQUE-Apparatur	184
13.5. Zink / Zinkoxid Bestimmung	190
13.5.1. Analyse mittels Röntgendiffraktometrie	190
13.5.2. Berechnung von Ausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten	192
13.6. Fehleranalyse	195
13.7. Berechnung der Diffusionskoeffizienten von Zn und O ₂ in Ar	201
13.8. Diffusionsmodell - MATLAB – Code	204
13.9. Dampfdruckdiagramm von Zink	208

Vorwort

Die solarthermische Dissoziation von Zinkoxid stellt als Teil eines geschlossenen Stoffkreislaufes eine wichtige Möglichkeit zur Speicherung und zum Transport von Sonnenenergie dar. Die Effizienz des solaren Teilschrittes und des ganzen Kreislaufes hängt zum Teil von der erhaltenen Zinkausbeute ab.

In dieser Arbeit sollen die technischen Möglichkeiten evaluiert werden, die dazu dienen, die Zinkausbeute nach der Dissoziation von Zinkoxid in einem Hochtemperatursolarreaktor zu maximieren. Durch Vergleich mit bestehenden Prozessen zur Zinkdarstellung soll das bestmögliche Konzept zur 'Quenche' des Systems Zink/Sauerstoff ohne den Einsatz eines Reduktionsmittels gefunden werden. Dieses Konzept soll in einem Solarreaktor im Hinblick auf die möglichen Zinkausbeuten unter dem Einfluss der verwendeten Inertgasmenge untersucht werden. In diesem Zusammenhang sollen Informationen über mögliche Reaktionsmechanismen der Oxidation von Zinkdampf erhalten werden. Neben dem Einsatz von Solarreaktoren im Technikumsmassstab soll die Reaktion zu Zinkoxid auch in einer einfach modellierbaren Laborapparatur untersucht werden. Mit diesen Erkenntnissen sollen wesentliche Parameter für die Auslegung eines Solarreaktors zur rein thermischen Dissoziation von Zinkoxid definiert werden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Armin Reller von der Universität Augsburg für die Übernahme der Betreuung dieser Arbeit im Jahr 2001.

Herrn Prof. Wolfgang Scherer von der Universität Augsburg danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Zu danken habe ich auch Herrn Dr. Jacques Lédé und Frau Prof. Monique Ferrer vom LSGC-ENSIC-CNRS in Nancy, die den Beginn der Arbeit ermöglichten und die Betreuung mit grossem Einsatz bis zum Jahr 2001 übernahmen.

Am Paul Scherrer Institut gilt mein Dank Herrn Prof. Alexander Wokaun, der mir die Anfertigung der vorliegenden Arbeit im Bereich ENE ermöglicht hat sowie Herrn Prof. Aldo Steinfeld für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Weiterhin danke ich meinen Betreuern Herrn Prof. Robert D. Palumbo und Herrn Dr. Anton Meier. Der Einsatz von Herrn Prof. Palumbo war beispiellos und endete auch nicht, wenn er sich infolge seiner Lehrtätigkeit in den USA aufhielt. Viele Diskussionen und Anregungen kamen von seiner Seite, ohne die die

vorliegende Arbeit sicherlich einen anderen Verlauf genommen hätte. Herrn Dr. Anton Meier danke ich für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Korrektur von Berichten in französischer Sprache, seine Hilfe bei der Auswertung der Daten und Modellierung der experimentellen Ergebnisse. Herrn Dr. Marcel Sturzenegger möchte ich für seine Bereitschaft danken, mir die Arbeit in den Laboratorien seiner Arbeitsgruppe zu ermöglichen.

Meinen Kollegen Dr. Stephan Möller, Dr. Stefan Kräupl und Dr. Beatrice Schaffner danke ich für die Hilfe bei den aufwändigen Solarexperimenten. Herrn Wojciech Lipinski danke ich für seine Unterstützung bei der Programmierung des Matlab-Codes und Herrn Reto Müller für viele anregende Diskussionen.

Aufgaben technischer und chemisch-analytischer Natur wurden zügig von den Herren Max Brack, Alwin Frei, Ulrich Frommherz, Philipp Haueter, Peter Häberling und Daniel Willemin bearbeitet und waren Grundvoraussetzung für das Gelingen der Experimente.

Allen hier nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern, Doktoranden oder Diplomanden des Labors für Solartechnik am PSI sei für ihren Einsatz gedankt. Herrn Dr. Matthias Hahn gilt mein Dank für viele kritische und ermunternde Diskussionen, ihm und meinem Vater danke ich für die Übernahme des Lektorats.

Dem Paul Scherrer Institut danke ich genauso wie dem Bundesamt für Energie für die finanzielle Unterstützung, ohne die die Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

2 Einleitung

2.1 Weltenergieverbrauch

Die Versorgung der Menschheit mit Energie stellt in allen Gesellschaftsformen die Grundlage des Lebens und Wachstums dar, ist aber auch der grösste Verursacher von globalen Umweltschäden, indem sie Stoffströme mit immenser Auswirkung in Gang setzt.

Anstieg des Weltenergieverbrauchs

Während Jahrtausenden stand der Weltenergieverbrauch im Gleichklang mit der demoskopischen Entwicklung. Die Weltbevölkerung betrug um 1750 etwa 0,7 Milliarden Menschen, 1950 bereits 2,5 Milliarden und 1998 schon 6,0 Milliarden. Um 2050 werden dann etwa 10 Milliarden Menschen die Erde bevölkern (Wokaun 1998). Die Nutzung fossiler Energiequellen und die explosionsartige Vermehrung der Weltbevölkerung in den letzten hundert Jahren bewirken einen phänomenalen Anstieg des Energieverbrauchs. So betrug er in Deutschland pro Kopf um 1400 etwa 1,2 kW, 1900 schon 3,6 kW und 1990 6,5 kW. Im internationalen Vergleich sind die Unterschiede gravierend. Der Prokopfverbrauch liegt in Japan bei etwa 3,5 kW und in den USA bei über 10 kW (Diekmann 1997).

Der Primärenergieverbrauch der Weltbevölkerung betrug 1996 ca. 375 EJ (BP 1997). Bei einer tatsächlichen Weltbevölkerung von sechs Milliarden Menschen ergibt das einen mittleren Verbrauch von 2 kW pro Kopf. Eine Tonne Öläquivalent (toe) entspricht 41,9 GJ. BP (2001) gibt den Weltverbrauch für das Jahr 2000 mit 8752,4 Millionen ‚toe‘ an, wovon allein auf die USA 2637,8 Millionen ‚toe‘ entfallen. Das Ungleichgewicht ist enorm; etwa ein Drittel der Erdbevölkerung verbraucht zwei Drittel der Energie.

Der Energieverbrauch wird auch in diesem Jahrhundert noch stark ansteigen, wobei das Mehr an Energie nicht nur von den industrialisierten Ländern verbraucht wird, sondern auch von den Entwicklungsländern, die mit zunehmender Industrialisierung immer mehr Energie benötigen werden. Wie sich genau der Weltenergiebedarf entwickeln und wann er sich stabilisieren wird, ist eine offene Frage. Viele Faktoren können den Prozess beeinflussen. Würde eine Bevölkerung von 10 Milliarden Menschen den spezifischen Verbrauch der USA von 10 kW anstreben, dann wäre der globale Energieverbrauch um den Faktor 10 höher als 1990 (Wokaun 1998). Selbst wenn die Vision einer globalen 2 kW - Gesellschaft realisiert

werden kann, würde sich der Weltenergieverbrauch immer noch verdoppeln. Dazu müssten allerdings die Industrieländer den Verbrauch drastisch senken, während die Entwicklungsländer den gleichen Standard erreichen. Den Anstieg des Weltverbrauches gibt BP (2001) für das Jahr 1999 zum Jahr 2000 mit 2,1 % an. Heinloth (1997) geht von einem weltweiten Primärverbrauch von etwa 500-600 EJ im Jahr 2050 aus. Dies würde einer Steigerung von 0,6 - 1 % jährlich entsprechen. Der Bericht der **International Energy Agency** (IEA 2001) beziffert die Steigerung des Bedarfs zwischen 1997 und 2020 mit 57 %, welches einer Steigerung von etwa 2 % jährlich entspricht.

Öl, Gas, Kohle und Strom

Die IEA stellt fest, dass Öl den Hauptbestandteil in dem Primärenergiemix ausmacht und 2020 einen Anteil von etwa 40 % haben wird. Die weltweite Nachfrage wird auf etwa 115 Millionen Fass pro Tag vorausgesagt, verglichen mit 75 Millionen Fass im Jahre 1997. Dies entspricht einem Anstieg um 1,9 % pro Jahr (IEA 2001).

Die Zunahme des Erdgasverbrauchs wird von der IEA mit durchschnittlich 2,7 % pro Jahr angesetzt. Damit erhöht sich der Erdgasanteil von heute 22 % auf 26 % im Jahr 2020. Neue Kraftwerke mit modernster Gasturbinentechnologie (Combined Cycle Gas Turbine) werden einen noch drastischeren Anstieg verhindern (IEA 2001).

Der zu erwartende Kohleverbrauch wird jährlich um 1,7 % ansteigen, weniger als der gesamte Primärenergieverbrauch. So wird ihr Anteil von 26 % im Jahr 1997 auf etwa 24 % im Jahr 2020 absinken. Die Länder China und Indien werden dann etwa zwei Drittel der Kohle im betrachteten Zeitraum verbrauchen (IEA 2001).

Der Verbrauch an Elektrizität steigt mit 2,7 % stärker an als die Nachfrage nach jedem anderen Endtreibstoff. Es ist zu erwarten, dass ihr Anteil von heute 17 % auf 20 % im Jahr 2020 klettert. Dabei sind wiederum die nicht OECD-Länder die stärksten Abnehmer mit etwa 19 %. Der Hauptanteil der zusätzlichen Energienachfrage zwischen 1997 und 2020 wird mit 68 % von den Entwicklungsländern kommen. Die OECD-Staaten steuern nur 23 % hinzu. Damit sinkt ihr Anteil von jetzt 54 % auf etwa 44 %, während der Anteil der Entwicklungsländer von 34 % auf 44 % wächst. Der Anteil der Schwellenländer Zentral- und Osteuropas sowie der ehemaligen Sowjetunion wird leicht absinken. Die Nachfrage in den Entwicklungsländern wird massgeblich von schnellem Wirtschaftswachstum und

Bevölkerungsexplosion gesteuert, die eine stetig steigende Infrastruktur mit sich bringen sowie einen Ersatz konventioneller durch zukünftige Kraftstoffe. Niedrige Energiepreise in diesen Ländern werden den Verbrauch ankurbeln, selbst wenn politische Entscheidungen dem entgegenwirken sollten (WEO 2001).

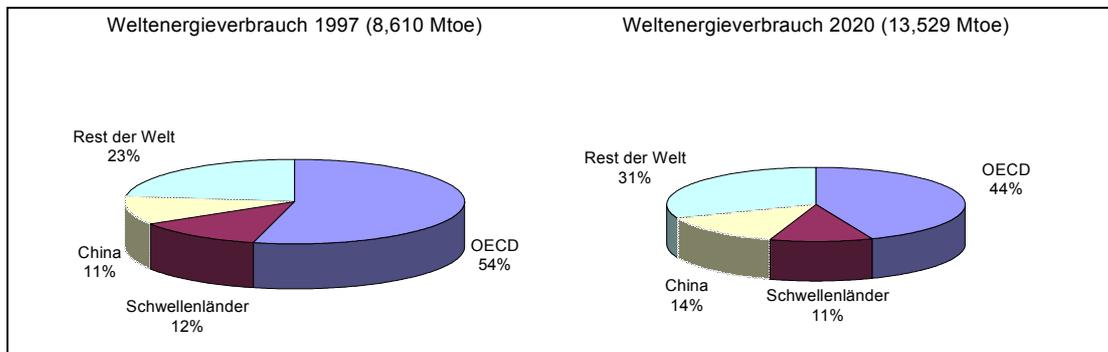


Abbildung 2.1: Der Weltenergieverbrauch in den verschiedenen Regionen (WEO 2001).

Eingeschränkte Reichweite

Angesichts dieser Entwicklung ist die Grösse der Ressourcen für die drei wichtigen fossilen Brennstoffe Öl, Gas und Kohle von entscheidender Bedeutung für die Überlebensfähigkeit der Menschheit auf der Erde. Dass eine Energieversorgung die Existenzgrundlage darstellt, steht ausser Frage.

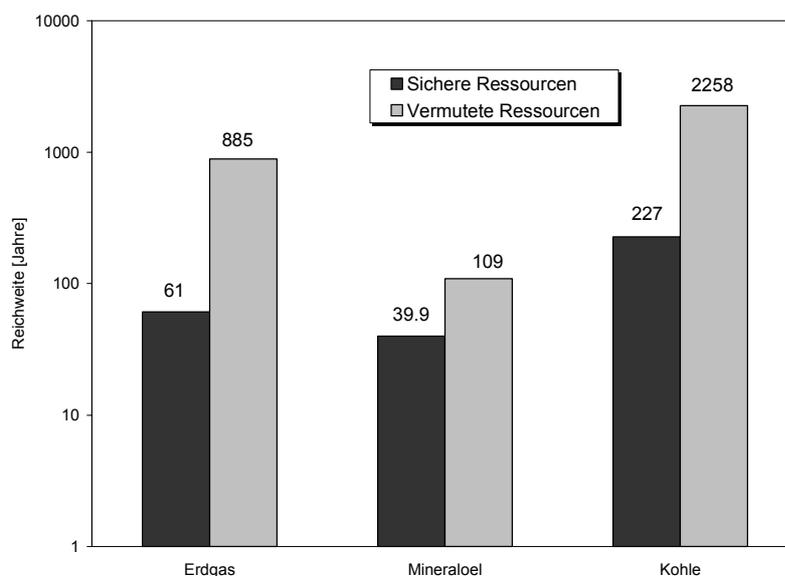


Abbildung 2.2: Die Reichweite in Jahren der fossilen Brennstoffe bei konstantem Verbrauch, bezogen auf den Verbrauch von 2001(BP 2001).

Bei knapper werdenden Ressourcen sind politische Spannungen in der Welt zu erwarten, die in kriegerischen Auseinandersetzungen gipfeln können. Bei konstantem Energieverbrauch kommt die Studie von BP (2001) mit den Zahlen aus dem Jahr 2000 zu dem in Abbildung 2.2 gezeigten Ergebnis für die Reichweite der fossilen Brennstoffe, wobei zwischen gesicherten und vermuteten Ressourcen zu unterscheiden ist.

Angesichts dieser Perspektiven ist die Erforschung und Technisierung alternativer Energiequellen unabdingbar, nicht zuletzt auch im Hinblick auf die mit der Nutzung fossiler Brennstoffe verbundenen ökologischen Auswirkungen.

2.2 Ökologische Auswirkungen konventioneller Energien

Einerseits hat die Menschheit mit immer knapper werdenden Ressourcen für die Energieversorgung zu kämpfen, andererseits ist zu befürchten, dass die Nutzung nichterneuerbarer Energien unwiderrufliche Auswirkungen auf das Ökosystem der Erde hat und damit den Fortbestand der Menschheit gefährdet.

Weltweite Aktivitäten, sei es durch Bewusstseinsbildung, Forschung oder auch Aufstellung von Programmen zur Verhinderung der Schädigung des ökologischen Gleichgewichtes sind ein gutes Mass dafür, wie ernst die Lage ist.

Es bleibt unverständlich, wieso einige Staaten auf die Anerkennung des Kyoto-Protokolls verzichten, und ungeachtet des Fortschritts in der Klimaforschung den Einsatz erneuerbarer Energien vermeiden.

Auch wenn ein hoher ökonomischer Aufwand notwendig sein wird, um die Entwicklung und Technisierung alternativer nachhaltiger Energiequellen voran zu treiben, sollten doch gerade die wohlhabenderen OECD-Länder mit gutem Beispiel voran gehen.

Emission von Kohlendioxid

Die International Energy Agency (IEA 2001) hat das folgende Szenario präsentiert:

- Der Welt-Energiebedarf erhöht sich mit einer durchschnittlichen jährlichen Rate von 2 %.
- Die weltweite Nachfrage für Primärenergieträger bis 2020 steigt um nahezu 50 %.
- Die Versorgung mit Primärenergien wird weiterhin zu 90 % durch fossilen Brennstoffe bestimmt sein.
- Die CO₂-Emissionen werden von 20 Milliarden Tonnen im Jahr 1990 auf über 35 Milliarden Tonnen im Jahr 2050 steigen.
- Die mittlere Temperatur auf der Erde wird sich bis 2100 um 1 bis 3 °C im Vergleich zu 1990 erhöhen.
- Der Meeresspiegel wird sich bis 2100 im Vergleich zu 1990 um etwa 50 cm erhöhen
- Zunahme der Häufigkeit von Extremereignissen (Überschwemmungen, Trockenheit)
- Eine Krise in der Welternährung ist zu erwarten.

Tabelle 2.1 zeigt die heutigen Anteile der verschiedenen Primärenergieträger weltweit und in den OECD-Ländern. Die fossilen Energieträger (Öl, Gas und Kohle) decken ungefähr 80 % des Verbrauchs. Diese Energieträger werden auch im nächsten Jahrhundert eine entscheidende Rolle spielen. Die erneuerbaren Energien decken weltweit 11 % des Energieverbrauchs, aber in den industrialisierten Ländern nur 2 %. Diese Gruppe der erneuerbaren Energien besteht meistens aus "konventionellen erneuerbaren Energien" (Biomasseverbrennung) mit Ausnahme der Wasserkraft, die zu "neuen" erneuerbaren Energien zählt.

Tabelle 2.1: Anteile verschiedener primären Energieträger (Mörgeli 2000).

	OECD	Welt
Wasserkraft	7 %	6 %
Kohle	20 %	25 %
Öl	40 %	32 %
Gas	21 %	20 %
Kernenergie	10 %	6 %
Erneuerbare Energien	2 %	11 %

Fossile Brennstoffe setzen bei der Verbrennung als wesentliches Produkt Kohlendioxid frei, das die Atmosphäre nachhaltig durch den sogenannten Treibhauseffekt belastet. Dieser kommt folgendermassen zu Stande:

Elektromagnetische Strahlung (MPI-M 2000)

"Materie sendet elektromagnetische Strahlung aller Wellenlängen in Form von Photonen aus, und zwar um so mehr je wärmer der emittierende Körper ist. Die heisse Sonnenoberfläche emittiert so Energie in Form des sichtbaren Lichtes auf die Erde. Solche Strahlung wird aber auch von Materie absorbiert und trägt dadurch zur Energieerhöhung der Umgebung bei, die sich meist in einer Erwärmung ausdrückt. Dies geschieht z.B. mit dem Licht der Sonne in der irdischen Atmosphäre und am Erdboden, was die Voraussetzung für das Leben auf diesem Planeten darstellt.

Bei den Temperaturen des irdischen Klimasystems findet die Emission elektromagnetischer Strahlung durch den Erdboden und (oder) Atmosphärenbestandteile überwiegend im sogenannten thermischen Bereich des Spektrums zwischen 3 und 100 μm statt. Da die Wellenlängen grösser sind als die der energetisch wichtigen Sonnenstrahlung (zwischen 0,4 und 3 μm), kann man diese beiden Strahlungsarten und Spektralbereiche getrennt betrachten. Wichtig ist, dass Emission und Absorption vor allem bei Gasen sehr stark wellenlängenabhängig ist. Man spricht von Absorptionslinien oder-Banden.

Die Treibhausgase Wasserdampf und CO_2 absorbieren oder emittieren hauptsächlich an solchen Banden, während die Hauptgase der Atmosphäre Stickstoff und Sauerstoff im energetisch wichtigen Teil des Spektrums keine starke Absorption und Emission zeigen."

Der Treibhauseffekt (MPI-M 2000)

"Bei einer Erde ohne Atmosphäre wäre die Oberflächentemperatur ausschliesslich durch die Bilanz zwischen eingestrahelter Sonnenenergie und der vom Boden abgestrahlten Wärmestrahlung festgelegt. Die Oberflächentemperatur würde im globalen Mittel etwa -18°C betragen. Selbst eine Atmosphäre aus Sauerstoff und Stickstoff, die die Hauptkomponenten unserer Atmosphäre (ca. 99 %) bilden, würde daran nichts wesentliches ändern, da die Gase die beiden genannten Strahlungsarten kaum beeinflussen.

Dagegen absorbieren H_2O (g) und CO_2 die Sonneneinstrahlung zum Teil und geben selbst Wärmestrahlung ab. In Richtung Erdboden übertrifft diese zusätzliche Wärmestrahlung aus der Atmosphäre die Reduktion der Sonnenstrahlung und bewirkt so am Erdboden eine höhere Energiestrahlung, als dies ohne solche Gase der Fall wäre. Diese vermehrte Einstrahlung führt zu einer Erwärmung des Erdbodens und infolge verschiedener Transportvorgänge auch der

unteren Atmosphäre. Die Erwärmung des Bodens führt auch zu einem Austausch der Strahlungsbilanz am Atmosphärenoberrand, denn im längerfristigen Mittel muss die Erde genau so viel Wärmestrahlung in den Weltraum abgeben wie sie Strahlung von der Sonne absorbiert. Die vom Erdboden nach oben gestrahlte Energie wird von den atmosphärischen Treibhausgasen teilweise absorbiert, gelangt also nur zum Teil direkt in den Weltraum. Im Gegenzug emittieren die Treibhausgase selbst entsprechend ihrer Temperatur, die jedoch wegen der höhenabhängigen Temperaturabnahme geringer ist als die des Erdbodens. Daher verlässt mit zunehmender Menge an Treibhausgasen bei konstanter Bodentemperatur immer weniger Energie in Form von Wärmestrahlung die Erde in den Weltraum.

Durch die erhöhte Bodentemperatur wird dieses Defizit in der Strahlungsbilanz aber wegen der erhöhten Wärmestrahlungsmenge vom Boden wieder ausgeglichen. Für diesen Ausgleich ist vor allem das atmosphärische Strahlungsfenster hilfreich, ein Spektralbereich bei 10 μm Wellenlänge, innerhalb dessen die Strahlung von der Oberfläche bei wolkenloser Atmosphäre überwiegend in den Weltraum entweichen kann. Wegen der Analogie mit den Vorgängen in einem Treibhaus, dessen Glasdach ebenfalls die Sonne gut durchlässt, die Wärmestrahlung von der Erdoberfläche aber nicht hinauslässt, ist das hier beschriebene Phänomen auch als natürlicher Treibhauseffekt bekannt. Die dafür in der Atmosphäre verantwortlichen Gase werden häufig als Treibhausgase bezeichnet.

Werden die natürlich vorhandenen Treibhausgase (z.B. CO_2) durch anthropogenen Einfluss vermehrt oder durch neue Stoffe (z.B. FCKW) ergänzt, so übertrifft die dadurch verursachte zusätzliche Wärmestrahlung aus der Atmosphäre ebenfalls die verstärkte Reduktion von Sonnenstrahlung am Erdboden. Daher erhöht sich auch infolge dieses verstärkten anthropogenen Treibhauseffektes die Temperatur des Bodens und der unteren Atmosphäre".

Ausmass des anthropogenen Treibhauseffektes (MPI-M 2000)

"Die Konzentration der langlebigen anthropogenen Treibhausgase nimmt kontinuierlich zu: seit Beginn der Industrialisierung bis heute bei Kohlendioxid um ca. 30 %, bei Methan um 120 % und bei Distickstoffoxid um ca. 10 %. Hierdurch wird eine langfristige Erwärmung der unteren Atmosphäre und der Erdoberfläche angeregt, deren Ausmass mit der Konzentrationsänderung ansteigt, aber auch stark von der Reaktion des Wasserkreislaufs (Wasserdampf, Bewölkung, Niederschlag, Verdunstung, Schneebedeckung, Meereisau-

dehnung) bestimmt wird. Der Wasserkreislauf kann sowohl verstärkend wie dämpfend eingreifen, weil viele seiner Teilprozesse stark temperaturabhängig sind."

Auswirkungen (MPI-M 2000)

"Da die Erwärmung regional und innerhalb eines Jahres unterschiedlich ist und weil die Strahlungsbilanzstörung bei einer Konzentrationsänderung von der Struktur der Atmosphäre, der Jahreszeit und vom Oberflächentyp abhängt, führt ein erhöhter Treibhauseffekt auch zu veränderten Werten des Niederschlags, der Bewölkung, der Meereisausdehnung, der Schneebedeckung und des Meeresspiegels sowie zu anderen Wetterextremen, d.h. im Letzten zu einer globalen Klimaveränderung."

Lösungen

Die Hauptproduzenten des Treibhausgases CO₂ sind die Industrie, die Energieversorger, der Verkehr, und die Haushalte. Bei den zentralisierten Emittenten konnten zwischen 1990 und 1999 erhebliche Fortschritte bei der Reduktion der Emission erzielt werden. Sie liegen in der Energieversorgung bei etwa 16 % und in der Industrie bei sogar 31 %. Lediglich die Haushalte verzeichnen eine Steigerung um 6 %, beim Verkehr sind es gar 11 % (Pütter 2002). Die Emission von CO₂ durch ein Kraftwerk entspricht etwa der von 60 Millionen Kraftfahrzeugen (Edenhofer 2002).

Teilweise sind kleine technische Kunstgriffe äusserst wirkungsvoll, beispielsweise bei der Synthese eines wichtigen Phtalsäureanhydrid-Vorproduktes, welches auf elektrochemischem Wege mit 96 % iger CO₂-Reduktion im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren dargestellt werden kann (Pütter 2002). Im Verkehr sind bislang noch keine derart durchgreifenden Änderungen erzielt worden. Es gibt Überlegungen, das entstehende CO₂ vor der Emission in die Atmosphäre zu hindern und es stattdessen auf dem Meeresgrund zu lagern. Dies aber sind Ansätze, die keine nachhaltige Lösung beinhalten. Das Problem würde nur zeitlich verschoben, ähnlich wie bei der Lagerung von radioaktiven Abfällen, die irgendwann das Leben auf der Erde doch negativ beeinflussen werden.

Vielmehr sollte nach ganzheitlichen Konzepten gesucht werden, die ohne Einschränkung der Lebensqualität auch in ferner Zukunft noch anwendbar sind. Hier kann die Natur mit ihren ausgeklügelten Kreisläufen durchaus als Vorbild dienen. Die Kunst besteht darin, diese zu erkennen und für den Menschen nutzbar zu machen, ohne die Natur nennenswert zu stören.

2.3 Bedeutung und Chancen erneuerbarer Energien

Dass ein Umdenken in der Energieversorgung dringend geboten ist, wurde in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt. Auch wenn Kohle als einziger fossiler Energieträger noch eine vergleichsweise große Reichweite besitzt, sind die negativen Auswirkungen auf das Ökosystem der Erde durch deren Einsatz unumstritten. Ein anderer nichtnachwachsender Rohstoff, Erdöl, dient als wichtiger Rohstoff in der chemischen Industrie. Viele Verbrauchsgüter werden durch die Synthese aus Erdölfraktionen und Erdölfolgeprodukten hergestellt. Sollte Erdöl nicht mehr in ausreichendem Masse vorhanden sein, so ist eine gewaltige weltweite Umstrukturierung chemischer Betriebe erforderlich. In der Vergangenheit wurde zwar gezeigt, dass eine organische Chemie auch auf Kohle als Rohstoff aufbauen kann, aber die Gewinnung der Ausgangsstoffe ist weitaus schwieriger und weniger effizient.

So gibt es auch ökonomische Gründe für die Suche nach alternativen Energiequellen. Die notwendige Reduzierung des Einsatzes fossiler Energieträger und die damit verbundene Umstrukturierung der Energiewirtschaft - regional bis global - kann aber selbst bei größtmöglicher Anstrengung wegen der langen Lebensdauer von Energieversorgungsanlagen und nicht zuletzt wegen der hohen Investitionskosten für Anlagen zur Energiebereitstellung aus nichtfossilen Energiequellen günstigstenfalls in einem Zeitraum von 50 bis 100 Jahren realisiert werden.

Ersatz-Energien für Kohle, Erdöl und Erdgas sind auf die absehbare Zeit der nächsten 50 Jahre nur die erneuerbaren Energien und die Atomkernspaltungs-Energie. Bei der Reaktortechnologie stellt sich allerdings die Frage der Sicherheitsrisiken, zudem ist die Endlagerung radioaktiver Abfälle problematisch (Heinloth 1997).

Selbst die Reichweite bei der direkten Nutzung von ^{235}U ist begrenzt. Bezüglich der derzeitigen Jahresförderung beträgt sie 50 Jahre, bezüglich des gesamten Energieverbrauches von 1990 nur 5 Jahre. Hier ist anzumerken, dass der Brennwert des in Kernwaffen enthaltenen spaltbaren Materials etwa 5 Jahresfördermengen von Natururan entspricht (Wokaun 1999).

So kann die friedliche Nutzung der Kernenergie allenfalls als Übergangslösung betrachtet werden, bis Technologien entwickelt werden, die klimaschonend die Energieversorgung

zukünftiger Generationen sichern. Dabei ist von einer geographisch günstigen Nutzung der zur Zeit verfügbaren erneuerbaren Energiequellen wie Wasser, Wind, Sonne, Biomasse und Erdwärme auszugehen.

Zur Deckung des jährlichen Treibstoffbedarfs Deutschlands durch Biomasse würde etwa die doppelte Landesfläche Deutschlands benötigt. Die Nutzung von Solarenergie mittels PV-Modulen und Sonnenwärmekollektoren zur gesamten Energieversorgung würde ein Viertel der Landesfläche mit den 20-fachen Kosten des Bruttoinlandsproduktes beanspruchen (Heinloth 1997). Für andere Industrieländer sähe diese Rechnung ähnlich aus, da diese eine vergleichsweise grosse Verbrauch/Fläche - Relation haben.

Dennoch ist das Potential der erneuerbaren Energien beträchtlich. Nach Heinloth (1997) beträgt die Deckung für Strom in Deutschland im Jahre 2050 aus diesen Energiequellen 20 % gegenüber 7 % im Jahr 1999. Für Heizwärme ist eine Steigerung von 2 % auf 40 % zu erwarten und für Treibstoffe eine Zunahme um 5 %. Damit könnten dann bereits 65 % des Gesamtbedarfs mittels ressourcen- und umweltschonender Energien gedeckt werden.

Nach den Vorstellungen des Intergovernmental Panel on Climate Change könnte der Beitrag erneuerbarer Energien weltweit Mitte dieses Jahrhunderts etwa 25 % des derzeitigen weltweiten Energiebedarfs betragen. Dazu müsste die Kapazität der Wasserkraftanlagen um 600 GW verdoppelt werden, Windturbinen, solarthermische Kraftwerke und PV-Anlagen von mehreren 100 GW installiert werden und in tropischen Gebieten, die bereits jetzt unter Brennholzverknappung leiden, müssten Parabolspiegel-Solarwärmekocher mit einigen 100 GW bereit gestellt werden.

Der geschätzte finanzielle Aufwand liegt dafür bei beträchtlichen 10 Billionen US-\$ und kann gerade von den Entwicklungsländern nur schwer aufgebracht werden. So ist dieses Ziel nur zu erreichen, wenn sich alle bei der Lösung der globalen Energiefrage verantwortlich zeigen, seien es die Natur- und Technik- Wissenschaften, die Medien, die Wirtschaft, die Politik aber auch jeder einzelne Erdenbürger (Heinloth1997).

Wenn Photovoltaik, solarthermische Kraftwerke, Biomassekraftwerke, Wasserkraftwerke und Windenergieanlagen erst einmal zur Verfügung stehen, kann die Grundversorgung mit Strom aus fossilen Kraftwerken Schritt für Schritt zurückgefahren werden. Da auch heute Mineralöl

als einer der Hauptenergieträger über weite Wege bis zum Verbraucher transportiert werden muss, ist Ähnliches für Strom oder Wasserstoff vorstellbar.

Der technische Fortschritt wird gebremst, da fossile Brennstoffe häufig subventioniert werden. Stattdessen sollte das Augenmerk in den kommenden Jahrzehnten auf der Nutzung eines Fünftausendstels der Sonnenenergie liegen (Graßl 2002).

2.4 Die Bedeutung der Sonnenenergie

Weltenergiebedarf und Potential der Sonne

Der weltweite Energiebedarf beträgt derzeit etwa $1,2 \times 10^{14}$ kWh/a, welcher einem Energiefluss von etwa $1,2 \times 10^{13}$ W entspricht. Der Energiefluss der Sonne liegt mit $1,747 \times 10^{17}$ W vier Zehnerpotenzen darüber. Vergleicht man das Potential erneuerbarer Energien so zeigt Abbildung 2.3, dass gerade das Potential der Sonne sehr gross ist.

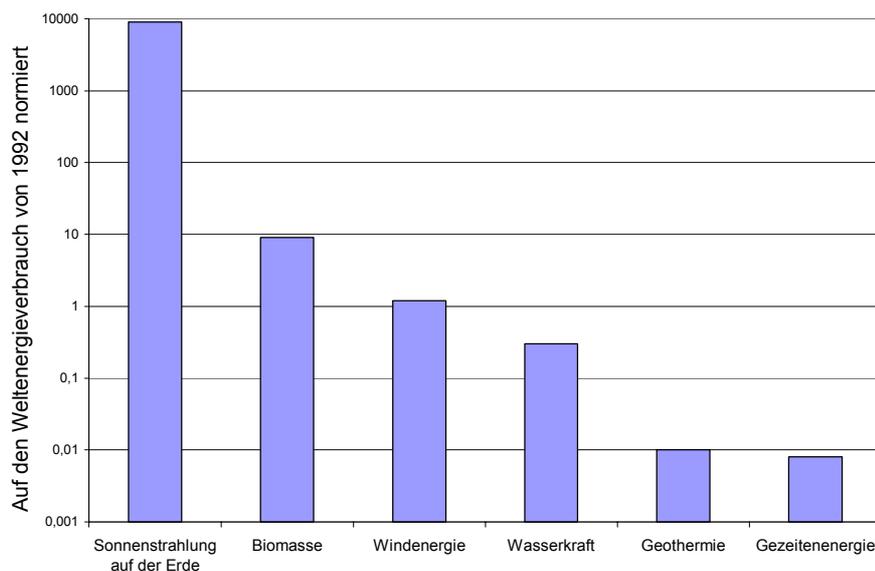


Abbildung 2.3: Vergleich erneuerbarer Energien, normiert auf den Energieverbrauch von 1992 (Flavin 1995).

Allerdings variiert die extraterrestrische Einstrahlung in den unterschiedlichen Zonen der Erde erheblich, zusätzlich unter dem jahreszeitlichen Einfluss. Im Winter werden im Zentrum Deutschlands etwa $1 \text{ kWh/m}^2 \text{ d}$ erreicht, im Sommer sind es etwa viermal so viel. Damit ergibt sich ein Jahresdurchschnitt von etwa $900\text{-}980 \text{ kWh/m}^2 \text{ a}$.

Im Vergleich dazu liegt diese Leistung für Südspanien bei 1800 kWh/m²a, für die Sahara sogar bei 2000-2400 kWh/m²a (Schmidt-Traub, Hahn 1996). Abbildung 2.4 stellt die geographische Verteilung der jährlichen Einstrahlungsleistung dar.

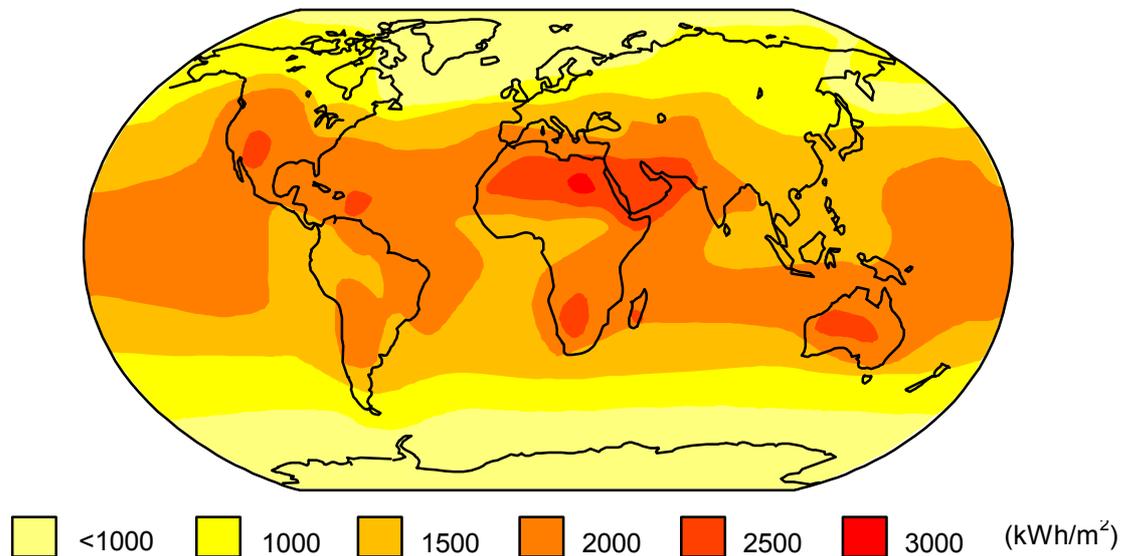


Abbildung 2.4: Jährliche solare Einstrahlung in kWh/m²a (Kreith 1978).

Es ist ersichtlich, dass das Maximum der nutzbaren solaren Energie in den Regionen der Welt vorzufinden ist, in denen die Besiedlungsdichte und der Energieverbrauch eher gering sind, wohingegen gerade in den dichter besiedelten hoch industrialisierten Regionen die jährliche Einstrahlung verhältnismässig klein ist. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für andere primäre Energiequellen. Insbesondere Mineralöl und Uran legen lange Wege bis zu ihrer Nutzung zurück und müssen vor ihrer Verwendung konzentriert werden.

Für die Nutzung der Sonnenenergie ergeben sich sogar drei limitierende Parameter, die ihre Nutzung erschweren. Erstens ist sie verdünnt, zweitens tritt sie ungleichmässig (siehe Abbildung 2.4) auf und drittens unterliegt sie zeitlichen Schwankungen. Neben einem kurzfristigen Bereich (Wolkenbildung) kommt der mittelfristige Bereich Tag und Nacht und der langfristige Bereich Sommer und Winter hinzu.

Solare Brennstoffe

Die einfallende Solarstrahlung muss zunächst konzentriert und gespeichert werden und transportabel für eine Nutzung in den Hochverbrauchsregionen der Welt sein, wenn sie konkurrenzfähig zu den derzeit genutzten fossilen und nuklearen Energieträgern sein soll. Dieser Anforderung unterliegen auch andere erneuerbare Energien wie Wind, Biomasse oder Geothermie. Die modernen Industriegesellschaften fordern eine hochkonzentrierte und sichere Energieversorgung ohne Schwankungen.

Dazu muss die Sonnenenergie in eine Form gebracht werden, in der sie ähnliche Eigenschaften besitzt wie die fossilen Energien. Die gegenwärtigen Technologien sind dazu nicht in der Lage. Die Produktion elektrischen Stromes in photovoltaischen oder von Wärme in solarthermischen Kraftwerken ist nur in der Nähe der Verbraucher sinnvoll, da eine Speicherung schwierig und ein Transport kostspielig ist.

So kann obiger Forderung nur mit der Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie Rechnung getragen werden.

Tabelle 2.2: Speicherdichten verschiedener Speicher und Brennstoffe bei $T = 298 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$ (Heinloth 1997).

Speicherdichte	Wh/kg	Wh/l
Bleiakkumulator	35	75
Primäre Zink-Luft-Batterie	350	920
Zink	1200	8400
Aluminium	11000	30000
Mineralöl	12000	11400
Steinkohle	13888	12500
Buchenholz	5555	5277
Wasserstoff	33000	3000

Ein solarer Brennstoff hätte dann die gleichen Vorteile wie ein konventioneller Brennstoff bezüglich der Handhabbarkeit. Tabelle 2.2 zeigt einen Vergleich verschiedener Speicher bzw. Brennstoffe und deren Kapazität.

Die Notwendigkeit der Speicherung und des Transportes von solarer Energie ergibt sich auch aus einer weiteren Überlegung: Wollte man die Menschheit vollständig mit Sonnenenergie mittels Parabolrinnenkraftwerken versorgen, so benötigt man in der Sahara lediglich eine Fläche von $1,8 \times 10^5 \text{ km}^2$, unter der Voraussetzung, dass der Wirkungsgrad der Umwandlung in elektrische Energie oder Wasserstoff 20 % beträgt. Hierbei geht man von einer jährlichen Einstrahlung von $3000 \text{ kWh/m}^2\text{a}$ aus (Flavin 1995).

In der Schweiz hingegen wäre zur Deckung des jährlichen Primärenergiebedarfes mittels Sonnenenergie bei einer Einstrahlung von etwa $1700 \text{ kWh/m}^2\text{a}$ eine Fläche von 3270 km^2 nötig. Dies beträgt etwa 110 % der besiedelten Fläche.

Es bleibt also nur die Gewinnung eines solaren Brennstoffs auf einer dünnbesiedelten Fläche mit hoher jährlicher Einstrahlung als Option für die Nutzung des immensen Potentials der Sonne. Die Art des Brennstoffes muss dann nach dem Kriterium seiner spezifischen Speicherdichte gewählt werden, um die Transportkosten so gering wie möglich zu halten.

3 Solarchemie

Im vorangegangenen Kapitel wurde erläutert, dass die Sonnenenergie ein grosses Potential hat, aber für den Menschen nur nutzbar ist, wenn geeignete Methoden zur Speicherung vorhanden sind. Die Solarchemie kann diesbezüglich einen grossen Beitrag leisten, wenn die bereits zur Verfügung stehenden Technologien verfeinert werden und neue Ansätze zur Konversion von solarer Energie in chemische Energie verfolgt und perfektioniert werden.

Möglichkeiten zur Nutzung der Sonnenenergie

Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die möglichen Nutzungsformen der Solarenergie, wobei auf die Darstellung der indirekten Nutzungsmöglichkeiten in Form von Wind- und Wasserkraft verzichtet wird. Wichtig ist hingegen die Unterscheidung von solarer Chemie und Solarchemie: Erstere beschäftigt sich mit der Umwandlung von Sonnenstrahlung in thermische oder elektrische Energie, die nachfolgend in chemische Systeme eingekoppelt wird. Die Solarchemie hingegen beschäftigt sich mit der direkten Ankopplung eines chemischen Systems an die solare Strahlung entweder auf thermischem oder photochemischem Wege.

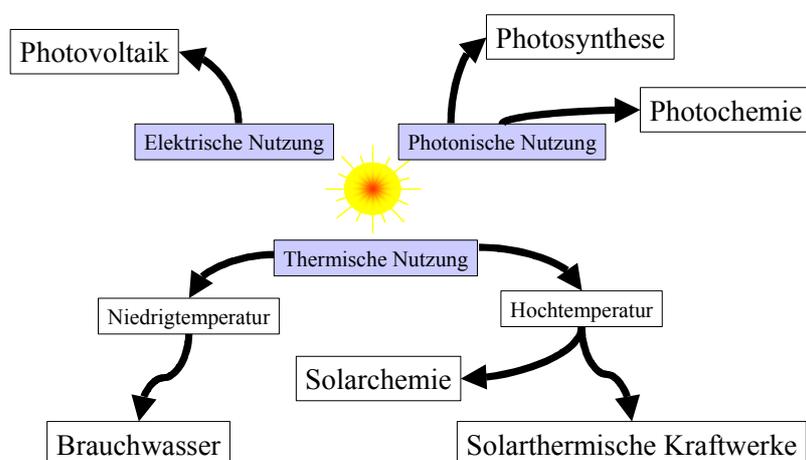


Abbildung 3.1: Die Nutzungsformen der Solarenergie.

Von allen vorgestellten Möglichkeiten hat die Solarchemie, also die Bereitstellung von Prozesswärme, bei Temperaturen oberhalb 800 K den höchsten Wirkungsgrad bei der Produktion von solaren Brennstoffen. Hier wird der Anteil der Wärmestrahlung der Sonne direkt in chemische Energie transformiert, während bei der elektrischen Nutzung der kurzwellige Strahlungsanteil zunächst in eine höhere Energieform (elektrische Energie) umgewandelt wird, die dann nachfolgend z.B. zur elektrolytischen Wasserstoffproduktion

eingesetzt werden kann. Die solarthermische Stromproduktion in Rinnen- bzw. Turmkraftwerken und die anschliessende Umwandlung in Hochtemperaturprozesswärme bietet ein Potential für Gesamtwirkungsgrade um 20 %. Grössere Werte lassen sich nur durch direkte thermische Nutzung im Zielprozess realisieren. Neben Absorptionseigenschaften des Strahlungsabsorbers spielt vor allem der Konzentrationsfaktor der Solarstrahlung eine entscheidende Rolle für den erreichbaren Wirkungsgrad. Nichtkonzentrierende Systeme besitzen aufgrund der niedrigen erreichbaren Temperaturen nur einen geringen Wirkungsgrad für die Umwandlungskette Strahlung-Wärme-Arbeit (Hahm 2000).

3.1 Geschichte der Solarchemie

Bereits in der Antike wurde die Sonnenenergie genutzt. Mit Hilfe von fokussierenden Spiegeln entzündeten die Römer das heilige Feuer. Eindeutig solarchemische Anwendungen sind aus dem 18. Jahrhundert bekannt. Die solare Kalzinierung wird schon 1719 erstmalig erwähnt, 1769 erfolgte die Darstellung von Kupfer aus Malachit und Kupferkies. Mittels eines etwa 5m grossen Reflektors wurde die Sonne auch zur Wasserdampferzeugung genutzt (Mouchot 1879). Bis zur Mitte des vergangenen Jahrhunderts wurden keine neuen Versuche unternommen, die Solarstrahlung auf thermischem Wege zu nutzen, bis die französischen Ingenieure F. Trombe und M. Foëx mit Hilfe von Scheinwerferspiegeln aus militärischer Nutzung Hochtemperaturschmelzprozesse durchführten (Trombe 1948, 1949, 1955). Trombe (1950) untersuchte die solarthermische Reduktion von Chromoxid mit Wasserstoff.

Weitere Solarforschung in Frankreich, der Schweiz und Spanien

Die Erforschung von solarthermischen Prozessen hat in den letzten Jahren des vergangenen Jahrhunderts auch in Frankreich eine grosse Bedeutung erlangt. So wird im Jahr 1996 an fünf verschiedenen Verfahren gearbeitet (Lédé 1997). Es sind dies:

- 1) die direkte solarthermische Dissoziation von Zinkoxid in Zusammenarbeit mit dem PSI (Schweiz) und den Universitäten von Valparaiso und Minnesota (USA)
- 2) die solarthermische Konversion von Biomasse (CNRS: Nancy und Odeillo)
- 3) die solarthermische Darstellung von Fullerenen (CNRS: Odeillo und Montpellier)
- 4) die solarthermische Darstellung von Nanomaterialien der Oxide von Eisen, Mangan, Zinn, Zink und Yttrium (CNRS Odeillo)
- 5) die photokatalytische Wasseraufbereitung mit TiO_2 (ECL mit PSA, Spanien)

Der Bau des weltgrössten Sonnenofens (1000 kW) in Odeillo (Frankreich) Ende der 1960iger Jahre hat diese Entwicklung sicherlich beflügelt.

Solarthermische Forschung in der Welt

Auch in anderen Teilen der Welt wird an vielen verschiedenen solarthermischen Prozessen gearbeitet. Die wichtigsten sind die thermische Dissoziation von Wasser zur Darstellung von Wasserstoff (Japan und Israel), die Dissoziation von Wasser mit Hilfe von intermediären Redoxzyklen wie z.B. Zn/ZnO, Fe₂O₃/FeO, TiO₂/TiO_x (Schweiz, USA, Japan, Deutschland und Frankreich), die Dissoziation von Methan (Schweiz) (Hirsch 2001), die Dissoziation von H₂S zur Darstellung von Wasserstoff (USA) (Fletcher 1995), die solarthermische Konversion von Biomasse zur Darstellung von Synthesegas (CO + H₂) (Frankreich, Deutschland, Israel, Russland) und die Entwicklung von solaren Hochtemperaturreaktoren für thermische Reaktionen von Feststoffen sowie Gas/Feststoff-Reaktionen (Schweiz, Deutschland und Israel) (Lédé 1997).

Auch zur Produktion von Verbrauchsgütern ist der Einsatz der Sonnenenergie Gegenstand vieler Forschungsprojekte. Die solare Kalzinierung von Kalkstein wird am Paul Scherrer Institut erforscht (Meier 2002). Die solarthermische Synthese von Fullerenen wird von Forschergruppen in USA und Frankreich bearbeitet (Pitts 1996, Laplace 1996). Weitere solarchemische Forschungsprojekte sind die photokatalytische Abwasser- und Abluftreinigung (Solar PACES 1995, Blanco 1996), die solare Photokatalyse bei der Synthese von künstlichen Aromen und substituierten Pyridinen (Solar Paces 1995, Funken 1996), das Recycling von "EAF-dust"¹ (Schaffner 2000), sowie die Synthese von Boriden, Nitriden, Karbiden (Rodriguez 2001) und die Synthese von Fullerenen und Nanoröhren aus Kohlenstoff (Meier 1999).

Internationale Zusammenarbeit

Seit 1977 arbeiten eine Reihe von Ländern im Programm der Solar PACES (Solar Power and Chemical Energy Systems) mit drei gemeinsamen Zielen zusammen: Thermodynamische Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie, Solarchemie zur Speicherung von Sonnenenergie in Brennstoffen, solare Technologien und weitere Anwendungen zur bestmöglichen Konzentration von Sonnenenergie (Lédé 1997).

¹EAF-dust: Electric Arc Furnace-dust. Dieser Staub entsteht bei der Schmelze von Stahlschrott in Lichtbogenöfen.

Solarthermie im Hinblick auf die Speicherung von Energie

Die solarthermische Wasserspaltung zur Darstellung von Wasserstoff als solarem Brennstoff wird sowohl auf direktem als auch auf indirektem Wege untersucht. Der direkte Weg erfordert Temperaturen um 3000 K, bei der die Produkte ebenfalls voneinander getrennt werden müssen (Chao 1974).

Lapicque (1985) hat neben der Wasserspaltung auch die Dissoziation von CO_2 untersucht, die Kohlenmonoxid als solaren Brennstoff liefert. Eine weitere direkte Möglichkeit ist die solarthermische Spaltung von Methan zur Wasserstoffdarstellung (Hirsch 2001), die bei moderateren Temperaturen abläuft. Die indirekten Möglichkeiten wurden bereits oben erwähnt. Es sind dies die solarthermischen Reduktionen von Metalloxiden, bei denen das Metall die speicherbare und transportable Energiequelle darstellt. Diese Verfahren werden bereits von Knoche et al. (1977) und Dokiya (1979) untersucht, hier allerdings werden keine Metallredoxzyklen bearbeitet. Diese werden erstmalig von Bilgen (1982) und dann in Folge von den Autoren Steinfeld (1998, 1999, 2000) Palumbo (1998), Möller (2001, 2002), Kräupl (2001) sowie Murray (2001) und Weidenkaff (1998, 2000) studiert. Auf den, in diesen Arbeiten auch enthaltenen Zn/ZnO-Kreislauf wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels noch näher eingegangen.

3.2 Nutzung der Sonnenenergie

Marcus (1956) schlägt die folgenden Wege vor, um Sonnenenergie für den Menschen nutzbar zu machen:

- 1) Absorption der Sonnenstrahlung mit oder ohne Konzentrierung. Alle Materialien, besonders aber solche mit hoher Wärmekapazität, können als Strahlungsabsorber fungieren.
- 2) Transformation von Solarstrahlung in eine andere Energieform. Etwa die Hälfte der einfallenden Strahlung liegt im infraroten Bereich und wird als molekulare Wärme absorbiert.
- 3) Speicherung von potentieller Energie in einer leicht verfügbaren und gebräuchlichen Form. Besonders chemischer Energie kommt hier eine hohe Bedeutung zu.
- 4) Generierung von Kraft. Es gibt eine Vielzahl von Maschinen, die potentielle- in kinetische Energie überführen.
- 5) Anwendung der Kraft zur Verrichtung von mechanischer Arbeit.

Randbedingungen für die Nutzung von Sonnenenergie

Die Temperatur in der Nähe der Sonnenoberfläche beträgt etwa 5800 K. Die Intensität der Sonnenstrahlung entspricht dann der eines schwarzen Körpers bei dieser Temperatur (Khartchenko 1995). Die von der Sonne abgestrahlte Leistung beträgt unter dieser Voraussetzung etwa 63 MW/m^2 . Diese Leistung ist in Erdnähe um den Faktor $1/46500$ verringert und erreicht so einen Wert von 1353 W/m^2 (Solarkonstante, \dot{G}_0), welche weiter durch Absorption und Streuung in der Atmosphäre abgeschwächt wird. Je nach Bewölkung und Sonnenstand werden auf der Erdoberfläche Maximalwerte von 1000 W/m^2 erreicht (Kleemann 1993).

Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit der Strahlungsflussdichte von der Wellenlänge für einen schwarzen Körper, zum einen für die extraterrestrische Strahlung (AM 0) und zum anderen für die Strahlung innerhalb der Erdatmosphäre (AM 1,5).

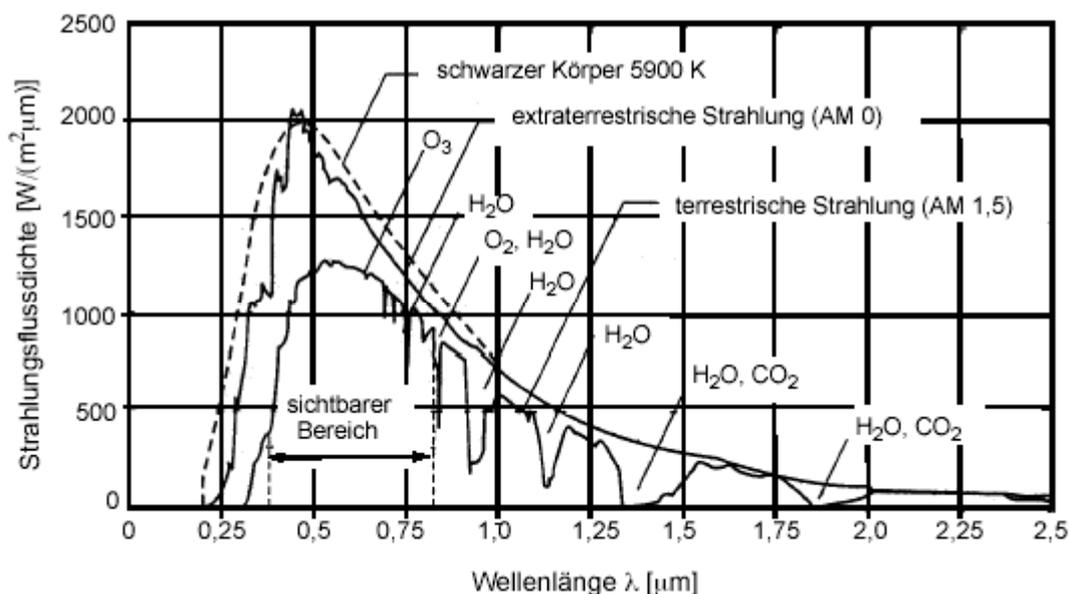


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Wellenlänge (Köthe 1982).

Aus dem extraterrestrischen Spektrum kann die Solarkonstante berechnet werden:

$$\dot{G}_0 = \int_0^{\infty} \dot{G}(\lambda) d\lambda \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Ein schwarzer Körper, der mit Strahlung einer bestimmten Intensität bestrahlt wird, erwärmt sich so lange, bis er mit der gleichen Intensität zurückstrahlt, wobei die Intensität proportional der Temperatur in der vierten Potenz ist (σ = Stefan-Boltzmann-Konstante).

$$I = \sigma T^4 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Die Einstrahlung an der Erdoberfläche beträgt etwa 1 kW/m^2 . Damit liesse sich eine Temperatur von 363 K erreichen. Für eine Temperatur von 1000 K sind bereits 50 kW/m^2 nötig, und 2500 K werden erst mit einer Einstrahlung von 2000 kW/m^2 erreicht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die eingestrahlte Leistung verlustfrei abgestrahlt wird. Die genannten Temperaturen werden als Stagnationstemperaturen eines idealen Absorbers bezeichnet. Unabhängig von dieser Tatsache ist erkennbar, dass die einfallende Solarstrahlung hochkonzentriert werden muss, um sie für eine Umwandlung in eine andere Energieform zu nutzen.

Mögliche Konzentrationssysteme

Neben Flachkollektoren, die nicht konzentrierend wirken und so lediglich zur Wassererwärmung genutzt werden, gibt es drei klassische Konzentrationssysteme (Abbildung 3.3).



Abbildung 3.3: Die verschiedenen Konzentrationssysteme: Parabolrinne, Solar-dish, Turmkraftwerk (von links).

Bei Parabolrinnenkraftwerken werden durch einachsige Nachführung von parabolischen Spiegeln, in deren Fokus mit Thermoölen durchströmte Rohre sitzen, Temperaturen bis etwa 650 K mit einer Konzentration des 40 bis 80ig-fachen der Solarstrahlung erreicht. Die zweite verbreitete Technologie besteht aus in zwei Achsen der Sonne folgenden Heliostatenfeldern, die die Solarstrahlung auf einen auf einem Turm angeordneten ‚Receiver‘ reflektieren. So wird die Sonne 200 bis 700-fach konzentriert und damit eine Temperatur von bis zu 1800 K erreicht. Solche Turmkraftwerke haben Leistungen bis 200 MW. In einer ‚Solar-Dish-Anlage‘ wird ein parabolischer Konzentrator, in dessen Fokus sich ein ‚Receiver‘ befindet, dem Sonnenstand ebenfalls zweiachsig nachgeführt. Mit diesem System sind Konzentrationen zwischen 1000 und 2500 möglich, und die erreichbaren Temperaturen liegen in der Größenordnung von 2800 K (Steinfeld 2000).

Mögliche Reaktorkonzepte

Die notwendige Konzentration der Solarstrahlung zum Erreichen der gewünschten hohen Temperaturen erfordert angepasste Reaktorkonzepte, da die Leistungsdichte wie oben gezeigt schnell 2 MW/m^2 erreichen kann. Zur Übertragung der Wärme stehen vier Reaktortypen zur Verfügung. Diese sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

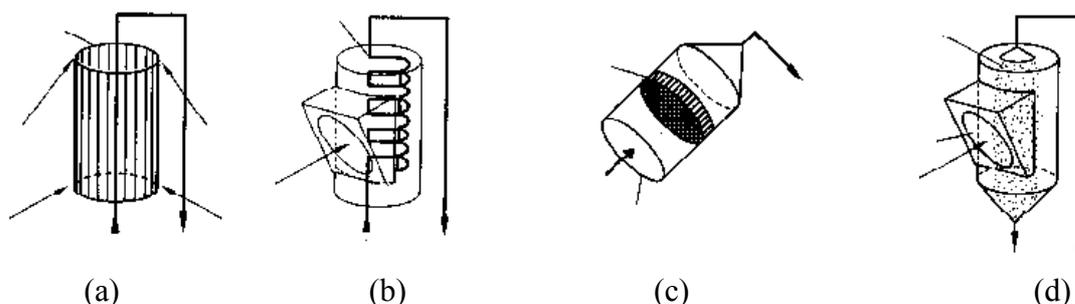


Abbildung 3.4: Reaktortypen für solarthermische Prozesse.

Der offene Röhrenabsorber (a) besteht aus einem Rohrstrahl, welches entweder von einem Wärmeübertragungsmedium oder von chemischen Reaktanden durchströmt wird. Wird ein solcher Absorber in einem Hohlraum (b) untergebracht, so besteht zwar nicht mehr die Möglichkeit, ihn von einem Heliostatenfeld allseitig zu bestrahlen, dafür werden aber die Abstrahlungs- und Konvektionsverluste minimiert. Ein solcher Reaktor wird auch von Luzzi (1997) zur thermischen Dissoziation von Ammoniak verwendet. Die Erwärmung von porösen Keramiken oder Drahtpackungen in volumetrischen Absorbern (c) dient zur Aufheizung eines den Reaktor durchströmenden Gases. Buck (1991) dient dieser Typ zur Reformierung von Methan. Für die solare Kalzinierung von Kalkstein (Edwards 1989, Imhof 2000, Meier 1999) wird die einfallende konzentrierte Solarstrahlung in Partikelabsorbern (d) von einer Teilchenwolke absorbiert und so direkt für eine chemische Reaktion genutzt. Ein Reaktor gleichen Typs wird auch für die Reduktion von Metalloxiden verwendet (Steinfeld 1998 b, Kräupl 2001).

3.3 Solarthermische Hybridprozesse

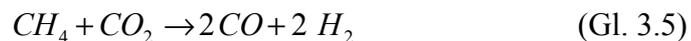
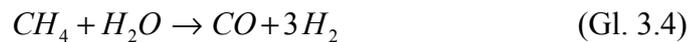
Das wesentliche Ziel der Solarchemie ist die Herstellung chemischer Energieträger, um Sonnenenergie zu speichern und zu transportieren. Wokaun (1999) klassifiziert die Möglichkeiten zur Realisierung dieses Konzeptes folgendermassen:

- 1) Ersatz fossiler Brennstoffe durch Sonnenenergie in industriellen Prozessen.
- 2) Reduktion des Bedarfs an elektrischer Energie bei industriellen Prozessen.

- 3) Herstellung von Materialien durch Hochtemperatursolarchemie.
- 4) Entschwefelung von Erdgas.
- 5) Spaltung von CO₂ zur CO-Produktion.
- 6) Decarbonisierung von KW's zur Produktion CO₂ emissionsfreier Brennstoffe.



- 7) Reformierungsprozesse zur Herstellung energiereicher Gasmischungen aus fossilen Brennstoffen und Sonnenenergie.



- 8) Solarthermische Reduktion von Metalloxiden zur Produktion von Metallen.



- 9) Produktion von solarem Wasserstoff über zwei- oder mehrstufige Zyklen.
- 10) Hybridverfahren aus 7) - 9)

Hybridprozesse können zwei unterschiedliche Ziele haben. Erstens besteht die Möglichkeit, die Prozesstemperatur zu erniedrigen und damit die Werkstoffwahl für die Reaktoren zu vereinfachen und die optischen Anforderungen an das Konzentratorsystem zu senken. Zweitens besteht die Möglichkeit, fossile Energieträger aufzuwerten.

Erniedrigung der Prozesstemperatur

Gerade bei der solarthermischen Reduktion von Metalloxiden nach (Gl. 3.6) sind die erforderlichen Temperaturen zur Erreichung des Gleichgewichts ($\Delta G_r^0 = 0$) sehr hoch. Dies geht aus Tabelle 3.1 (Murray 1999) hervor.

Tabelle 3.1 : Metalloxide und deren Zersetzungstemperatur nach Gleichung 3.6 (Murray 1999).

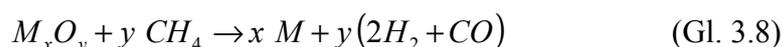
Metalloxid	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	ZnO	TiO ₂	SiO ₂	CaO
T(K) für $\Delta G_r^0 = 0$	3700	>4000	3700	2335	>4000	4500	4400

Bislang wurden die folgenden Oxide untersucht: ZnO (Palumbo et al. 1998, Haueter et al. 1999, Möller 2001), Fe₂O₃ (Mischler 1995, Frey 2001), MnO₂ (Frey 2001), SiO₂ (Murray 1995) Al₂O₃ (Murray 2001). Von den erwähnten Oxiden hat zur Zeit lediglich Zinkoxid eine

erfolgversprechende Aussicht, allerdings mit den in dieser Arbeit diskutierten Problemen. Durch den Einsatz eines Reduktionsmittels kann die Temperatur für diese Reaktion im Reaktor auf etwa 1200 K reduziert werden. Die Reaktion mit Kohlenstoff (karbothermische Reduktion) verläuft dann wie in anderen konventionellen Prozessen zur Reindarstellung von Metallen (Zink, Eisen etc.) nahezu quantitativ nach folgender Gleichung:



Alternativ wird als Reduktionsmittel Methan verwendet. Dies führt zu folgendem Reaktionsschema:



Man erhält demnach Synthesegas als zweiten Energieträger. Diese Prozesse werden von Kräupl (2001) und Wieckert (2002) für Zinkoxid untersucht. Für Aluminiumoxid werden sie von Petrasch (2001) und Murray (2001) studiert. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die Reduktionstemperaturen der bereits in Tabelle 3.1 vorgestellten Oxide bei der Verwendung von Kohlenstoff bzw. Methan als Reduktionsmittel.

Tabelle 3.2 : Metalloxide und deren Zersetzungstemperatur mit Kohlenstoff bzw. Methan (Steinfeld 1998).

Metalloxid	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	ZnO	TiO ₂	SiO ₂	CaO
T(K) für $\Delta G_r^0 = 0$ (C)	920	2320	2130	1220	2040	1950	2440
T(K) für $\Delta G_r^0 = 0$ (CH ₄)	890	1770	1770	1110	1570	1520	1970

Die Sonnenenergie wird bei den genannten Hybridprozessen nicht nur im Metall, sondern auch im Kohlenmonoxid und Wasserstoff gespeichert. Zusätzlich erlauben die reduzierten Prozesstemperaturen technisch leichter realisierbare Verfahren und können so als Übergangslösung angesehen werden, bis die rein solarthermische Darstellung der Metalle möglich ist.

Aufwertung von fossilen Energieträgern

In diesen Hybridverfahren hat der fossile Brennstoff nach der Umsetzung in einem solarchemischen Prozess einen höheren Brennwert als sein Ursprungsstoff. Dies gilt zum Beispiel für die solare Reformierung von Erdgas mit Kohlendioxid oder Wasserdampf (Mc Crary 1982, Anikeev 1998), die nach den folgenden Gleichungen ablaufen:



Besonders elegant wirkt die solarthermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen nach Gleichung 3.11 (Steinfeld 1997, Hirsch 2001):



Kohlenstoff liegt hier als fester Brennstoff vor und Wasserstoff als möglicher Energieträger der Zukunft kann CO_2 -frei genutzt werden.

Auch die solare Kohlevergasung, d.h. die Umsetzung von Kohle mit Wasser oder CO_2 , liefert einen kalorisch wertvolleren Brennstoff, nämlich Wassergas bzw. Kohlenmonoxid. Diese Produkte können in einem Dampf-Kombikraftwerk eingesetzt werden, welches einen höheren Wirkungsgrad aufweist, als ein mit Kohle betriebenes Dampfkraftwerk (Gregg 1980).

Die vorgestellten Hybridverfahren können als äusserst praktikable Lösungen in der Übergangsphase zu einem rein solaren Zeitalter gesehen werden. Die knapper werdenden fossilen Brennstoffe werden so effizienter und ökologisch weniger bedenklich genutzt. Im nachfolgenden Kapitel wird ein geschlossener rein solarthermischer Stoffkreislauf vorgestellt, der ohne fossilen Brennstoff auskommt und keine weiteren CO_2 -Emissionen verursacht.

3.4 Speicherung von Sonnenenergie - der ZnO/Zn-Zyklus

In den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels wurden Möglichkeiten und Restriktionen bei der Nutzung der Sonnenenergie aufgezeigt. Diese Energiequelle ist nahezu unerschöpflich, im Gegensatz zu fossilen Brennstoffen, und verursacht nur eine geringe Belastung der Atmosphäre durch Treibhausgasemissionen. Allerdings ist die Sonnenstrahlung verdünnt, intermittierend und örtlich sehr verschieden. Dies bedeutet, dass neben einer effizienten Konzentration des Sonnenlichtes Wege gefunden werden müssen, um diese Energieform als solaren Brennstoff zu speichern.

Der Brennstoff der Zukunft?

Bei der Auswahl eines zukünftigen Brennstoffes spielen neben ökologischen Aspekten und den Möglichkeiten der solaren Erzeugung auch die Nutzungskonzepte eine grosse Rolle. Neben den zentralen Energieversorgern (Kraftwerken) haben besonders die dezentralen Nutzer (Verkehr) und die dort eingesetzte Technologie zur Brennstoffnutzung eine hohe

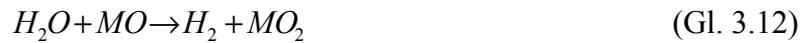
Bedeutung. Sollte die Brennstoffzelle ihren Vormarsch fortsetzen, dann wäre Wasserstoff sicher einer der Kandidaten mit dem höchsten Potential.

Reller (2000) zeigt allerdings die noch vorhandene Begrenzung bei der Nutzung dieses "Wunderstoffes" klar auf: Auch wenn Wasserstoff das häufigste Element im Weltall ist, so ist er im Gegensatz zu fossilen Energien kein primärer Energieträger und muss mit hohem technischem und energetischem Aufwand durch Reformierung von Erdgas oder Elektrolyse von Wasser dargestellt werden. Dies wäre sicher eine Chance für den Einsatz der Sonnenenergie, mit deren Hilfe der Strom für die Elektrolyse bereitgestellt werden könnte. Allerdings kommt dem Speicherproblem zu wenig Beachtung zu. Die Leckrate bei Flüssigtanks beträgt mindestens 0,4 % pro Tag. Metallhydride als Speichermedium sind sehr kostspielig. Lediglich der Ersatz von gewöhnlichen Stahlflaschen (Leckrate etwa 1-2 % pro Tag) durch kohlefaserverstärkte Kunststoffgebinde ermöglicht eine praktikable Lösung. Die Verluste hätten dabei möglicherweise nicht nur ökonomische Konsequenzen. Yung (2003) befürchtet eine Abkühlung der Stratosphäre durch die Reaktion von emittiertem Wasserstoff zu Wasserdampf. Dadurch würde der Abbau der Ozonschicht noch schneller voranschreiten. Transport- und Verteilersysteme müssen aufgebaut werden. Zur Zeit kann ein 22 Tonnen-Lastwagen nur 300 Kilogramm Wasserstoff transportieren. An vielen dieser wichtigen Randbedingungen wird intensiv geforscht. Somit hätte Wasserstoff eine gute Chance zu einem „Wunderstoff“ zu werden, jedoch verbunden mit einem fundamentalen Strukturwandel, der nicht nur rein technischer Natur ist. Damit Wasserstoff wirklich der Energieträger der Zukunft wird, ist seine Synthese mittels erneuerbarer Energien eine Grundvoraussetzung. Von den im Jahr 2000 hergestellten 400 Milliarden Nm³ Wasserstoff fallen etwa 39 % als Nebenprodukt bei anderen Prozessen an (Reller 2000).

Wasserstoffdarstellung mit Sonnenenergie

Von allen erneuerbaren Energien hat die Sonnenenergie die grösste Chance, die Synthese von Wasserstoff zu ermöglichen. Denkbar ist der Einsatz von Photovoltaikmodulen, die den Strom zur Wasserelektrolyse liefern. Jedoch scheint die Wahl dieser Technologie wenig sinnvoll, da die Sonnenstrahlung zunächst in elektrische Energie konvertiert würde, die nachfolgend zur Darstellung eines Brennstoffs dient. Mit dem direkten Einsatz von Sonnenlicht in einem chemischen Reaktor, in dem ein solarer Brennstoff hergestellt wird, würde man die mehrfache Energieumwandlung umgehen.

Edwards (1989) schlägt für die Darstellung von Wasserstoff mit Sonnenenergie folgende Reaktionsschemata vor, um die technisch aufwendige direkte thermische Spaltung von Wasser zu umgehen (M = Metall):



Steinfeld und Palumbo (2001) beschreiben unterschiedliche Wege zur direkten Wasserstoffdarstellung in solarthermischen Prozessen: Neben der direkten solarthermischen Zersetzung von Wasser bei einer Temperatur oberhalb 2500 K wird die solarthermische Dissoziation von H_2S vorgestellt, deren Erforschung bis in das Jahr 1982 (Noring und Fletcher) zurückreicht. In gegenwärtigen Verfahren (Claus-Prozess) wird H_2S aus der Kohle- oder Ölschwefelung zwar zersetzt, der gewonnene Wasserstoff jedoch zu Wasser oxidiert und damit eine niedrige Stufe von Prozesswärme erzeugt. In einem Solarreaktor hingegen wäre eine thermische Zersetzung von H_2S zu den Elementen bereits bei 1800 K möglich. Noch interessanter sind die von Steinfeld und Palumbo (2001) aufgezeigten Möglichkeiten, geschlossene Stoffkreisläufe mit einem endothermen Reaktor (Solarreaktor) und einem exothermen Reaktor zu erzielen. Abbildung 3.5 verdeutlicht die Vorgänge schematisch:

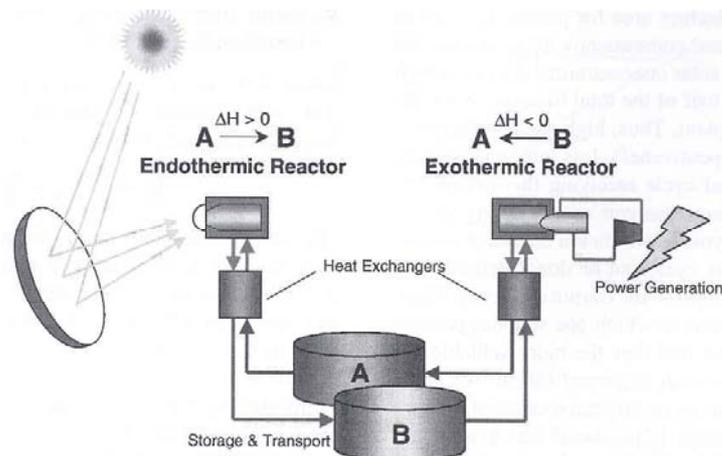


Abbildung 3.5: Solarchemischer Kreislauf (Steinfeld, Palumbo 2001).

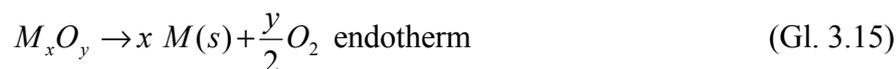
Nach Luzzi und Lovegrove (1997) wird im Solarreaktor Ammoniak zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzt und an einem anderen Ort die exotherme Rückreaktion zu Ammoniak durchgeführt. Auch bei der Reformierung von Methan mit Wasser oder CO_2 in einem Solarreaktor entstehen Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Brennstoff.

So wird die solare Hochtemperaturprozesswärme genutzt, um eine reversible endotherme Reaktion in Gang zu setzen. Das Produkt B kann gespeichert und transportiert werden, um an einem anderen Ort in einer exothermen Reaktion die Energiemenge freizusetzen, die vorher als solare Energie gespeichert wurde.

Das chemische Produkt A dieser Rückreaktion wird dem endothermen Solarreaktor für die Wiederverwendung zugeführt (Steinfeld, Palumbo 2001). Der notwendige Transport der chemisch gespeicherten Solarenergie an den Ort ihrer Nutzung verlangt nach Speichermedien mit hohen spezifischen Energiedichten. Tabelle 2.2 im Kapitel 2.4 gibt einen Überblick über diese Daten. Wasserstoff hat zwar eine sehr hohe massenspezifische Speicherdichte, aber eine kleine volumetrische spezifische Dichte.

Hingegen sind Metalle besonders interessante Kandidaten zu Speicherung und zum Transport von Solarenergie (Steinfeld, Palumbo 2001). Einerseits können sie Prozesswärme durch ihre Verbrennung bereitstellen, andererseits auch Elektrizität in Brennstoffzellen oder Batterien liefern. Weiterhin können Metalle in Wasserspaltungsreaktoren zur Darstellung von Wasserstoff dienen.

Die Gleichungen 3.15 und 3.16 zeigen das Reaktionsschema für den endothermen Solarreaktor und den exothermen Wasserspaltungsreaktor.



Gemäss Tabelle 3.1 haben die meisten Metalloxide recht hohe Zersetzungstemperaturen, sofern kein weiteres Reduktionsmittel eingesetzt wird (siehe Tabelle 3.2). Lediglich Zinkoxid zersetzt sich bereits bei 2335 K spontan. Bilgen (1977) hat diese Möglichkeit bereits untersucht und gelangt zu einem theoretischen Wirkungsgrad von 51 % für den gesamten Zyklus nach dem Reaktionsschema mit Gleichung 3.15 und 3.16. Abbildung 3.6 zeigt den Kreislauf für Zn/ZnO, wobei die Nettoreaktion die Zersetzung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ist (Steinfeld, Palumbo 2001).

Für solche Kreisläufe wurden die Redoxpaare ZnO/Zn und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ thermodynamisch untersucht und in Sonnenöfen getestet (Nakamura 1977, Palumbo 1999, Sibieude 1982, Steinfeld 1998 c und Steinfeld 1999).

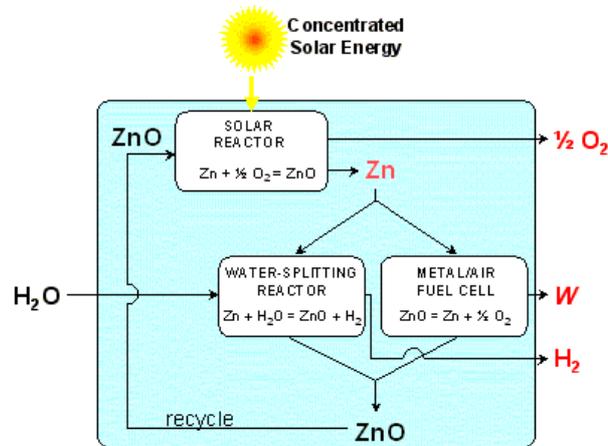


Abbildung 3.6: Schema eines zweistufigen Wassersplittingszyklus mit Metalloxiden (Steinfeld und Palumbo 2001).

Andere Redoxpaare wie $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ und $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ wurden ebenfalls untersucht, jedoch sind die Wasserstoffausbeuten im exothermen Reaktor zu gering als dass diese Metalloxide ein praktisches Interesse haben könnten (Steinfeld und Palumbo 2001). Hingegen verspricht die solarthermische Dissoziation von Zinkoxid den grössten Erfolg.

Neben kinetischen Daten zur Zersetzung (Hirschwald und Stolze 1972, Palumbo 1999, Möller 2002) liegen bereits Erkenntnisse über den Gesamtwirkungsgrad (über 50 %) eines ZnO/Zn - Kreislaufes vor. Die unerwünschte Rückreaktion zu Zinkoxid nach erfolgter Dissoziation im Solarreaktor wurde auch von Weidenkaff (1999) untersucht.

Weitere Bedingungen dieser Reaktion zu erforschen, ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Im nachfolgenden Kapitel werden deshalb die gängigen grosstechnischen Prozesse zur Zinkdarstellung beleuchtet, um etwaige Parallelen aufzufinden und die Randbedingungen für die Auslegung eines Solarreaktors zur thermischen Dissoziation von Zinkoxid zu definieren.

4 Zinkdarstellung

4.1 Gängige Technik der Zinkherstellung

Geschichtliches

Galmei (ZnCO_3) wurde schon von den Griechen und Römern zur Herstellung von Messing verwendet. Eine Reindarstellung von Zink aus Galmei war ihnen allerdings noch nicht möglich, da einige aufwendige Verfahrensschritte notwendig sind. Neben der Röstung der Erze ist ein Arbeiten unter Luftabschluss nötig, und die Reduktionstemperaturen liegen über dem Siedepunkt (1179 K) des Metalls. So konnte man annähernd reines Zn erst im 18. Jh. in grösserem Umfang gewinnen. Marggraf zeigte 1746, dass beim Erhitzen von Zinkoxid und Kohle unter Luftabschluss Zink entsteht (Zink 1994).

Rohstoffe und Aufbereitung

Die Technologie zur Herstellung von Zink ist von der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der Rohstoffe abhängig. Zink liegt nicht gediegen, sondern als chalkophiles Element in Form von sulfidischen und oxidischen Erzen vor. Weit über 90 % der Primärzinkerzeugung basieren auf sulfidischen Erzen, die durch Flotationsverfahren angereichert und als Zink- oder Zink-Blei-Mischkonzentrate weltweit gehandelt werden (Zink 1994).

In den sulfidischen Zinkkonzentraten liegt der Zinkgehalt bei 45-60 Masse-% und der typische Schwefelgehalt bei etwa 30 Masse-%. Neben Zink und Schwefel findet man in diesen Konzentraten in der Regel Eisen, Blei und abhängig von der Lagerstätte Gehalte an Cadmium und Silber. Sie sind Rohstoffbasis für die Zn-Elektrolyse. Weil bei der Flotationsaufbereitung Zink- und Bleikonzentrate nicht vollständig getrennt werden können, fallen zusätzlich so genannte Zink-Blei-Mischkonzentrate an, in denen das jeweils zweite Metall Konzentrationen von 10 % oder mehr erreicht. Für diese Mischkonzentrate wurde eine spezielle pyrometallurgische Verarbeitungstechnologie entwickelt, das Imperial-Smelting-Verfahren.

Bei oxidischen Erzen und sekundären Vorstoffen ist eine Anreicherung durch Flotationsverfahren nicht möglich. Hier kommen pyrometallurgische Anreicherungsverfahren zum Einsatz. Am häufigsten verbreitet sind das Wälzverfahren und das Schlackenverblasen. In beiden Fällen erhält man oxidische Stäube, in denen der Zinkgehalt jeweils bei 55-60 % liegt und die je nach Vorstoff mit bis zu 10 % Blei angereichert sind. Der erhöhte Bleigehalt macht derartige Oxide besonders für die Verarbeitung nach dem Imperial-Smelting-Verfahren geeignet.

Verschiedene Röstverfahren

Sowohl die hydrometallurgische als auch die pyrometallurgische Zinkgewinnung benötigen oxidische Stoffe. Deshalb wird zunächst aus sulfidischem Zink durch Rösten oxidisches Zink gewonnen. Heute finden zwei Röstverfahren Anwendung: die Wirbelschichtröstung und die Sinterröstung. In beiden Fällen entsteht ein Röstgas, welches einen hohen Schwefeldioxidgehalt hat und so zu Schwefelsäure weiterverarbeitet werden kann.

Die unterschiedlichen Röstverfahren liefern Röstprodukte mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, zugeschnitten auf den nachfolgenden Zinkgewinnungsprozess: Die Wirbelschicht-röstung liefert feines Pulver (geeignet für die hydrometallurgische Weiterverarbeitung), während die Sinterröstung den für den pyrometallurgischen Verfahrensschritt notwendigen gröberen Sinter produziert.

Verschiedene Reduktionsverfahren

Alle Zinkgewinnungsverfahren beruhen auf dem zweistufigen Röst-Reduktions-Verfahren. In der ersten Stufe werden die Vorstoffe zur Entfernung des Schwefels und Überführung des Zinksulfids in Zinkoxid geröstet, in der zweiten Stufe wird die Reduktion zu metallischem Zink durchgeführt. Bei über 80 % der Weltzinkerzeugung wird dieser Reduktionsschritt hydrometallurgisch mittels Elektrolyse durchgeführt. Etwa 15 % der Weltzinkerzeugung basieren auf dem pyrometallurgischen Imperial-Smelting-Verfahren, bei dem in einem Schachtofen mit Hilfe von Koks der Reduktionsschritt durchgeführt wird. Das gebildete Zink wird in einem nachgeschalteten Kondensator als Metall niedergeschlagen und so abgetrennt.

Hydrometallurgische Zinkgewinnung

Patentiert wurden die Verfahrensschritte zur Zinkgewinnung aus wässrigen Lösungen bereits 1880/81. Erst 1915 wurde in den USA die erste Versuchsanlage mit einer Kapazität von 25 t/Tag in Betrieb genommen. Im folgenden Jahr entstanden die ersten grosstechnischen Anlagen. Heute werden nach diesem Verfahren über 80 % der weltweit 7.2 Mio t/Jahr (1991) erzeugt. Damit ist Zink das einzige wichtige Gebrauchsmaterial, das überwiegend hydrometallurgisch erzeugt wird. Dazu wird Zinkoxid durch Zugabe von Schwefelsäure in Lösung gebracht und anschliessend an Aluminiumkathoden abgeschieden (Zink 1994). Die Abscheidung von Zink aus den sauren Lösungen wird trotz der im Vergleich zu den Zn^{2+} -Ionen thermodynamisch leichteren Entladung der H^+ Ionen durch die hohe Überspannung des Wasserstoffs am Zink ermöglicht. Hervorzuheben ist die aufwändige Elektrolytreinigung, die der eigentlichen Elektrolyse vorgeschaltet ist.

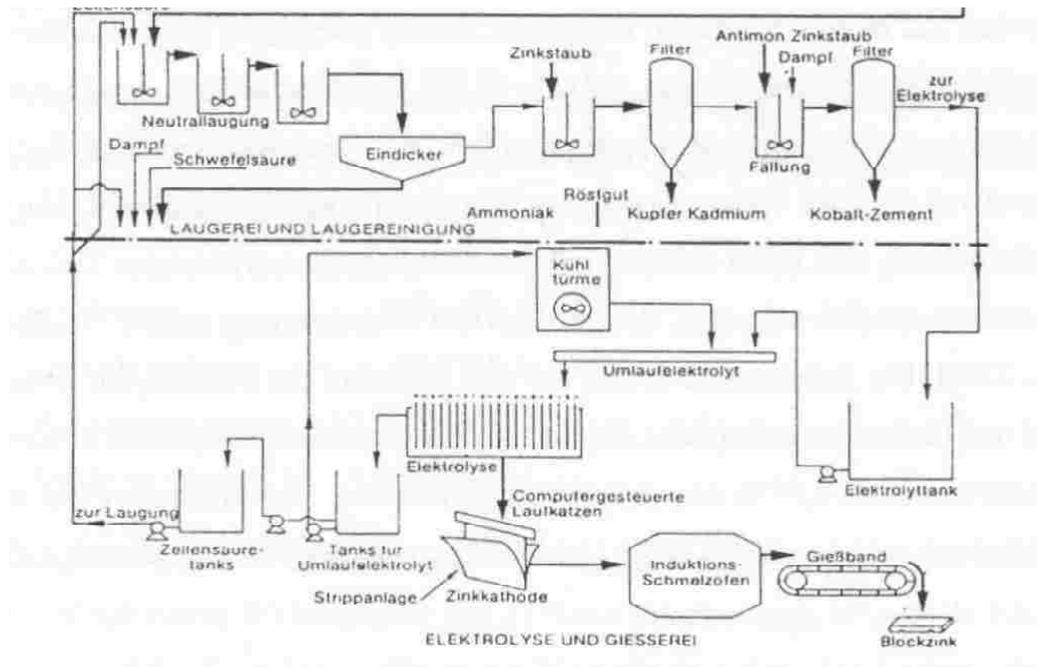


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Zinkelektrolyse (Johnen 1981).

Pyrometallurgische Zinkgewinnung

Von den im Laufe der Geschichte angewandten pyrometallurgischen Zinkgewinnungsprozessen hat heute nur noch das in den 1940iger und 1950iger Jahren in Grossbritannien entwickelte Imperial-Smelting-Verfahren Bedeutung. Alle anderen Verfahren (liegende und stehende Muffel (New Jersey-Verfahren)) sind entweder nicht mehr in Anwendung oder nur noch in unwesentlichem Masse an der Weltproduktion beteiligt (Zink 1994).

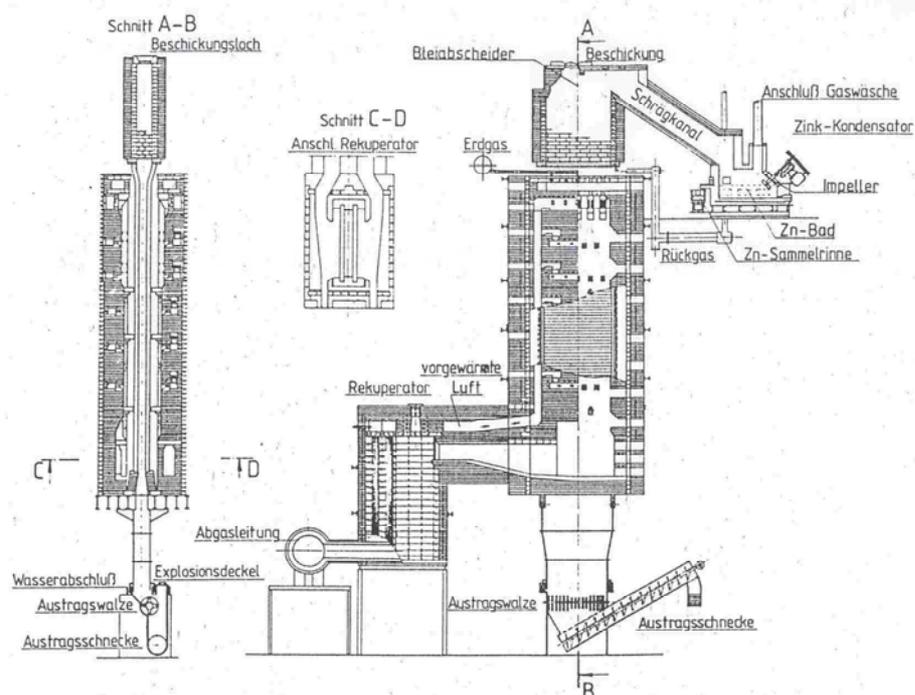


Abbildung 4.2: Das New-Jersey-Verfahren (Mehner 1985).

Beim New-Jersey-Verfahren wird die vertikale Retorte indirekt mit Erdgas beheizt. Damit wird die Rauchgasmenge im Reaktionsraum reduziert und die Oxidation des entstehenden Zinkdampfes eingeschränkt. Zunächst werden die Produkte der Sinterröstung, die neben Zinkoxid auch Bleioxid enthalten, mit Zn-Abfällen, Gaskohle und Petrolkoks gemahlen und bei etwa 850 °C brikettiert. Der Zinkgehalt der Briketts liegt bei etwa 44 %, die nachfolgend in einer stehenden, aus SiC-Steinen gefertigten Retorte bei etwa 1320 °C verhüttet werden. Im aufgesetzten Bleiabscheider werden die Reaktionsgase auf etwa 850 °C abgekühlt, wobei bereits Blei abgeschieden wird, um dann zur Kondensation von Zink in einen Zinkkondensator geleitet zu werden (Mehner 1985).

Der Hochofen des Imperial-Smelting-Prozesses wird hingegen direkt mit Röstgut von 25-100 mm Korngröße sowie Koks und Zinkabfällen beschickt und auf etwa 800 °C vorgeheizt. Mit vorgeheizter Luft entsteht bei 950-1100 °C Kohlenmonoxid, welches die Zink- und Bleioxide zu den Metallen reduziert. Im Gegensatz zum New-Jersey-Verfahren wird die Prozesswärme allein durch die Verbrennung der Kohle bereit gestellt, wodurch dieses Verfahren als reiner Hochofenprozess einzustufen ist. Zink liegt als Dampf vor und verlässt mit den Gichtgasen den Ofen, um in einem Zink/Blei-Sprühkondensator absorbiert zu werden. Dort wird das gewonnene Zink separiert und einer anschließenden Raffination unterzogen (IMC 2000).

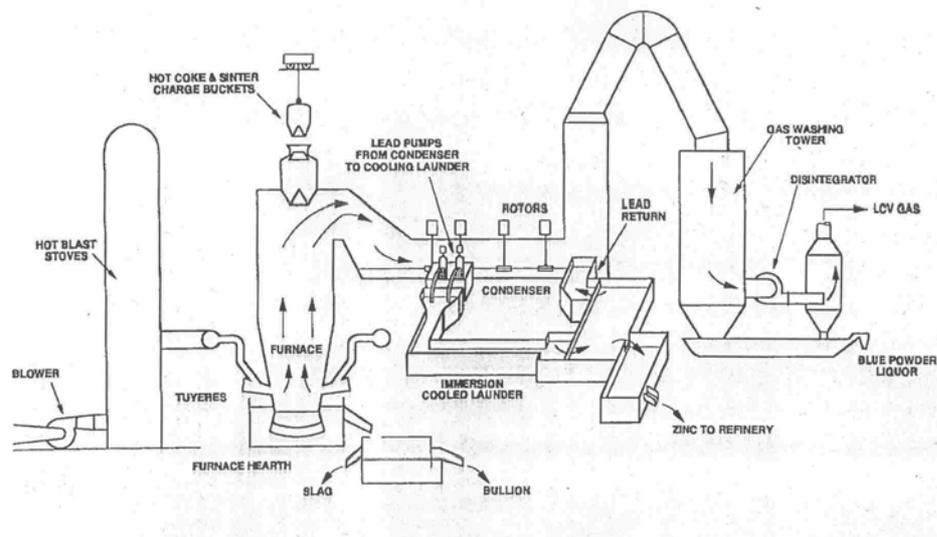


Abbildung 4.3: Der Imperial Smelting Prozess (IMC 2000).

Für die Entwicklung des Verfahrens war es von entscheidender Bedeutung, die Existenz von Zinkdampf in Gegenwart von CO_2 zu untersuchen. Gelöst wurde das Problem der Zinkoxidation durch die Überhitzung der Gichtgase in dem mit geschlossener Gicht betriebenen Schachtofen. Mit

der Entwicklung des Bleisprühkondensators zur Absorption des Zinks ist die simultane Erzeugung von Zink und Blei ausserhalb des Schachtofens möglich (Zink 1994).

Energieverbrauch

Ein Vergleich des spezifischen Energieverbrauchs der verschiedenen Verfahren macht deutlich, dass heute nur noch die Elektrolyse und das Imperial-Smelting-Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen nennenswerte Bedeutung haben können.

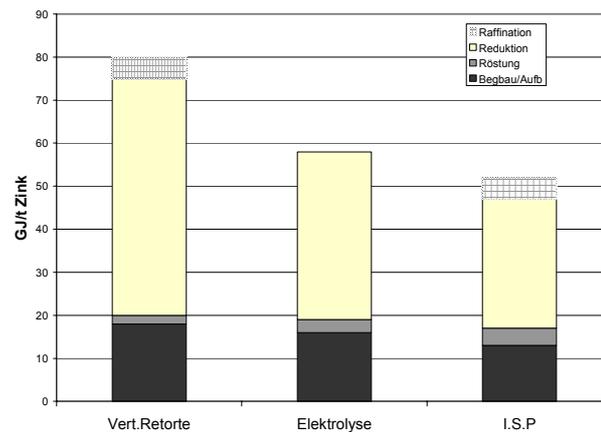


Abbildung. 4.4: Energieverbrauch der verschiedenen Zinkdarstellungsverfahren (Antrekowitsch 2001).

4.2 Quenchmethoden in der klassischen Zinkdarstellung

Der in Kapitel 3.4 vorgestellte Zn/ZnO-Kreislauf und die damit verbundene solarthermische Erzeugung von Zink erfordern nach erfolgter Dissoziation von ZnO einen Verfahrensschritt zur Rekuperierung des entstandenen Zinkdampfes. Dieser sollte durch Kondensation geschehen. Als Vorbild können hier die Prozessstufen aus der traditionellen pyrometallurgischen Zinkproduktion dienen, die nachfolgend erörtert werden, nachdem zunächst einige physikalischen Vorgänge näher beschrieben werden.

Nebelbildung

Hanna (1989) beobachtet bei der Kondensation von metallischen Dämpfen, dass die Stoffe die Tendenz haben, in der Gasphase zu bleiben, anstatt zu kondensieren. Es bildet sich ein Nebel, der durch feine Tropfen mit einem Durchmesser zwischen 1 und 10 μm charakterisiert ist. Diese Tropfen sind so klein, dass sie sich wie ein Gas verhalten und deshalb schwierig zu kondensieren sind. Der Nebel entsteht, wenn Dämpfe so weit abgekühlt werden, dass ihr Partial-Druck in der

Gasphase größer ist als ihr Sättigungsdruck. Das System ist also übersättigt. Jedes Kondensationsverfahren, in dem das Kondensat ein relativ hohes Molekulargewicht hat und im Gemisch mit nichtkondensierbaren Gasen vorliegt, erzeugt Nebel. Diese schwer kondensierbaren Moleküle haben einen niedrigen Diffusionskoeffizient in der Gasphase. Die Anwesenheit des nicht kondensierbaren Gases ist der Grund für die Bildung dieser feinen Tropfen, da die kondensierbaren Moleküle eine Grenzschicht aus nicht-kondensierbarem Gas passieren müssen, um dann auf einer kalten Oberfläche zu kondensieren. Zur Kondensation muss die freie Gibb'sche Energie der Gasphase grösser sein als die Summe der Gibbschen Energien von Flüssigkeit und Grenzfläche.

Hanna (1989) beschreibt sechs verschiedene Mechanismen, wie die Übersättigung und nachfolgende Nebelbildung zu Stande kommen:

- 1) Nebelbildung durch Wirbel, molekulare Diffusion und thermische Leitung bei erzwungener konvektiver Kühlung, wie bei gewöhnlicher Kondensation.
- 2) Nebelbildung im Kühlvorgang mittels Strahlung bei Mischungen deren Kondensationstemperatur hoch ist (> 2000 K). Dieses Phänomen tritt nur bei polyatomaren Gasen auf (SO_3 , H_2O , NH_3), die über Komponenten zur Strahlungsübertragung verfügen.
- 3) Nebelbildung infolge chemischer Reaktion bei Dämpfen in einer kondensierbaren Mischung, bei der die Produkte der Reaktion einen tieferen Dampfdruck als die Reaktanden haben, wie z.B. bei der Schwefelsäure-Produktion aber auch bei der Zinkkondensation (Zinkoxid hat einen tieferen Dampfdruck als Zink), wobei im letzten Fall eher von einem Aerosol zu sprechen ist.
- 4) Nebelbildung infolge turbulenter Mischung von Dämpfen und Gasen wie bei der atmosphärischen Nebelbildung und bei Nebelbildung hinter einer Ultraschalldüse.
- 5) Nebelbildung infolge adiabatischer Expansion von Gas- oder Dampfmischungen.
- 6) Nebelbildung infolge molekularer Diffusion und thermischer Leitung wie sie z.B. am Ende einer wolkenfreien Nacht in Regionen mit stagnierender Luft auftritt.

Die wichtigsten Nebelbildungsvorgänge sind die ersten drei Typen. Diese wurden intensiv erforscht. Die die Nebelbildung beeinflussenden Parameter sind Druck, die Temperatur der Kondensatoroberfläche und die Eintrittstemperatur der Gasmischung in den Kondensator. Hanna (1989) hat die Zinkkondensation in einem Rohr modelliert und die Abreicherung der Gasphase

durch Nebelbildung berechnet. Die Eintrittsmischung enthält Zinkdampf und Stickstoff. Die Resultate können so zusammengefasst werden:

Je höher die Eintrittstemperatur der Mischung ist (zwischen 1100 und 1300 °C), desto kleiner ist die Tendenz zur Nebelbildung. Sofern die Temperatur unterhalb von 670 °C liegt, enthält die Mischung hauptsächlich Nebel. Dies gilt für einen Zinkanteil von etwa 97 %. Enthält die Mischung nur noch 25 % Zink, so liegt diese Temperatur bei etwa 480 °C. Allgemein gilt: Je größer das Verhältnis von Zink zu Stickstoff ist, desto höher sind die Verluste infolge Nebelbildung. Je höher die Wandtemperatur des Kondensators ist, desto weniger Nebelbildung tritt auf, wobei dieser Effekt kleiner ist als die Auswirkung der Zinkkonzentration im eintretenden Gasstrom. Je höher der Gesamtdruck im Kondensator ist, desto höher ist die Tendenz der Nebelbildung.

Die Nebelbildung wirkt sich nicht nur dadurch negativ auf die Zn-Ausbeute im Kondensator aus, dass ein grösserer Teil des erwünschten Produkts mit dem Transportgas ausgetragen wird, sondern beeinträchtigt die Ausbeute auch durch Oxidation, die gerade an den sehr feinen Tropfen bevorzugt abläuft. Ein Kondensator sollte zwei Anforderungen genügen: Erstens muss während der Zinkkondensation die Bildung von feinen Zinknebeln unterdrückt werden; zweitens muss die chemische Reaktion mit dem in der Gasphase enthaltenen Oxidationsmittel unterbunden werden. Beim Imperial-Smelting-Prozess (ISP) ist es Kohlendioxid, in der rein solarthermischen Produktion von Zink aus Zinkoxid ist es Sauerstoff. Zur Unterdrückung der Nebelbildung ist die Verwendung der nachfolgend beschriebenen Kondensatoren besonders geeignet.

Der 'Splash'-Kondensator

Die metallurgische Industrie bedient sich eines besonderen Kondensatortyps, des 'Splash'-Kondensators. Bei den klassischen pyrometallurgischen Darstellungsverfahren enthält die in den Kondensator eintretende Gasmischung neben Zinkdampf noch CO und CO₂ wobei der Anteil an Kohlendioxid 2 % nicht übersteigen darf, da sonst die Zinkausbeute signifikant sinkt (Zink 1994). Enthält die Gasmischung etwa 30 % Zink, 10 % CO₂ und 60 % CO, darf die Gastemperatur nicht unter 1030 °C fallen, da sonst die Oxidation des Zinks beginnt. Deshalb muss das Gas ausreichend schnell gekühlt werden. Mit einem 'Splash'-Kondensator kann diese schockartige Abkühlung erreicht werden (IMC 2000). Man findet zwei Typen von 'Splash'-Kondensatoren: den Blei-Zink-'Splash'-Kondensator im Imperial-Smelting-Process und den reinen Zink-'Splash'-Kondensator, der auch beim New-Jersey-Verfahren angewendet wird.

Das Gichtgas aus dem ISP mit einem CO-Gehalt von etwa 20 % wird im Kondensator von 1000 °C auf 440 °C abgekühlt. Gleichzeitig wird der Zinkdampfgehalt von etwa 7-8 % mit Hilfe des Bleis aus dem Gasstrom ausgetragen. Dazu wird Blei im Gegenstrom zum Gichtgas geführt und mit Hilfe von Rotoren in feinen Tropfen versprüht. Pro Tonne Blei können so 2,5 kg Zink aufgenommen werden. So erhöht sich der Zinkgehalt des Bleis beim Durchgang durch den Kondensator von 2,25 % auf 2,5 %. Gleichzeitig wird Blei von rund 445 °C auf etwa 550 °C erwärmt.

Der Blei-Zink-'Splash'-Kondensator

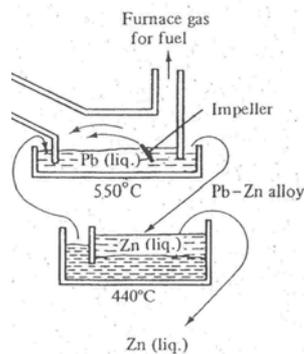


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung eines Blei-Zink-Splash-Kondensators (Takasu 1995).

Die Temperatur des Gichtgases nach dem Kondensator liegt bei etwa 450 °C. Blei wird aus dem Kondensator in eine Kühlrinne gepumpt und dort durch Eintauchen von Kühlschlangen wieder auf Temperaturen knapp oberhalb des Zinkschmelzpunktes abgekühlt. Dabei scheidet sich auf der Oberfläche flüssiges, metallisches Zink ab, das in einem nachgeschalteten Siegerofen gesammelt wird und in einen Giessoßen überlaufen kann. Blei fließt wieder in den Kondensator zurück, während Zink aus dem Giessoßen abgestochen wird. Das so gewonnene Zink hat dann eine Reinheit von 98 % bis 98,5 % und wird einer Raffination unterzogen. Der wesentliche Mechanismus des Zink-Blei-Kondensators ist eine gasdiffusionskontrollierte Absorption. Der Diffusionswiderstand in der flüssigen Phase ist sehr klein. Besser würde man also den 'Splash'-Kondensator als Absorber bezeichnen. Die Bildung von Zinknebeln ist demnach langsamer als die Diffusion des Zinkdampfes in das flüssige Blei. Erst dort findet die Kondensation von Zink statt. Damit wird einer möglichen Oxidation von Zink entgegengewirkt (Takasu 1995). Sofern der Kondensator bei Temperaturen um den Schmelzpunkt von Zink betrieben wird, ist die Ausbeute an Zink stark limitiert. Mit einer Temperatur um 500 °C sind hingegen Ausbeuten grösser als 95 % erzielbar, weil die Nebelbildung so unterdrückt wird (Turner 1994).

Der Zink-'Splash'-Kondensator

Ein kleiner Zink-Splash-Kondensator wurde zuerst von ISP-Ltd. etwa 1945 entwickelt, um die Zinkdämpfe aus dem vertikalen Retortenverfahren niederzuschlagen. Der eintretende Gasstrom enthält etwa 40 % Zink, 45 % CO und weniger als 1 % CO₂. Mittels eines aus Graphit gefertigten Rührers wird aus einem Bad von flüssigem Zink ein Sprühnebel von Zinktropfen generiert, der den eintretenden Zinkdampf durch Kondensation niederschlägt. Das Bad besitzt einen Überlauf, um sein Volumen konstant zu halten. Kühlschlangen führen die Kondensationswärme ab und ermöglichen so eine Ausbeute von etwa 97 % des eintretenden Zinks (IMC 2000).

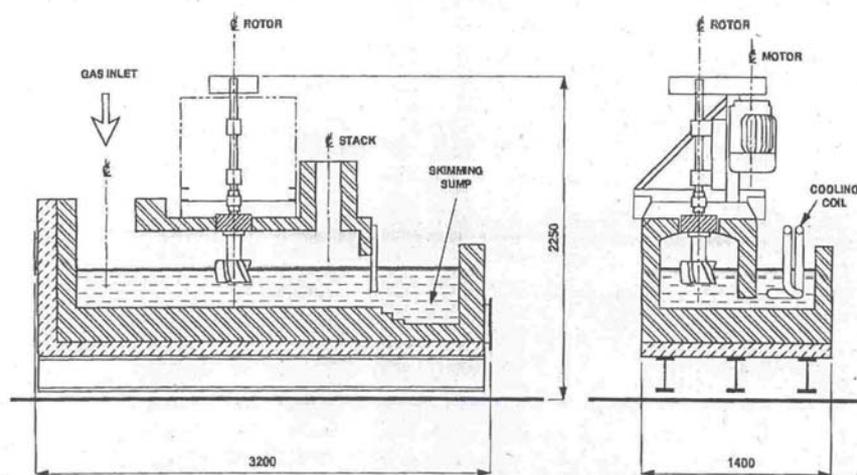


Abbildung 4.6: Zink-Splash-Kondensator nach ISP (IMC 2000).

Weitere Kondensatoren

Der reine Zink-'Splash'-Kondensator ist nicht nur aus ökologischen Gründen vorzuziehen. Der Stoffkreislauf bezüglich des Bleis beim Zink/Blei-Kondensator ist erheblich, da pro Tonne Blei nur etwa 2,5 kg Zink aufgenommen werden können. Das von der Tetronics Research & Development Co. (Chapman 1990) entwickelte Verfahren (Abbildung 4.7) zur Behandlung schwermetallhaltiger Flugasche kommt mit einem Zink-Kondensator auch ohne Blei als Absorbens aus. Allerdings ist ein Plasmaofen vorgeschaltet, der Austrittstemperaturen von bis zu 1500 °C erreicht. Dieser Kondensator eignet sich besonders, wenn das eintretende Gas nur wenig Blei enthält. Der Kondensator hat einen Wirkungsgrad von 60 % da die Zinknebelbildung mit einem reinen Zinkbad grösser als mit einem Bleibad ist.

Auch der von der auf Batterie-Recycling spezialisierten Firma Batrec (Schweiz) verwendete Zink-'Splash'-Kondensator hat einen niedrigen Wirkungsgrad (50%), der allerdings wesentlich auf metallische Verunreinigungen zurückzuführen ist.

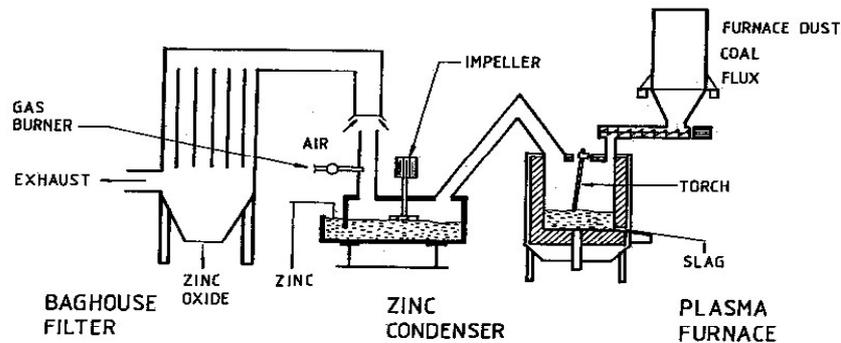


Abbildung 4.7: Zink-Kondensator nach Tetronics (Chapman 1990).

Die Eintrittsgastemperatur beträgt hier 1100 °C, die Austrittsgastemperatur 250 °C und die Zinkbad-Temperatur 470 °C. Innerhalb dieses Kondensators herrscht ein Unterdruck von 1 bis 3 mbar.

Der Weaton-Najarian-Kondensator besteht aus einer schräg verlaufenden Wanne, die mit flüssigem Zink gefüllt ist. Das Gichtgas wird durch die Flüssigkeit geleitet und soll so die kondensierbaren Stoffe an das Bad abgeben, welches durch einen Überlauf auf konstanter Grösse gehalten wird. Wehre im Bad verbessern den Stoffaustausch (Southwick 1998).

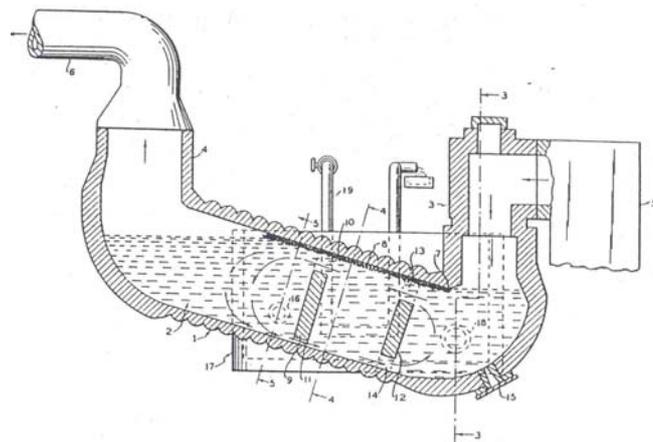


Abbildung 4.8: Der Weaton-Najarian-Kondensator (Southwick 1998).

Ein weiterer interessanter Ansatz wird in dem Patent von Pargeter und Bunney (1993) beschrieben und in Abbildung 4.9 skizziert. Ein aus zwei miteinander verbundenen Bädern (11 und 12) bestehender Kondensator führt im ersten Bad flüssiges Zink, das mit einer inerten Salzschnmelze

(24) bedeckt ist. Das Salz hat eine kleinere Dichte als Zink und bei den Betriebstemperaturen oberhalb 700 °C einen vernachlässigbaren Dampfdruck gegenüber Zink. Mittels eines Rührers (22) wird ein 'Splash' in dem das erste Becken passierenden Gasstrom erzeugt. So wird Zinkdampf kondensiert und im Bad absorbiert.

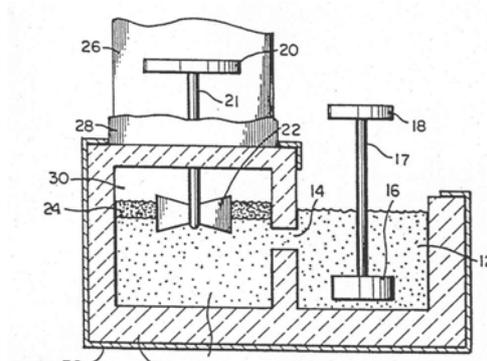


Abbildung 4.9: Doppelkondensator mit Salzschnmelze (US-Patent 5,258,055).

Über ein Wehr (14) gelangt das flüssige Zink in das zweite Becken (12), ohne das Salz (24) mit aus dem ersten Becken (11) auszutragen. Dieses Prinzip lässt sich auch für andere Metaldämpfe anwenden, sofern der Dampfdruck der Salzschnmelze gegenüber dem Metall klein genug ist. Es findet eine Mischung von NaCl und KCl Verwendung, deren Dampfdruck kleiner als 0,004 bar bei 707 °C ist. Die hohe Temperatur verhindert die Oxidation von Zink zu Zinkoxid mittels CO₂ aus dem Imperial Smelting Prozess. Selbst bei CO₂/CO-Verhältnissen von 5:1 bilden sich nur kleine Mengen Zinkoxid.

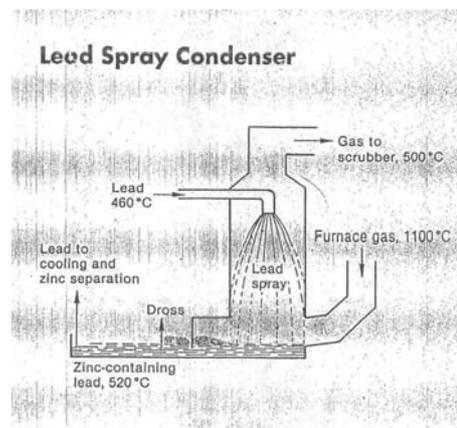


Abbildung 4.10: Der Blei-Spray-Kondensator (IMC 2000).

Es wird auch vorgeschlagen, das Gichtgas durch ein 'Spray' anstelle eines 'Splash' zu kondensieren. Die Tropfen mittels eines Rührers in Schwebelage zu halten, dürfte allerdings deutlich schwieriger sein,

als die Gase durch einen Rieselturm zu leiten. Die nachfolgende Abbildung zeigt einen solchen Spraykondensator mit Blei als Absorbens (IMC 2000).

Vergleich

Hinsichtlich der Entscheidung, welches der vorgestellten Konzepte besser geeignet ist, spielt neben der Unterdrückung der Nebelbildung sicherlich die Zusammensetzung der eintretenden Gasmischung eine große Rolle. Eine vergleichende Übersicht bezüglich des verwendeten Verfahrens, seiner Betriebsbedingungen und erzielten Ausbeuten gibt Gourtsoyannis (1979):

Tabelle 4.1: Vergleichende Übersicht zum Einsatz von Kondensatoren.

Prozess	Kondensator- typ	Kondensator- medium	Zn%	CO ₂ %	CO%	Ausbeute%	Durchsatz (m ³ /min)
Elektrothermisch	Blasen	Zn	45	<1	45	90-97	15-50
Vertikale Retorte	'Spray'	Zn	40	<1	45	95	5
Imperial.Smelting	'Spray'	Pb	7	12	20	85-90	300-500

Der Zink/Blei-'Splash'-Kondensator des IS-Prozesses erzielt zwar nur eine relativ niedrige Ausbeute, aber das eintretende Gas hat ein sehr großes CO₂ / Zn-Verhältnis. Die reinen Zink-'Splash'-Kondensatoren arbeiten nur in einer sehr viel reduktiveren Atmosphäre zuverlässig.

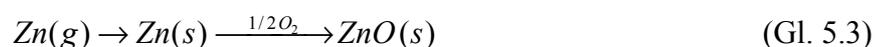
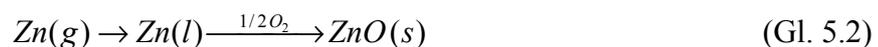
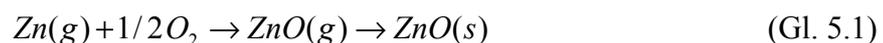
In der metallurgischen Industrie ist der 'Splash'-Kondensator eine geeignete Lösung für die Zinkkondensation. Allerdings enthält hier der eintretende Gasstrom keinen Sauerstoff. Im solaren Zinkkreislauf hingegen würde im Kondensator pro Mol Zink ein halbes Mol Sauerstoff vorliegen. Sauerstoff ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Kohlendioxid. Damit dürfte der Wirkungsgrad, selbst bei der Verwendung eines Zink / Blei- 'Splash'-Kondensators, deutlich niedriger ausfallen. Zu diesem Ergebnis kommt auch Gammon (1974), der die Vorgänge im Blei-'Splash'-Kondensator untersucht. Weiterhin kann die Kondensation von Zinkgas mit einem nicht kondensierbaren Gas Zink-Nebel erzeugen. Dieser Nebel wird die Zinkoxidation begünstigen, da das Oberflächen/Volumen-Verhältnis sehr groß ist.

5 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden Überlegungen angestellt, unter welchen Bedingungen die Reaktion von Zink und Sauerstoff abläuft und wie sie unterdrückt werden kann. Es werden Reaktormodelle vorgestellt, sowie die Methodik der experimentellen Auswertung gezeigt. Abschliessend wird erläutert wie die Oxidation von Zink durch den Stofftransport limitiert sein kann und ein Modell erstellt, das dieses Phänomen durch Diffusion beschreibt.

5.1 Mögliche Mechanismen der Oxidation von Zn(g)

Die solarthermische Dissoziation von Zinkoxid liefert als Produkte Zn(g) und Sauerstoff, die im Gleichgewicht mit dem Edukt bei seiner Zersetzungstemperatur im Reaktor vorliegen. Im nächsten Schritt müssen die beiden Stoffe wirkungsvoll getrennt werden, um das gewünschte Produkt, Zn(s), mit hoher Ausbeute zu erhalten. Vor der Auswahl des am besten geeigneten verfahrenstechnischen Konzeptes zur Trennung und Abscheidung von festem Zink ist neben thermodynamischen Parametern wie Druck und Temperatur eine Vorstellung der möglichen Reaktionsmechanismen sowie der Kinetik für die Reaktion der Produkte sinnvoll. Mit diesen Kenntnissen kann dann die Konzeption und Dimensionierung des gesamten Reaktors und ganz besonders der Trennstufe vorgenommen werden. Nach erfolgter Dissoziation von Zinkoxid sind ohne die Berücksichtigung von Oberflächeneinflüssen die folgenden Reaktionen denkbar:



Jede dieser Reaktionen wird nur bei bestimmten Drucken und Temperaturen quantitativ ablaufen und ihrem eigenen kinetischen Gesetz gehorchen.

Oxidation von Zink mit CO₂

Bislang ist über den Mechanismus der Reaktion von gasförmigem Zink mit Sauerstoff und die Existenz etwaiger Zwischenstufen wenig bekannt. Hingegen sind die Mechanismen und die Kinetik der Reaktion von Zn(g) mit CO bzw. CO₂ intensiv studiert worden (Clarke 1975, 1978, 1979, 1982, Lewis 1995). Diese Reaktionen sind deshalb intensiv erforscht worden,

weil sie eine grosse Rolle bei der karbothermischen Darstellung von Zink nach dem Imperial-Smelting-Prozess spielen. Die Arbeiten belegen einerseits einen autokatalytischen Mechanismus bezüglich Kohlenmonoxid, andererseits keine Abhängigkeit von der Masse an gebildetem ZnO. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Oxidation von Zink hängt sowohl von der Temperatur als auch vom Partialdruck der beiden Reaktanden ab (Osborne 2001).

Bei kleinem CO/CO₂-Verhältnis wird grobkristallines ZnO gebildet, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Partialdrucke von Zink und CO₂. Ist das Verhältnis jedoch gross, so bildet sich feinkristallines ZnO und die Geschwindigkeit ist den Partialdrucken von Zn und CO proportional (Lewis 1992).

Oxidation von Zink mit Sauerstoff

Krupowski und Balicki (1937) finden für die Geschwindigkeit der Oxidation von flüssigem Zink keine Unterschiede bei der Verwendung von Luft oder reinem Sauerstoff. Dieses Phänomen wird auch für das feste Metall beobachtet. Dies bedeutet, dass die Reaktion mit relativ kleinen Geschwindigkeiten abläuft und die Diffusion des Sauerstoffs in das Zink geschwindigkeitsbestimmend ist. Bereits ab etwa 1000 K beginnt eine leichte Zinkverdampfung. Unterhalb dieser Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit der Temperatur an, oberhalb sinkt sie wieder. Dies zeigt, dass die Oxidation von flüssigem Zink rascher verläuft als die Oxidation von gasförmigem Zink.

Moore und Lee (1950) ermitteln für die Oxidation von Zinkfolien bei einer Temperatur zwischen 623 K und 700 K eine Kinetik, die durch Diffusion durch die bereits gebildete Zinkoxidschicht bestimmt ist. Bei Temperaturen unterhalb 623 K wird eine logarithmische Kinetik gefunden. Die Geschwindigkeitskonstante ist dem Belegungsgrad, bestimmt aus der Langmuirschen Adsorptionsisothermen, proportional. So ist die Adsorption von Sauerstoff geschwindigkeitsbestimmend. Dies wird auch durch die Beschleunigung der Sauerstoffadsorption bei Zusatz von Ozon gezeigt.

Cope (1960) kommt auch zu der Auffassung, dass die Kinetik der Oxidation von Zink in einem ähnlichen Temperaturbereich (740 K - 1000 K) von der Diffusion des Sauerstoffs in bereits gebildetem ZnO bestimmt wird. Bei hohen Drucken spielt der Sauerstoffpartialdruck hingegen keine Rolle mehr. Die gefundene Streuung der Geschwindigkeitskonstanten steht im

Zusammenhang mit Verunreinigungen, obwohl das eingesetzte Zink eigens frisch destilliert wird und auch die Gase einer sorgfältigen Reinigung unterzogen werden.

Existenz von ZnO(g)

Für die Auswahl der richtigen 'Quenchmethode' für das System Zn(g)/O₂ ist es entscheidend den Reaktionsmechanismus dieser beiden Spezies zu ZnO zu verstehen. In diesem Zusammenhang stellt sich ganz besonders die Frage, ob diese Reaktion homogen in der Gasphase abläuft oder eine Oberfläche notwendig ist. Es gibt nur wenige Hinweise in der Literatur auf diese Frage bezüglich der Oxidation von Zink mit Sauerstoff. So ist es naheliegend, eine Hypothese aufzustellen und Indizien für deren Beweis zu finden. Wenn die Reaktion homogen in der Gasphase ablaufen soll, dann muss das Produkt dieser Reaktion auch gasförmig vorliegen können.

Es wird dargelegt, dass gasförmiges Zinkoxid nicht (Watson 1993), oder zumindest nur in sehr kleinen Mengen existiert (Palumbo 1998). Bereits Pourbaix (1944) findet, dass ZnO nicht sublimiert, sondern in Zink und Sauerstoff dissoziiert. So ist die Existenz von gasförmigem Zinkoxid sehr unwahrscheinlich (Secco 1959). Lediglich Shiojiri und Kaito (1981) kommen zu dem Schluss, dass die Bildung von Zinkoxid auch in der Gasphase stattfindet. Sie beobachten dies in einer Zinkflamme bei einer Temperatur zwischen 800 und 1100 K.

Die Mehrheit der Autoren ordnet die Oxidation von Zinkdampf als heterogene Reaktion ein. Die massenspektroskopische Methode von Watson (1993) und Secco (1959) einerseits, und die thermodynamischen Berechnungen von Palumbo (1998) andererseits, stützen die Hypothese sehr gut, hingegen sind die eher qualitativen Beobachtungen von Shiojiri und Kaito (1981) weniger überzeugend.

Damit kann gefolgert werden, dass die Oxidation von Zink, sofern keine weitere Oberfläche zur Verfügung steht, wesentlich nur an flüssigem oder festem Zink abläuft. Damit kommt nur eine Reaktion nach Gleichung 5.2 oder 5.3 in Betracht, deren möglicher Ablauf nachfolgend diskutiert wird.

5.2 Bedeutung von Oberflächen für die Reaktion zu ZnO(s)

Es ist schwer vorstellbar, wie Zinkdampf mit Sauerstoff ohne eine Oberfläche reagieren kann. Eine Oberfläche erhöht die Chance eines Zusammenstosses von Zink und Sauerstoff und ermöglicht eine Abscheidung von festem Zinkoxid. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass ein metastabiles System von Zink und Sauerstoff im gasförmigen Zustand existiert, bevor die Spezies eine Oberfläche zur Reaktion finden. Auch Weidenkaff (1998) kommt zu der Auffassung, dass gasförmiges Zink und Sauerstoff bei jeder Temperatur koexistieren können, sofern keine Oberfläche zu einer Keimbildung für die Reaktion zu ZnO zur Verfügung steht.

Auch für die Oxidation von Zinkdampf in CO/CO₂-Mischungen kommen Scott (1972) und Clarke (1975) und 1978) zu dem Schluss, dass diese Reaktion nicht ohne Oberfläche ablaufen kann. Für diese Reaktion in Anwesenheit von H₂ oder Wasser wird von Clarke (1982) ebenfalls ein Mechanismus an einer Oberfläche ermittelt. Für die Oxidation von Zinkdampf mit Sauerstoff, wird auch von Weidenkaff (2000) ein heterogener Mechanismus favorisiert.

Bei einem homogenen Mechanismus hingegen sollte auch das Produkt der Reaktion von gasförmigem Zink und Sauerstoff gasförmig vorliegen. Selbst wenn man die Existenz von gasförmigem Zinkoxid zeigen könnte, wäre dessen Konzentration zu klein, um die Geschwindigkeit zur Reaktion von festem Zinkoxid zu beeinflussen. Palumbo (1998) berechnet den Molenbruch von gasförmigem Zinkoxid im gesättigten Dampf mit der von Watson (1993) spektrometrisch ermittelten Dissoziationsenergie von Zinkoxid. Zunächst wird dazu die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die homogene Gasphasenreaktion von Zink und Sauerstoff zu Zinkoxid berechnet. So erhält Palumbo (1998) einen Partialdruck für ZnO (g) von 5×10^{-5} at bei 1700 K und 10^{-3} at bei 2200 K. Diese Werte sind um den Faktor 100 kleiner als die Gleichgewichtskonzentrationen von Zink bei diesen Bedingungen (Palumbo 2003).

Es ist bekannt, dass in übersättigten Systemen die Spezies mit höherem Partialdruck vorliegen können als ihr Gleichgewichtsdruck beträgt. Allerdings ist ein System gas/flüssig denkbar, für das die Oberflächenspannung eine charakteristische Grösse darstellt. Man muss sich fragen welche Grösse den Grad der Übersättigung in einem System gas/flüssig bestimmt. Inwiefern die Grösse der Oberfläche eine Rolle bei der Kondensation spielt lässt sich folgendermassen erklären:

Nach Lewis und Randall (1923) lässt sich die freie Gibbs'sche Enthalpie eines Systems gas(g) / flüssig (l) schreiben als:

$$G = G^s + G^g + G^l \quad (\text{Gl. 5.4})$$

wobei neben den Gibb'schen Enthalpien für die flüssige und gasförmige Phase noch die G^s für die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen hinzukommt, da die Komponenten nicht gleichmässig in den Phasen verteilt sind.

Für einen Phasenübergang von gasförmig nach flüssig muss die freie Gibbs'sche Enthalpie der Gasphase mindestens gleich der Summe der freien Gibbs'schen Enthalpien der flüssigen Phase und der Grenzfläche sein.

$$G^g = G^l + G^s \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Für die freie Gibbs'sche Enthalpie der Grenzfläche kann geschrieben werden:

$$dG^s = \gamma ds \quad (\text{Gl. 5.6})$$

wobei γ die Oberflächenspannung und s die Grösse der Oberfläche angibt. Geht man davon aus, dass die sich bildende Flüssigkeit die Form einer Kugel hat, so ist ihr Volumen¹:

$$V = n v = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{Gl. 5.7})$$

Für den sich ändernden Stoffmengenanteil in der Flüssigkeit (Kugel) kann geschrieben werden:

$$dn = \frac{4\pi r^2}{v} dr \quad (\text{Gl. 5.8})$$

gleichzeitig ändert sich die Oberfläche der Kugel mit $ds = 8\pi r dr$

Für die Änderung der Gibbs'schen Enthalpie bei einem Stoffübergang von (g) nach (l) gilt dann:

$$dG^s = (G^g - G^l) dn \quad (\text{Gl. 5.9})$$

Substitution führt zu:

$$\gamma 8\pi r dr = (G^g - G^l) \frac{4\pi r^2}{v} dr \quad \text{bzw.} \quad G^g = G^l + \frac{2\gamma v}{r} \quad (\text{Gl. 5.10})$$

Aus Gleichung 5.10 ist ersichtlich, dass der Phasenübergang mit wachsendem Tropfenradius erleichtert wird.

¹ mit n = Stoffmenge und v = Molvolumen

Bezüglich der Reaktion von gasförmigem Zink mit Sauerstoff zur Bildung von festem Zinkoxid bleibt nur der Weg über eine Grenzfläche ($\text{ZnO(s)} / \text{Gas}$), sofern die Existenz von gasförmigem Zinkoxid ausgeschlossen werden kann. Palumbo (1998) und Lamoreaux (1987) zeigen, dass die Konzentration von ZnO(g) sehr klein ist. Es ist vorstellbar, dass die Bildung von festem Zinkoxid aus der Gasphase dann möglich ist, wenn gasförmiges Zink und Sauerstoff auf einer Oberfläche reagieren, wo das chemische Potential von ZnO(s) grösser ist als die Oberflächenspannung des Kristalls. So kann sich das Oxid bilden und wachsen (Palumbo 2003).

Es gibt noch ein weiteres thermodynamisches Argument, weshalb eine Oberfläche notwendig ist, um ZnO(s) aus Zink und Sauerstoff zu bilden: Die Verdampfungsenthalpie von ZnO(s) ist sehr hoch. So ist die Reaktion zu festem Zinkoxid nur an einer Oberfläche denkbar, die für den Abtransport der Reaktionswärme bei der Oxidation von Zink sorgt. Eine Reaktorwand, ein Wärmeübertrager oder ein Zink-'Cluster' können als Energierezeptor dienen, aber auch inerte Trägergasmoleküle.

Mögliche Oberflächen in der Gasphase

Weiterhin stellt sich die Frage, welcher Natur die Oberfläche ist. Denkbar ist die Konkurrenz zwischen Oberflächen verschiedener Art, die die Reaktion zu ZnO in der Gasphase beschleunigen können. Einem bestimmten Partialdruck von Zn(g) entspricht eine Temperatur, bei der Zn(g) homogen kondensieren kann. Hier ist ein 'Zinkcluster' möglich, dessen Radius für die Bildung von flüssigem Zink ausreichend ist. In diesem Moment steht dann auch die Oberfläche zur Bildung von ZnO zur Verfügung. Möglicherweise kann auch der Cluster selbst mit Sauerstoff unter Bildung von ZnO reagieren.

So ergeben vier Möglichkeiten für die Bildung von festem ZnO aus der Gasphase: entweder mit flüssigem Zink, festem Zink, über den 'Cluster' oder an Staubpartikeln. Die Prozesse mit flüssigem oder festem Zink können auch an gewöhnlichen Oberflächen stattfinden, so z.B. an Reaktorwänden oder an Wärmeübertragern. Der Unterschied zwischen der Möglichkeit einer Reaktion an einer Reaktoroberfläche oder dem Wärmeübertrager und der Oberfläche, die durch die Abscheidung von flüssigem oder festem Zink aus der Gasphase gebildet wird, liegt in der Kinetik.

Inerte Oberflächen

Feste Katalysatoren können zur Beschleunigung von Reaktionen in der Gasphase eingesetzt werden. Eine Reaktorwand oder ein Wärmeübertrager kann als fester Katalysator wirken. Je nach dem, ob beide oder nur eine Spezies an dieser Oberfläche adsorbieren, spricht man von der Langmuir-Hinshelwood oder der Eley-Rideal-Kinetik. Sie unterscheiden sich dadurch, dass im Fall der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum durchläuft, um danach trotz Erhöhung des Druckes einer Komponente wieder zu sinken (Logan 1997).

Ein Wärmeübertrager ermöglicht drei Reaktionswege zur Bildung von ZnO(s) . Erstens kann adsorbiertes flüssiges Zink mit Sauerstoff aus der Gasphase reagieren. Zweitens kann adsorbiertes festes Zink mit Sauerstoff aus der Gasphase reagieren. Schliesslich können sich auch beide Spezies an der Wärmeübertragerfläche zur Reaktion finden.

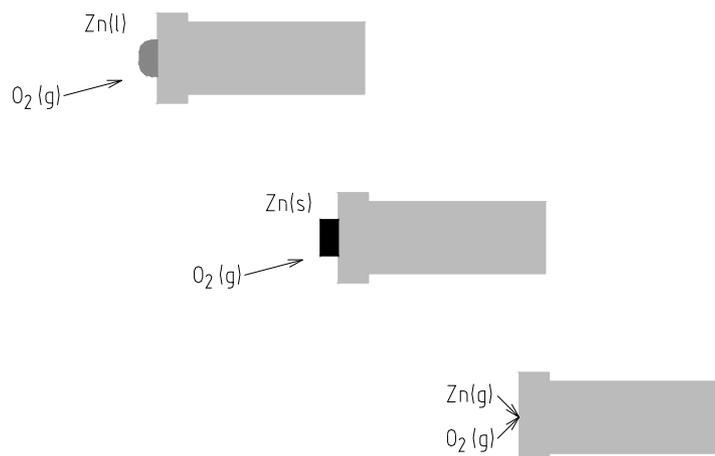


Abbildung 5.1: Reaktion von Zink mit Sauerstoff an einem Wärmeübertrager.

Oberflächen oberhalb und unterhalb des Siedepunktes von Zink

Ist der Mechanismus der Zinkdampfoxidation als heterogen einzustufen, dann sind oberhalb des Siedepunktes von Zink die Reaktorwände und andere Oberflächen, z.B. von Staubpartikeln von Bedeutung. Unterhalb des Siedepunktes hingegen ist mit der Bildung von Zinktropfen (Nebel) oder Aerosolen (Zn(s)) zu rechnen, die so die nötige Reaktionsfläche bereitstellen. Ausserdem kommen hier ebenfalls wieder die oben genannten Oberflächen in Frage. In einem Solarreaktor zur thermischen Darstellung von Zink aus Zinkoxid werden prinzipiell drei Zonen durchlaufen, die in Abhängigkeit von der Temperatur die entsprechenden Oberflächen bereitstellen. Besonders problematisch ist hier der

Übergangsbereich, da dort eine Vielzahl von Oberflächen zur Verfügung stehen und gleichzeitig die Temperatur noch hoch genug ist, um eine schnelle Oxidation von Zink einzuleiten.

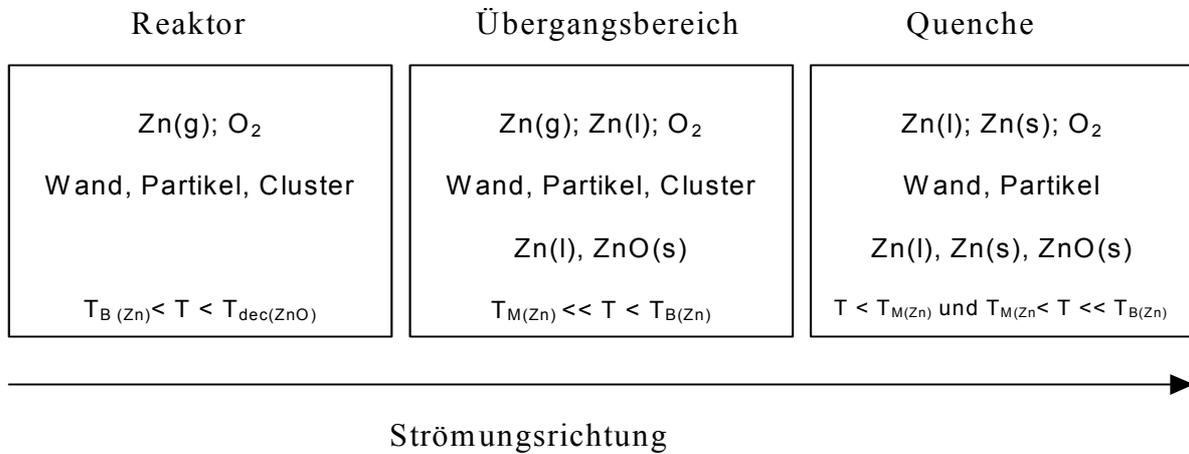


Abbildung 5.2: Die verschiedenen Reaktionsflächen bei hoher und niedriger Temperatur im Solarreaktor ($T_{B(Zn)}$ = Siedetemperatur von Zink, $T_{dec(ZnO)}$ = Zersetzungstemperatur von Zinkoxid, $T_{M(Zn)}$ = Schmelzpunkt von Zink).

Weidenkaff (1999) zeigt, dass ein Zinktropfen reaktiver als festes Zink ist. In Konkurrenz zur Reaktion von Zink mit Sauerstoff steht die gewünschte Nukleation von Zink zur Bildung eines ‚Zinkbulks‘. Die beiden Prozesse werden in Abbildung 5.3 veranschaulicht.

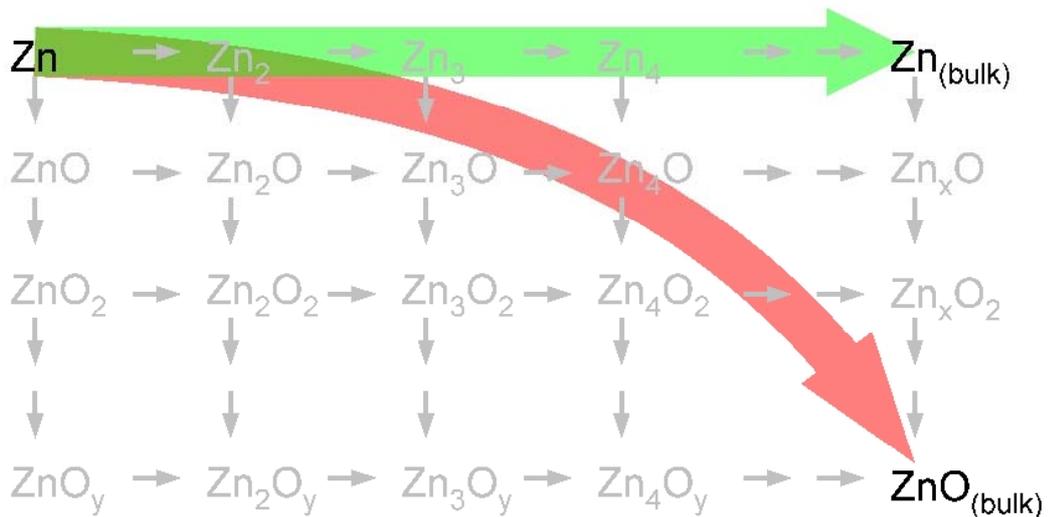


Abbildung 5.3: Mögliche Bildungsschritte zu ZnO oder Zn-'bulk' (Alxneit 2001).

Es ist zu erwarten, dass die Größe der zur Verfügung stehenden Fläche in direktem Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation, und auch zur Nukleation steht.

Sofern sich die Vorgänge in der Gasphase an Aerosolen abspielen, gelangt man in ein Dilemma. Einerseits sind Zinktropfen oder Zinkstaub mögliche Nukleationskeime, die die Bildung des 'Zink-bulks' beschleunigen und so zu dem gewünschten Produkt führen, andererseits begünstigen diese Keime in Gegenwart von Sauerstoff auch die Oxidation zu ZnO. Dann wäre ein Zinktropfen auf seiner Oberfläche mit einer dünnen Zinkoxidschicht überzogen.

Bevor nun weiteres Zink in das Innere des Tropfens durch diese Schicht diffundieren kann, um grössere Zinkagglomerate zu bilden, steht die Reaktion zu ZnO an der Oberfläche in Konkurrenz zu diesem Prozess. Ausserdem würde die Reaktion zu Zinkoxid durch die Diffusion von Sauerstoff durch die Zinkoxidschicht zum Zinktropfen im Inneren begünstigt. Abbildung 5.4 veranschaulicht diese Modellvorstellung.

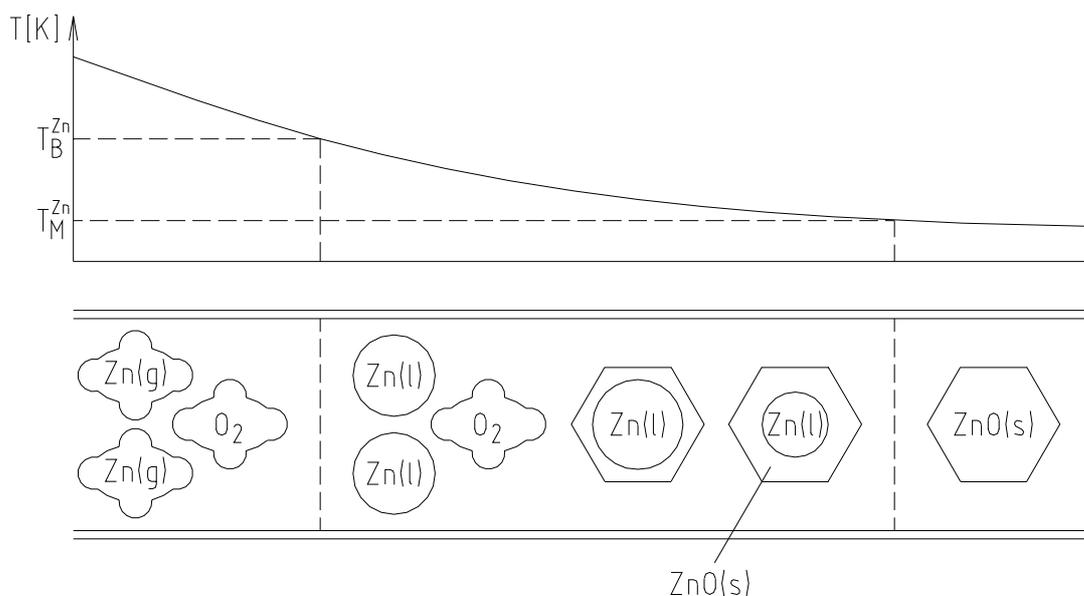


Abbildung 5.4: Die Bildung von ZnO aus Zinktropfen, ($T_{B(Zn)}$ = Siedetemperatur von Zink, $T_{M(Zn)}$ = Schmelzpunkt von Zink).

Im nächsten Kapitel werden die Möglichkeiten aufgezeigt, wie eine Maximierung der Zinkausbeute erreicht werden kann, ohne dass die Bildung von Aerosolen eine Rolle spielt und die oben angeführten schwer zu beeinflussenden Vorgänge auftreten können.

5.3 Möglichkeiten zur Unterdrückung der Zinkoxidation

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Zinkausbeute nach der solarthermischen Dissoziation von Zinkoxid zu erhöhen. Die Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des gewünschten Produktes ist auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen möglich. Einerseits existieren rein physikalische Methoden, um die Dissoziationsprodukte wirkungsvoll zu trennen andererseits sind Wege denkbar, auf denen man die Chemie des Systems derart ändert, dass eines oder beide Produkte aus dem Gemisch entfernt werden und folglich eine Reaktion zum Edukt unterbunden wird.

Trennung der Produkte durch Änderung der Chemie

Um die Oxidation von Zink zu verhindern, sollte demnach eine reduktive oder wenigstens inerte Atmosphäre herrschen. Bei der klassischen Zinkdarstellung im Imperial Smelting Prozess dient Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel, so dass kein Sauerstoff frei wird. Dadurch wird die Oxidation selbst von hochreaktivem flüssigem Zink weitestgehend verhindert. Dieses Konzept findet auch in der solarthermischen Produktion von Zink nach dem Synmeth-Prozess (Steinfeld 1998, Kräupl 2001) Verwendung. Hier wird Zinkoxid allerdings mit Methan und nicht mit Kohlenstoff umgesetzt und neben Zink wird Synthesegas erhalten.

Trennung der Produkte durch Änderung der physikalischen Bedingungen

Ferrer (1999) klassifiziert die möglichen physikalischen Methoden zur Verhinderung der Rückreaktion bei reversiblen Reaktionen oder zur Verhinderung der Reaktion von Nebenprodukten mit dem Hauptprodukt folgendermassen:

- 1) Schnelle Verdünnung der Produkte mit einem inerten Medium. Sofern dieses Medium kalt ist, wird die unerwünschte Reaktion durch eine Kombination aus Abkühlung und Änderung des Partialdrucks erreicht. Hierbei muss das verwendete Gas nicht notwendigerweise ein Edelgas sein. Wichtig sind ausschliesslich kleine Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Produkten.
- 2) Schnelles Abkühlen mittels spezieller Wärmetauscher unmittelbar nach dem heissen Reaktorteil.
- 3) Trennung der Produkte unmittelbar nach ihrer Entstehung, z.B. mit hochtemperaturbeständigen Membranen wie ZrO_2 (Fletcher 1983, 1985, Lédé, 1982).

Die Trennung erfolgt leichter, wenn die Produkte bereits vorher in unterschiedlichen Phasen vorliegen.

Klassische 'Quenchmethoden'

Nachfolgend werden die klassischen Methoden zur 'Quenche' eines reaktiven Systems vorgestellt, um so die Auswahl der geeigneten Methode zu erleichtern. Die am meisten verwendeten Prozesse sind: der Kontakt des heissen Gasstromes mit einer kalten Wand, der Kontakt mit einem kalten Sprühnebel, die Eindüsung in eine Wirbelschicht und schliesslich die Mischung mit einem kalten Gas (Sundstrom 1971).

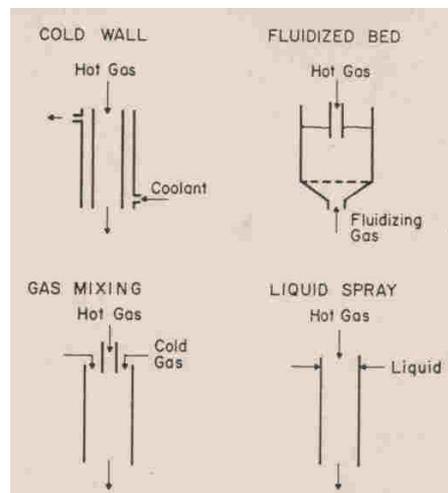


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung von Quenchprozessen (Sundstrom 1971).

Kalte Wand

Bei der Verwendung einer kalten Wand strömt das abzukühlende Gas durch ein im Gegenstrom gekühltes Rohr. Da sich zügig grosse Temperaturgradienten ausbilden, ändern sich ebenso schnell die Geschwindigkeitsprofile. Für eine vorgegebene Rohrgeometrie steigt mit zunehmendem Durchsatz der Wärmeübergangskoeffizient und so auch die 'Quenchrates'. Das Volumen/ Flächen-Verhältnis, definiert durch den Rohrdurchmesser, hat ebenfalls einen grossen Einfluss. Mit abnehmendem Durchmesser steigt die 'Quenchrates', wobei allerdings bei turbulenter Strömung selbst mit grösserem Durchmesser grössere 'Quenchrates' erzielt werden können als bei laminarer Strömung. Hier dominiert der Einfluss des verbesserten Wärmeübergangskoeffizienten (Sundstrom 1971).

Wirbelschicht

In der Wirbelschichtquenche wird das heisse Gas im Gegenstrom eingedüst, die Wirbelschicht selbst wird durch ein inertes Trägergas aufrechterhalten. Der heisse Gasstrom wird sowohl durch den Wärmeübergang auf die Partikel als auch auf das Trägergas abgekühlt. Auch wenn die 'Quenchraten' deutlich grösser sind als bei der Verwendung einer kalten Wand, sehen die Abkühlungskurven sehr ähnlich aus. Die Gasgeschwindigkeiten steigen mit fallendem Düsendurchmesser, da so Partikel und Gas schneller im Düsenzentrum in Kontakt treten. Mit abnehmendem Partikeldurchmesser steigen die 'Quenchraten', da sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Wirbelschichtgeschwindigkeit wachsen, was in beiden Fällen zu einem besseren Wärmeübergang führt (Sundstrom 1971).

Kalte Flüssigkeit

Kühlt man den heissen Gasstrom mittels Nebelverdampfung, so sind der Tropfendurchmesser und das Massenverhältnis von Flüssigkeit zu Gas die kennzeichnenden Variablen. Kleine Tropfen erzielen größere Abkühlraten infolge des größeren Oberfläche/Massen-Verhältnisses. Generell ist die Abkühlgeschwindigkeit kleiner als bei den voran erläuterten Verfahren, da der Wärmeübergangskoeffizient sinkt, wenn Tropfen- und Gasgeschwindigkeit gleich sind (Sundstrom 1971).

Kaltes Gas

Bei der 'Quenche' eines heissen Gasstromes durch Mischen mit einem kalten Gasstrom ist der Düsendurchmesser für die Führung des heissen Gasstromes eine wichtige Variable. Mit zunehmendem Durchmesser wird mehr Zeit für den turbulenten Mischungsprozess benötigt, da die Einlaufstrecke zunimmt. Mit zunehmendem Geschwindigkeitsverhältnis von koaxialem und heissem Gasstrom lassen sich grössere Abkühlgeschwindigkeiten erzielen (Sundstrom 1971).

Ein direkter Vergleich der vier Methoden ist prinzipiell nur schwer möglich, da jedes Verfahren spezifische Variablen hat. Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht jedoch, dass die 'Quenchraten' für vergleichbare Reaktorgeometrien und identische Ausgangstemperaturen für das Mischen mit einem kalten Gas besonders hoch und für die 'Quenche' mit einer kalten Wand vergleichsweise niedrig liegen, während die beiden anderen Methoden dazwischen rangieren. Allen Methoden gemein sind anfängliche Abkühlraten in der Grössenordnung von 10^6 K/s (Sundstrom 1971).

Sofern man mit einem Wärmetauscher oder durch Mischung mit einem kalten Gas abkühlen möchte, ist eine besonders effiziente 'Quenche' in den ersten Momenten wichtig, wenn die Rückreaktion schnell ist.

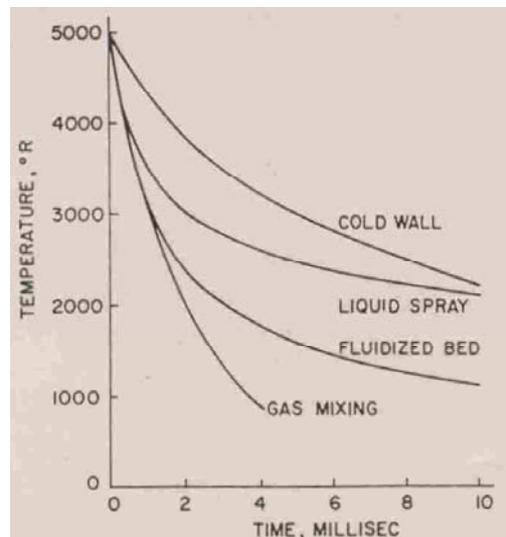


Abbildung 5.6: Vergleich der vier unterschiedlichen 'Quenchmethoden' (Sundstrom 1971).

Ein gewöhnlicher Wärmetauscher ist dann für die weitere Abkühlung ausreichend. Ferrer (1999) modelliert zwei Fälle von Reaktoren für laminare Pfropfenströmung: den gewöhnlichen, von aussen gekühlten Rohrreaktor und den Mantelrohrreaktor. Für eine mittlere Eingangstemperatur von 1800 K wird eine Abkühlrate von 2×10^4 K/s für den Rohrreaktor und 4×10^7 K/s für den Mantelrohrreaktor ermittelt. Es wird berücksichtigt, dass die Nu-Zahl am Eingang des Reaktors sehr gross ist und im weiteren Verlauf sinkt. Dies hat auch eine sich entlang des Rohres ändernde Abkühlrate zur Folge.

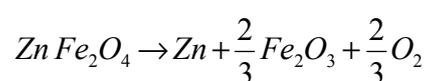
Eine weitere Technik besteht in der Nutzung von Überschalldüsen zur schlagartigen Abkühlung eines Systems. Es können Raten $> 10^7$ K/s erzielt werden, wenn ein Gasstrom durch eine Lavaldüse expandiert wird. Nachteilig bei diesem Verfahren sind jedoch die hohen Druckdifferenzen, die nur durch einen hohen Überdruck auf der heissen Seite oder durch einen sehr kleinen Druck auf der kalten Seite zu bewerkstelligen sind. Grundlage der Expansionskühlung ist die Umwandlung von thermischer in kinetische Energie. Diese könnte mittels einer Turbine abgeführt werden, die allerdings dann den hohen Temperaturen standhalten muss (Penner 1957). Für die solarthermische Zinkdarstellung ist diese Technologie jedoch sicher nicht geeignet, da die beschriebenen Anlagenteile einem hochkorrosiven Gemisch aus Zinkdampf und Sauerstoff ausgesetzt wären.

Trennung in solarthermischen Verfahren

Palumbo (1988) schlägt ein hochtemperaturesolar-elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von Zink aus Zinkoxid vor. Die notwendige Energie zur Spaltung eines Metalloxides ist mindestens die Bildungsenthalpie (ΔH_f) dieses Oxides. Dazu muss mindestens die freie Gibbsche Enthalpie (ΔG_f) dieser Reaktion als Arbeit eingebracht werden. Für Metalloxide fällt ΔG_f mit zunehmender Temperatur, während ΔH_f sich nur wenig ändert. So lässt sich durch den Betrieb einer Elektrolyse bei erhöhter Temperatur elektrische Arbeit durch Hochtemperaturprozesswärme, wie sie durch das Sonnenlicht bereit gestellt werden kann, ersetzen.

Palumbo (1988) stellt zwei mögliche Arbeitsbereiche für die Elektrolyse vor: Zwischen 1200 K und 1700 K wird Zinkoxid in einem Kryolith / CaF_2 - Bad gelöst. Zink wird an einer Molybdän-Kathode abgeschieden, während sich Sauerstoff an einer Platin-Anode bildet. Im zweiten Bereich sind bei Temperaturen oberhalb 1700 K die Partialdrucke von Zink und Sauerstoff über Zinkoxid hoch genug, dass eine Trennung der beiden Komponenten in der Gasphase möglich ist (Parks 1988). Für den ersten Bereich zeigen die Experimente, dass die Zinkdarstellung mittels solarthermischer Elektrolyse möglich ist. Mit zunehmender Temperatur sinkt der Beitrag an elektrischer Energie. Allerdings sind die Elektrodenmaterialien kostspielig. Im zweiten Arbeitsbereich sind die experimentellen Resultate ebenfalls ermutigend. Sauerstoff wird elektrolytisch durch eine ZrO_2 /Pt-Membran gepumpt. Die Zinkausbeute erreicht damit sehr hohe Werte, allerdings erweist sich die Membran als nicht temperaturbeständig, vor allem im Hinblick auf die thermischen Schocks in einem Solarprozess (Parks 1988). Weitere Elektrolysekonzepte werden von Fletcher (1999) vorgestellt. Mischungen von Zinkoxid und Kohlenstoff werden bei Drucken bis zu 1470 bar elektrolysiert.

Kaneko (2002) schlägt einen solar induzierten Metallredoxzyklus vor, bei dem sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff generiert werden:



Im ersten Schritt wird der Spinell ZnFe_2O_4 unter Einwirkung von konzentrierter Solarstrahlung und Sauerstoffabgabe bei 1750 K zu Zink und Eisen(III)oxid zersetzt.

Diese Produktmischung wird mit Wasser unter Wasserstoffabgabe wieder zum Spinell umgesetzt:

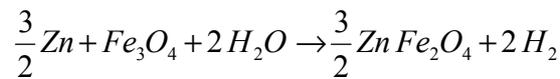


Abbildung 5.7 veranschaulicht den ganzen Kreislauf.

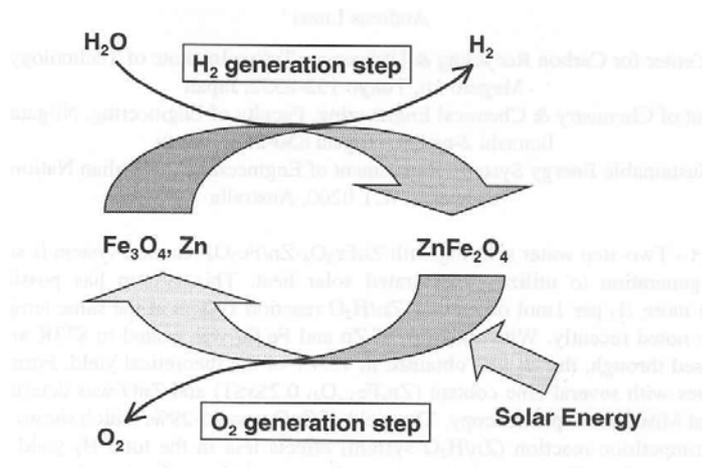


Abbildung 5.7: Der zweistufige Prozess zur Generierung von Sauerstoff und Wasserstoff (Kaneko 2002).

Die Darstellung von Zink steht zwar in diesem Prozess nicht im Vordergrund, jedoch verhindert die hohe Stabilität von Eisen(III)oxid die sofortige Rückbildung des Spinells im ersten Teil des Kreislaufes.

Eine Möglichkeit, den gängigen ‚Zink/Blei Splash‘- Kondensator (siehe Zinkdarstellung) zu ersetzen, wird von Epstein (2002) aufgezeigt. Da Blei nur kleine Zinkmengen aufnehmen kann, führt dies zu hohen Stoffkreisläufen relativ zur produzierten Zinkmenge. Die Alternative ist die Umsetzung von Zinkoxid mit flüssigem Eisen. Bei der solarthermischen Reduktion von ZnO mit Eisen bei Temperaturen zwischen 1600 und 1900 K entstehen Zink und flüssiges Eisenoxid. Letzteres wird dann im zweiten Schritt mit Kohlenstoff zu Eisen und Kohlenmonoxid umgesetzt. Der Vorteil gegenüber der oben beschriebenen klassischen Methode ist die bessere Löslichkeit von Zink in Eisenoxid. Das Zink kann aus der Lösung leicht abdestilliert werden. Die reduktive Atmosphäre verhindert die Oxidation von Zink zu Zinkoxid. Bezüglich der Emission von kohlenstoffhaltigen Abgasen hätte dieser Prozess allerdings keine Vorteile gegenüber der klassischen Zinkdarstellung oder dem direkten Einsatz von Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel für Zinkoxid.

Yogev (1999) ist nicht überzeugt, dass schnelles Abkühlen mit konventionellen Wärmetauschern der beste Weg ist, um Zink aus der Produktmischung abzuscheiden. Er schlägt eine rasche Abkühlung durch Expansion vor. Der Reaktor verfügt über eine heisse Zone, in der die Zersetzung abläuft, und über eine kalte Zone, in der der Druck kleiner ist. Beide Zonen sind durch eine Düse getrennt, die vorzugsweise aus einem inerten Material sowie einem hochschmelzenden Metallfluorid oder poliertem Magnesiumoxid gefertigt ist. Sofern ein Trägergas zum Einsatz kommt, kann dieses als IR-Absorber dienen und so eine hohe Temperatur im heissen Reaktorteil garantieren. Im zweiten Reaktorteil dient ein kondensierbarer Stoff, etwa ein Zinksalz oder auch Wasser dazu, einen kleineren Druck zu erzeugen (Druckabfall durch Kondensation). Auf diesem Wege kann der zweite Reaktorteil auch zur Wärmerückgewinnung verwendet werden. Auch hier wäre allerdings mit Werkstoffproblemen zu rechnen, die bereits in einem vorangegangenen Abschnitt zur Verwendung von Laval-Düsen erörtert wurden.

Konsequenzen für die Auswahl

Die Vorgabe der Optimierung der solarthermischen Darstellung von Zink am PSI ist ein CO₂ freies Verfahren ohne Änderung der Chemie im Prozess zur Erreichung maximaler Ausbeuten an Zink. Über die Geschwindigkeiten der beiden Prozesse ‚Zinkbulk‘-Bildung oder Oxidation von Zn bei erhöhter Temperatur ist noch nichts bekannt, folglich basiert die Auswahl der besten Verfahrensschritte zur Erreichung maximaler Zinkausbeuten auf Annahmen und logischen Folgerungen. Aus den Argumenten der vorangegangenen Abschnitte ergeben sich die folgenden Konsequenzen zur Erreichung einer maximalen Ausbeute an Zink nach der solarthermischen Dissoziation von ZnO:

Nach der Spaltung von ZnO sollte die heterogene oder homogene Nukleation von Zn(g) zu Zn(l) in den heissen oder warmen Reaktorzonen vermieden werden. So wird die zur Reaktion verfügbare Oberfläche minimiert und die Bildung von ZnO(s) bereits in diesem Reaktorteil verhindert.

Andererseits hängt die entstehende Zinkmenge von der Grösse der verfügbaren Oberfläche ab. So gelangt man in das bereits angesprochene Dilemma. Allerdings spielt die Temperatur im System eine entscheidende Rolle, wo welcher der beiden Prozesse abläuft. So wird sehr wahrscheinlich eine kalte Oberfläche der Schlüssel zu hohen Zinkausbeuten sein. Doch bevor die Gasmischung diesen Ort erreicht, müssen alle Oberflächen heiss genug sein, um die

Bildung von ZnO(s) infolge der Kondensation von Zn(g) zu Zn(l) und der anschliessenden Reaktion von Zink und Sauerstoff, direkt an diesen Flächen zu verhindern.

Hinsichtlich der Auswahl der besten 'Quenchmethode' müssen natürlich viele andere Faktoren neben der Abkühlrate berücksichtigt werden. Mit Ausnahme der Methode der kalten Wand können die anderen Verfahren zusätzliche Kosten verursachen, da Fremdstoffe in das System eingebracht werden, die es danach wieder auszuführen gilt. Bei der Eindüsung einer kalten Flüssigkeit kann das Produkt von den Tropfen adsorbiert werden und muss anschliessend wieder desorbiert werden. In einer Wirbelschicht kann das Produkt an den Partikeln kondensieren oder adsorbiert werden; somit ist auch hier eine anschliessende Trennung erforderlich. Selbst wenn eine kalte Fläche die Produkte nicht verändert, können an ihr ungewollte Reaktionen ablaufen. Die meisten Rekombinationsreaktionen benötigen eine Oberfläche.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde erläutert, dass die Mechanismen der Zinkoxidbildung sehr komplex sein können. Bezüglich der zu erwartenden Abkühlungsraten scheint eine Kombination aus der 'Quenche' mit einem kalten Gas und einer kalten Wand am besten geeignet. Wenn die Grösse der Oberfläche bei der zu unterbindenden Reaktion von Zink mit Sauerstoff zu Zinkoxid eine Rolle spielt, dann ist die Anwendung einer Wirbelschicht sicher wenig sinnvoll, da deren Partikel sehr grosse Oberflächen zur Verfügung stellen. Bei der Abkühlung mit einer kalten Flüssigkeit kann eine Reaktion zu ZnO ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, insbesondere dann, wenn als Medium Wasser verwendet wird.

In einem Reaktor, in dem man die 'Quenche' mit der Kombination eines kalten Gases und einer kalten Oberfläche (Wärmeübertrager) erreichen möchte, kann sich Zinkoxid bereits in der Gasphase aus Zinknebeln bilden, aber auch im Wärmeübertrager selbst. Bei der Bildung von ZnO auf einem Zinktropfen sind die Partialdrücke von Zink und Sauerstoff für die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung, jedoch verlieren diese an Wichtigkeit, wenn die Reaktion auf der kalten Oberfläche stattfindet. Dort ist die Grösse dieser Fläche von Bedeutung, da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Fläche sein wird.

5.4 Unterdrückung der Zinkkondensation

Ein Reaktor zur solarthermischen Darstellung von Zink lässt sich in drei Bereiche aufteilen. Im ersten Bereich wird bei sehr hoher Temperatur die Dissoziation von ZnO durchgeführt. Im dritten Bereich wird bei sehr niedriger Temperatur die Trennung der Reaktionsprodukte mittels der Kombination eines kalten Gases und einer kalten Fläche erreicht. Zwischen diesen beiden Zonen liegt ein Übergangsbereich mit einem hohen Temperaturgradienten.

Druck und Temperatur

Aus den Überlegungen des vorangegangenen Kapitels ergibt sich die Forderung, die Kondensation von Zn im zweiten Bereich zu unterbinden, um so die Reaktion zu ZnO zu verlangsamen. Abbildung 5.8 zeigt ein typisches p/T Diagramm mit drei Phasen und dem Tripelpunkt.

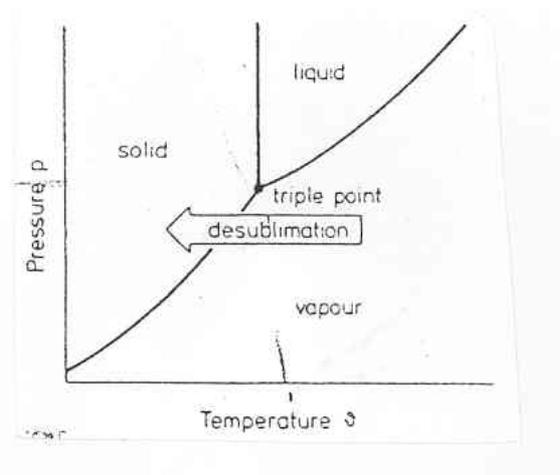


Abbildung 5.8: Typisches Zustandsdiagramm für Druck und Temperatur mit drei Phasen, Desublimation und Tripelpunkt.

Aus thermodynamischer Sicht gibt es zwei Möglichkeiten, das Auftreten einer flüssigen Phase zu vermeiden. Einerseits kann versucht werden, das System bei Temperaturen und Partialdrücken unterhalb des Tripelpunktes zu halten, wo keine flüssige Phase auftritt. Andererseits kann der Abkühlvorgang entlang der Kurve zwischen Gas und Flüssigkeit bis zum Erreichen des Tripelpunktes geführt werden. Beide Möglichkeiten scheinen aus den folgenden Gründen wenig geeignet: Um unterhalb des Tripelpunktes arbeiten zu können, wird laut nachstehender Tabelle eine minimale Verdünnung mit Inertgas von $1,6 \times 10^5$ benötigt.

Tabelle 5.1: Temperatur, Dampfdruck und entsprechendes Verdünnungsverhältnis (nach Gleichung 5.15).

T (K)	p_{Zn} (atm)	D_{min}	Zustand (Zn)
600	$0,617 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^5$	s
700	$0,26 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^3$	l
800	$0,307 \times 10^{-2}$	324	l
850	$0,976 \times 10^{-2}$	101	l
900	$0,248 \times 10^{-1}$	38,8	l
950	$0,576 \times 10^{-1}$	15,8	l
1000	0,1193	6,8	l
1100	0,42718	0,84	l

Das minimale Verdünnungsverhältnis D_{min} berechnet sich mit ²:

$$D_{\text{min}} = n_{\text{N}_2} / n_{\text{ZnO}} \quad (\text{Gl. 5.11})$$

$$X_{\text{N}_2} p_{\text{tot}} = p_{\text{N}_2} \quad \text{mit } X_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} / (n_{\text{N}_2} + n_{\text{Zn}} + n_{\text{O}_2}); \quad (\text{Gl. 5.12})$$

$$X_{\text{Zn}} p_{\text{tot}} = p_{\text{Zn}} \quad \text{mit } X_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} / (n_{\text{N}_2} + n_{\text{Zn}} + n_{\text{O}_2}); \quad (\text{Gl. 5.13})$$

$$D_{\text{min}} = p_{\text{N}_2} / p_{\text{Zn}} \quad \text{und } p_{\text{N}_2} = p_{\text{tot}} - p_{\text{Zn}} - p_{\text{O}_2} = p_{\text{tot}} - 1,5 p_{\text{Zn}}; \quad (\text{Gl. 5.14})$$

$$\text{Damit wird: } D_{\text{min}} = (p_{\text{tot}} - 1,5 p_{\text{Zn}}) / p_{\text{Zn}} \quad (\text{Gl. 5.15})$$

Dieser hohe Wert ist ökonomisch nicht akzeptabel. Eine hohe Verdünnung zieht einen hohen Umsatz an Inertgas nach sich. Dieses muss vor der Wiederverwendung mit hohem Energieaufwand vom Sauerstoff befreit werden. Die zweite Möglichkeit ist verfahrenstechnisch schwer durchführbar, da Temperaturen und Partialdrücke simultan geändert werden müssten.

² X = Molenbruch, n = Stoffmenge, p = Partialdruck

Aufheizung des Inertgases

Wäre man jedoch in der Lage, Zink in der Gasphase zu halten, bevor es die kalte Fläche erreicht, so sollte der Anteil an Zinktropfen in der Gasphase vernachlässigbar sein. Als Konsequenz würde sich eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu ZnO ergeben. Dies sollte höhere Zinkausbeuten zur Folge haben, wenn die Hypothese zutrifft, dass sich ZnO wesentlich aus flüssigem Zink und Sauerstoff bildet, wobei der Zinktropfen die notwendige Oberfläche darstellt.

Es sollte eine Möglichkeit gefunden werden, das Trägergas im Reaktor auf eine Temperatur zu heizen, die hoch genug ist, um sicherzustellen, dass die Produkte der Dissoziation von ZnO im gasförmigen Zustand gehalten werden, bevor sie die Zone erreichen, wo sie getrennt werden können. Dazu ist die Kenntnis des Zinkpartialdruckes als Funktion der Temperatur notwendig. So kann das minimale Verdünnungsverhältnis als Funktion der Temperatur ermittelt werden, um dann die erforderlichen Prozessparameter zu bestimmen.

Einen Ausschnitt gibt die umseitige Tabelle; die nachstehende Grafik zeigt den Zinkpartialdruck bzw. das Verdünnungsverhältnis in Abhängigkeit der Temperatur, sowie die Bereiche bei denen Zink flüssig bzw. gasförmig ist.

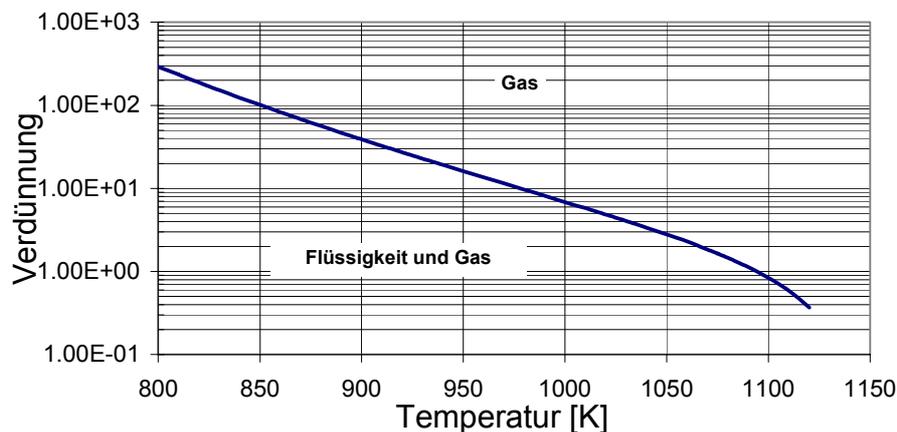


Abbildung 5.9: Zinkdampfdruck, Verdünnungsverhältnis und die zugehörige Temperatur.

Die Rentabilität des Prozesses wird stark von der eingesetzten Menge an Inertgas beeinflusst. Evaluierungen haben gezeigt, dass ein Verdünnungsverhältnis von 30 möglichst nicht zu überschreiten ist. Für die Untersuchungen im Labor- bzw. Technikums-Massstab werden zunächst Verdünnungsverhältnisse zwischen 10 und 100 angestrebt. Um sicher zu stellen,

dass sich Zink ausschliesslich im gasförmigen Zustand befindet sind demnach (siehe Abbildung 5.9) Gastemperaturen zwischen 850 und 975 K notwendig. Da das Ziel der solarthermischen Spaltung von ZnO die Speicherung solarer Energie ist, muss im Solarprozess die Prozesswärme zur Heizung des Gases letztendlich im Solarreaktor selbst produziert werden. Durch eine entsprechende Auslegung des Reaktors kann das inerte Transportgas auch schon die notwendige Temperatur haben, so dass eine zusätzliche Heizung nicht notwendig ist. Allerdings ist die Verwendung eines elektrischen Heizsystems für die fundamentalen Untersuchungen dieser Arbeit sinnvoller, da es leichter zu integrieren und zu handhaben ist und die Geometrie und Stoffströme einer Laborapparatur nicht wesentlich durch die Forderung nach einer ausreichend hohen Inertgastemperatur bestimmt würden. Sofern der Einfluss der Gastemperatur auf das Reaktionsgeschehen untersucht werden soll, ist zudem eine elektrische Regelung dieser Temperatur von Vorteil.

Abschätzung der notwendigen Heizleistung

Um das Heizungssystem dimensionieren zu können, wird zunächst die notwendige Leistung abgeschätzt. Sie ergibt sich aus Gleichung 5.16 und wird mit den angegebenen Stoffdaten ermittelt. Der Wärmeübergang wird hier allerdings nicht berücksichtigt.

$${}^3\dot{Q} = \dot{m}c_p(T_2 - T_1) \quad (\text{Gl. 5.16})$$

So gelangt man zu nachstehender Tabelle mit den notwendigen Leistungen für verschiedene Gasdurchsätze.

Tabelle 5.2: Gasdurchsatz (Ar und H₂) und notwendige Heizleistung für eine Temperaturdifferenz von 700 K.

GAS	Ar	Ar	Ar	N ₂	N ₂	N ₂
\dot{m} (kg/s)	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-5}$
\dot{Q} (W)	163,28	54,55	43,57	227,43	75,57	60,31

Die genaue Auslegung der Gasvorheizung findet sich wie die Berechnungen zum Wärmeübergang im Anhang dieser Arbeit.

³ $T_1 = 300$ K, $T_2 = 1000$ K und $c_p = 523$ J/kg K, ($T = 1000$ K) für Ar, $c_p = 1038$ J/kg K für N₂, ($T = 1000$ K)

5.5 Modellierung mit gängigen Reaktortypen

Ein zukünftiger Solarreaktor zur thermischen Dissoziation von Zinkoxid wird kontinuierlich oder quasikontinuierlich betrieben werden. Für den ersten Fall wird also Zinkoxid und Inertgas ständig in den Reaktor eingebracht und die entstehenden Produkte werden in gleichem Umfang aus dem Reaktor ausgeführt. Für eine quasikontinuierliche Reaktionsführung hingegen wird eine bestimmte Menge an Zinkoxid vorlegt, während sowohl das Inertgas kontinuierlich in den Reaktor hinein als auch die Produkte kontinuierlich aus dem Reaktor heraus gefördert werden.

Diese quasikontinuierliche Prozessführung soll auch für das Studium der zu erwartenden Rückreaktion zu Zinkoxid verwendet werden. Im Gegensatz zu einem absatzweise betriebenen Reaktor haben die das System passierenden Spezies nicht notwendigerweise die gleiche Verweilzeit. Vielmehr ist mit einer mehr oder weniger breiten Verteilung dieser Verweilzeit zu rechnen. Insbesondere ist bei den zu erwartenden kleinen Reynoldszahlen mit einem parabolischen (laminaren) Strömungsprofil zu rechnen. Je ausgeprägter dieses Profil ist, um so unterschiedlicher sind die Verweilzeiten auf den einzelnen Stromfäden dieses Profils.

Deshalb wird eine Pfropfenströmung angestrebt, die nur kleine radiale Geschwindigkeitsgradienten aufweist und frei von Rückvermischung ist. Es gibt also keine axiale Dispersion. Damit wäre eine enge Verweilzeitverteilung garantiert und alle Reaktionen an einer beliebigen radialen Position im Reaktor würden der gleichen Kinetik folgen. Ist dies der Fall, werden ein Strömungsrohr bzw. ein durchmischer Rührkessel als ideal bezeichnet (Baerns Hoffmann Renken 1992).

Bedingung für eine Pfropfenströmung

Eine kennzeichnende Größe für einen idealen Reaktortyp ist die Bodensteinzahl (Gleichung 5.17), und deren Abhängigkeit von der Verweilzeitverteilung.

Abbildung 5.10 zeigt die Verweilzeitverteilung für reale Reaktoren und die entsprechenden Werte der Bodensteinzahl (in der Abbildung P). Es wird deutlich, welche Werte die Bodensteinzahl annehmen muss, damit eine enge Verweilzeitverteilung und damit eine Pfropfenströmung vorliegen.

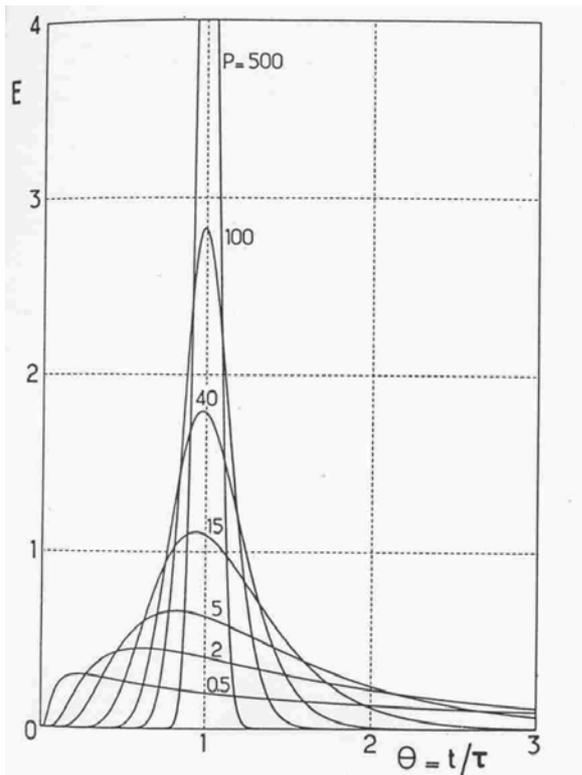


Abbildung 5.10: Verweilzeitverteilung und Bodensteinzahl für ein ideales Strömungsrohr (Villermaux),
 t : Verweilzeit (s),

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} : \text{hydrodynamische Verweilzeit (s),}$$

$$E = \frac{\dot{n}}{n_{A0}} : \text{Wahrscheinlichkeit mit der ein Teil der in den}$$

Reaktor gelangten Menge diesen nach derselben Zeit wieder verlässt.

Die Bodensteinzahl ist proportional zur Pecletzahl : $Bo = Pe_{ax} \cdot \frac{l}{d}$ (Gl. 5.17)

und die Pecletzahl ergibt sich aus $Pe_{ax} = \frac{\bar{u}d}{D_{ax}}$. (Gl. 5.18)

Sie kann auch als Produkt der Reynold'schen und der Schmidt'schen Kennzahl ausgedrückt

werden. Die Reynoldszahl ist definiert als: $Re = \frac{\bar{u} \cdot d}{\nu}$ (Gl. 5.19)

die Schmidt'sche Kennzahl als : $Sc = \frac{\nu}{D_{ax}}$ (Gl. 5.20)

Neben der Leerrohrgeschwindigkeit \bar{u} und dem Rohrdurchmesser d benötigt man zur Berechnung den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} , der seinerseits durch die folgende Gleichung (Taylor und Aris, VDI 1994) mit dem binären Diffusionskoeffizienten $D_{1,2}$ verknüpft ist.

Für $Re < 2000$ gilt: $D_{ax} = D_{1,2} + \frac{\bar{u}^2 d^2}{192 D_{1,2}}$ (Gl. 5.21)

(ν = kinematische Viskosität)

Mit der folgenden empirischen Beziehung (Fuller 1966) lässt sich der Diffusionskoeffizient für niedrige Drücke berechnen.

$$D_{1,2} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} \right)^{0,5} \cdot 1,013}{p \left[(\sum v_1)^{1/3} + (\sum v_2)^{1/3} \right]^2} \quad ^4(\text{Gl. 5.22})$$

Abbildung 5.11 gibt den Zusammenhang zwischen dem Kehrwert der Pe-Zahl und der Re-Zahl für verschiedene Sc-Zahlen wieder. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass auch für kleine Re-Zahlen die Pe-Zahl gross sein kann. Abbildung 5.10 zeigt, dass die Verweilzeitverteilung für Werte ab 100 für die Bodensteinzahl schon sehr eng ist. Beträgt das l/d Verhältnis 50 -typisch für ein Strömungsrohr(Baerns Hoffmann Renken 1992)- dann ist die Pe-Zahl 2; die zugehörigen Reynoldszahlen liegen dann unabhängig für die Schmidtzahlen im Bereich 5-500.

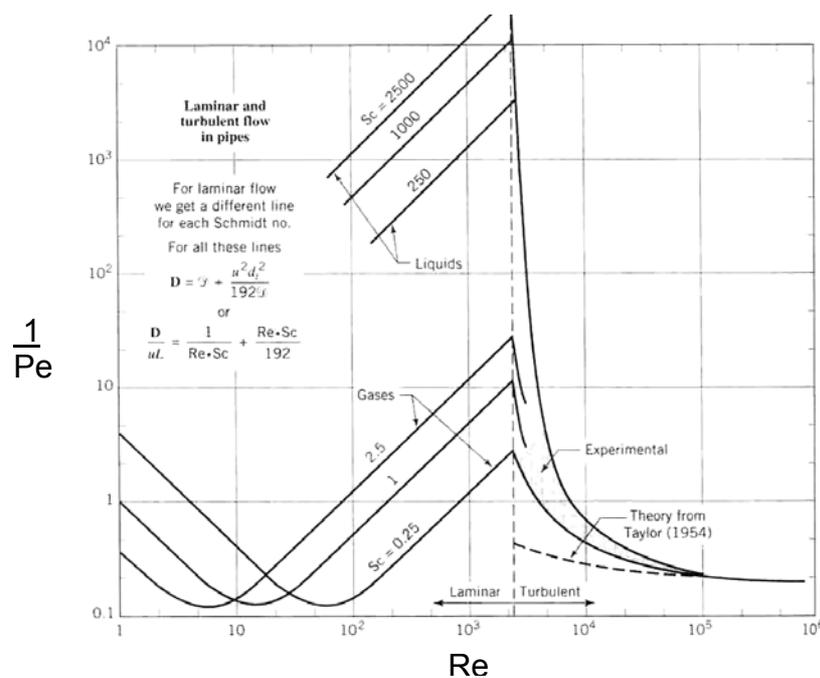


Abbildung 5.11: Reynoldszahl und Bodensteinzahl (Levenspiel 1972).

Diese Werte ergeben sich für die Laborapparatur (siehe Anhang). Für eine Bodensteinzahl von 400 und die gleiche Geometrie wird $1/Pe$ gar 0,125. Die Schmidtzahl nimmt Werte um 1 an. Damit ist sichergestellt, dass für $Re = 25$ die Verweilzeitverteilung sehr eng ist, und im verwendeten Reaktor eine axiale Vermischung ausgeschlossen werden kann.

⁴ M = Molmasse (g/mol), V = Diffusionsvolumen, T = Temperatur (K) und p = Druck (bar)

Es gibt drei klassische Typen von Reaktoren. Den absatzweise betriebenen Rührkessel (ARK), den kontinuierlich betriebenen Rührkessel (RK) und das Strömungsrohr (SR) mit und ohne Rückführung.

Die Laborapparatur zum Studium des Systems Zn/O₂ wird als Strömungsrohr ausgelegt. Entsprechend werden die experimentellen Resultate ausgewertet. Den Laborreaktor als ARK zu modellieren ist offensichtlich nicht vernünftig. Jedoch stellt sich die Frage, ob es sich um einen kontinuierlichen RK oder ein SR handelt. Mit den nachfolgenden Bilanzgleichungen (Levenspiel 1972) dieser beiden Reaktortypen soll gezeigt werden, mit welchem der Modelle die Apparatur am besten korreliert.

Der kontinuierlich betriebene Rührkessel

Für den RK im stationären Zustand gilt:

Zulauf = Ablauf + Schwund durch Reaktion

$$\text{Zulauf der Komponente} \quad A = \dot{n}_{A0}(1 - X_{A0}) = \dot{n}_{A0} \quad (\text{Gl. 5.23})$$

$$\text{Ablauf der Komponente} \quad A = \dot{n}_{A0}(1 - X_A) = \dot{n}_A \quad (\text{Gl. 5.24})$$

$$\text{Schwund durch Reaktion von} \quad A = (-r_A)V \quad (\text{Gl. 5.25})$$

$$\text{Man erhält:} \quad \dot{n}_{A0}X_A = (-r_A)V \quad (\text{Gl. 5.26})$$

Abbildung 5.12 (Levenspiel 1972) zeigt die Vorgänge in diesem Reaktortyp schematisch:

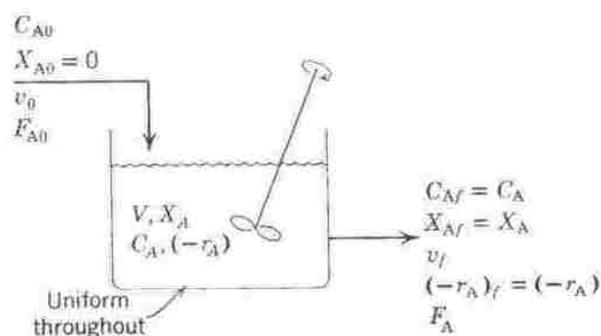


Abbildung 5.12: Stoffströme für den kontinuierlich betriebenen Rührkessel F_A entspricht \dot{n}_A .

Es wird deutlich, dass die Konzentration der Komponente A (C_A) nach Eintritt in den Reaktor auf einen konstanten Wert abfällt, der ihrem Austrittswert (C_{Af}) aus dem Reaktor entspricht. Das Gleiche gilt auch für den Umsatz (X_A) dieser Komponente. So ist es nicht verwunderlich,

dass auch die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich dieser Komponente über den gesamten Bereich des Reaktors konstant bleibt. Voraussetzung ist natürlich, dass der Reaktor ideal durchmischt ist, dass also die Verweilzeit an jedem Ort die gleiche ist, und dass sich der Reaktor im stationären Zustand befindet. Die hydrodynamische Verweilzeit für den RK ist folgendermassen definiert:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} = \frac{C_{A0}V}{\dot{n}_{A0}} \quad (\text{Gl. 5.27})$$

wobei V dem Reaktorvolumen und \dot{V} dem volumetrischen Durchsatz entspricht. Es ergibt sich:

$$\frac{V}{\dot{n}_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} \quad (\text{Gl. 5.28})$$

Das kontinuierlich betriebene Strömungsrohr

Für das Strömungsrohr (SR) gilt im stationären Zustand:

Zulauf = Ablauf + Schwund durch Reaktion

Zulauf der Komponente $A = \dot{n}_A$ (Gl. 5.29)

Ablauf der Komponente $A = \dot{n}_A + d\dot{n}_A$ (Gl. 5.30)

Schwund durch Reaktion $A = (-r_A)dV$ (Gl. 5.31)

Man erhält $\dot{n}_A = (\dot{n}_A + d\dot{n}_A) + (-r_A)dV$ (Gl. 5.32)

Mit $d\dot{n}_A = d[\dot{n}_{A0}(1 - X_A)] = -\dot{n}_{A0}dX_A$ (Gl. 5.33)

erhält man $\dot{n}_{A0}dX_A = (-r_A)dV$ (Gl. 5.34)

Abbildung 5.13 (Levenspiel 1972) zeigt die Verhältnisse im idealen Strömungsrohr.

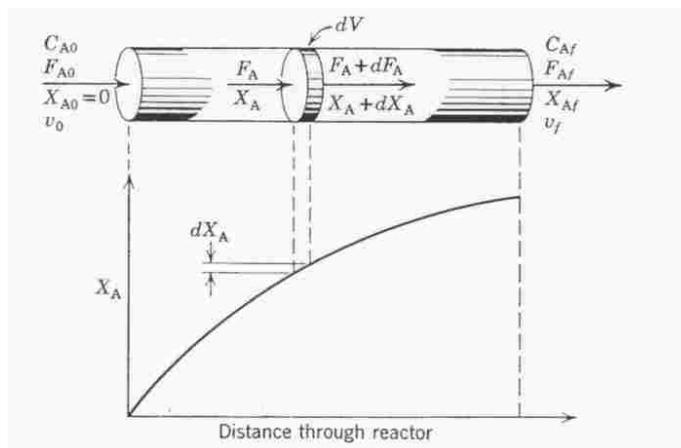


Abbildung 5.13: Stoffströme für das kontinuierlich betriebene Strömungsrohr (F_A entspricht \dot{M}_A).

Gleichung 5.34 beschreibt also die Vorgänge in einem infinitesimalen Volumenelement. Um die Bilanz für den gesamten Reaktor aufzustellen muss diese Gleichung integriert werden.

$$\int_0^V \frac{dV}{\dot{n}_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}, \text{ oder } \frac{V}{\dot{n}_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (\text{Gl. 5.35})$$

Mit Hilfe von Gleichung 5.35 lässt sich das Reaktorvolumen bei bekanntem Eingangsstrom und gewünschtem Umsatz ermitteln.

Im Gegensatz zum idealen RK ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht über den Reaktor konstant, sondern ändert sich ortsabhängig mit den sich ändernden Konzentrationen. Die Serienschaltung von RK's ohne Rückfluss ergibt bei grosser Reaktorzahl ein Strömungsrohr. Umgekehrt lassen sich die Abschnitte in einem Strömungsrohr als einzelne RK's beschreiben und mit den dort angegebenen Bilanzgleichungen behandeln.

Geschwindigkeitskonstanten für RK und SR

Es wird später gezeigt, dass die verwendete Laborapparatur einem Strömungsrohr gleicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die betrachtete Reaktion ergibt sich allgemein zu:

$$r_{ZnO} = k_{\text{exp}} \cdot [p_{Zn}]^m \cdot [p_{O_2}]^n \quad (\text{Gl. 5.36})$$

wobei m und n die zu bestimmenden Reaktionsordnungen der an der Reaktion beteiligten Spezies sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit und deren Konstante sind als flächenbezogene Werte angesetzt.

Für den idealen Rührkessel kann dann geschrieben werden:

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{t_{\text{exp}} \sum_i^n m_{ZnO_i}} \cdot \frac{1}{[P_{Zn_n}] \cdot [P_{O2_n}]} \quad (\text{Gl. 5.37})$$

Es wird demnach über die gesamte Menge an ZnO in den verschiedenen Reaktorzonen (i = 1 bis n) summiert um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, und es werden die Partialdrücke am Reaktorausgang (n) verwendet. Man erhält so eine Geschwindigkeitskonstante für den gesamten Reaktorbereich konstanter Temperatur.

Bei der Modellierung als Strömungsrohr wird der Reaktor in möglichst viele Elemente im Bereich einer konstanten Temperatur unterteilt. Für jedes Element (i) kann dann geschrieben werden:

$$k_{\text{exp}i} = \frac{r_{\text{ZnO}_i}}{\left[\frac{p_{\text{Zn}_i} + p_{\text{Zn}_{i+1}}}{2} \right]^m \cdot \left[\frac{p_{\text{O}_2i} + p_{\text{O}_2i+1}}{2} \right]^n} \quad (\text{Gl. 5.38})$$

Hier wird die gebildete Menge an ZnO im entsprechenden Element (i) des Strömungsrohres verwendet. Die Partialdrücke sinken innerhalb eines betrachteten Elementes und können in guter Näherung als Mittelwert zwischen Ein- und Austrittswert in einem Element (i) gebildet werden. Im Idealfall sollten dann die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für alle betrachteten Elemente gleich sein.

Denkbar ist auch die einzelnen Elemente des Strömungsrohres jeweils als einzelne Rührkessel zu behandeln. Anstelle der Mittelwerte der Partialdrücke treten dann die Austrittswerte aus dem betrachteten Einzelreaktor.

5.6 Messung und Auswertung kinetischer Daten

Bei der Ermittlung kinetischer Zusammenhänge und der Erstellung eines kinetischen Modells für eine chemische Reaktion sind ausgehend von Versuchsergebnissen, die in einem Laborreaktor gewonnen werden eine Reihe von Aufgaben zu lösen (Baerns 1992):

- 1) Aufstellung einer Funktion zur Beschreibung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Konzentration, Partialdruck oder der Temperatur.
- 2) Ermittlung der kinetischen Modellparameter, wie Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante.

Bei der Aufstellung des Reaktionsschemas komplexer Reaktionen ist neben der Stöchiometrie und der Thermodynamik vor allem das Konzentrations-Zeit-Diagramm der Gesamtumsetzung von Nutzen, aus dem sich erkennen lässt, ob Teilreaktionen nebeneinander (parallel) oder nacheinander (konsekutiv) verlaufen, bzw. ob reversible Reaktionen vorliegen.

Die Ermittlung der zutreffenden Geschwindigkeitsgleichung kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

Bei der Differentialmethode verwendet man die Geschwindigkeitsgleichung in der Form, $r = f(c, T)$, wobei r auch von mehreren Konzentrationen abhängen kann. Bei der Integralmethode wird die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung $c_i = g(c, T, t)$ zum Vergleich von Messdaten und Modellgleichung angewendet.

Differentialmethode

Handelt es sich um eine irreversible Reaktion bei konstanter Temperatur, deren Geschwindigkeitsgesetz einem einfachen Potenzansatz, $r = k \cdot c_i^m$, gehorcht, so führt die Logarithmierung zu $\log r = \log k + m \cdot \log c_i$. Die Auftragung des Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Konzentration liefert dann als Steigung die Reaktionsordnung, und der y-Achsenabschnitt bestimmt die Geschwindigkeitskonstante.

Bei reversiblen Reaktionen bestimmt man zunächst nur die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in mehreren Versuchen mit verschiedener Anfangskonzentration des abreagierenden Eduktes. So kann ein Einfluss der Reaktionsprodukte auf die Geschwindigkeit ausgeschlossen werden.

Integralmethode

Bei bekannter Geschwindigkeitsgleichung misst man die Konzentration eines oder mehrerer Reaktanden oder Produkte als Funktion der Reaktionsdauer und setzt die Werte in die integrierte Geschwindigkeitsgleichung ein. Aus jeweils zwei Konzentrationswerten bzw. aus einer Konzentration und der Anfangskonzentration berechnet man dann die gesuchten Parameterwerte. Alternativ kann man auch graphisch vorgehen. Diejenige Geschwindigkeitsgleichung, bei der für alle Messwerte die beste Konstanz der k-Werte erreicht wird bzw. die beste Linearisierung, entspricht der wahrscheinlichsten Modellgleichung. Allerdings ist diese Methode wenig empfindlich um ganze von gebrochenen Reaktionsordnungen zu unterscheiden, also auch um komplexe Reaktionsabläufe zu erkennen.

Die Konzentrations-Zeit-Kurve einer einzigen homogenen Reaktion, die dem Potenzansatz folgt, kann z.B. für sämtliche Reaktionsordnungen als Gerade dargestellt werden, wenn jeweils bestimmte Auftragungen gewählt werden. Die Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^m \text{ für } V = \text{const},$$

liefert nach Integration für $c = c_0$ bei $t = 0$ für $m = 1$:

$$\ln c - \ln c_0 = -k \cdot t \text{ und für } m \neq 1 \text{ erhält man: } \left(\frac{1}{c}\right)^{m-1} - \left(\frac{1}{c_0}\right)^{m-1} = (m-1)k \cdot t \quad (\text{Gl. 5.39})$$

Abbildung 5.14 zeigt wie aus den entsprechenden Auftragungen die gesuchten Werte zu erhalten sind.

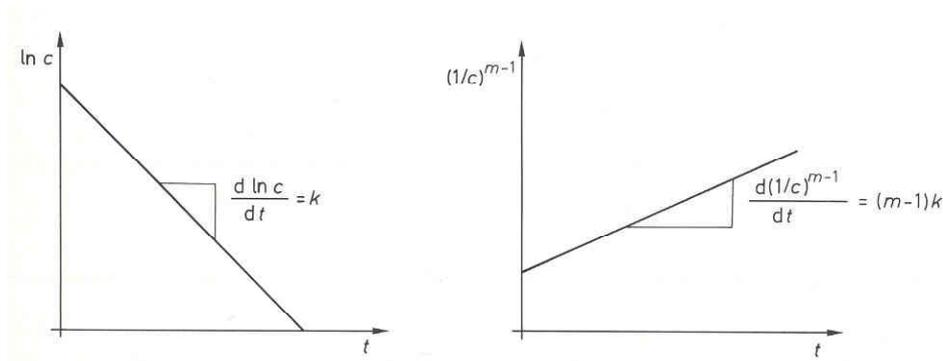


Abbildung 5.14: Lineare Darstellung der Konzentrations-Zeit-Kurve für verschiedene Reaktionsordnungen (Baerns 1992)

Temperaturabhängigkeit

In der Regel nimmt die Geschwindigkeit einfacher chemischer Reaktionen mit steigender Temperatur stark zu, da die Kollisionsenergie beim Zusammenstoß der Moleküle wächst, d.h. der Reaktionserfolg tritt schneller ein. Näherungsweise verdoppelt sich die Geschwindigkeit bei der Erhöhung der Temperatur um 10 K. Quantitativ lässt sich dieser Zusammenhang mit der von Arrhenius (1899) aufgestellten Gleichung darstellen:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Die Integration liefert $\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{const}$ bzw. $k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$,

wobei E die Aktivierungsenergie ist und k_0 als der präexponentielle Faktor ($(\text{mol}/\text{m}^3)^{1-m}/\text{s}$) oder Stossfaktor bezeichnet wird.

In einem engen Temperaturintervall kann die Aktivierungsenergie als konstant behandelt werden. Graphisch lässt sie sich durch Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ ermitteln:

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (\text{Gl. 5.40})$$

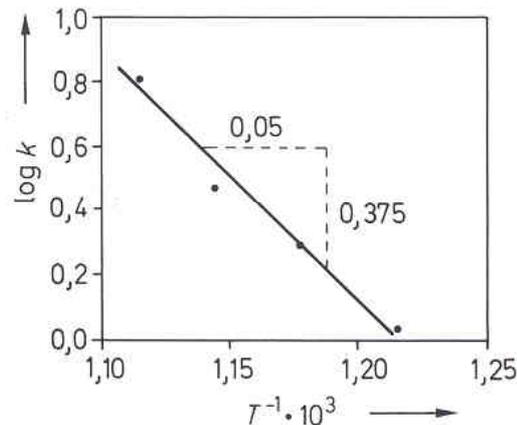


Abbildung 5.15: Graphische Ermittlung der Aktivierungsenergie (Baerns 1992).

Numerisch bestimmt man die Aktivierungsenergie aus Messungen der Geschwindigkeitskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Mit $\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}$ und $\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}$ erhält man:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} (\log k_1 - \log k_2) \quad (\text{Gl. 5.41})$$

5.7 Bestimmung der Kinetik von: $\text{Zn(g)} + \text{O}_2$

Für die Untersuchungen der Kinetik des Systems Zink/Sauerstoff sind zusätzlich zu den Methoden weiterer Autoren, die diese Reaktion bei anderen Temperaturen studiert haben, auch die Verfahren zu berücksichtigen, mit denen vergleichbare Stoffgleichgewichte analysiert wurden. Bei der Evaluierung eines möglichen großtechnischen Prozesses sind neben der Verifizierung von denkbaren Mechanismen und der Aufstellung von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen auch Überlegungen zum Verhalten der Reaktionsmischung in realen Reaktoren anzustellen. Bei der Auswahl der Messmethode sollte demnach versucht werden, sowohl grundlegende Kenntnisse der Reaktion als auch Vorstellungen über weitere, die Reaktion beeinflussende Parameter zu erlangen.

Allgemeine Messmethoden

Drouzy (1969) klassifizierte die Methoden zum Studium der Oxidation von Nichteisenmetallen in Luft oder Sauerstoff folgendermassen:

Bei gravimetrischen Methoden wird die metallische Probe nach verschiedenen Oxidationszeiten gewogen. Dies entspricht dann der Technik der Thermogravimetrie, welche eine kontinuierliche Massenänderung anzeigt. Bei gasometrischen Methoden wird bei konstantem Volumen die Druckänderung verfolgt. In einem anderen Verfahren wird mittels Interferenzmethoden die Filmdicke der Oxidschicht bestimmt und so der Fortgang der Reaktion dokumentiert. Eine thermische Methode besteht in der Messung der Temperaturänderung des flüssigen Metalls durch den Fortschritt der Oxidation. Eine chemische Methode besteht in der Messung des adsorbierten Sauerstoffs im Metall.

Spezielle Messmethoden

Polanyi (1934) entwickelte die 'Flammendiffusionsmethode' zur Untersuchung der Kinetik von Natriumdampf mit Halogenen. Die Geschwindigkeitskonstante wird hier aus der Intensität und Form der Flamme bestimmt. Es wird davon ausgegangen, dass die Reaktion quantitativ abgelaufen ist bevor die Produkte die Wand erreichen. Damit ist der Mechanismus homogen. Diese Methode wird auch von anderen Autoren eingesetzt, die wie Breakspeare (1969) oder Markstein (1962) die Oxidation von Magnesiumdampf untersuchten. Auch dort wird auf eine homogene Nukleation geschlossen.

Fontijn (1979) entwickelt einen Hochtemperaturströmungsreaktor zum Studium der Kinetik von Oxidationsreaktionen. In einem Al_2O_3 -Rohr wird das Metall in einem Inertgasstrom verdampft und mit einem Überschuss an Sauerstoff gemischt. Der Reaktionsfortschritt wird durch spektroskopische Messung der Metallatomkonzentration mittels Kathodenstrahl bestimmt.

Methoden zur Bestimmung der Oxidationskinetik von Zink

Moore und Lee (1950) bestimmen die Reaktionsgeschwindigkeit für die Oxidation von Zink mit Sauerstoff derart, dass speziell präparierte Zinkfolien gereinigtem und getrocknetem Sauerstoff ausgesetzt werden. Dann wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die volumetrische Aufnahme von Sauerstoff gemessen.

Kashireninov (1978, 1982) gibt zwar konkrete Werte für Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der Reaktion zu ZnO aus Zink und Sauerstoff an, beschreiben aber das Messverfahren nur mit 'Diffusion-Flame'. Dies lässt auf eine spektroskopische Methode schliessen.

Osborne (2001) verwendet für die kinetischen Messungen der Reaktion von Zink mit CO/CO₂ einen Rohrreaktor, der einen axialen Temperaturgradienten aufweist. Zink verdampft aus einem Schiffchen und wird mit den anderen Gasen gemischt. Die Wahl seines Versuchsaufbaus basiert auf den Erfahrungen, die andere Autoren (Scott 1972; Leonard 1985, Stansbury 1987, Lewis 1992) mit vergleichbaren Apparaturen gesammelt haben. Der im Rohr erhaltene Produktniederschlag wird in Salzsäure gelöst und der Zinkgehalt mittels Atomadsorptionsspektroskopie bestimmt. Die untersuchte Reaktion spielt eine große Rolle beim großtechnischen Prozess zur Zinkdarstellung (Imperial-Smelting). So ist die Wahl der Apparatur, die auch im Hinblick auf Strömungsvorgänge und Stoffübergang zu modellieren zu Stande gekommen. Insbesondere ermöglicht diese Messmethode das Studium heterogener Reaktionen.

Auswahl der Methode

In der Literatur werden wesentlich zwei unterschiedliche Verfahren beschrieben. Es sind dies die 'Flammendiffusionsmethode' und die 'Strömungsmethode'. Die von Moore und Lee (1950) verwendete Methode ist nicht geeignet, da sie für Temperaturen um den Siedepunkt von Zink nicht verwendet werden kann. Die Flammendiffusionsmethode berücksichtigt nur einen homogenen Bildungsmechanismus. Die vorangegangenen Kapitel stufen die Bildung von Zinkoxid aus Zink und Sauerstoff als heterogen ein. So sollte die Strömungsmethode Verwendung finden, zumal sie auch die Transportphänomene in realen Reaktoren mit berücksichtigt. In Anlehnung an die Arbeiten von Lewis (1992) wird eine ähnliche Apparatur zum Einsatz kommen. Wesentliche Änderungen sind die Bereitstellung von zwei unabhängigen Öfen die einerseits eine konstante Zinkverdampfungsrate ermöglichen und andererseits eine Variation der Temperatur im Bereich, wo Zink oxidiert werden kann. Weiterhin wird das oxidierende Gas (Sauerstoff) nicht über den Ort der Zinkverdampfung geleitet, sondern mit dem konstanten Zinkgasstrom und Inertgas an anderer Stelle gemischt. Die wesentliche Ergänzung ist die optionale Heizung des Inertgases. Der Einfluss dessen Temperatur auf den Aggregatzustand von Zink und die daraus resultierende Reaktionsgeschwindigkeit wird ein grundlegender Teil der Untersuchungen sein.

5.8 Modellierung der Reaktion zu ZnO mit Diffusion

Neben der intrinsischen Kinetik sind ebenfalls Stofftransportphänomene für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion mitbestimmend. Insbesondere für kleine Reynoldszahlen wird der Stofftransport durch die Diffusion der beteiligten Spezies zum Ort der Reaktion gekennzeichnet. Hingegen spielt die Diffusionsgeschwindigkeit bei grossen Reynoldszahlen und turbulenter Strömung infolge der erzwungenen Konvektion nur noch eine untergeordnete Rolle. Die Strömungsverhältnisse in dem verwendeten Solarreaktor als auch im Laborexperiment sind jedoch deutlich laminar. So muss die Modellierung der Reaktion zu Zinkoxid durch Diffusion berücksichtigt werden.

Modell

Im nachfolgenden Abschnitt wird ein Strömungsmodell für die Reaktion von Zink und Sauerstoff in Argon mathematisch entwickelt. Unter der Voraussetzung, dass Zink und Sauerstoff gasförmig und stark verdünnt vorliegen, wird deren radiale Diffusion in einem zylindrischen Rohr betrachtet. Dieses Rohr entspricht in seiner Geometrie dem Kondensationsrohr der späteren Labor-Apparatur.

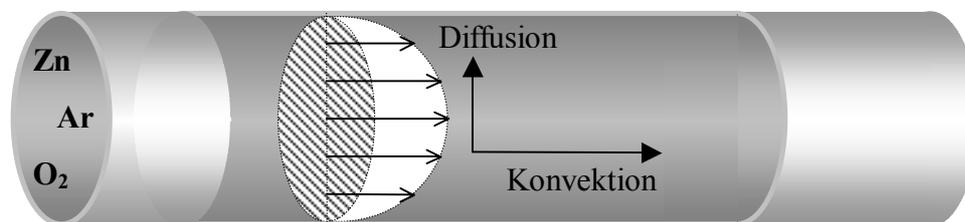


Abbildung 5.16: Strömung von Zn, O₂ und Ar in einem Rohr.

Annahmen

Der Hauptstrom in diesem Rohr ist laminar. Erreichen die Spezies die Rohrwand, so wird von einer sofortigen Reaktion ausgegangen. Es gibt keine Konzentrationsgradienten für konstante Radien drehsymmetrisch zur Achse des Hauptstromes. Weiterhin ist die Strömung stationär und besteht wesentlich aus dem Trägergas Argon mit gleichmässiger und konstanter Temperatur sowie konstantem Gesamtdruck. Dichteunterschiede infolge der Abreicherung an Zink und Sauerstoff werden nicht berücksichtigt. Es werden die binären Diffusionskoeffizienten von Zink in Argon sowie von Sauerstoff in Argon herangezogen.

Bezüglich der Gaszusammensetzung wird zwischen zwei Fällen unterschieden. Im Fall A, wenn Zink im Überschuss zu Sauerstoff vorliegt, wenn also das molare Verhältnis von Zink zu Sauerstoff grösser als zwei ist, verfolgt das Modell die Konzentration von Sauerstoff entlang des Rohres. Im Fall B, wenn Sauerstoff im Überschuss vorliegt wird die Zinkkonzentration verfolgt. Die Bodensteinzahl ist hoch genug, um die axiale Diffusion zu vernachlässigen, der Stofftransport wird von der Konvektion dominiert (siehe Auslegung der Laborapparatur).

Massenerhaltung

Mit den genannten Annahmen gelangt man zu folgender Erhaltungsgleichung, in diesem Fall exemplarisch für Sauerstoff ausgeführt.

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = \nabla(c \cdot X_{O_2} \bar{u}) + \nabla(-c \cdot D_{O_2-Ar} \nabla X_{O_2}) \quad {}^5(\text{Gl. 5.42})$$

Zunahme von O₂ pro Volumeneinheit

Nettozufluss pro Volumeneinheit in das Kontrollvolumen durch Kernströmung

Nettozufluss pro Volumeneinheit in das Kontrollvolumen durch Diffusion

Zweidimensionale Behandlung

Im stationären Zustand unter Vernachlässigung der axialen Diffusion lässt sich das Problem zweidimensional in x- und r- Richtung behandeln (siehe Abbildung 5.17). Die zweifache Anwendung des Nabla-Operators ergibt den Laplace-Operator, $\nabla(\nabla c) = \Delta c$, der in zylindrischen Koordinaten angewendet wird. Für eine konstante Gesamtkonzentration c ergibt sich:

$$0 = u_x \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} - D_{O_2-Ar} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial r^2} \right) \quad (\text{Gl. 5.43})$$

⁵ X_{O_2} := Molenbruch von Sauerstoff und \bar{u} := Geschwindigkeitsvektor, D: = binärer Diffusionskoeffizient [m^2/s] und c_{O_2} := Konzentration von O₂ [mol/m^3] sowie c := Konzentration des gesamten Gases, wobei $c \cdot X_{O_2} = c_{O_2}$.

Für die Differentialgleichung gelten die folgenden Randbedingungen:

1. $0 \leq x \leq l, 0 \leq r \leq R$

Die axiale Koordinate x variiert zwischen 0 und L , die radiale Koordinate zwischen 0 und R

2. Bei $x = 0$ ist $c_{O_2} = \text{maximal}$ für $r \leq r_1$ und $c_{O_2} = 0$ für $r = r_2, r_3 - R$

Die Stoffströme von Zink und Sauerstoff sind am Eintritt in das Rohr nur im Zentrum der Strömung vorzufinden.

3. Für alle x : $c_{O_2} = 0$ für $r = R$

Die Konzentration der betrachteten Spezies ist an der Wand Null.

4. Für alle x : $u_x = u = u_{\text{max}}(1-(r/R)^2)$ wobei $u_{\text{max}} = 2u_{\text{mittel}}$

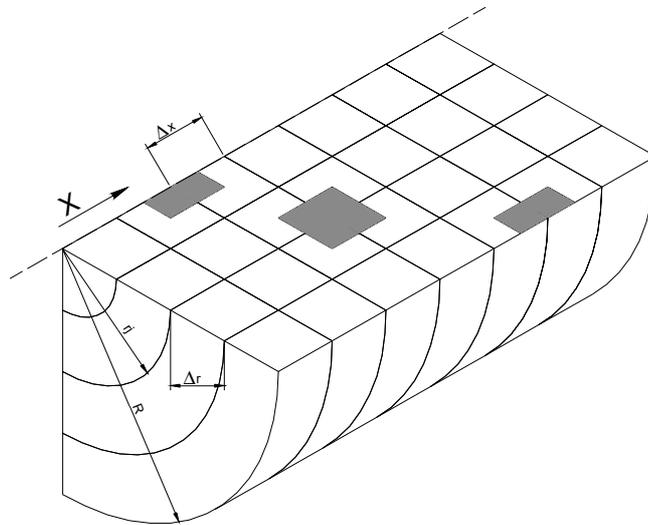


Abbildung 5.17: Geometrische Darstellung der Strömung in einem Viertel des Kontrollvolumens (Konvektion in x -Richtung, Diffusion in r -Richtung).

Die Geschwindigkeit in der vierten Randbedingung ergibt sich aus folgender Überlegung: Die Geschwindigkeit für ein parabolisches Strömungsprofil ist:

$$u = u_{\text{max}} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (\text{Gl. 5.44})$$

Der Massendurchsatz ist: $\dot{m} = \rho F u_{\text{mittel}}$ mit $(F = 2\pi R^2)$ (Gl. 5.45)

bzw. : $\dot{m} = \rho u_{\text{max}} 2\pi \int_0^R \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) r dr$ (Gl. 5.46)

Dabei ist u_{mittel} die mittlere, u_{max} die maximale Geschwindigkeit. Die Integration liefert:

$$\dot{m} = \rho u_{\text{max}} \pi \frac{R^2}{2} \quad (\text{Gl. 5.47})$$

Mit Gleichung 5.45 erhält man: $u_{\text{max}} = 2u_{\text{mittel}}$. Wenn $r = 0$, also im mittleren Stromfaden, ist die Geschwindigkeit $= u_{\text{max}}$.

Lösung der Gleichung

Die Lösung der Differentialgleichung 5.43 wird mit der Methode der finiten Differenzen angestrebt. Bei diesem Verfahren werden die Differentialquotienten durch Differenzquotienten ersetzt, so dass die Differentialgleichung einschliesslich ihrer Anfangs- und Randbedingungen in ein System von algebraischen Gleichungen umgewandelt wird. Eine lineare Differentialgleichung mit linearer Anfangs- und Randbedingung wird so zu einem System linearer Gleichungen (Bronstein 1993). Eine Ableitung wird näherungsweise mit dem Verhältnis zweier Differenzen nach der Schreibweise der Ableitung ermittelt (Hirsch 1997). Gleichung 5.48 veranschaulicht diesen Prozess:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{u(x + \Delta x) - u(x)}{\Delta x} \quad (\text{Gl. 5.48})$$

Ist Δx klein aber endlich, so ist die rechte Seite der obigen Gleichung eine gute Näherung für den exakten Wert von u_x . Die Näherung wird umso genauer je kleiner Δx ist. Der Fehler geht gegen Null, wenn Δx gegen Null geht.

Stoffbilanzen für verschiedene Volumenelemente

Für die Stoffbilanzen der durchströmten Volumenelemente lassen sich drei Spezialfälle aufstellen. Entweder wird ein Element in der Rohrmitte, eines an der Rohrwand oder dazwischen betrachtet. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen jeweils Ausschnitte aus der Darstellung des Gitters in einem Viertel des Rohres.

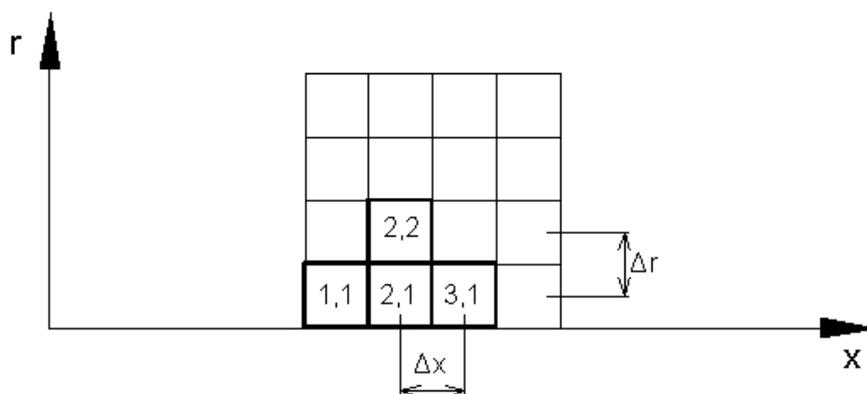


Abbildung 5.18: Stoffbilanz im Volumenelement 2,1.

Zunächst wird die Stoffbilanz des Elementes in der Rohrmitte (2,1) $x = 2$ und $r = 1$ aufgestellt. Hier wird die Sauerstoffkonzentration von mit c_{21} bezeichnet. Die Geschwindigkeit u_1 in r entspricht $\frac{r_1}{2}$. Man gelangt so zu Gleichung 5.49:

$$u_1 c_{11} \pi r_1^2 - u_1 c_{21} \pi r_1^2 - \frac{D(c_{21} - c_{22})}{\Delta r} 2\pi r_1 \Delta x = 0 \quad (\text{Gl. 5.49})$$

wobei der erste Summand den eintretenden konvektiven Strömungsanteil in x-Richtung in das Volumenelement 2,1 beschreibt, der zweite Summand den austretenden konvektiven Strömungsanteil in x-Richtung beschreibt und der dritte Summand den diffusiven Anteil in r-Richtung angibt, also von (2,1) nach (2,2). Zusammengefasst ergibt sich:

$$c_{11}(u_1 r_1^2) - c_{21} \left(u_1 r_1^2 + \frac{2Dr_1 \Delta x}{\Delta r} \right) + c_{22} \left(\frac{2Dr_1 \Delta x}{\Delta r} \right) = 0 \quad (\text{Gl. 5.50})$$

\nearrow
 a_1

\uparrow
 b_1

\nwarrow
 c_1

Der erste Term ist eine bekannte Konstante, da c_{11} beim Eintritt in das Rohr gegeben ist. So erhält man:

$$a_1 c_{11} + b_1 c_{21} + c_1 c_{22} = 0$$

Für das Volumenelement 3,1 ergäbe sich : $a_1 c_{21} + b_1 c_{31} + c_1 c_{32} = 0$

Betrachtet man nun ein Volumenelement (3,4) an der Rohrwand ($x = 3$ und $r = 4$),

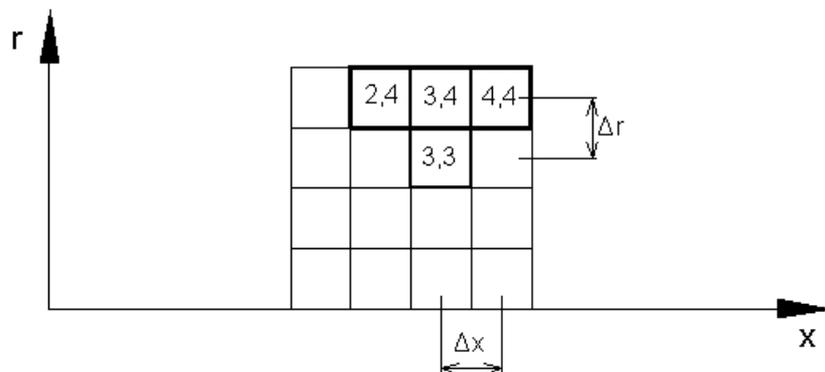


Abbildung 5.19: Stoffbilanz im Volumenelement 3,4.

so ergibt sich Gleichung 5.51:

$$u_4 c_{24} \pi (r_4^2 - r_3^2) - u_4 c_{34} \pi (r_4^2 - r_3^2) + \frac{D(c_{33} - c_{34})}{\Delta r} 2\pi r_3 \Delta x - \frac{D(c_{34} - c_{35})}{\Delta r / 2} 2\pi r_4 \Delta x = 0 \quad (\text{Gl. 5.51})$$

wobei der erste Summand den konvektiven Eintrittsterm, der zweite den konvektiven Austrittsterm in das Volumenelement (3,4) angibt. Der dritte Summand beschreibt den diffusiven Eintrittsterm, der vierte den diffusiven Austrittsterm. Aus der Randbedingung

ergibt sich das $c_{35} = 0$ ist. Die Geschwindigkeit u_4 entspricht der bei $r_3 + \frac{\Delta r}{2}$. So lässt sich zusammenfassen:

$$c_{24}(u_4 r_4^2 - u_4 r_3^2) + c_{34} \left(-u_4 r_4^2 + u_4 r_3^2 - \frac{D(2r_3 \Delta x)}{\Delta r} - \frac{D(4r_4 \Delta x)}{\Delta r} \right) + c_{33} \frac{D(2r_3 \Delta x)}{\Delta r} = 0 \quad (\text{Gl. 5.52})$$

\nwarrow
 a_4
 \uparrow
 c_4
 \uparrow
 b_4

Wird schliesslich ein Volumenelement zwischen Zentrum und Wand betrachtet, z.B. (3,3),

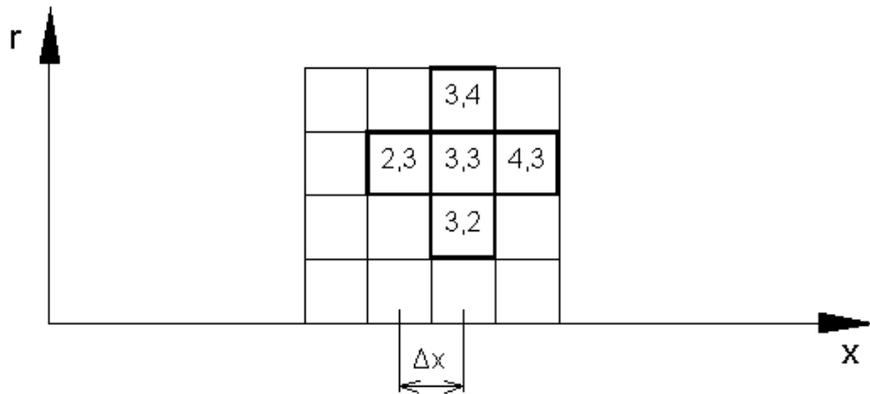


Abbildung 5.20: Stoffbilanz im Volumenelement 3,3.

gelangt man zu Gleichung 5.53:

$$u_3 c_{23} \pi (r_3^2 - r_2^2) - u_3 c_{33} \pi (r_3^2 - r_2^2) + \frac{D(c_{32} - c_{33})}{\Delta r} 2\pi r_2 \Delta x - \frac{D(c_{33} - c_{34})}{\Delta r} 2\pi r_3 \Delta x = 0 \quad (\text{Gl. 5.53})$$

wobei der erste Summand den konvektiven Eintrittsterm, der zweite den konvektiven Austrittsterm in das Volumenelement 3,3 angibt. Der dritte Summand beschreibt den diffusiven Eintrittsterm, der vierte den diffusiven Austrittsterm. Die Geschwindigkeit u_3 entspricht der bei $r_2 + \frac{\Delta r}{2}$. So ergibt sich Gleichung 5.54:

$$c_{23}(u_3 r_3^2 - u_3 r_2^2) + c_{33} \left(-u_3 r_3^2 + u_3 r_2^2 - \frac{D(2r_2 \Delta x)}{\Delta r} - \frac{D(2r_3 \Delta x)}{\Delta r} \right) + c_{32} \frac{D(2r_2 \Delta x)}{\Delta r} + c_{34} \frac{D(2r_3 \Delta x)}{\Delta r} = 0$$

\nwarrow
 a_3
 \uparrow
 c_3
 \nwarrow
 b_3
 \nwarrow
 d_3

Aufstellung einer Matrix zur Lösungen des LGS

Wenn z.B. r von 1-4 und x von 1-11 läuft, gelangt man zu einer 44 x 44 Matrix und dem entsprechenden Lösungsvektor. Diese Matrix wird hier nur exemplarisch gezeigt und wird später mittels einer Routine mit *MATLAB* erstellt werden (siehe Anhang).

$$\begin{matrix} \begin{pmatrix} b_1 & c_1 & \dots & 0 \\ a_1 & \dots & 0 & b_1 \\ \dots & a_1 & \dots & b_1 \\ \dots & \dots & c_1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c_{21} \\ c_{22} \\ \dots \\ c_{114} \end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix} -a_1 c_{11} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \text{A} & \text{C} & & \text{B} \end{matrix}$$

Der Vektor C gibt die gesuchten Konzentrationen in den einzelnen Volumenelementen an. Durch entsprechende Kombination der einzelnen Konzentrationen lassen sich die Sauerstoffströme bei bekanntem Gesamtdurchsatz in den entsprechenden Volumenelementen ermitteln. Die Stoffströme in den Volumenelementen an der Rohrwand geben dann die Menge an gebildetem Zinkoxid an, da von sofortiger Reaktion an der Wand durch die Randbedingung 3 ausgegangen wird.

Im *MATLAB*-Programm werden die folgenden Variablen zur Berechnung des Ergebnisvektors C benötigt:

- 1) Gesamtstoffstrom in *mol/s*
- 2) Temperatur in *K*
- 3) Diffusionskoeffizient von Sauerstoff bzw. Zink im verwendeten Inertgas bei der gewählten Temperatur in *m²/s*
- 4) Durchmesser des Rohres in *m*
- 5) Länge des Rohres in *m*
- 6) Schrittweite in Axialrichtung Δx in *m*
- 7) Schrittweite in Radialrichtung Δr in *m*
- 8) Partialdruck der betrachteten Komponente in *Pa*
- 9) Gesamtdruck in *Pa*

6 Experimentelle Methoden

Für die Untersuchung des Systems Zn/O_2 und das Studium der 'Quenche' dieser Produkte nach der solarthermischen Dissoziation von ZnO stehen drei experimentelle Anordnungen zur Verfügung. Einige wichtige, wegweisende, wenn auch eher qualitative Erkenntnisse werden mit der Zink-Quench-Unit (ZQU) im Solarofen gewonnen. Allerdings weist diese Apparatur einige konstruktive Schwachstellen auf, so dass ein weiterer Solarreaktor (SLOPE) zum Einsatz kommt. Dieser ist von S. Moeller (2002) bereits zur Aufklärung der Dissoziationskinetik von Zinkoxid verwendet worden und wird durch gezielte Veränderungen den neuen experimentellen Zielen angepasst. Auch mit diesem Reaktor werden wichtige Untersuchungen durchgeführt, die die weitere Vorgehensweise entscheidend bestimmen.

Bei einem Solarexperiment ergibt sich naturgemäss eine hohe Zahl von Variablen, die die Verwendung eines Solarreaktors nur bedingt sinnvoll erscheinen lassen, sofern eher grundlegende Fragen zu klären sind. Aus diesem Grund wird eine dritte, rein thermisch arbeitende Labor-Apparatur (LABQUE) eingesetzt, um Antworten auf die im vorangegangenen Kapitel gestellten Fragen zu erhalten.

In Kapitel 6 wird hauptsächlich auf den Versuchsaufbau und die generelle Versuchsdurchführung eingegangen; danach werden die wesentlichen Experimente und ihre Besonderheiten vorgestellt. Messergebnisse finden sich im anschliessenden Kapitel, in dem auch auf die Auswertung der Ergebnisse mit allen drei Reaktoren eingegangen wird.

6.1 Voruntersuchung mit der Zink-Quench-Unit

6.1.1 Ziel der Experimente

Die Experimente mit dieser Apparatur sollen zunächst Aufschluss darüber geben, welche Zinkausbeute in einem Solarreaktor erzielbar ist, wenn als 'Quench'-Methode eine Kombination aus kaltem Gas und kalter Wand eingesetzt wird.

Wie hoch die Zinkausbeute sein wird, hängt von mehreren Parametern ab. Zunächst spielt die Temperatur der kalten Oberfläche eine Rolle, da die Geschwindigkeit der Rückreaktion zu ZnO von dieser Temperatur abhängt. Die Art der Oberfläche ist ebenfalls entscheidend. Mit dem Fortschritt der Dissoziationsreaktion von ZnO werden sich die Produkte, Zink oder auch rückgebildetes

Zinkoxid an einer kalten Wand abscheiden und so deren Wirkung nachteilig beeinflussen. Es ist auch denkbar, dass die Produkte katalytisch die Bildung von Zinkoxid fördern. Weiterhin hängt die Ausbeute von der Gastemperatur zwischen dem Dissoziationsort und dem 'Quench'-Ort ab sowie von der Entfernung zwischen diesen beiden Orten. Es bestimmt nämlich die Temperatur den Sättigungsdampfdruck von Zink. Sofern der Partialdruck von Zink grösser ist als der Sättigungsdampfdruck von Zink in der flüssigen Phase, ist mit der Bildung von Zinktropfen zu rechnen. Es ist auch möglich, dass die treibende Kraft zur Bildung von Zinkoxid davon abhängt, dass $(p_{\text{Zn}} + p_{\text{O}_2}) > (p_{\text{Zn}} + p_{\text{O}_2})_{\text{sat}}$ ist. Je kleiner der linke Term ist, desto kleiner ist die Bildungstendenz von Zinkoxid.

Die wesentliche Variable der experimentellen Untersuchung wird das Verdünnungsverhältnis sein, also das Verhältnis zwischen der eingesetzten Menge Inertgas und der produzierten Zinkmenge. Aus ökonomischen Gründen wird angestrebt, dieses Verhältnis so klein wie möglich zu halten.

Die Versuchsanordnung soll die zentrale Frage beantworten, inwieweit es möglich ist, eine hohe Zinkausbeute mit minimalem Verdünnungsverhältnis und der Kombination der beiden oben vorgestellten 'Quench'-Methoden zu erreichen.

6.1.2 Versuchsaufbau

Die Beschreibung der experimentellen Anordnung gliedert sich in drei Teile. Zunächst werden sehr allgemein die Anforderungen beschrieben, denen die Apparatur genügen sollte. Im nächsten Schritt werden die apparativen Details beschrieben sowie die Funktionsweise im Solarexperiment. Schliesslich wird erklärt, wie die experimentellen Ziele gerade mit dieser Installation erreicht werden können.

Anforderungen an die Apparatur

Wenn das Verdünnungsverhältnis Werte von 100 nicht übersteigen soll, sind Temperaturen zwischen 1800 und 2100 K notwendig, um Zinkoxid in der Inertgasatmosphäre zu zersetzen. Tabelle 6.1 ist zu entnehmen, dass bei einem Gesamtdruck von 1 bar der Partialdruck über festem ZnO zwischen 0,03 und 0,34 bar liegt.

Tabelle 6.1: Sättigungsdruck und Zusammensetzung der Gasphase über kondensiertem Zinkoxid (Palumbo 1998).

Table 1. The saturation pressure and mole fractions of the gas-phase species above condensed ZnO(c) at various temperatures

Temperature (K)	$P_{\text{saturation}}$ (bar)	Mole fraction Zn	Mole fraction O ₂	Mole fraction O	ZnO (c)
2400	2.624	0.666	0.331	0.003	Liquid
2300	1.480	0.666	0.332	0.002	Liquid
2200	0.754	0.666	0.332	0.002	Solid
2100	0.343	0.666	0.332	0.001	Solid
1900	0.055	0.666	0.332	0.001	Solid
1700	0.006	0.667	0.333		Solid

Der Bereich der 'Quenche' sollte in seiner Position variabel sein und nahe an der Dissoziationszone liegen. Im theoretischen Teil (Kapitel 5) wird erläutert, dass die Zinkausbeute von dieser Distanz abhängen kann. Es wird auch erklärt, dass nicht nur die Partialdrucke, sondern auch die Verweilzeit der verschiedenen Moleküle eine Rolle spielen. So kann man entweder den Gesamtdurchsatz erhöhen oder den Abstand zwischen Dissoziations- und 'Quench'-Ort verringern, um die Verweilzeit klein zu halten. Die erste Massnahme hat den Nachteil, dass mit steigendem Inertgasdurchsatz die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens negativ beeinflusst wird.

Die Versuchsanlage sollte über Möglichkeiten der Temperatur-, Druck- und Durchflussmessung verfügen. Eine Analyse der festen Produkte während eines Versuchs scheidet aus, die Bildung der gasförmigen Produkte wird mittels eines Gaschromatographen verfolgt.

Um die notwendigen hohen Temperaturen zur Zersetzung von ZnO zu erreichen, wird die nachstehende Apparatur verwendet, mit der das Edukt indirekt aufgeheizt wird.

Beschreibung der Apparaturdetails

Prinzipiell lässt sich die Installation in zwei Sektionen teilen: den Reaktorteil (I) und den 'Quencheil' (II). Beide Teile sind in einem Quarzrohr (8) untergebracht, welches mit O-Ringen (10) in Edelstahlplatten (7 und 9) sitzt.

Der Reaktor (I) besteht aus vier Teilen. Ein Rohr aus Al_2O_3 (1) ist mit Flanschen aus Al_2O_3 (3 und 4) verlötet. Um dieses Rohr (1) dient ein zweites Rohr aus Graphit (2) als Strahlungsabsorber ohne feste Verbindung mit den Flanschen (3, 4) und ohne Berührung des Rohres (1). Das Graphitrohr erlaubt eine gleichmässige Aufheizung des Rohres (1) ohne axiale Temperaturgradienten. So wird verhindert, dass das Al_2O_3 -Rohres der konzentrierten Sonnenstrahlung direkt ausgesetzt wird, und Brüche oder ein Durchschmelzen dieses Rohres werden unterbunden.

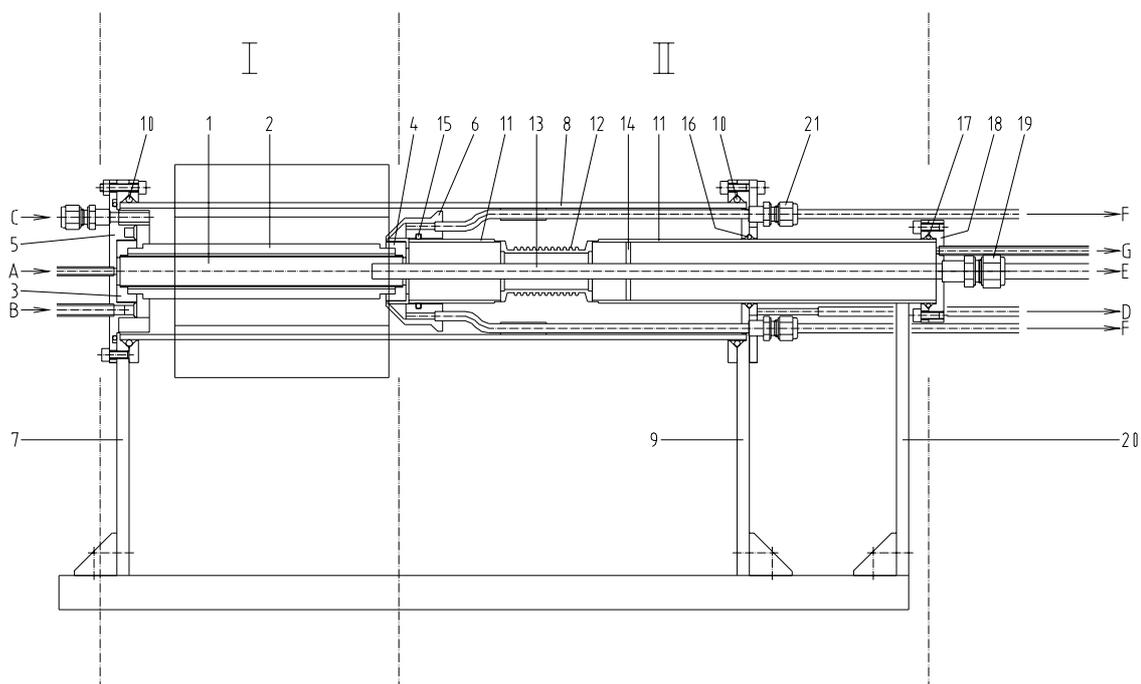


Abbildung 6.1: Die Apparatur Zink-Quench-Unit zur Dissoziation von Zinkoxid im Solarofen.

Die Flansche (3, 4) sind mit einem Spezialkitt (Acetoxysiloxan - elastisch und hochtemperaturbeständig) mit den Kupferflanschen (5, 6) verbunden. Der Flansch (5) ist durch den Kühlwassereinlass (C) gekühlt und mit Schrauben in der Platte (7) gehalten. Der Flansch (6) ist ebenfalls durch den Kühlwassereinlass (F) gekühlt, welcher auch der vertikalen Stabilität von (6) dient. Der Raum zwischen dem Quarzrohr (8) und dem Reaktor wird durch den Gaseinlass (B) mit Inertgas gespült (externer Gasstrom). Der Gasaustritt (D) befindet sich in der Stahlplatte (9). Der Reaktor selbst wird durch den Gaseinlass (A) mit Inertgas beschickt (interner Gasstrom). Durch diese Öffnung ragt auch ein Thermoelement (Typ S) bis in die Mitte des Reaktors. Der Reaktorausstritt durch den Flansch (4) ist gleichzeitig auch der Eintritt in den ‚Quenchteil‘ (II).

Diese Sektion besteht wiederum aus zwei Teilen. Ein zweiteiliges Mantelrohr (11), verbunden mit einem flexiblen Stück (12) zur Kompensation thermischer Ausdehnung des Reaktors, stellt den ersten äusseren Teil dar. Im Inneren dieses Rohres ruht ein Kühlfinger (13), der durch einen Stern (14) geführt wird, damit Berührungen mit der Wand ausgeschlossen werden, wenn er in das Reaktorrohr (1) eingeführt wird. Das Mantelrohr (11) ist mit O-Ringen (15) an den Flanschen (6), O-Ringen (16) an der Platte (9) und O-Ringen (17) im Deckel (18) fixiert und abgedichtet.

Der Deckel (18) beinhaltet den Austritt des internen Gasstroms (G) sowie die Kühlwasserversorgung (E) des Kühlfingers. Mehrere Kühlfingergeometrien sind möglich. Entweder kommt eine gestreckte Variante mit konstantem Durchmesser zum Einsatz, alternativ ein Finger, der mit einer Kupferplatte grösseren Durchmessers endet. Die Verschraubung (19) ermöglicht eine variable axiale Position des Kühlfingers. Das Mantelrohr (11) wird mit der Platte (20) abgestützt. Die Verschraubungen (21) sind nicht völlig fixiert und ermöglichen somit den Längenausgleich der gesamten 'Queneinheit', die mit den Kühlwasserrohren (F) auf dem Quarzrohr (8) gleiten kann, um so thermische Spannungen zu verhindern. In der Abkühlphase drückt das federähnliche Stück (12) die Anordnung wieder in die Ausgangsposition.

Erreichung des experimentellen Zieles

Der interne und externe Inertgasstrom (Stickstoff) wird mit Massendurchflussmessern (siehe Anhang) geregelt. Das Gas strömt bei Raumtemperatur ein. Durch den Auslass (G) werden zwei Thermoelemente (Typ K) eingeführt, die die Temperatur in der Mitte und im Austritt der 'Queneinheit' messen. Der Druck wird ebenfalls im Rohr (11) gemessen.

Das Gas, das den Auslass (D) passiert, wird im Regelfall nicht mittels Gaschromatographie (GC) analysiert, da es nur reines Trägergas enthalten sollte, sofern die Apparatur keine Leckagen aufweist. Etwa 20 cm hinter dem Gasaustritt (G) befindet sich ein Papierfilter, um die nicht abgeschiedenen Feststoffe zurückzuhalten. Ein weiterer Feinstaubfilter schützt den Gaschromatograph, der über ein T-Stück und eine kurze Kapillare mit der Hauptleitung verbunden ist. Im weiteren Verlauf befindet sich ein Rotameter, um den Durchfluss des internen Gasstromes zu messen. Mit dieser Anordnung sollte es gelingen, die experimentelle Aufgabe zu lösen. Es werden die notwendigen Temperaturen erreicht, die Verdünnung mit Inertgas ist möglich und regelbar, die Position des Kühlfingers ist variabel, und eine Online-Analyse ist ebenso möglich wie die Messung und Regelung von Temperatur, Druck und Durchfluss.

6.1.3 Versuchsdurchführung

Vorbereitung

Die vormontierte Apparatur wird auf dem in drei Achsen justierbaren Experimentiertisch des Solarofens (siehe Anhang 13.1) derart fixiert, dass die Strömungsrichtung waagrecht und im rechten Winkel zu der einfallenden, konzentrierten Solarstrahlung steht. Die Inertgas- und Wasseranschlüsse sowie die Anschlüsse für die Temperatur- und Druckmessung werden vorgerichtet. Das Reaktorrohr wird mit der gewählten Menge Zinkoxid (etwa 2g) befüllt und verschlossen. Nun werden die internen und externen Gasdurchsätze derart eingestellt, dass der externe Gasdurchsatz das drei- bis fünffache des internen Gasdurchsatzes beträgt. So wird sicher gestellt, dass sich bei etwaigen Undichtigkeiten die Produktgase nicht der späteren Erfassung entziehen können. Die Apparatur wird in dieser Konfiguration 60 min mit Inertgas gespült. Der den Reaktor verlassende Gasstrom wird mittels GC analysiert und die Basislinie ermittelt.

Im Zentrum der Längsachse des Reaktors befindet sich neben der Apparatur auf dem Experimentiertisch ein wassergekühltes Lambert'sches Target. Dieses ermöglicht die genaue Auffindung des Brennpunktes des parabolischen Konzentrators, der innerhalb des Gebäudes untergebracht ist. Mittels einer Flussdichtemessung (Details siehe Anhang) wird der Brennpunkt bei völlig geöffnetem 'Shutter' durch Variation der drei Achsen aufgefunden, ohne den Reaktor selbst der Strahlung aussetzen zu müssen.

Durchführung

Nun wird die Apparatur nur noch durch Variation der senkrechten Achse zur Achse der konzentrierten Solarstrahlung in den Fokus gebracht. Dies geschieht mit Hilfe einer Kamera, die in einer Öffnung im Zentrum des Parabolkonzentrators untergebracht ist. Dann wird der Lichtregler (,Shutter') für die Dauer des Experimentes so weit geöffnet, bis die gewünschte Temperatur, gemessen mit dem im Reaktor befindlichen Thermoelement, erreicht ist. Gleichzeitig werden die weiteren Temperaturen, der Druck sowie die Gasdurchsätze dokumentiert und der Verlauf der Reaktion mittels der Sauerstoffentwicklung, die mit dem GC beobachtet wird, verfolgt. Der Versuch wird durch Schliessung des ,Shutters' beendet. Das ,Target' wird erneut in den Focus gebracht und durch eine zweite Flussdichtemessung wird bestimmt, ob die Position des Reaktors noch im Brennpunkt liegt.

Auswertung

Für die Auswertung werden die Inertgasströme, Reaktionszeiten, Temperaturen und GC-Daten herangezogen. Der GC misst neben dem Sauerstoffgehalt auch den Gehalt an CO und CO₂. Der zerlegten Apparatur wird nicht umgesetztes Zinkoxid entnommen und ausgewogen. Der Kühlfinger (13) und das Mantelrohr (11) werden von den anhaftenden Produkten befreit. Diese Produkte werden gewogen und ihr Gehalt an Zink wird durch Röntgenbeugung bestimmt.

6.2 Weiterführende Untersuchungen mit dem SLOPE Reaktor

6.2.1 Ziel der Experimente

Die solaren Experimente mit der 'Zink-Quench-Unit' geben zwar erste Hinweise auf die Tauglichkeit der ausgewählten ‚Quench-Methode‘(siehe Kapitel Auswertung), sind aber häufig durch die Bildung von Kohlendioxid begleitet. Diese Bildung steht im Zusammenhang mit Undichtigkeiten zwischen dem internen und externen Gasstrom. Die Reduktion zu Zink ist somit nicht als rein thermisch einzustufen, und weicht somit von den geplanten experimentellen Bedingungen ab. Damit können nur die Experimente ohne CO₂-Entwicklung ausgewertet werden. Weiterhin erweist sich die Apparatur als wenig zuverlässig, da einige zerbrechliche Bauteile verwendet werden.

Mit dem Ziel, diese Unzulänglichkeiten zu vermeiden, wird deshalb auf einen Reaktor zurückgegriffen, der bereits von S. Moeller (2001) ausgelegt und zur Bestimmung der Dissoziationskinetik von Zinkoxid eingesetzt wird. Da keine kohlenstoffhaltigen Materialien in diesem Reaktor verbaut sind, ist hier eine karbothermischen Reduktion von Zinkoxid auszuschliessen. Durch gezielte konstruktive Modifikationen soll dieser Reaktor nicht nur Aufschluss darüber geben, welche Zinkausbeute mit der Kombination eines kalten Gases und einer kalten Fläche zu erreichen ist, sondern auch die Frage beantworten, welche Rolle die Temperatur des Inertgases spielt.

6.2.2 Versuchsaufbau

SLOPE in ursprünglicher Konfiguration

Zunächst wird der Reaktor beschrieben, so wie er von S. Moeller (2001) verwendet wurde. Im Vergleich zum bislang eingesetzten Solarreaktor (Zink-Quench-Unit) ergeben sich zwei wesentliche Unterschiede.

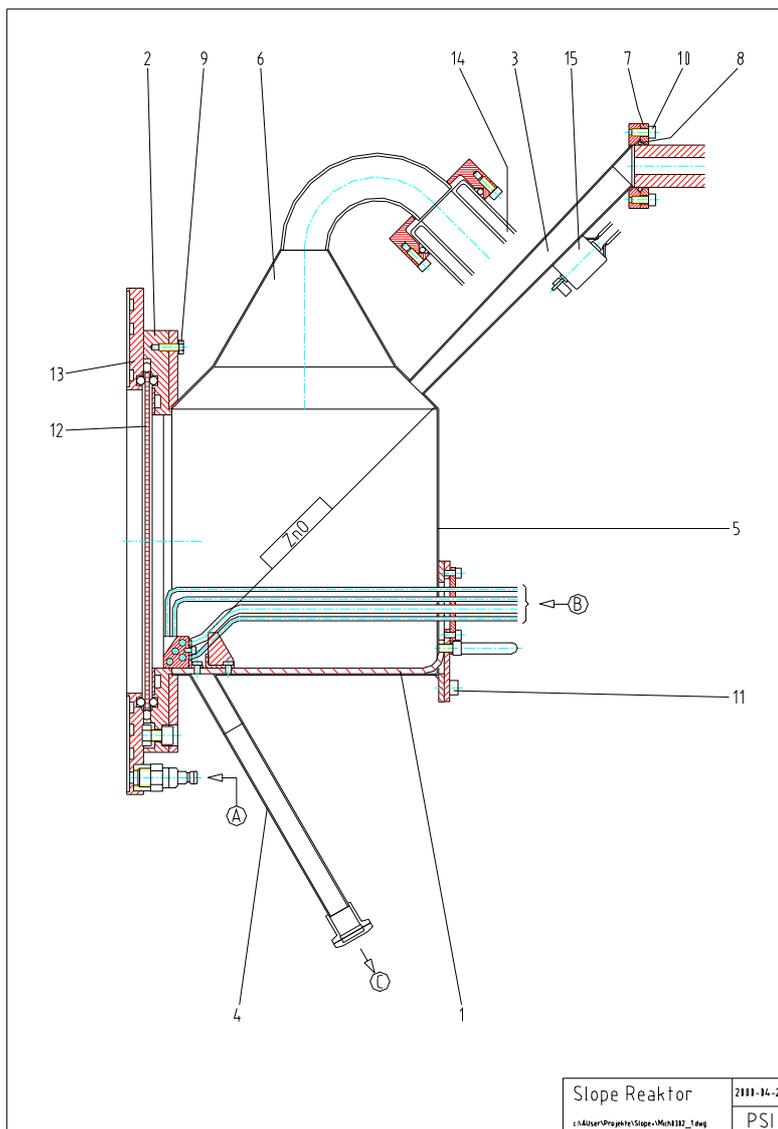


Abbildung 6.2: Der SLOPE Reaktor von S. Moeller zur Dissoziation von Zinkoxid im Solarofen.

Erstens ist der SLOPE für den kontinuierlichen Betrieb ausgelegt, zweitens wird das Edukt nicht indirekt aufgeheizt, sondern durch ein Quarzfenster bestrahlt. Abbildung 6.2 zeigt einen Schnitt durch den Reaktor, der nachfolgend kurz beschrieben wird. Details sind den Arbeiten von S. Moeller zu entnehmen.

Das Quarzfenster (12) ist mit O-Ringen in einem wassergekühlten Kupferrahmen (A) gehalten, der auf der einen Seite mit dem Reaktor verschraubt ist. Das Zinkoxid befindet sich auf einer schiefen Ebene (slope) im Reaktor (5), der aus Inconel-Blech gefertigt und unten mit ZrO_2 -Flies (1) isoliert ist. Die Sonnenstrahlung tritt von links durch das Quarzfenster ein und heizt das Zinkoxid auf, welches kontinuierlich durch (3) mit einem Rüttler (15) in den Reaktor gefördert wird. Nicht umgesetztes ZnO wird durch den Auslass (C) zurück in die Eduktzufuhr (Feed) gefördert. Durch ein Düsensystem (B) gelangt das Inertgas an das untere Ende der schiefen Ebene. Dort verdünnt und fördert das Inertgas die Produkte Zn (g) und O_2 durch den Kamin (6) in den Kühler (14).

SLOPE in angepasster Konfiguration

Für die angestrebten experimentellen Ziele ist ein kontinuierlicher Betrieb des Reaktors nicht notwendig. Allerdings sollte es eine Möglichkeit geben, das Inertgas vorzuheizen und den Kühler nahe an den Bereich der Dissoziation von Zinkoxid zu bringen. So ergeben sich die in Abbildung 6.3 dargestellten Änderungen.

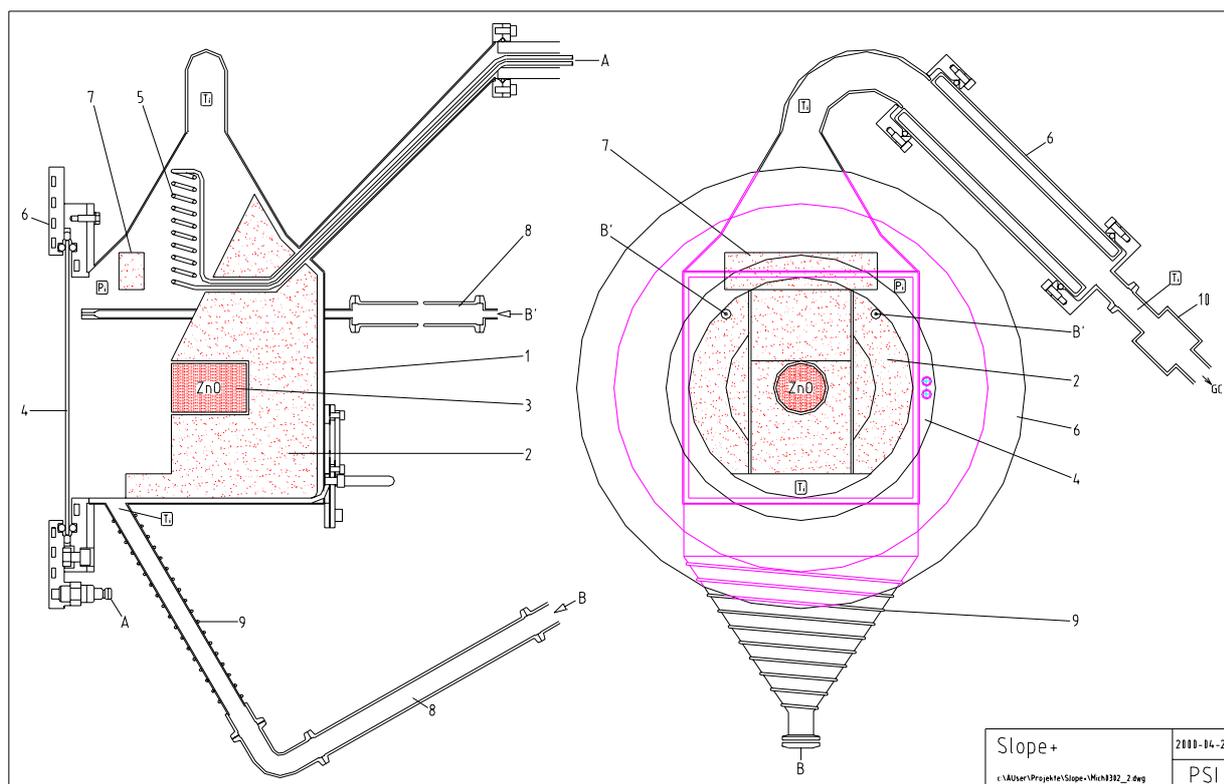


Abbildung 6.3: Der SLOPE in angepasster Konfiguration.

Das Reaktorgehäuse (1) wird übernommen. Allerdings wird das Volumen stark verkleinert, indem der hintere Teil mit einer hochtemperaturbeständigen Isolation (KVS) (2) ausgekleidet wird. So wird man den kleineren Stoffströmen und der kleineren Zinkoxidmenge gerecht. ZnO wird nicht als

Pulver, sondern als gesinterter Pressling mit einer Dichte von etwa 5 g/cm^3 verwendet. Dieser Pressling (3) ruht in der Isolation. Sein Durchmesser ist so gewählt, dass keine starken Temperaturgradienten auf der Reaktionsfläche vorliegen. Die konzentrierte Solarstrahlung tritt unverändert durch das im wassergekühlten Kupferring (6) sitzende Quarzfenster (4) in den Reaktor. Der einstige Förderkanal (Feed) wird zur Führung des Kühlwassers (A) für den Spiralkühler (5) verwendet, der nun nahe an den Dissoziationsort gerückt ist und mit einem Strahlungsschild (7) vor der direkt einfallenden Solarstrahlung geschützt wird. Inertgas wird durch den Kanal (B) von unten in den Reaktor geführt und kann mittels einer Rohrheizung (8) sowie eines Heizdrahtes (9) auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Ein weiterer Inertgasstrom wird durch den Einlass (B') in den Reaktor geführt, dort geteilt und auf das Fenster geleitet. Auch dieser Gasstrom ist mittels einer Rohrheizung (8) heizbar. Der Kühler (6) wird genauso wie das Filter (10) unverändert übernommen. Die wesentlichen Temperatur- und Druckmessstellen sind entsprechend gekennzeichnet. Hinter dem Filter wird der Gaschromatograph installiert.

6.2.3 Versuchsdurchführung

Vorbereitung

In dem auf dem Experimentiertisch (siehe Zink-Quench-Unit) positionierten Reaktor werden der gewogene ZnO-Pressling platziert und das Fenster montiert. Inertgas wird eingeleitet, und mittels des Gaschromatographen wird die Dichtigkeit der Anordnung geprüft. Der Reaktor wird über eine Stunde inertisiert; gleichzeitig wird das Inertgas auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt.

Durchführung

Der modifizierte SLOPE-Reaktor wird mittels der gleichen Prozedur wie der indirekt beheizte Reaktor (ZQU) in den Fokus gebracht. Im Gegensatz zu diesem Reaktor erlaubt der SLOPE eine Beobachtung der Vorgänge während des Experiments durch das Quarzfenster. Dieses Fenster lässt auch die Bestimmung der Zersetzungstemperatur auf dem ZnO-Pressling mittels eines Pyrometers bzw. des Solarblind-Pyrometers (siehe Anhang) zu. Während des Experiments werden Solareinstrahlung, Gasdurchsatz, Temperatur und Druck beobachtet und dokumentiert. Dabei erlaubt der 'Shutter' bei schwankender Direkteinstrahlung eine Regelung der Temperatur und somit der Zersetzungsgeschwindigkeit von Zinkoxid. Der Gaschromatograph gibt durch die Messung von Sauerstoff im Abgas zusätzlich Aufschluss über den Reaktionsfortschritt. Der Versuch wird durch

Schliessung des 'Shutters' beendet. Damit sinkt die Temperatur des Zinkoxids schlagartig, und die Dissoziation kommt zum Stillstand.

Auswertung

Nach dem Abkühlen des Reaktors wird der ZnO-Pressling entnommen und ausgewogen. Weiterhin werden die restlichen Anlagenteile wie die beiden Kühler, der Kamin und der Filter von den anhaftenden Produkten befreit, die anschliessend mittels Röntgendiffraktometrie auf ihren Zinkgehalt untersucht werden. Die Zinkmenge wird mit der gaschromatographisch gemessenen Menge Sauerstoff verglichen, um eine Aussage über die Vollständigkeit der Massenbilanz zu erhalten. Die Gasflüsse geben Aufschluss über das Verdünnungsverhältnis.

6.3 Grenzen der solaren Experimente

Auch wenn die zahlreichen Versuche mit den beiden in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Solarreaktoren wichtige Hinweise auf den Mechanismus der Zinkdampfoxidation geben können, so sind die Ergebnisse (siehe Auswertung und Diskussion) doch nicht als völlig gesichert einzustufen.

Zink-Quench-Unit

Der zunächst verwendete Solarreaktor (Zink-Quench-Unit) besticht zwar durch die Einfachheit seines Konzeptes, aber die Konstruktion wird den Anforderungen an die thermische Ausdehnung nicht gerecht. Es besteht zwar die Möglichkeit, die Apparatur durch langsames Öffnen des 'Shutters' schonend aufzuheizen, dennoch sind enorme Temperaturgradienten unvermeidbar, da die Zersetzung von ZnO unmittelbar einzuleiten und zu beenden ist. Dies führt zur einer unterschiedlichen Ausdehnung der keramischen (Al_2O_3) und nicht keramischen Materialien (Graphit, Kupfer), die Spannungsrisse verursacht und nachfolgend zu Undichtigkeiten führt. Diese Undichtigkeiten haben bei der Mehrzahl der Experimente einen Stoffaustausch zwischen dem internen und externen Gasstrom zu Folge. Damit gelangt Sauerstoff aus der Zersetzung des Zinkoxids in Kontakt mit dem Graphit radiator. Dabei entstandenes Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wird mit dem GC detektiert. Damit kann nicht ausgeschlossen werden, dass Kohlenstoff als Reduktionsmittel fungiert. Weiterhin ist die Kapazität des Kühlfingers auf Grund der kleinen Kühlfläche am Kopf zu gering, um längere Experimente durchzuführen. Die kalte Fläche wird kontinuierlich mit Produkt belegt, was einen Rückgang des Wirkungsgrades zur Folge

hat ('Fouling'). Längere Experimente sind aber notwendig, um sicherzustellen, dass ein stationärer Betriebszustand erreicht wird.

SLOPE-Reaktor

Durch die Verwendung des zweiten Reaktors (SLOPE) kann das Auftreten von kohlenstoffhaltigen Substanzen während der Dissoziation von ZnO mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Allerdings scheint das Reaktorvolumen, trotz nennenswerter Verringerung im Vergleich zur ursprünglichen Konfiguration, immer noch zu gross im Hinblick auf die kleinen Zersetzungsraten. Um das Verdünnungsverhältnis im gewünschten Rahmen zu halten, ist eine Begrenzung des Inertgasstromes notwendig, die ihrerseits sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten nach sich zieht. Damit kann eine Rückvermischung nicht mehr ausgeschlossen werden, und die erhaltenen Zinkausbeuten sind damit nur eingeschränkt von den variierten Parametern abhängig, da die Verweilzeitverteilung sehr breit wird. Weiterhin verfügt der Reaktor über eine Auskleidung mit einem hochoberflächenbeständigem porösen Material ⁶(KVS) mit sehr hoher Oberfläche. Einerseits wird damit die Massenbilanz erschwert, andererseits kann nach erfolgter Dissoziation des ZnO die Rückreaktion an dieser Oberfläche nicht ausgeschlossen werden. Es ist nicht möglich, die an den Reaktorwänden entstandenen Produkte quantitativ zu erfassen und anschliessend mittels Röntgenbeugung auf den Zinkgehalt zu untersuchen. Dies führt zu grösseren Fehlern. Hingegen lässt der grösser dimensionierte Wärmetauscher nahe an der Dissoziationszone längere Experimente zu, und das die Beobachtung der Vorgänge erlaubende Quarzfenster erweist sich als grosser Vorteil.

Beiden Versuchsaufbauten gemein ist die bei Solarexperimenten schwierige Versuchsführung, die neben schwankenden Dissoziationsraten auch schwankende Wandtemperaturen mit sich bringt. Erstere ziehen ein über das Experiment inkonstantes Verdünnungsverhältnis nach sich. Gerade beim SLOPE-Reaktor kann dies durch mehr oder minder starke Rauchentwicklung nahe des Dissoziationsortes beobachtet werden (siehe auch Moeller 2001).

Sind hingegen die Wandtemperaturen im Reaktor nicht hoch genug, wird die Bildung von Zinkoxid an diesen Flächen beschleunigt. Problematisch sind dann die oben beschriebene Bestimmung der tatsächlichen Zinkausbeute und Aussagen über deren Abhängigkeit von den gewählten Parametern.

⁶ KVS ist ein keramisches Isolationsmaterial (SiO₂ und Al₂O₃)

6.4 Studium der Reaktion $\text{Zn(g)} + \text{O}_2$ mit der LABQUE-Apparatur

6.4.1 Ziel der Experimente

Experimente mit den voran vorgestellten solaren Reaktortypen geben erste Hinweise darauf, dass die Zinkausbeute durch eine 'Quenche' mittels eines Wärmeübertragers und eines kalten Inertgases nach der solarthermischen Dissoziation von Zinkoxid nicht nur von der Menge des Inertgases, sondern auch von dessen Temperatur abhängt (siehe Kapitel 7). Ausserdem spielt die Grösse der zur Reaktion zu ZnO verfügbaren Oberfläche, welche einerseits durch Zinktropfen gebildet werden kann, andererseits durch die Reaktorwand selbst, eine wichtige Rolle.

Um die hohe Variablenzahl bei diesen Experimenten zu reduzieren, soll die thermische Dissoziation von ZnO in einer möglichst einfachen Laborapparatur durch die Mischung von Zinkdampf mit der stöchiometrischen Menge Sauerstoff simuliert werden und der Einfluss der Inertgastemperatur auf die Zinkausbeute untersucht werden.

Grundlage dieser Experimente ist die Überlegung, dass der Aggregatzustand der Dissoziationsprodukte eine Rolle für die Geschwindigkeit der zu erwartenden Rückreaktion zu Zinkoxid spielt. Sofern die Existenz von gasförmigem ZnO in nennenswerter Konzentration ausgeschlossen werden kann, scheidet auch ein homogener Reaktionsmechanismus aus. So kann die Rückreaktion nur an bereits kondensiertem Zink in flüssiger oder fester Form stattfinden. Ein ebenfalls möglicher Reaktionsweg über 'Cluster' wird ausgeschlossen (siehe Kapitel 5).

Es ist zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für die ZnO-Bildung in der Gasphase vernachlässigbar klein ist, sofern Zink oberhalb seines Siedepunktes im Gasmisch vorliegt, also keine Oberfläche zur Verfügung steht. Hohe Gastemperaturen führen allerdings auch zu hohen Temperaturen an den Reaktorwänden und begünstigen so die Oxidation von Zink. Beim Übergang von diesem heissen Reaktorteil in den kalten 'Quenchteil' sollte also ein möglichst grosser Temperaturgradient herrschen, um die Verweilzeit in einem Temperaturbereich, in dem Zink flüssig ist, so klein wie möglich zu halten.

Höhere Abkühlraten führen aber zu kleinen Partikeln und damit zu grösseren massenspezifischer Oberfläche. Dies wiederum beschleunigt die Zinkoxidation (Thölen 1979). Vorrangig soll mit dieser Laborapparatur die Abhängigkeit der Zinkausbeute von der Inertgastemperatur bei gegebener Reaktorgeometrie und bekanntem Quenchgasdurchsatz bestimmt werden. Prinzipiell ist mit zwei unterschiedlichen Ergebnissen zu rechnen:

1) Wenn die Inertgastemperatur so tief ist, dass Zink bereits in der Gasphase kondensiert, wird die Ausbeute im Kühler klein sein. Bei Anhebung der Gastemperatur wird die Menge an gebildetem ZnO an den Reaktorwänden steigen. Im Kühler wird sich ein Gemisch von Zink und Zinkoxid finden.

2) Hebt man die Gastemperatur weiter an, so wird die Zinkausbeute ebenfalls ansteigen, da sich weniger ZnO in der Gasphase aus bereits kondensiertem Zink gebildet hat. Umgekehrt wird die ZnO-Menge an den nun heisseren Wänden zunehmen.

Weiterhin wird der Effekt inerter Oberflächen durch den Einsatz von Quarzwolle studiert, da wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben auch oberhalb des Siedepunktes mit der Bildung von Zinkoxid zu rechnen ist, wenn genügend Fläche zur Verfügung steht. Es ist zu erwarten, dass die Geschwindigkeit der Reaktion in einem proportionalen Zusammenhang mit der Grösse dieser Fläche steht.

Schliesslich sollen die Experimente Aufschluss über die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Bereich oberhalb der Siedetemperatur in Abhängigkeit der Zink- und Sauerstoffpartialdrücke geben.

6.4.2 Versuchsaufbau

Die Laborapparatur (LABQUE) besitzt zwei unabhängig regelbare Temperaturzonen. In der ersten Zone wird Zinkdampf generiert und mit Sauerstoff und Inertgas gemischt. In der zweiten Zone werden Wand- und Gastemperatur variiert. Die Anordnung (siehe Abbildung 6.4) verfügt über ein zentrales Hauptrohr (2) mit einer Mischungszone (3), welche am Ausgang des ersten Ofens liegt. In diese Mischungszone kann bei geschlossenem System das Austrittsrohr eines mit Zink gefüllten Schiffchens (1) eingebracht werden, welches vor Beginn eines Experimentes im kalten Ende des Hauptrohres ruht. Im zweiten ⁷Ofen befindet sich im Hauptrohr (2) das Kondensationsrohr (4) kleineren Durchmessers, welches bis nah an die Mischungszone (3) eingeschoben ist. Hinter dem Ausgang des zweiten Ofens ist das Kondensationsrohr (4) von einem Kühler (5) umgeben. Die Position des Kühlers (5) ist variabel. Alle Rohre sind aus Quarzglas gefertigt und mit Aluminiumflanschen und O-Ringen gegeneinander abgedichtet.

⁷ Der zweite Ofen verfügt über zwei einzeln regelbare Heizzonen

Es gibt drei Gaseinlässe. Durch das Schiffchen strömt Inertgas (Argon), um den Zinkdampf in die Mischungszone zu führen. Von der gleichen Seite strömt ein Sauerstoff/Inertgasgemisch um das Schiffchen in die Mischungszone, um dort mit dem Zinkgasstrom gemischt zu werden. Der dritte Gaseinlass liegt am Austritt des zweiten Ofens und steht für die Einbringung des Inertgashauptstromes zur Verfügung. Dessen Temperatur wird mittels einer externen Gasheizung variiert. In späteren Experimenten wird Sauerstoff durch diesen Inertgasstrom in die Mischungszone geführt, um sicherzustellen, dass er eine ausreichend hohe Temperatur hat.

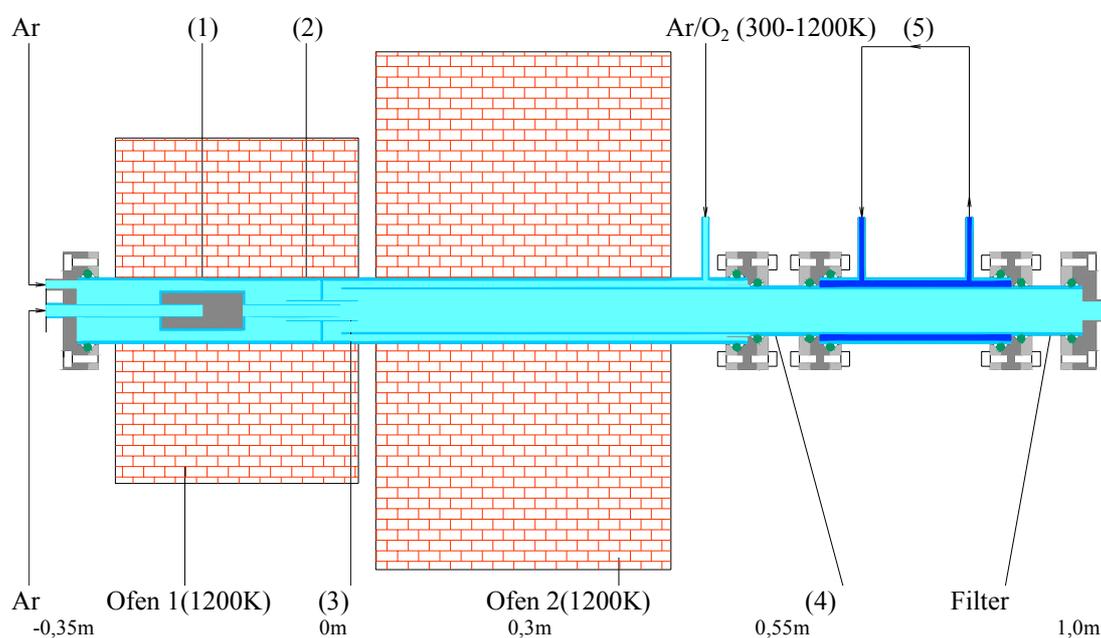


Abbildung 6.4: Laborapparatur zum Studium der Reaktion Zn/O_2 bei erhöhter Temperatur.

Das Gas strömt demnach zwischen dem Hauptrohr (2) und dem Kondensationsrohr (4) in die Mischungszone (3). Das gebildete Gasegemisch gelangt innerhalb des Kondensationsrohres (4) durch den zweiten Ofen in Richtung des Kühlers (5), an dessen Ende sich ein Filter befindet. Um eine gute Mischung zu gewährleisten, sind die Rohrquerschnitte so gewählt, dass die Geschwindigkeiten aller drei Gasströme in der Mischungszone ähnlich sind (siehe Auslegung der Apparatur, Anhang). In der Praxis liegen diese Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 10^{-2} m/s. Durch Variation des Verdünnungsverhältnisses ergeben sich dann Geschwindigkeitsverhältnisse bis zu 4:1. Für die Experimente die miteinander verglichen werden, sind diese Verhältnisse gleich.

Für die Überwachung und Regelung der Ofentemperaturen sind im ersten Ofen drei und im zweiten Ofen vier Thermoelemente vorhanden. Das Temperaturprofil der Anordnung wird in Vorversuchen ohne Zinkverdampfung mit definierten Inertgasdurchsätzen mittels einer speziellen Temperaturmesssonde (siehe Abbildung 6.5) bestimmt. Die Inertgasströme und der Sauerstoffstrom werden mit handelsüblichen Massendurchflussmessgeräten geregelt. Zur Überwachung des Druckes wird ein digitales Manometer verwendet, dessen Fühler am Eingang der Apparatur sitzt. Dort wird auch der GC angeschlossen (Messmethoden siehe Anhang).

6.4.3 Versuchsdurchführung

Vorbereitung

Das Kondensationsrohr wird vor seinem Einsatz in halbkonzentrierter Salzsäure gereinigt, mit voll entsalztem Wasser gespült, mit Aceton entfettet und mittels Heissluft über eine Stunde getrocknet. Nach vollständiger Montage der Apparatur wird diese während der etwa dreistündigen Aufheizzeit mit Argon gespült. Der gewünschte Sauerstoffdurchfluss wird eingestellt und für einige Experimente stichprobenweise während mindestens 60 Minuten vor Beginn des Experiments mit dem GC auf seine Konstanz geprüft.

Durchführung

Das Zink-Schiffchen wird nach einer Vorheizzeit von 30 Minuten in die Verdampfungszone eingeführt und das Experiment so gestartet. Der Beginn der vollständigen Zinkverdampfung wird in Vorversuchen bei gleichen Inertgasdurchsätzen ermittelt. Das Experiment wird durch Herausnahme des Schiffchens aus der Verdampfungszone beendet. Damit kommt die Zinkverdampfung unmittelbar zum Erliegen. Das Ende des Versuchs wird auch für ausgewählte Experimente mittels des GC geprüft, der wieder den eingestellten Ausgangswert für den Sauerstoffstrom anzeigen sollte, da keine weitere Reaktion zu Zinkoxid möglich ist.

Auswertung

Die Analyse der Produkte im Kondensationsrohr (4) erfolgt nach deren Entfernung ortsabhängig mittels Röntgenbeugung. Bei Verwendung des Kondensationsrohres als Reaktionsfläche wird dieses sektionsweise mechanisch von den anhaftenden Produkten befreit. Wenn es sich offensichtlich um reines ZnO handelt, wird dieses abschnittsweise in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Zwischen diesen Vorgängen wird jeweils das Gewicht des Rohres ermittelt oder die

mechanisch entfernten Produkte der einzelnen Sektionen gewogen. Bei der Verwendung von Quarzwolle wird deren Oberfläche mittels der BET-Methode (siehe Anhang) bestimmt und die Gewichtszunahme durch die Bildung von ZnO auf den Quarzwolleproben ermittelt.

Die Massenbilanz ergibt sich aus der verdampften Zinkmenge und der stöchiometrisch ($n_{\text{Zn}}/n_{\text{O}_2} = 2$) zugeführten Sauerstoffmenge sowie aus den Produkten im Kondensationsrohr (4) und im Filter unter Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung. Zusätzlich wird die Bilanz durch Auswertung der Daten des zur Sauerstoffbestimmung eingesetzten Gaschromatographen für ausgewählte Experimente bestimmt.

6.4.3.1 Erstellung der Temperaturprofile

Da der Versuchsaufbau nicht über mehrere Thermoelemente verfügt, die ein hochaufgelöstes Temperaturprofil während eines Experimentes messen, wird dieses in Vorversuchen ermittelt. Dazu wird eine spezielle Temperaturmesssonde direkt in das Kondensationsrohr bzw. in das Hauptrohr eingeführt. Da Zinkdampf nach kurzer Zeit zu einer Zerstörung des Thermoelementes führen würde, wird die Messung ohne Zinkverdampfung durchgeführt.

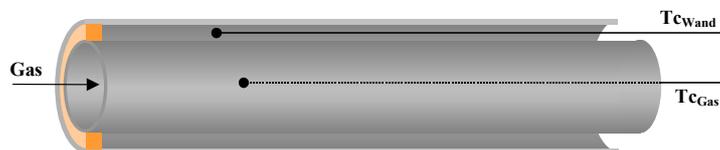


Abbildung 6.5: Spezielle Temperaturmesssonde zur Aufnahme des Temperaturprofils der Versuchsanordnung. (TC_{Wand} = Thermoelement zur Messung der Wandtemperatur, TC_{Gas} = Thermoelement zur Messung der Gastemperatur)

Die Messsonde (Abbildung 6.5) besteht aus zwei ineinander geführten Al_2O_3 -Rohren. Im inneren Rohr sitzt ein Thermoelement (TC_{Gas}) zur Messung der Gastemperatur, zwischen den beiden Rohren ein weiteres Thermoelement (TC_{Wand}) zur Bestimmung der Wandtemperatur. Das Thermoelement im inneren Rohr ist abgewinkelt und misst so quer zur Strömungsrichtung. Da davon ausgegangen werden muss, dass die erzielten Gastemperaturen für bestimmte Ofentemperaturen abhängig vom Gesamtgasdurchsatz sind, wird ein Inertgasstrom von 0,05 l/s durch die Anordnung geleitet. Dieser Gaststrom resultiert aus der in weiteren Vorversuchen bestimmten Größenordnung der Zinkverdampfungsrate und dem gewünschten Verdünnungsverhältnis und der angepassten Reaktorgeometrie (siehe Anhang 13.4).

Abbildung 6.6 zeigt, dass wesentlich die Temperatur des zweiten Ofens variiert wird (1113 K – 1213 K). Die Mischungszone liegt im Übergangsbereich zwischen den beiden Öfen an der Stelle $x = 0$. Unterschiede im Profil auf der Seite, wo die x -Werte negativ sind, sind die Folge von Versuchen mit unterschiedlicher Temperatur zur Zinkverdampfung durch Variation der Temperatur im ersten Ofen (1093 K und 1173 K).

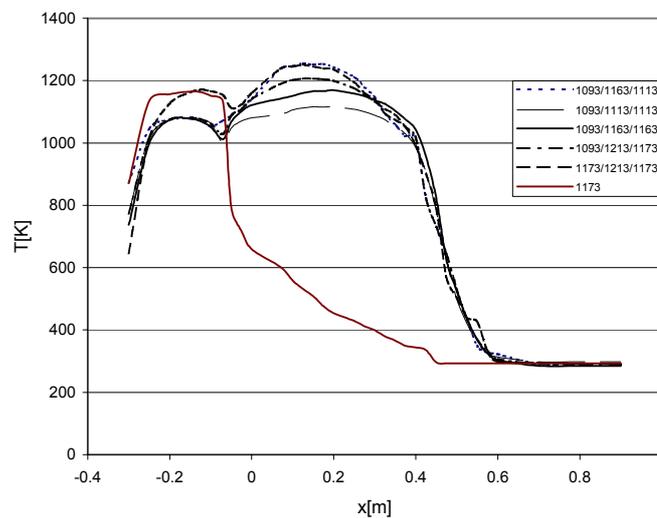


Abbildung 6.6: Profile der Gastemperaturen der LABQUE-Apparatur für einen Gesamtinertgasstrom von 0,05 l/s Argon. Temperaturen des ersten, und ersten so wie zweiten Teils des zweiten Ofens.

Bei gleich eingestellten Ofentemperaturen und gleichen Gasdurchsätzen sind diese Temperaturprofile sehr gut reproduzierbar, so dass die nicht mögliche 'On-line' Messung während eines Experimentes kein Hindernis darstellt.

6.4.3.2 Bestimmung der Zink-Verdampfungsraten

Nach der Charakterisierung des Temperaturprofils der Apparatur, wird mit diesen Daten bei den zu erwartenden Inertgasdurchsätzen die Verdampfungsrate von Zink bestimmt. Deren Kenntnis ist notwendig, um den Sauerstoffstrom zu ermitteln, der benötigt wird, um ein stöchiometrisches Verhältnis von $\text{Zn}/\text{O}_2 = 2$ zu erreichen. Damit wird die Dissoziation von Zinkoxid annähernd simuliert, in deren Folge die beiden Produkte ebenfalls in diesem Verhältnis vorliegen. In Vorversuchen wird festgestellt, dass die Temperatur im Schiffchen nicht notwendigerweise dem Siedepunkt von Zink (bei 1 bar) entsprechen sollte. Bei dem angestrebten Verdünnungsverhältnis von etwa 100 beträgt der Partialdruck von Zink nur 0,01 bar, welcher einer Siedetemperatur von etwa 850 K entspricht (siehe Anhang, Dampfdruckkurve von Zink). Konstante Verdampfungsraten

sind allerdings nur bei stillem oder Behältersieden zu erwarten. Blasensieden hingegen verursacht grosse Turbulenz und damit schwankende Verdampfungsraten. Das inerte Transportgas, welches durch das Schiffchen geleitet wird, stellt sicher, dass der entstandene Zinkdampf abtransportiert wird und so die weitere Verdampfung forciert wird. Unter der Voraussetzung, dass das Zink im Schiffchen vor seiner Verdampfung vollständig geschmolzen ist, spielt auch die spezifische Oberfläche eine Rolle für die Verdampfungsrates. Diese sollte sich über den Versuch nicht ändern. Durch eine entsprechend grosse Ausgangsmenge kann dies sichergestellt werden. Mit der nachfolgenden Berechnung wird gezeigt, dass sich diese Fläche nicht nennenswert ändert. Der Abbildung 6.7 können die geometrischen Zusammenhänge entnommen werden.

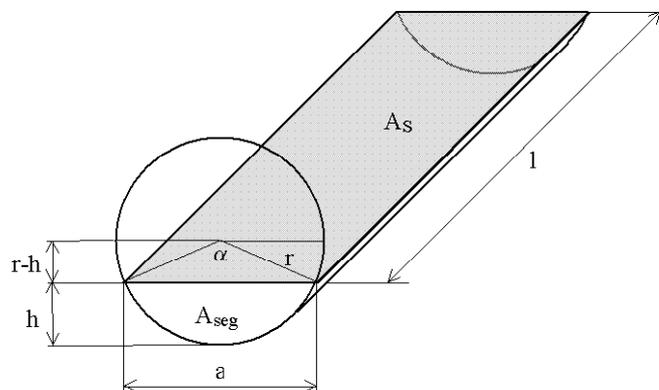


Abbildung 6.7: Das Zinkschiffchen als Halbzylinder (die schattierte Fläche stellt die Zinkoberfläche dar).

Die gesuchte Grösse ist die Fläche A_s in Abhängigkeit vom Volumenverlust, der die Höhe h des Segmentes und Breite a mit der Fläche A_{seg} bestimmt. Die Länge des Schiffchens ist $l = 0,096$ m der Radius ist $r = 0,014$ m (Gleichungen, Bronstein 1993).

Die Fläche ist $A_s = a \cdot l$ mit $a = 2r \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$, der Winkel ($^\circ$) ist $\alpha = 2 \arccos\left(\frac{r-h}{r}\right)$ und die

Durchschnittsfläche ist

$$A_{seg} = \frac{r^2}{2} \left(\frac{\pi \cdot \alpha}{180} - \sin \alpha \right) \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Es wird von einem zur Hälfte mit Zinkgranalien befüllten Schiffchen ausgegangen (Halbzylinder). Allerdings kann nicht allein die Dichte von Zink ($7,14$ kg/l) zur Bestimmung des Volumens herangezogen werden, da das Volumen der gleichen Masse Zink in geschmolzenen Zustand kleiner ist. So wird eine Porosität von $0,4$ angesetzt. Damit ist r nicht gleich h zu Beginn des Experiments. Bei einer Volumenänderung von $0,184 \times 10^{-5} \text{ m}^3$, angesetzt für ein 60 minütiges Experiment, ändert

sich h von anfänglichen $0,00990$ m auf $0,00916$ m und die Fläche von $2,570 \times 10^{-3}$ auf $2,523 \times 10^{-3}$ m². Vorausgesetzt, dass die Verdampfungsrate nur von dieser Fläche abhängt, wird die Abnahme der Fläche um etwa $1,8 \%$ die Verdampfungsrate auch um $1,8 \%$ ändern.

Allerdings muss geprüft werden, inwiefern die Ausgangsmasse an Zink die Rate beeinflusst. Einerseits ist eine grosse Masse wünschenswert, damit sich die Oberfläche nur wenig ändert. Andererseits ist mit inkonstanten Raten zu rechnen, wenn die Masse zu gross ist, da unter Umständen die Verdampfung schon einsetzt, bevor das gesamte Zink geschmolzen ist. Die Wärme zur Verdampfung wird dann vorwiegend dem noch festen Zink entzogen und verzögert so den weiteren Schmelzvorgang. Wird ein kleineres Schiffchen verwendet ($l = 0,019$ m), so beträgt die Flächenänderung etwa $2,9 \%$ und beeinflusst damit die Verdampfungsrate nicht nennenswert.

Zur Ermittlung der Verdampfungsrate wird das mit Zinkgranalien gefüllte und gewogene Quarzschiffchen in die Verdampfungszone gebracht, nach einer Versuchsdauer von 1000 s entnommen und nach dem Abkühlen gewogen. Die Verdampfungsrate ergibt sich dann aus der verdampften Zinkmenge über die Experimentdauer. Der Einfluss auf die Verdampfungsrate von Zink durch Variation des Gesamtinertgasstroms oder der Temperatur im ersten Ofen wird in den Abbildungen 6.8 und 6.9 dargestellt.

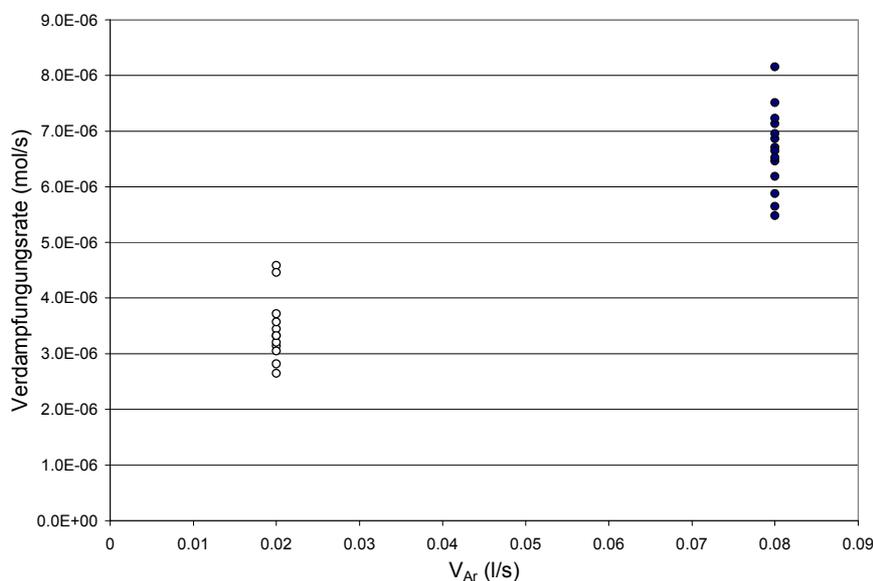


Abbildung 6.8: Verdampfungsrate für eine konstante Temperatur (1093 K) und zwei verschiedene Gesamtinertgasströme für eine Zeit von 1000 s.

Wie erwartet hängt die Zinkverdampfungsrate stark vom gewählten Inertgasdurchsatz ab. Eine Vervierfachung des Volumenstroms bewirkt etwa eine Verdopplung der Rate. Weiterhin ist jedoch eine starke Streuung der Werte für eine Zeit zu beobachten. Für den kleineren Durchsatz an Inertgas

schwankt die Verdampfungsrate um bis zu 100%, während sie sich für den grösseren Volumenstrom um etwa 30% ändert. Aus diesem Grunde werden in den späteren Experimenten vorwiegend höhere Durchsätze verwendet.

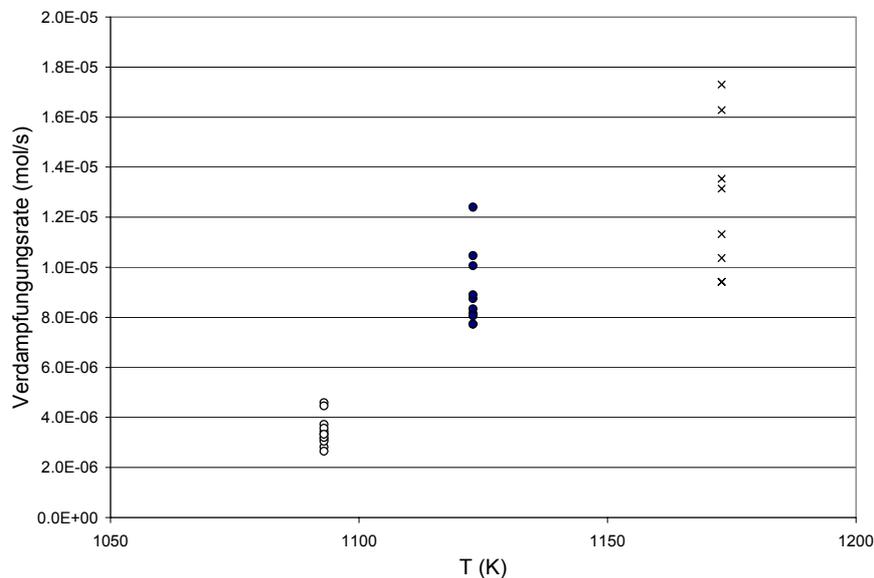


Abbildung 6.9: Verdampfungsrate für einen konstanten Gesamtargonstrom (0,08 l/s) und drei verschiedene Verdampfungstemperaturen im ersten Ofen für eine Zeit von 1000 s.

Auch der Temperaturverlauf im ersten Ofen hat erwartungsgemäss einen starken Einfluss auf die Verdampfungsrate. Da die Streuung für die kleinste Verdampfungstemperatur (1093 K) am geringsten ausfällt, wird diese Temperatur bei den Experimenten verwendet.

Eine weitere Variable der Verdampfungsrate stellt die Masse des mit Zink befüllten Quarzschiffchens dar. Einerseits sollte die Verdampfungsrate für eine Experimentdauer reproduzierbar sein, andererseits sollte sie während des Experiments möglichst konstant sein. Für zwei verschiedene Schiffchenmassen wird die Verdampfung nach verschiedenen Zeiten abgebrochen und die Verdampfungsrate wie oben ermittelt.

Aus Abbildung 6.10 ist ersichtlich, dass für die kleinere Masse des mit Zink befüllten Schiffchens nach einer Zeit von etwa 350 s eine konstante Verdampfungsgeschwindigkeit erreicht ist, da sie für längere Experimentdauern (bis 550 s) nur noch geringfügig um den Betrag von 3×10^{-5} mol/s schwankt. Für die grosse Schiffchenmasse (143 g) hingegen steigt die Rate auch nach längerer Zeit (bis 900 s) stetig. Dies zeigt, dass die Verdampfung zwar schon früh einsetzt, aber dann noch nicht der komplette Inhalt des Schiffchens geschmolzen ist.

Durch entsprechende Wahl der Schiffchen- und Zinkmasse wird dessen Aufheizzeit so kurz wie möglich sein, und damit erreicht werden, dass die Rate schnell einen konstanten Wert hat.

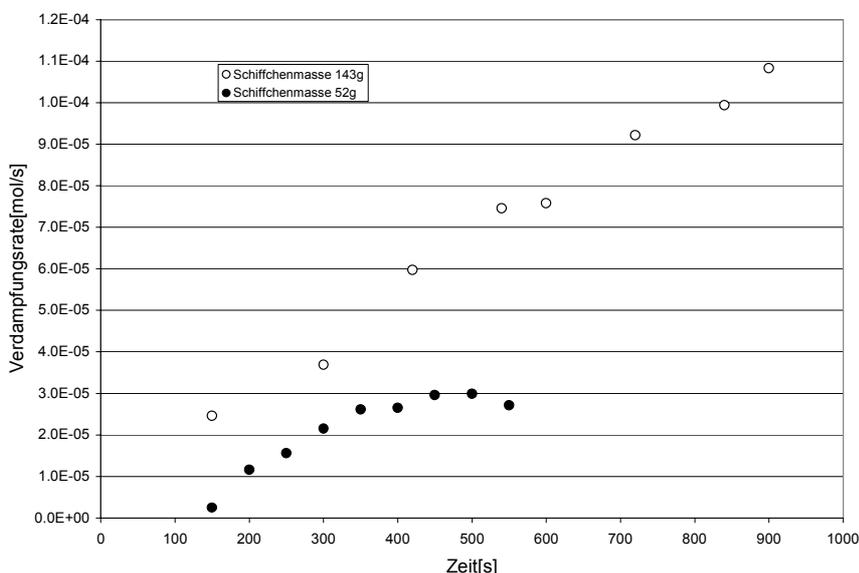


Abbildung 6.10: Der Einfluss der Masse des mit Zink befüllten Quarzschiffchens auf die Verdampfungsrates ($T = 1093$ K, Gesamtargondurchsatz $0,08$ l/s).

6.4.3.3 Bestimmung der Aufheizzeit des Zink-Schiffchens

Die Zeit, die vergeht, bis das Schiffchen samt seines Inhaltes eine konstante Temperatur erreicht hat, die sicher stellt, dass die Zinkverdampfung einsetzt, wird auf zwei Wegen bestimmt. Direkt durch Messung der Temperatur im Schiffchen und indirekt aus dem Massenverlust als Funktion der Experimentdauer durch Geradenanpassung.

Bei der direkten Methode wird ein Schiffchen mit kleiner Ausgangszinkmasse verwendet und durch Vergleich geprüft, ob sich die Aufheizzeit nennenswert verkürzt, wenn das Schiffchen in einer kälteren Zone des ersten Ofens bei einer Temperatur um den Schmelzpunkt von Zink vorgeheizt wird. Abbildung 6.11 zeigt, dass die Zeit bis zum Einsetzen der Verdampfung deutlich verkürzt wird, wenn das Schiffchens vorgeheizt wird. Die Verdampfung setzt bei Erreichen des Maximums der Temperatur ein. Dieses liegt bei etwa 80 s für das vorgeheizte Schiffchen und bei etwa 130 s für das nicht vorgeheizte. Danach fällt die Temperatur zunächst, da durch die einsetzende Verdampfung der Wärmebedarf stark steigt.

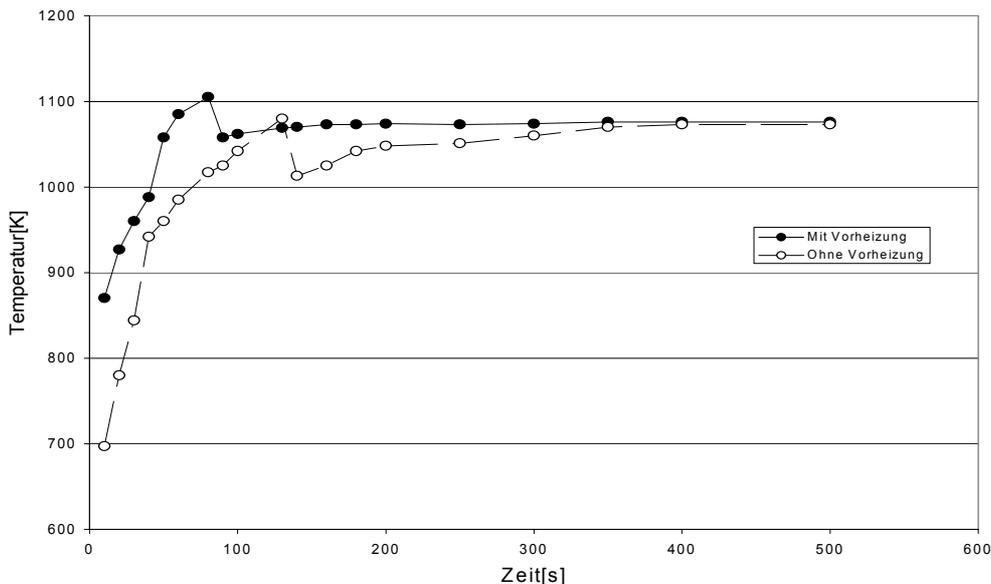


Abbildung 6.11: Aufheizzeiten des Schiffchens, direkte Methode, ($m = 52 \text{ g}$) mit und ohne Vorheizung, ($T = 1093 \text{ K}$, Gesamtargondurchsatz $0,08 \text{ l/s}$).

Mittels der indirekten Methode gelangt man zu Abbildung 6.12. Für verschiedene Verdampfungszeiten und drei verschiedene Schiffchenmassen werden jeweils unterschiedliche verdampfte Zinkmengen erhalten. Der Achsenabschnitt dieser Auftragung zeigt den Zeitpunkt des Beginns der Zinkverdampfung für die entsprechende Schiffchenmasse an.

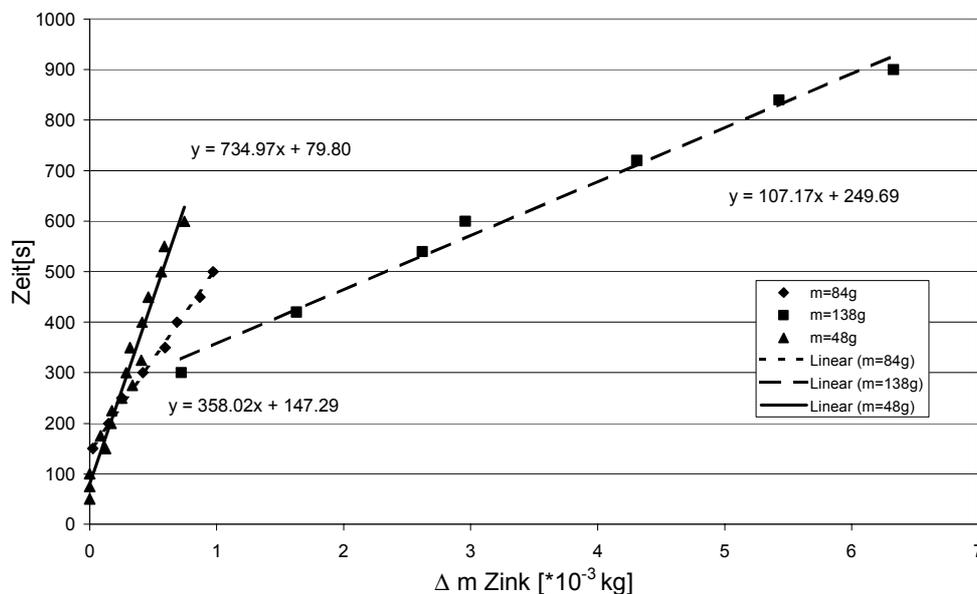


Abbildung 6.12: Aufheizzeiten des Schiffchens, indirekte Methode, verschiedene Schiffchenmassen, ($T = 1093 \text{ K}$, Gesamtargondurchsatz $0,08 \text{ l/s}$).

Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse wird für die weiteren Experimente die kleinste Schiffchenmasse gewählt, nachdem erneut mit der im vorangegangenen Abschnitt erläuterten

Methode geprüft wird, ob sich die Oberfläche des Zinks im Schiffchen nicht nennenswert während eines Versuches ändert. Damit wird dann aus den Verdampfungsversuchen für bestimmte Experimentdauern und Inertgasdurchsätze der Sauerstoffstrom berechnet, der zu dem gewünschten Zn/O₂ Verhältnis führt. Es sei schon jetzt angemerkt, dass dieses mitunter deutlich von 2 verschieden ist. Dies zeigt die nach Experimentende aufgestellte Massenbilanz. Inwiefern ein von 2 abweichendes Verhältnis die Aussagen beeinflusst, wird später gezeigt.

Die nachfolgenden Abschnitte stellen die charakteristischen Experimente für unterschiedliche Gastemperaturen und unterschiedliche Oberflächen exemplarisch vor. Abschliessende Resultate der Parametervariation werden in der Diskussion vorgestellt.

6.4.3.4 Experiment ohne Gasvorheizung

Um einen Extremfall im Solarreaktor zu simulieren, nämlich einen kontinuierlichen Übergang ohne scharfen Temperaturgradienten im Bereich zwischen Dissoziation und 'Quenche' zu erhalten, wird ein Experiment ohne die Verwendung des zweiten Ofens und der externen Gasvorheizung durchgeführt.



Abbildung 6.13: Experiment ohne Gasvorheizung –Kondensationsrohr.

Abbildung 6.13 zeigt das Kondensationsrohr nach Beendigung des Versuches mit der Strömungsrichtung von rechts nach links bis etwa zum Beginn der aktiv gekühlten Zone. Mit Ausnahme eines kurzen Bereichs am Eingang ist das Rohr vollständig mit Produkten belegt.

Abbildung 6.14 zeigt das Temperaturprofil entlang der Apparatur sowie orts aufgelöst die gefundenen Produktmassen und deren Zinkanteil im Kondensationsrohr. Das Rohr beginnt bei $x = 0,02$ m. Im Bereich $x < 0$ m befindet sich der erste Ofen (siehe Abbildung 6.4), der ausschliesslich zur Verdampfung von Zink dient.

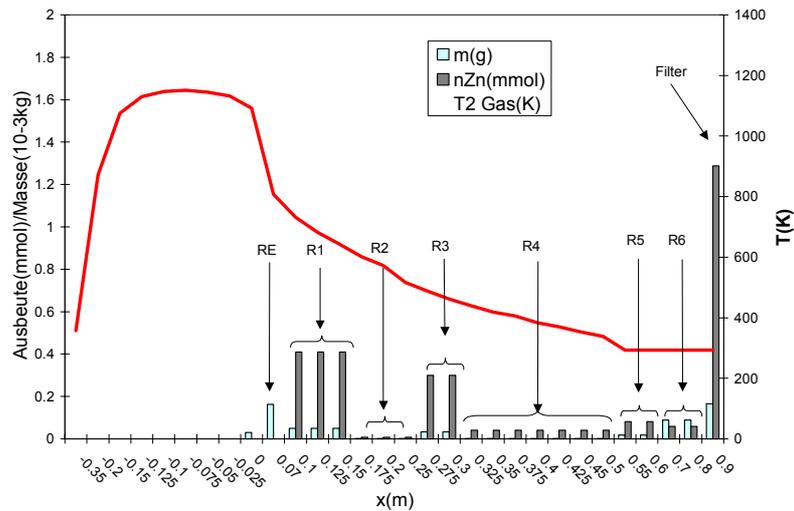


Abbildung 6.14: Experiment ohne Gasvorheizung, $D = 43$, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{O}_2} = 2,3$, $t = 300$ s.

Die hellen Säulen geben die Gesamtproduktmasse an, die grauen Säulen die örtliche Zinkausbeute. Die unterschiedlichen Sektionen sind mit aufsteigenden Indices gekennzeichnet. Das Element R_E , welches noch im Bereich der Einlaufstrecke zur vollständigen Ausbildung des laminaren Strömungsprofils liegt, zeigt typischerweise einen Gehalt von 100 % ZnO. Dann nimmt die Zinkausbeute zunächst zu (R_1), um später auf niedrigere Werte abzusinken. Der hohe Gehalt im Filter ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass die vergleichsweise glatte Wand des Quarzrohres die gebildeten Produkte nicht zurückhalten kann.

6.4.3.5 Experiment mit Gasvorheizung

In diesem Experiment soll gezeigt werden, wie sich die Zinkausbeute lokal und insgesamt verändert, wenn im Bereich zwischen dem Entstehungsort der Zink/Sauerstoff-Mischung und der aktiv gekühlten Zone Temperaturen herrschen, die die Kondensation von Zink unterbinden. Dazu werden der zweite Ofen und die externe Gasvorheizung so geregelt, dass die Gastemperatur im Übergangsbereich oberhalb der Siedetemperatur von Zink für das gewählte Verdünnungsverhältnis liegt. Entsprechend den oben gezeigten Temperaturprofilen ist diese Temperatur über den gesamten Bereich nicht konstant, hat aber einen schärferen Gradienten am Ofenausgang, hinter dem der Kühler angebracht ist.

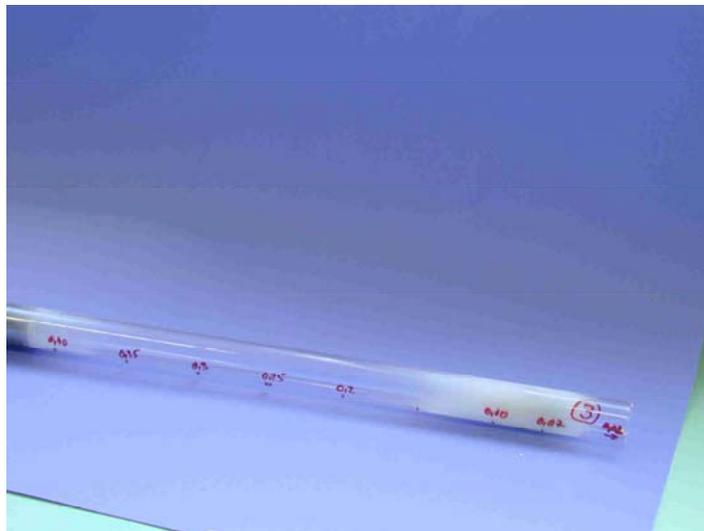


Abbildung 6.15: Experiment mit Gasvorheizung –Kondensationsrohr.

Im Gegensatz zu dem Experiment ohne Gasvorheizung und mit nunmehr aktivem, zweiten Ofen zeigt das Foto (6.15) des Kondensationsrohres weniger Niederschläge in dem Bereich, wo die Temperatur oberhalb der Siedetemperatur von Zink liegt. Auch die Zusammensetzung ist dort verschieden (nahezu 100% ZnO) im Vergleich zum vorhergehenden Experiment. Hier werden also die Ergebnisse des Diffusionsmodells (Kapitel 5 und Kapitel 8) bestätigt. Bemerkenswert ist der Zinkspiegel, der unmittelbar am Eingang zum Kühler an der Rohrwand haftet und in dieser Form nicht zu beobachten ist, wenn der Temperaturgradient weniger steil ist, so wie im vorangegangenen Experiment. Die Massenverteilung und die lokalen Zinkausbeuten sind Abbildung 6.16 zu entnehmen.

Die Gesamtausbeuten dieser beiden Experimente, die als Extremfälle des untersuchten Temperaturbereiches zu sehen sind, werden an dieser Stelle noch nicht verglichen. Der schärfere Temperaturgradient im zweiten Experiment kühlt die Gasmischung drastischer ab. Somit tritt keine Oxidation in der Gasphase im Bereich der Temperatur ein, bei der Zink noch gasförmig vorliegt, während im Bereich des Schmelzpunktes dann eine grosse Menge an Zink von hoher Reinheit auskondensiert wird. Es ist anzumerken, dass Experimentdauer, Verdünnungsverhältnis und Zink/Sauerstoff-Verhältnis für beide Experimente vergleichbare Werte haben (siehe Bildunterschriften).

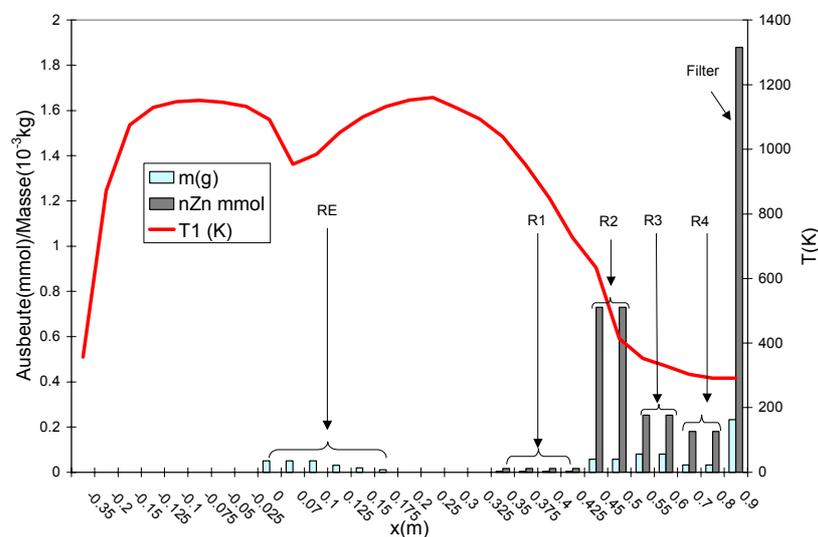


Abbildung 6.16: Experiment mit Gasvorheizung, $D = 52$, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{O}_2} = 2,4$, $t = 300$ s.

In der Mitte des Kondensationsrohres sind nahezu keine Niederschläge zu finden. Dieser Befund ist so nicht zu erwarten, da davon ausgegangen wird (siehe Kapitel 5), dass auch oberhalb der Siedetemperatur von Zink mit der Bildung von ZnO zu rechnen ist, sofern eine Oberfläche zur Verfügung steht. Wiederholt man das Experiment unter den gleichen Bedingungen jedoch mit höherer Versuchsdauer, ergibt sich das folgende Bild:

In Abbildung 6.17 ist zu erkennen, dass nun auch der mittlere Bereich mit Produkten belegt ist.

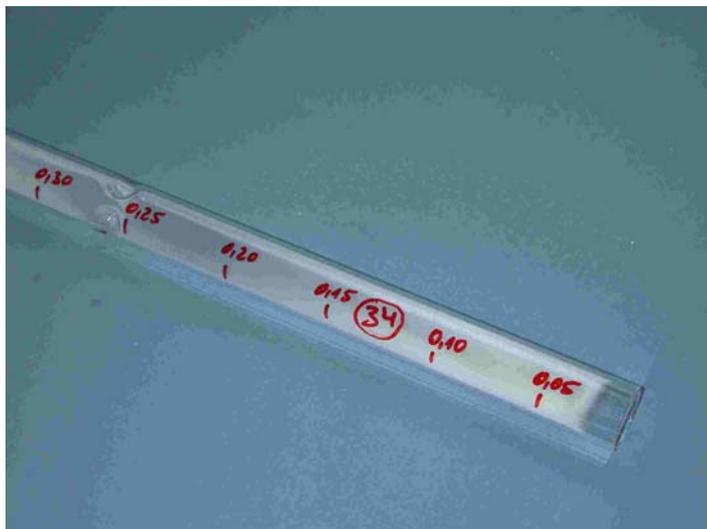


Abbildung 6.17: Experiment mit Gasvorheizung – Kondensationsrohr, höhere Versuchsdauer.

Abbildung 6.18 veranschaulicht das Resultat quantitativ. Dieser Befund kann folgendermassen erklärt werden: Bei einem kurzen Experiment (Abbildungen 6.15 und 6.16) sinkt die Konzentration der Reaktanden schon am Eintritt in das Rohr stark. Damit ist nicht mehr genug Edukt vorhanden, um in nennenswertem Umfang zur Wand zu diffundieren und dort zu ZnO zu reagieren (6.16).

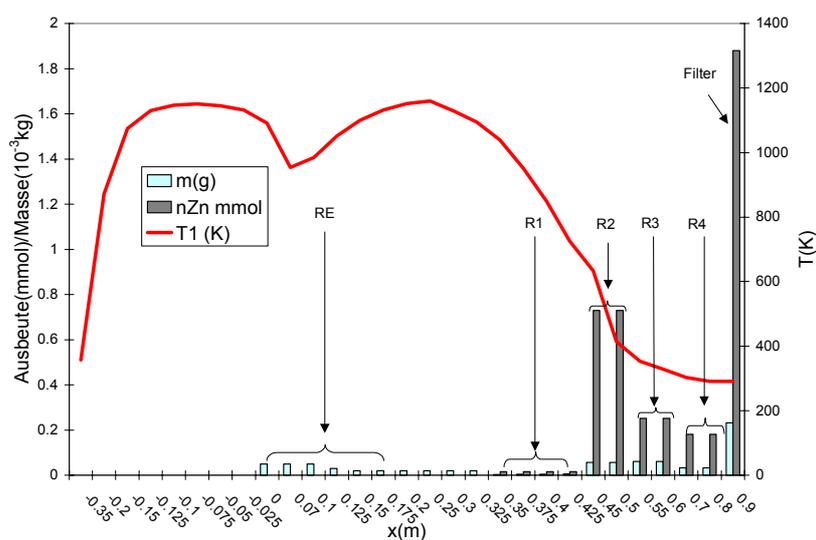


Abbildung 6.18: Experiment mit Gasvorheizung, $D = 71$, $n_{Zn}/n_{O_2} = 2,2$, $t = 1000$ s.

Fällt die Temperatur jedoch unter den Siedepunkt, so kann eine Bildung zu ZnO an Zinktropfen bereits in der Gasphase stattfinden (6.14). Der Transport der Edukte zur Rohrwand spielt dann nur

noch eine untergeordnete Rolle bei der Reaktion zu ZnO, und man gelangt zu den Produktmassen, die in R₂ und R₃ zu finden sind.

6.4.3.6 Experiment mit zusätzlicher Oberfläche

Im theoretischen Teil dieser Arbeit (Kapitel 5) wird erläutert, dass die Reaktion von Zink und Sauerstoff oberhalb des Siedepunktes von Zink ablaufen kann, wenn eine Oberfläche, z.B. Staubpartikel oder die Reaktorwand zur Verfügung steht. Deren Grösse ist im verwendeten Reaktor durch den Einsatz des Quarzrohres sehr begrenzt. Trifft die Hypothese der Oberflächenreaktion zu, ist der Reaktionsmechanismus also heterogen, dann sollte eine zusätzliche Oberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant erhöhen.

Zu diesem Zweck wird in das Quarzrohr eine genau abgewogene Menge Quarzwolle eingebracht, deren Oberfläche vorher und nachher mittels der BET-Methode (siehe Anhang) bestimmt wird. Abbildung 6.19 zeigt das Kondensationsrohr nach einem Experiment, bei dem die Quarzwollenprobe nur im vorderen Reaktorteil untergebracht ist.



Abbildung 6.19: Experiment mit zusätzlicher Oberfläche, Quarzwolle bei $x = 0,25$ m, im Kondensationsrohr.

Die Rohrwand ist in dem Bereich, der eine Temperatur oberhalb der Siedetemperatur von Zink aufweist, nicht mit Produkten belegt. Hingegen findet sich Zinkoxid zu 100% in der Quarzwolle, die sich an der Stelle maximaler Temperatur befindet. Am Eingang zum Kühler fällt wieder der Zinkspiegel auf.

Abbildung 6.20 verdeutlicht die Verhältnisse quantitativ. Im Vergleich zu dem Experiment ohne Quarzwolle (Abbildung 6.16) sind sowohl die lokalen Zinkausbeuten als auch die Gesamtausbeute kleiner.

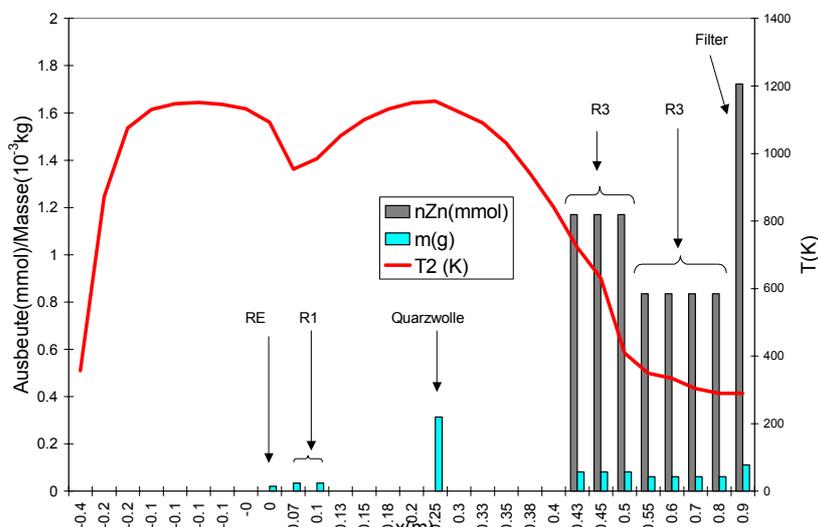


Abbildung 6.20: Experiment mit zusätzlicher Oberfläche, $D = 169$, $n_{Zn}/n_{O_2} = 2,2$, $t = 300$ s, $m_{ZnO} = 0,389$ g.

Weiterhin zeigt das Experiment, dass eine Reaktion zu Zinkoxid auch dann möglich ist, wenn die Gastemperatur oberhalb des Siedepunktes von Zink liegt, sofern genügend Oberfläche zur Verfügung steht.

Die entstehende Zinkoxidmenge (hier 0,389 g) sollte sich demzufolge durch eine Vergrößerung der Oberfläche im heißen Reaktorteil weiter vergrößern lassen. Zu diesem Zweck wird nun der gesamte Bereich, in dem die Gastemperatur für das verwendete Verdünnungsverhältnis über der Siedetemperatur von Zink liegt, mit Quarzwolle befüllt.

Wie im vorangegangenen Experiment wird durch Überwachung des Druckes, gemessen am Eingang des Kondensationsrohres, sichergestellt, dass der Druckverlust durch die eingebrachte Quarzwolle gegenüber einem Experiment ohne Quarzwolle vernachlässigbar ist. Nur so sind die gewonnenen Resultate miteinander vergleichbar, da eine Änderung des Gesamtdruckes eine Änderung der Partialdrucke und so andere Siedetemperaturen von Zink für das gewählte Verdünnungsverhältnis nach sich ziehen würde.

Das Kondensationsrohr (Abbildung 6.21) lässt eine vermehrte Bildung von Zinkoxid durch die Vergrößerung der Oberfläche erkennen. Die Abbildung 6.22 zeigt, dass ein Grossteil der Produkte (0,708 g) an der Stelle im Rohr zu finden ist, wo die Quarzwolle die Reaktionsfläche vergrößert.



Abbildung 6.21: Experiment mit vergrößerter Oberfläche, Quarzwolle bei $x = 0,05\text{ m} - 0,25\text{ m}$, im Kondensationsrohr.

Dort, wo sich keine Wolle befindet ($x = 0,25\text{ m} - 0,35\text{ m}$), hat sich kein ZnO gebildet.

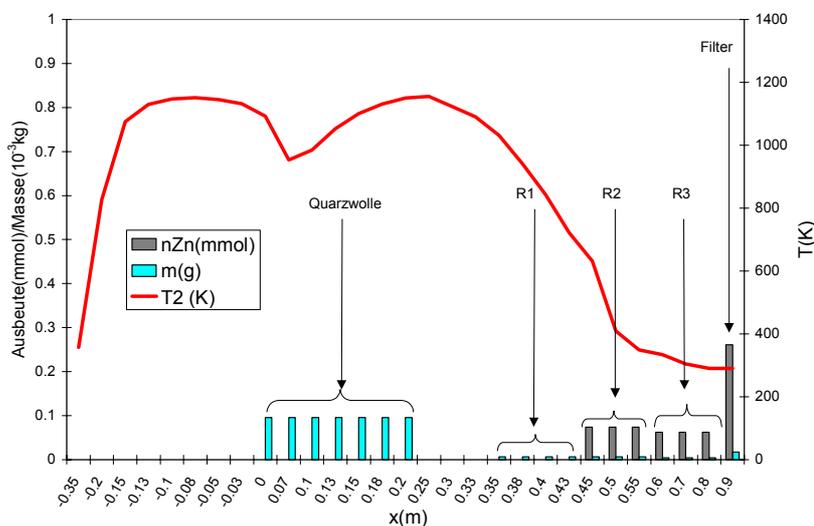


Abbildung 6.22: Experiment mit vergrößerter Oberfläche, $D = 150$, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{O}_2} = 2,3$, $t = 300\text{ s}$, $m_{\text{ZnO}} = 0,708\text{ g}$.

Erst wenn die Temperatur tief genug ist ($x = 0,35\text{ m} - 0,45\text{ m}$), tritt wieder ZnO-Bildung auf. Danach finden sich Produkte mit wechselnder Zn/ZnO-Zusammensetzung, wobei deren örtliche Masse sowie Zinkgehalt deutlich kleiner sind als bei den Experimenten mit weniger oder ohne Quarzwolle. Genauere quantitative Aussagen zu den hier exemplarisch vorgestellten Versuchen finden sich im nächsten Kapitel.

6.4.3.7 Vorgehensweise zur Untersuchung kinetischer Kenndaten und Eingangsdaten für das Diffusionsmodell im Temperaturbereich 1000-1300 K.

In Kapitel 5 wurde erläutert, wie die Laborapparatur zu modellieren ist. Unabhängig vom gewählten Reaktortyp werden zunächst Experimente mit und ohne Quarzwolle durchgeführt. Da eine Messung der Eduktstoffströme nicht möglich ist oder zu ungenau wäre, wird das integrale Verfahren zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verwendet. Dazu ist lediglich die Kenntnis an erhaltenem Produkt sowie der Partialdrücke der Reaktanden für die betrachteten Reaktorelemente notwendig. Letztere ergeben sich aus den Versuchsanfangsbedingungen sowie mittels Berechnung aus der experimentell bestimmten Produktmasse.

Die Experimente werden für verschiedene Temperaturprofile durchgeführt, wobei die Temperatur des ersten Ofens nur variiert wird, wenn das Verdünnungsverhältnis geändert wird. Das Kondensationsrohr wird immer in Sektionen gleicher Länge betrachtet, unabhängig davon, ob der Versuch mit oder ohne Quarzwolle durchgeführt wird. So ist der direkte Vergleich bei gleicher Temperatur für die unterschiedlichen Oberflächen möglich. Das erste Element im Rohreintritt wird jeweils nicht berücksichtigt, da hier die Strömung nicht voll ausgebildet ist und somit der Reaktor nicht als ideal zu sehen ist. Weitere Elemente werden nur in einem Temperaturfenster betrachtet, welches sich aus der Fehlerabschätzung für die Temperaturmessung ergibt.

Das Kondensationsrohr wird entweder mittels Salzsäure schrittweise von den Produkten befreit, deren Masse sich indirekt aus der Rohrmassendifferenz ergibt, oder die Niederschläge werden mechanisch entfernt und direkt ausgewogen. Für die Experimente mit Quarzwolle ergibt sich die Produktmasse aus der Massendifferenz der Quarzwolle vor und nach dem Versuch. Neben der Masse wird auch die Oberfläche der Quarzwolle vor und nach dem Experiment bestimmt (BET). Die Oberfläche bei den Versuchen ohne Quarzwolle ergibt sich aus der Länge des betrachteten Rohrelementes. Eine etwaige Oberflächenrauigkeit des Rohres bleibt unberücksichtigt.

7 Auswertung

Entsprechend der Reihenfolge in Kapitel 6 wird nachfolgend die Auswertung der Experimente beschrieben. Jeder der drei Reaktoren liefert dabei spezifische Hinweise.

Alle Untersuchungen haben das Ziel, mehr Information über die möglichen Reaktion der Produkte der Dissoziation von Zinkoxid zu geben. Deshalb werden die Untersuchungen in realen Reaktoren durchgeführt, die das Reaktionsgeschehen nachhaltig beeinflussen. Die Untersuchungen sollen bei der Auffindung des bestmöglichen Konzeptes zur 'Quenche' der Produkte Zink und Sauerstoff, im Hinblick auf eine maximale Zinkausbeute dienen. So sind die Ergebnisse durchaus makroskopischer Natur, aber dies ist gewünscht, denn spektroskopische Methoden würden Stofftransportphänomene oder andere makroskopischen Grössen nicht hinreichend beleuchten.

Die Versuche mit dem Solarreaktor ZQU zeigen neben den allgemeinen Problemen bei der Prozessführung in Hochtemperatursolarreaktoren den Einfluss der Transportgasmenge auf die erzielte Ausbeute. Weiterhin wird der Einfluss des Umsatzes auf die Ausbeute diskutiert.

Bei den Experimenten mit dem zweiten Solarreaktor (SLOPE) stehen neben den Untersuchungen, die schon mit der ZQU durchgeführt werden, wesentlich die Resultate bezüglich des Einflusses der Inertgastemperatur auf die Ausbeute im Vordergrund. Diese geben Hinweise auf den Mechanismus der Reaktion zwischen Zink und Sauerstoff.

Bei den Versuchen mit der Laborapparatur (LABQUE) werden die voran gewonnenen Erkenntnisse unter gut reproduzierbaren Bedingungen geprüft und gegebenenfalls bestätigt. Zusätzlich werden auch Informationen über Art und Einfluss von Oberflächen und deren Temperatur auf das Reaktionsgeschehen erhalten, die dann in quantitativen Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur enden.

7.1 Aussagen der Experimente mit der Zink-Quench-Unit

Die Begutachtung der Experimente mit diesem Solarreaktor erfolgt ausschliesslich im Hinblick auf die erhaltene Zinkausbeute. Infolge der diversen technischen Probleme bei der Versuchsdurchführung ist die Menge auswertbarer Daten gering. Insbesondere ist die unerwünschte Beteiligung von kohlenstoffhaltigen Quellen, durch Undichtigkeiten des Reaktors, an der Dissoziation von Zinkoxid aufgetreten. Nimmt Kohlenmonoxid am Reaktionsgeschehen teil, sinkt aus thermodynamischen Gründen die erforderliche Temperatur zur Reduktion von Zinkoxid und zweitens wird die Rückreaktion erschwert. Diese Phänomene, die Grundlage der klassischen pyrometallurgischen Zinkdarstellung aber auch des 'Synmeth'-Prozesses sind (Steinfeld 1998, Kräupl 2001), sollen hier nicht erneut untersucht und bestätigt werden. So beschränkt sich die Zahl der herangezogenen Versuche auf diejenigen, bei denen die Einflussnahme von Kohlenmonoxid ausgeschlossen werden kann. Abbildung 7.1 zeigt die Messkurven des Gaschromatographen für den Fall einer Beteiligung einer Kohlenstoffquelle am Reaktionsgeschehen.

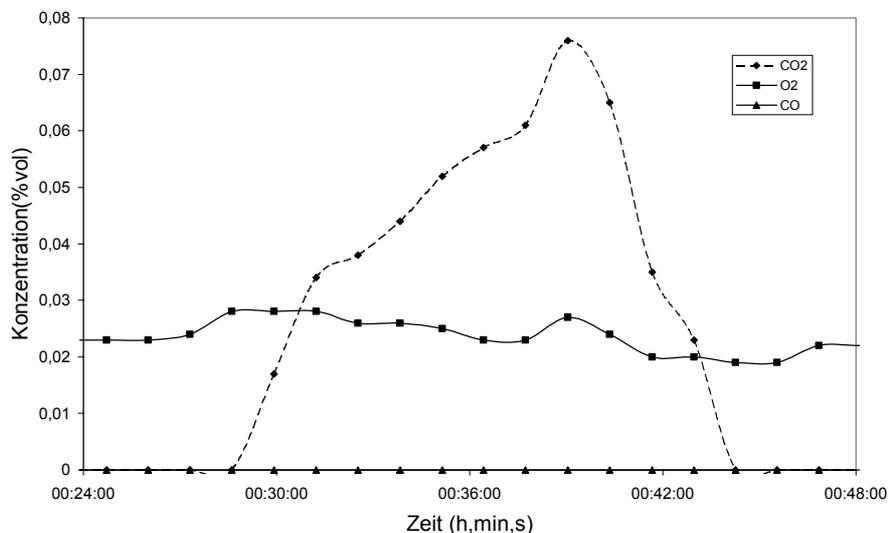


Abbildung 7.1: GC-Messkurven für Solarexperimente mit Beteiligung von Kohlenoxiden.

Die gemessene Stoffmenge Kohlendioxid in Abbildung 7.1 entspricht der in diesem Experiment zersetzten Stoffmenge an Zinkoxid. Damit kann Reaktionsgleichung 7.1 aufgestellt werden:



Die Basislinie des Sauerstoffs liegt wie bei den meisten Versuchen bei etwa 0,023 Vol%. So resultiert die Bildung des Kohlenmonoxids für diesen Fall nicht aus der Oxidation des Graphitradiators, sondern aus der Zersetzung eines speziellen, an sich hochtemperaturbeständigen,

Dichtungsmaterials (Acetoxysiloxan). Bei anderen Experimenten entsteht pro Mol Zink nur ein halbes Mol CO_2 . Hier ist dann davon auszugehen, dass Sauerstoff als Produkt der Dissoziation von Zinkoxid direkt mit Kohlenstoff reagiert hat. Ob das intermediär gebildete Kohlenmonoxid die weitere Dissoziation von Zinkoxid autokatalytisch beschleunigt hat, kann jedoch nur vermutet werden. Das molare Verhältnis von CO_2 und Zink muss mindestens eins betragen damit die Reduktion von Zinkoxid als karbothermisch einzustufen ist. Für zwei Datenpunkte in Abbildung 7.2 ist dieses Verhältnis (ermittelt aus den GC Daten und der röntgendiffrakometrischen Untersuchung der Feststoffe) jedoch grösser als eins. Nachfolgende Tabelle gibt die genauen Werte an.

Tabelle 7.1: Ausbeuten, CO_2 zu Zink-Verhältnisse und Verdünnungsverhältnisse für die Experimente in Abbildung 7.2.

Experiment	$n_{\text{Zn}}/n_{\text{ZnO}_{\text{dec}}}$	$n_{\text{CO}_2}/n_{\text{Zn}}$	$n_{\text{N}_2}/n_{\text{ZnO}_{\text{dec}}}$
1	0.37	0.476	2394
2	0.06	2.865	109
3	0.2	0.315	675
4	0.46	1.561	3755
5	0.18	0	298

Wie in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, ist die erforderliche Menge Inertgas ein wesentlicher Kostenfaktor eines zukünftigen Prozesses zur solarthermischen Dissoziation von Zinkoxid. In wie weit das Verdünnungsverhältnis die Ausbeute beeinflusst, ist Abbildung 7.2 zu entnehmen.

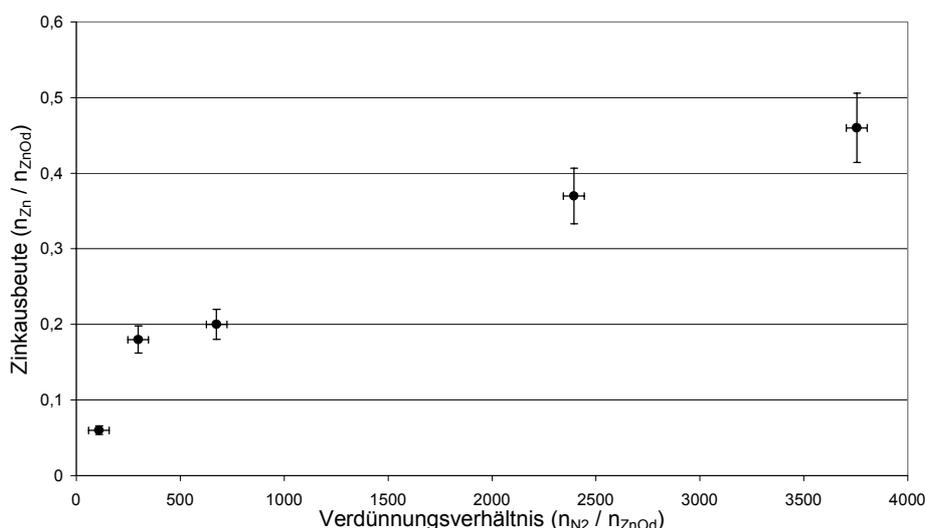


Abbildung 7.2: Die Zinkausbeute in Abhängigkeit vom Verdünnungsverhältnis für die rein thermische Dissoziation von ZnO , Zersetzungstemperatur 1990 bis 2026 K.

Offensichtlich hängt die Zinkausbeute stark vom Verdünnungsverhältnis ab. Selbst bei Wegfall der Experimente 2 und 4 (hier ist das Verhältnis grösser als eins) bleibt dieser Trend erhalten. Da die

Massenbilanz bei allen Versuchen fast vollständig ist, kann die Inertgasmenge auch auf das zersetzte Zinkoxid, anstatt auf die produzierte Zinkmenge bezogen werden. Allerdings sind die für hohe Ausbeuten erforderlichen Verdünnungsverhältnisse sehr hoch. Für das angestrebte Verhältnis von 100 liegt die Ausbeute lediglich bei 6%. Wichtig zu erwähnen ist, dass der Umsatz und die Zersetzungsgeschwindigkeit des Zinkoxids für die vorgestellten Experimente sehr ähnlich sind und nur der Durchfluss an Inertgas variiert wird. Hingegen führt eine Variation des Umsatzes respektive der Experimentdauer zu folgendem Ergebnis (Abbildung 7.3).

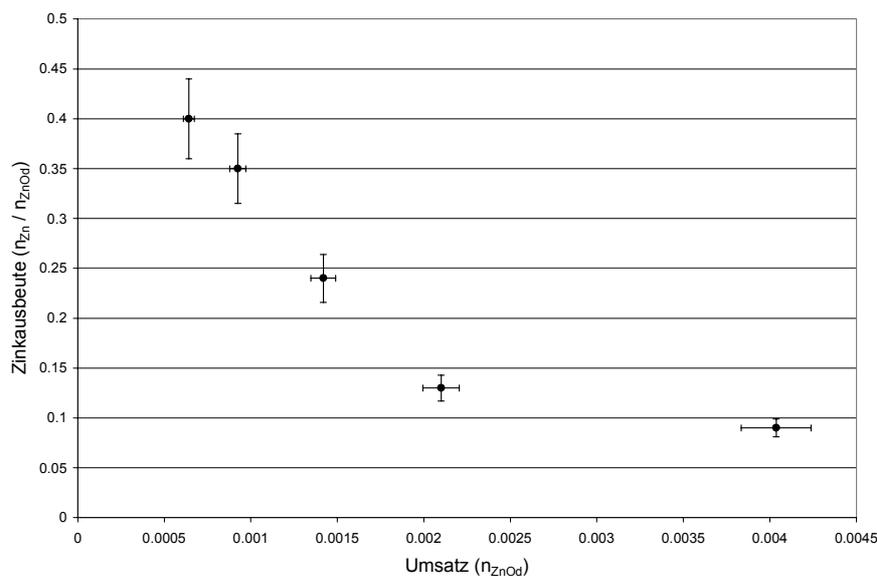


Abbildung 7.3: Die Zinkausbeute in Abhängigkeit des Gesamtumsatzes für ähnliche Verdünnungsverhältnisse (3060 bis 3610) und Zersetzungsgeschwindigkeiten für die rein thermische Dissoziation (siehe Tabelle 7.1) von ZnO, Zersetzungstemperatur 1990 bis 2026 K.

In obigem Vergleich sind Verdünnungsverhältnis und Zersetzungsgeschwindigkeit sehr ähnlich. Pro Zeiteinheit trifft in allen Experimenten die gleiche Stoffmenge auf den Kühler. Die Verdünnungsverhältnisse haben Werte um 3300. Dass die Ausbeute mit zunehmendem Umsatz sinkt, kann demnach nur bedeuten, dass die Kapazität des Kühlers nicht für grössere Mengen an Produkt ausreichend ist.

Dies wird auch durch eine andere Beobachtung gestützt. Im Regelfall besteht das Depot auf dem Kühlfinger nach dem Versuch aus einer Vielzahl von Schichten.

Die Unterste ist immer schwarz, welches auf einen hohen Zinkgehalt hindeutet. Die Oberste ist meistens weiss; es liegt hier offensichtlich 100 % ZnO vor. Dazwischen befinden sich graue

Schichten. Alle Schichten lassen sich gut voneinander trennen und mit Röntgendiffraktometrie analysieren. Das Ergebnis für ein typisches Experiment ist schematisch in Abbildung 7.4 dargestellt.

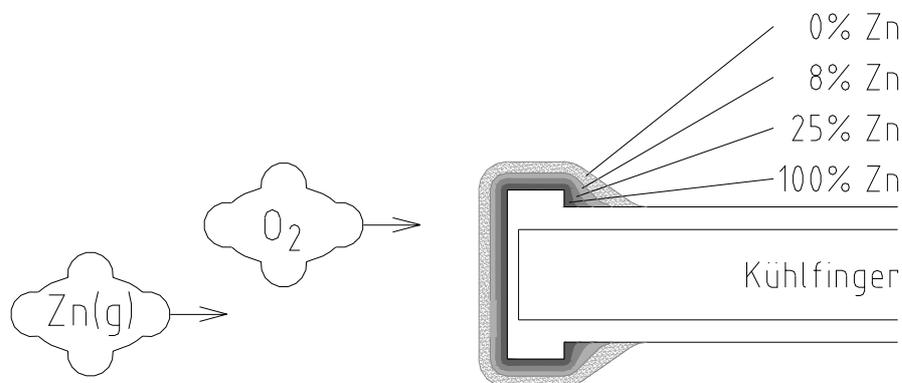


Abbildung 7.4: Produktschichten auf dem Kühlfinger und ihr Zn-Gehalt.

Die Apparatur wird quasikontinuierlich betrieben. Alleine gasförmige Stoffe werden kontinuierlich durch den Reaktor gefördert; bezüglich der Feststoffe muss hingegen von einem absatzbetriebenen Reaktor ausgegangen werden. Um den genauen Einfluss der Kühlerfläche zu untersuchen, müsste diese kontinuierlich mit dem Fortschritt der Dissoziation von Zinkoxid gereinigt werden.

Die Arbeiten von Weidenkaff (1999) haben gezeigt, dass sowohl Zink als auch Zinkoxid als Reaktionskeim zur Bildung von Zinkoxid dienen können. Andererseits kann die Kapazität des Kühlers dadurch nachlassen, dass der Wärmeübergang schlechter wird, wenn bereits Produkte auf der kalten Fläche abgeschieden sind. Damit hätten weitere die Kühleroberfläche erreichende Spezies eine höhere Temperatur und können gemäß den im theoretischen Kapitel angestellten Überlegungen zu Zinkoxid reagieren.

Lédé (2001) kommt zu dem Ergebnis, dass die hohe Zinkausbeute für kurze Experimente bestätigt, dass eine kontinuierliche Reinigung des Kühlers für eine effektive Quenche erforderlich ist. Welcher der beiden Mechanismen für den Rückgang der Ausbeute verantwortlich ist, lässt sich nur schwer ermitteln, da der Beginn der Zinkabscheidung als instationär einzustufen ist.

7.2 Aussagen der Experimente mit dem SLOPE-Reaktor

Die Begutachtung der Experimente mit diesem Solarreaktor erfolgt im Hinblick auf die erhaltene Zinkausbeute in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern. Neben der Zersetzungsrates von Zinkoxid, dem Verdünnungsverhältnis und der Experimentdauer liegt das Hauptaugenmerk auf dem Einfluss der Inertgastemperatur auf die erhaltene Zinkausbeute. Im Vergleich zur Zink-Quench-Unit tritt keine Bildung von Kohlenoxiden während der Experimente auf. Die GC-Messkurven zeigen ausschliesslich die Entwicklung von Sauerstoff in dem den Reaktor verlassenden Gasstrom.

Massenbilanz

Die Bilanzierung des über die Experimentdauer insgesamt gebildeten Sauerstoffs mit der in allen Anlagenteilen gefundenen Zinkmenge ergibt ein nichtstöchiometrisches Verhältnis bezüglich der zersetzten Menge Zinkoxid. Pro Mol gebildetem Sauerstoff sollten zwei Mol Zink gefunden werden. Tatsächlich können nur zwischen 30 und 65 % der erwarteten Zinkmenge ermittelt werden. Ein Vergleich mit dem Zinkoxidumsatz bestätigt dieses Ergebnis. Undichtigkeiten des Reaktors können ausgeschlossen werden, da ein Rotameter den den Reaktor verlassenden Gesamtgasstrom misst, der immer dem eintretenden Gasstrom entspricht. Die Gesamtmenge an Zink in den Produkten, sei es in Form von Zinkoxid oder Zink, beträgt ebenfalls nur 30 - 60 % der dissoziierten Menge an Zinkoxid und deckt sich mit der Bilanzierung mittels des Gaschromatographen.

Die Ursache für den Massenverlust ist das poröse keramischen Material (KVS, siehe Anhang) zur Auskleidung der heissen Reaktorbereiche. Dieses Material stellt nicht nur eine grosse Oberfläche zur Reaktion zur Verfügung, sondern lässt auch eine Abscheidung von festen Produkten in den Poren zu. Nach einer grösseren Zahl von Experimenten wird eine Gewichtszunahme an einigen Teilen der Auskleidung festgestellt. Eine Analyse einer Probe des in mehreren Experimenten eingesetzten Materials mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt die Existenz von Zinkoxid an diesen Stellen.

Eine Bilanzierung des Zinkoxidgehaltes in der Reaktorauskleidung für jedes einzelne Experiment ist nicht möglich, da die Gewichtszunahme im Verhältnis zum Gesamtgewicht nur sehr gering ist. Allerdings verlieren die Aussagen über die Abhängigkeit der Zinkausbeute von einem gewählten Parameter nicht an Bedeutung, wenn die Gesamtausbeute von Zink als Quotient der gefundenen Menge an Zink zu zersetztem Zinkoxid definiert ist (siehe Anhang).

Abbildung 7.5 zeigt, dass kein einfacher Zusammenhang zwischen der Massenbilanz und der Zersetzungsgeschwindigkeit von Zinkoxid besteht. Diese Bilanz gibt die Gesamtmenge an gefundenem Zink als Zink und Zinkoxid in allen zugänglichen Anlagenteilen des Reaktors bezogen auf die Menge an zersetztem Zinkoxid an.

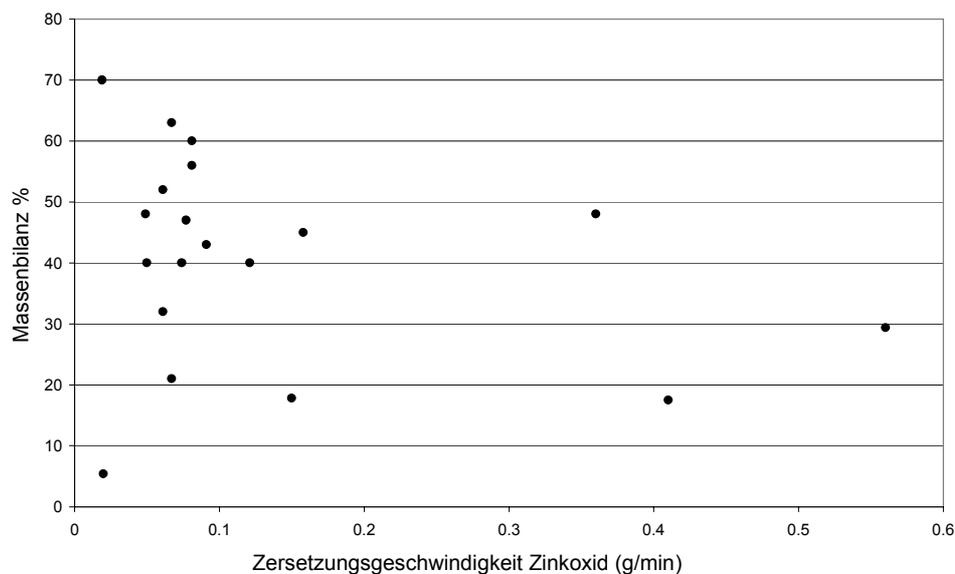


Abbildung 7.5: Einfluss der Zersetzungsgeschwindigkeit von Zinkoxid auf die Massenbilanz (Verdünnungsverhältnisse 350 bis 1000).

Es ist eine starke Streuung der Massenbilanz für ähnliche Zersetzungsgeschwindigkeiten zu beobachten. Gleiches ist auch für andere Parameter wie das Verdünnungsverhältnis, die Inertgastemperatur oder die Versuchsdauer festzustellen. Die Verwendung der Gesamtausbeute von Zink nach obiger Definition ist als konservativ zu bezeichnen, da sie alle nicht wiedergefundenen Produkte als Zinkoxid behandelt.

In den nachfolgenden Abbildungen werden jeweils die Abhängigkeit der Zinkausbeute von einer gewählten Größe mit zwei Kurven dargestellt. Eine Kurve zeigt die wirklich erhaltene Ausbeute (ausgefüllte Kreise, durchgezogene Linie) die zweite Kurve zeigt die Ausbeute (offene Kreise, unterbrochene Linie) ohne Verluste, unter der Voraussetzung, dass diese die gleiche Zusammensetzung haben wie die gefundenen Produkte.

Zersetzungsgeschwindigkeit von Zinkoxid

Abbildung 7.6 zeigt, dass mit der Annahme, dass die Massenbilanz aufgeht und die verlorenen Produkte die Zusammensetzung haben, die in den wirklich erhaltenen Produkten bestimmt wird, Ausbeuten von über 70% erreicht werden können.

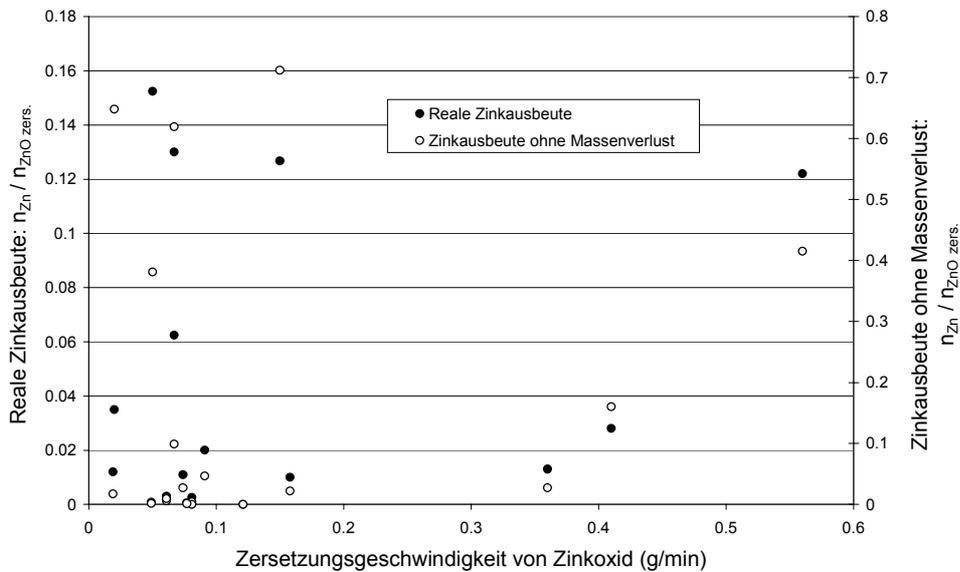


Abbildung 7.6: Einfluss der Zersetzungsgeschwindigkeit von Zinkoxid auf die Zinkausbeute. Dargestellt wird die reelle- und die unter der Annahme einer vollständigen Massenbilanz erhaltene Zinkausbeute.

Hingegen sind es unter Berücksichtigung des Schwundes nur maximal 16%. Obige Daten zeigen keine klare Abhängigkeit der Zinkausbeute von der Zersetzungsgeschwindigkeit von Zinkoxid.

Verdünnungsverhältnis

Die Wirtschaftlichkeit eines solaren Prozesses hängt auch von der notwendigen Inertgasmenge ab. Die eingesetzte Inertgasmenge bezogen auf die dissoziierte Zinkoxidmenge wird als Verdünnungsverhältnis bezeichnet und beeinflusst die Zinkausbeute wie folgt:

Abbildung 7.7 zeigt, dass für grosse Inertgasmengen die Ausbeuten, die real Werte von bis zu 16% erreichen, eher klein sind.

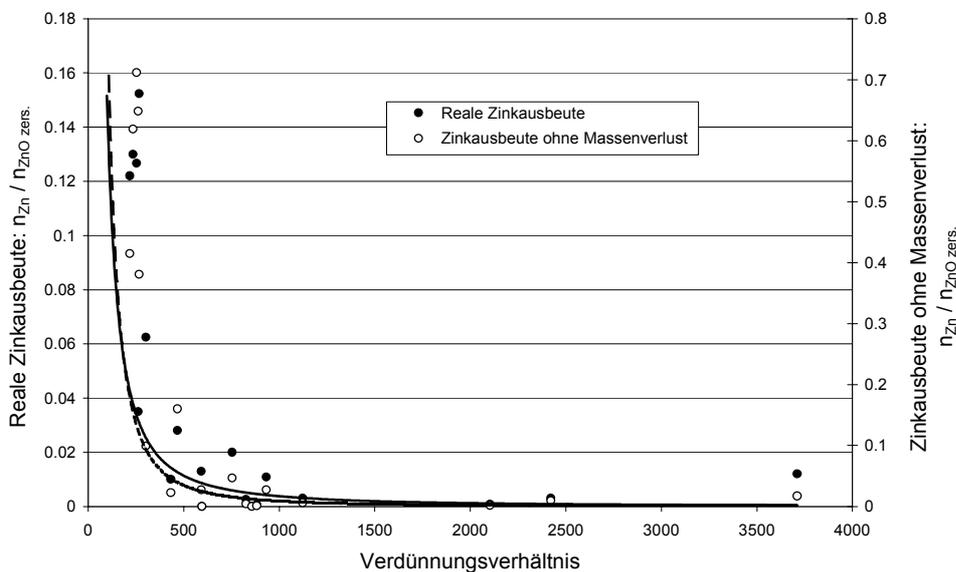


Abbildung 7.7: Abhängigkeit der Zinkausbeute vom Verdünnungsverhältnis, Dissoziationstemperaturen 2050 bis 2150 K, die Inertgastemperaturen liegen oberhalb 1000 K. Dargestellt wird die reelle- und die unter der Annahme einer vollständigen Massenbilanz erhaltene Zinkausbeute.

Dies ist zunächst überraschend, da mit grösserer Inertgasmenge die Abkühlgeschwindigkeit grösser wird und damit die Zinkausbeute ansteigen sollte. Mit der Inertgasmenge steigt aber auch die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor, die ihrerseits den Stoffübergang für eine Reaktion zu ZnO verbessert und so die Zinkausbeute mindert.

Intergastemperatur

Das Hauptziel der Experimente mit diesem Reaktor ist die Untersuchung des Einflusses der Inertgastemperatur auf die erhaltene Zinkausbeute. Für eine bestimmte Temperatur und ein bestimmtes Verdünnungsverhältnis kann die Existenz von flüssigem Zink ausgeschlossen werden. Damit kann die Reaktion zu Zinkoxid nur noch an fremden Partikeln in der Gasphase oder heissen Reaktorwänden ablaufen. Für unterschiedlich eingestellte Temperaturen des Inertgases ergibt sich dabei das folgende Bild (Abbildung 7.8). Es sind sowohl die real erhaltenen Ausbeuten als auch die

rechnerischen Ausbeuten bei angenommener vollständiger Massenbilanz dargestellt. In beiden Fällen hat die Temperatur einen grossen Einfluss auf die Zinkausbeute.

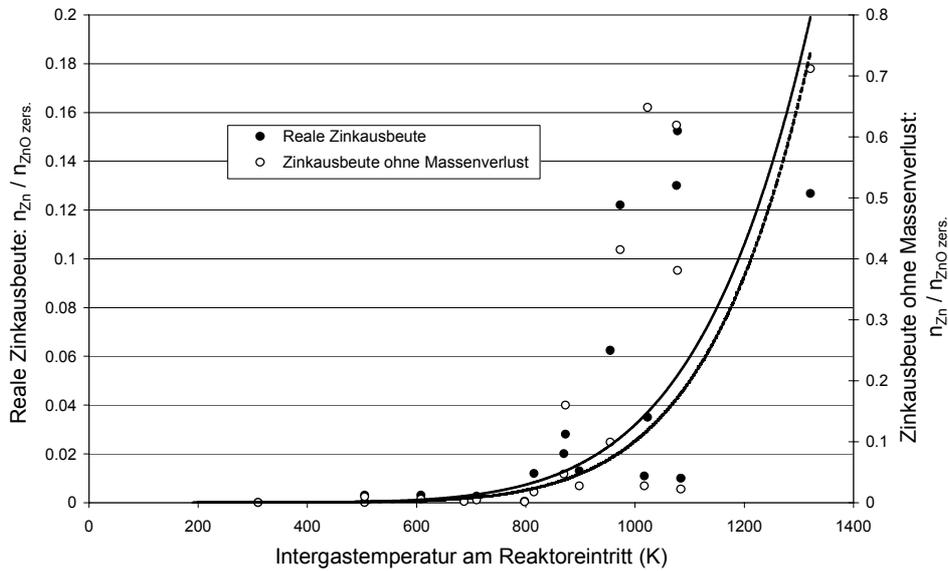


Abbildung 7.8: Einfluss der Inertgastemperatur auf die Zinkausbeute, Dissoziationstemperaturen 2050 bis 2150 K. Dargestellt wird die reelle- und die unter der Annahme einer vollständigen Massenbilanz erhaltene Zinkausbeute.

Das Ergebnis wird durch Abbildung 7.9 genauer beleuchtet; sie zeigt die realen Ausbeuten als Funktion der Inertgastemperatur für die gleichen Experimente.

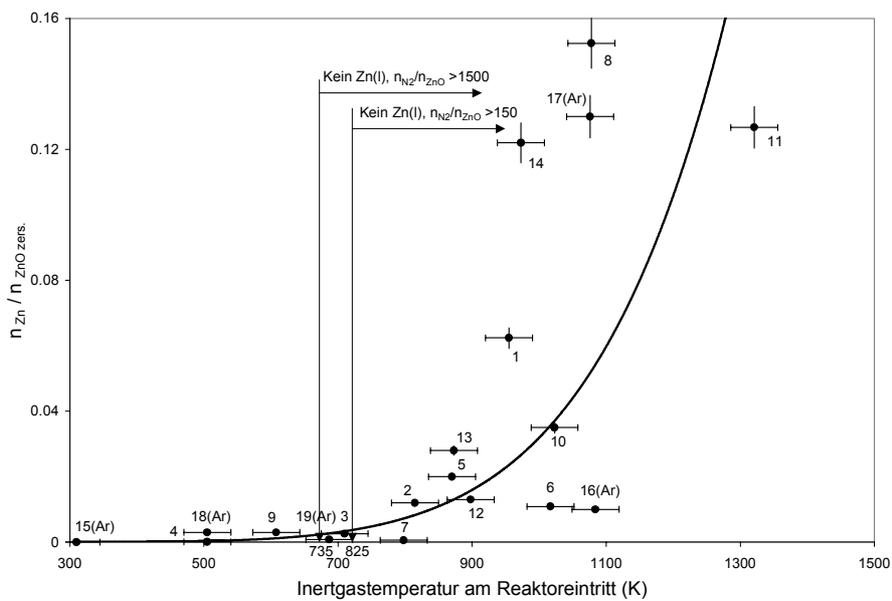


Abbildung 7.9: Einfluss der Inertgastemperatur auf die Zinkausbeute (Bedingungen siehe Tabelle 7.1).

Die Messfehler (Berechnung siehe Anhang) für Temperatur und Ausbeute sind ebenso dargestellt.

In Tabelle 7.1 sind Verdünnungsverhältnis und die Massenbilanz den einzelnen Datenpunkten zugeordnet.

Tabelle 7.2: Experimentelle Bedingungen zu Abbildung 7.9.

$nN_2/nZnO$	Experiment	Massenbilanz	Experiment
150-460	1,11,12,13,14, 16	60-70%	1,2,3
500-950	3,4,5,6,7,15	40-60%	4,5,6,7,8,9,12,15,16,19
950-1200	9,17	20-40%	14,17,18
1300-1400	8	0-20%	10,11,13
3000-4000	2,10,18,19		

Es ist ersichtlich, dass die Experimente mit hoher Ausbeute (1, 8, 10, 11, 14 und 17) nicht einem bestimmten Verdünnungsverhältnis oder einer bestimmten Massenbilanz zugeordnet werden können. Für die Experimente mit niedriger Ausbeute gilt gleiches. Einem Quereinfluss dieser beiden Variablen kommt somit nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Die Verdünnungsverhältnisse der Experimente 15, 18 und 19 sind zu niedrig, um die Existenz von flüssigem Zink auszuschliessen. Damit wäre die vermehrte Bildung von Zinkoxid erklärbar. Für zwei Verdünnungsverhältnisse (150 und 1500) finden sich die notwendigen Temperaturen, ab denen kein flüssiges Zink mehr vorliegen kann in Abbildung 7.9. Weitere Daten sind im Anhang (Dampfdruckdiagramm von Zink) verzeichnet.

Steigerung der Zinkausbeute

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Erhöhung der Inertgastemperatur und die damit verbundene Unterdrückung von flüssigem Zink die Zinkausbeute weitgehend unabhängig vom Verdünnungsverhältnis signifikant steigert. Hingegen nimmt die Ausbeute mit zunehmendem Verdünnungsverhältnis für ähnliche Inertgastemperaturen ab. Die realen Zinkausbeuten liegen insgesamt auf niedrigem Niveau. Der Schwund an Produkten ist durch die hochporöse Isolation (KVS) zu erklären.

7.3 Aussagen der LABQUE-Experimente

Das Hauptaugenmerk der Experimente mit dieser Anordnung liegt in der Information über die Reaktionsgeschwindigkeit der Zinkoxidbildung in Bereich des Reaktors A wo die Temperatur deutlich oberhalb der Siedetemperatur von Zink liegt. Wie diese Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, dem Verdünnungsverhältnis, dem Verhältnis von Zink zu Sauerstoff und der Grösse der zur Verfügung stehenden Oberfläche abhängt, wird in den nachfolgenden Abschnitten quantitativ diskutiert, nachdem in Kapitel 6 die Vorgänge zunächst qualitativ beleuchtet wurden. Abschliessend werden dann Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit den in Kapitel 5 erläuterten Methoden für zwei klassische Reaktormodelle für einen konstanten Temperaturbereich ermittelt sowie die Temperaturabhängigkeit der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten untersucht.

7.3.1 Einfluss des Zink/Sauerstoff-Verhältnisses und der Verdünnung

Es wird geprüft, ob das Verdünnungsverhältnis und das Verhältnis von Zink zu Sauerstoff einen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen haben und so die Analyse der Reaktionsgeschwindigkeit erschwert.

Zink/Sauerstoff-Verhältnis

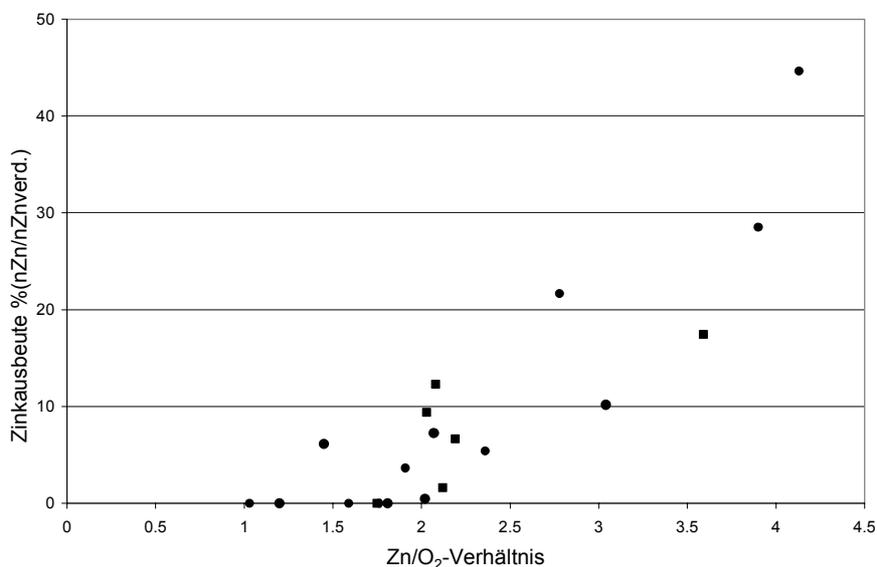


Abbildung 7.10: Abhängigkeit der Zinkausbeute vom Zink/Sauerstoff-Verhältnis.

Die charakteristische Grösse ist dabei die Gesamtzinkausbeute unter der Voraussetzung, dass die Parameter Temperatur und Reaktionszeit konstant gehalten werden.

Das Verhältnis von Zink zu Sauerstoff ergibt sich aus der während des Experimentes verdampften Zinkmenge und dem in der gleichen Zeit durch die Apparatur geleiteten Sauerstoffmenge. Abbildung 7.10 zeigt sowohl Experimente ohne Quarzwolle (runde Symbole) als auch mit Quarzwolle (eckige Symbole). Erwartungsgemäss ist die Zinkausbeute für einen grossen Zinküberschuss sehr viel grösser als für einen Sauerstoffüberschuss. Dort liegt sie nahe Null. Das Verhältnis ist zwei, sofern man die Dissoziation von Zinkoxid simulieren möchte. Es werden Experimente mit diesem Verhältnis ($\pm 0,3$) sowie die Experimente mit deutlichem Zinküberschuss und die mit deutlichem Sauerstoffüberschuss gruppiert und der Einfluss des Verdünnungsverhältnisses auf die Zinkausbeute untersucht. Die beiden Grenzen ($\pm 0,3$) werden so gewählt, da sich das Zink/Sauerstoff-Verhältnis mit dieser Genauigkeit ermitteln lässt (siehe Fehlerdiskussion im Anhang). Die Abhängigkeiten ergeben sich aus Abbildung 7.11.

Zink/Inertgas-Verhältnis (Verdünnung)

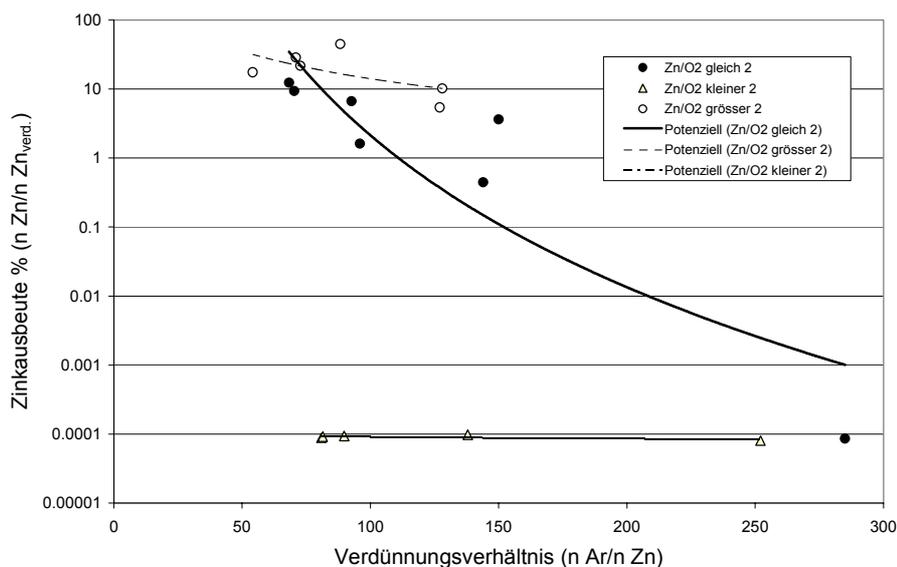


Abbildung 7.11: Abhängigkeit der Zinkausbeute vom Verdünnungsverhältnis für drei Gruppen von Zink/Sauerstoff-Verhältnissen, Reaktionszeit für alle Experimente: 1920 s, Temperatur im Reaktor 1213 K bis 1267 K.

Offensichtlich hängt die Zinkausbeute nicht nur vom Zink-Partialdruck bzw. dem Verdünnungsverhältnis in der eintretenden Mischung ab, sondern auch von dem Verhältnis der Partialdrucke von Zink und Sauerstoff. Erwartungsgemäss sind die Ausbeuten für einen Zinküberschuss gross, für einen Sauerstoffüberschuss klein. Für den Fall, dass die Mischung stöchiometrisch vorliegt, nimmt die Zinkausbeute mit zunehmendem Verdünnungsverhältnis ab, so wie es für die Experimente mit dem SLOPE-Reaktor beobachtet wird.

7.3.2 Einfluss von Oberflächen

Die in Kapitel 6 vorgestellten Experimente zum Studium des Oberflächeneinflusses auf die erhaltene Zinkausbeute deuten eine Erniedrigung der Zinkausbeute infolge Vergrößerung der zur Verfügung stehenden Reaktionsfläche durch Quarzwolle, in dem Teil des Reaktors wo die Temperatur über der Siedetemperatur von Zink liegt, an. Abbildung 7.12 beleuchtet die Umstände genauer. Wie zuvor werden drei unterschiedliche Fälle von Zink/Sauerstoff-Verhältnissen unterschieden.

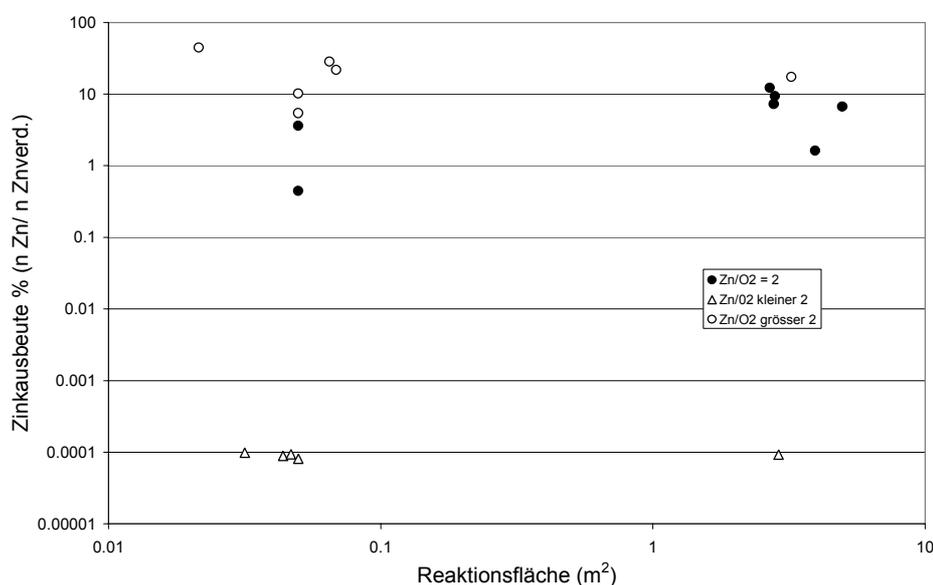


Abbildung 7.12: Abhängigkeit der Zinkausbeute von der Reaktionsfläche für drei Gruppen von Zink/Sauerstoff-Verhältnissen, Reaktionszeit für alle Experimente: 1920 s, Temperatur im Reaktor: 1213 K bis 1267 K, Verdünnungsverhältnisse: 73 bis 125.

Es wird deutlich, dass das Zn/O_2 -Verhältnis einen grösseren Einfluss auf die Gesamtzinkausbeute im Reaktor hat als die Grösse der Oberfläche. Für einen Sauerstoffüberschuss bleibt die Zinkausbeute auch bei 100facher Vergrößerung der Fläche nahezu konstant. Für das stöchiometrische Verhältnis und bei Zinküberschuss ist lediglich eine Streuung zu beobachten, jedoch ist eine Tendenz nicht erkennbar. Im übrigen werden für einen Zinküberschuss hohe Ausbeuten, für einen Sauerstoffüberschuss niedrige erhalten. Das bei stöchiometrischem Verhältnis gefundene Ausbeutemaximum liegt nur bei etwa 18%. Es ist anzumerken, dass sich die angegebenen Ausbeuten auf die insgesamt erhaltene Zinkmenge in allen Bereichen des Reaktors

beziehen. Die Ausbeute sinkt demnach, da eine vermehrte Bildung von ZnO an der zusätzlichen Oberfläche im heißen Reaktorteil erreicht wird.

Von besonderem Interesse ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu ZnO in dem Bereich, wo die Temperatur oberhalb des Siedpunktes von Zink liegt. Dort wird auch in dem Laborreaktor die zusätzliche Fläche in Form von Quarzwolle eingebracht. Abbildung 7.13 zeigt die Flächen- und Zinkoxidmassenverhältnisse in dem Bereich konstanter Temperatur für ein Experiment mit und ohne Quarzwolle im Vergleich.

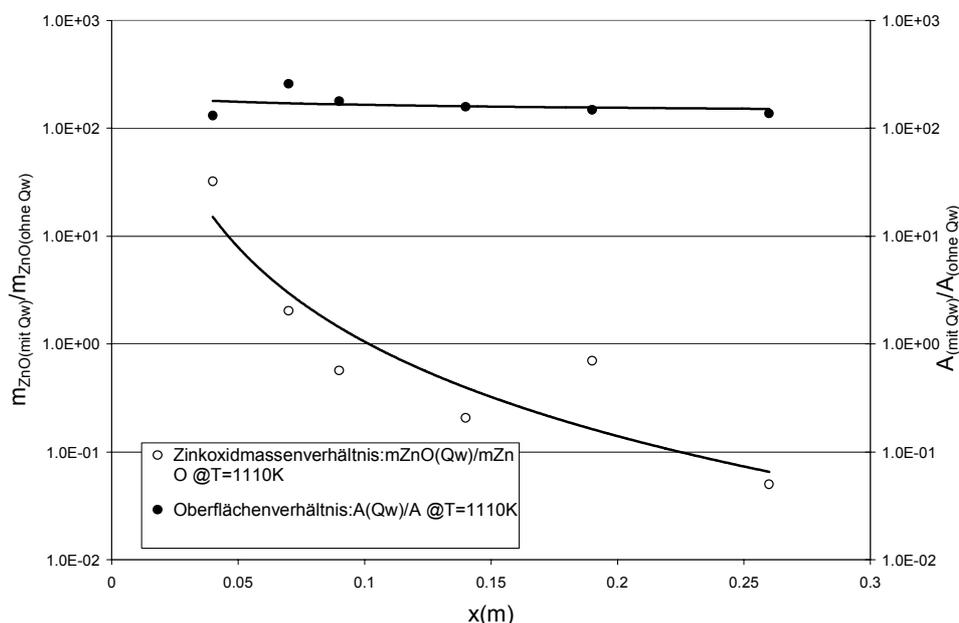


Abbildung 7.13: Verhältnisse von Reaktionsflächen (mit und ohne Quarzwolle) und gefundenen Zinkoxidmassen (mit und ohne Quarzwolle) entlang des Reaktors bei einer Temperatur von 1267 K, Verdünnungsverhältnisse: 127 bis 249, Reaktionszeit: 1920 s).

Abbildung 7.13 zeigt, dass eine Flächenvergrößerung um den Faktor 100 am Eintritt in den Reaktor ($x = 0,05$ m) eine Erhöhung der gebildeten Zinkoxidmasse um den Faktor 50 bewirkt. Im weiteren Verlauf des Reaktors sinkt das Verhältnis der entstandenen Zinkoxidmassen unter eins ab, während das Flächenverhältnis nahezu konstant bleibt. Die Quarzwolle im Reaktoreintritt verfügt über genügend Fläche, um die Gasmischung an Zink und Sauerstoff durch die Reaktion zu Zinkoxid abzureichern, dass im weiteren Verlauf an der gleichen Stelle die Konzentrationen bereits geringer sind als bei einem Experiment ohne Quarzwolle. Dort enthält die Gasphase noch genügend Edukt im Bereich $x = 0,1$ m bis $x = 0,25$ m, um eine Reaktion zu Zinkoxid an der Rohrwand zu ermöglichen. Der Vergleich zeigt demnach, dass die Reaktion bevorzugt an einer Oberfläche

abläuft, auch wenn die Oberflächentemperatur oberhalb der Siedetemperatur von Zink liegt. Durch die Verwendung der Quarzwolle wird der Weg verkürzt bis die Spezies eine Oberfläche erreichen, und die Bildungsgeschwindigkeit von Zinkoxid steigt. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die Bildung von Zinkoxid unter diesen Strömungsbedingungen stofftransportlimitiert ist.

7.3.3 Einfluss der Inertgastemperatur

Mit dem SLOPE-Reaktor wird gezeigt, dass die Zinkausbeute gesteigert werden kann, wenn die Temperatur des Inertgases über der Siedetemperatur von Zink liegt. Diese Beobachtung kann mit der Laborapparatur bestätigt werden. Für identische Experimentdauern, ähnliche Verdünnungsverhältnisse und Zink/Sauerstoff-Verhältnisse nahe 2 ergibt sich Abbildung 7.14.

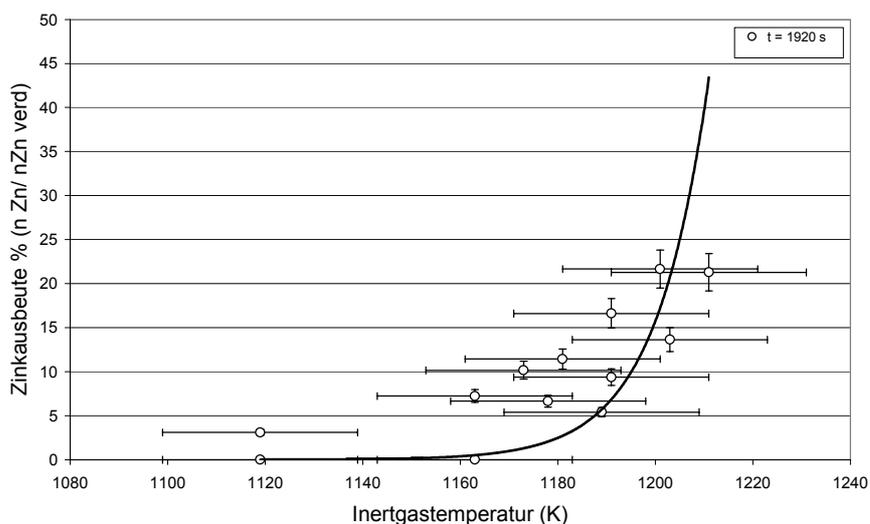


Abbildung 7.14: Abhängigkeit der Zinkausbeute von der Inertgastemperatur. Reaktionszeit für alle Experimente: 1920 s, Verdünnungsverhältnisse: 73 bis 125.

Auch wenn eine Abhängigkeit durch den grossen Fehler bei der Temperaturmessung nicht ganz eindeutig zu erkennen ist, so ist doch ein Trend zu beobachten, der dem der Experimente mit dem SLOPE-Reaktor (siehe Abschnitt 7.2) sehr ähnlich ist.

Zinkoxidbildung im heissen Reaktorteil

In obiger Abbildung wird die Gesamtzinkausbeute betrachtet, also die Zinkmenge, die in allen Reaktorteilen (A, B und C) gefunden wird. Die Reaktion zu Zinkoxid ist als heterogen einzustufen.

Steht keine Reaktionsfläche in Form von Zinktropfen zur Verfügung, so bleibt nur eine Reaktorwand als Reaktionsort übrig. Abbildung 7.15 zeigt die Abhängigkeit der gebildeten Zinkoxidmasse von der Wandtemperatur für Experimente mit verschiedenen Wandtemperaturen ohne die Verwendung von Quarzwolle als zusätzliche Oberfläche. Die Reaktionszeit ist für alle Experimente identisch, die Zink/Sauerstoffverhältnisse betragen 2 und die Verdünnungsverhältnisse sind sehr ähnlich. Es wird der Bereich $x = 0,05 \text{ m} - 0,3 \text{ m}$ betrachtet.

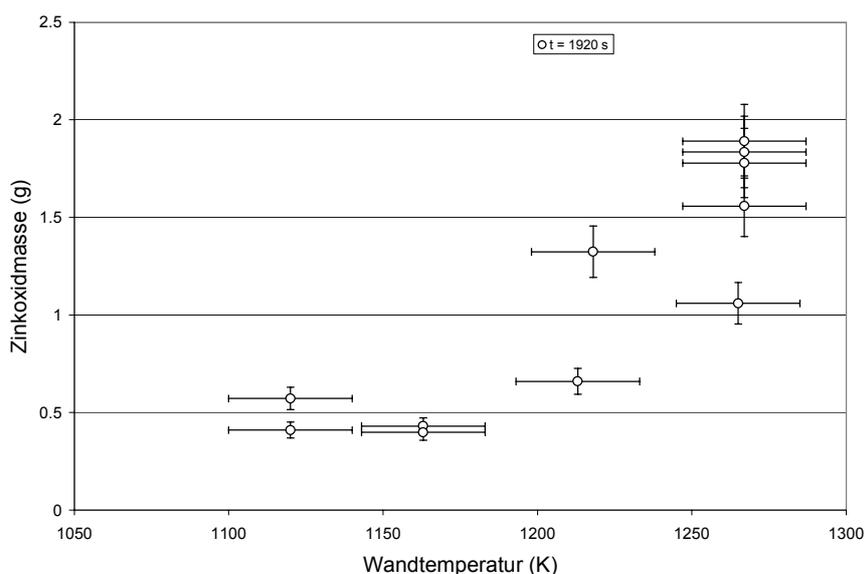


Abbildung 7.15: Abhängigkeit der Zinkoxidmasse im Bereich A von der Wandtemperatur, Reaktionszeit für alle Experimente: 1920 s, Verdünnungsverhältnisse: 73 bis 125.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Zinkoxid ist somit auch eine Funktion der Wandtemperatur in dem Reaktorbereich, wo die Existenz von gasförmigem Zink ausgeschlossen werden kann. Wie die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb eines Experimentes von der Temperatur abhängt, wird in den folgenden Abschnitten gezeigt.

7.3.4 Bestimmung der Reaktionsordnung

Mit der verwendeten Apparatur ist es nicht möglich, innerhalb eines Experimentes die Zunahme an Produkt oder die Abreaktion der Edukte mit hinreichender Genauigkeit zu verfolgen. Indes kann die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu Zinkoxid iterativ mit der Integralmethode bestimmt werden, so wie es im Kapitel 5.6 vorgestellt wurde. Für den Fall, dass

die Reaktion erster Ordnung ist, liefert die Steigung der Auftragung ($\ln c_{\text{ZnO}}$ vs. t) die Geschwindigkeitskonstante. Die Daten für das Konzentrations-Zeitdiagramm werden mit drei Experimenten unterschiedlicher Dauer aber ähnlicher Temperatur (1253 K bis 1267 K), einem Zink/Sauerstoff-Verhältnis nahe 2 und ähnlichem Verdünnungsverhältnis (180 bis 235) gewonnen. Die Stoffmenge von Zinkoxid entspricht der an der gewählten Stelle im Reaktor gefundenen.

Für den Fall einer Reaktion 1. Ordnung ändert sich die Geschwindigkeitskonstante entlang des Reaktors, obwohl die Temperatur im betrachteten Bereich innerhalb des Messfehlers konstant ist.

Für den Fall, dass die Reaktionsordnungen von 1 verschieden sind ergibt sich das gleiche Bild wie für die Reaktionsordnung 1. Für einen Ort nahe am Reaktoreintritt ($x = 0,1$ m) erhält man positive Geschwindigkeitskonstanten, die je nach Ordnung um den Faktor 100 verschieden sind. Wird ein zweiter Ort im Reaktor ($x = 0,2$ m) gewählt, erhält man negative Werte für die gleichen Reaktionsordnungen. Dieser klassische Ansatz führt demnach nicht zu einem sinnvollen Ergebnis.

7.3.5 Modellierung als Strömungsrohr

In Abschnitt 5.5 wurde gezeigt, dass die verwendete Versuchsanordnung unter den experimentellen Strömungsbedingungen als Strömungsrohr behandelt werden kann. Mit Gleichung 7.2 werden so die Geschwindigkeitskonstanten für einzelne Segmente in einem Bereich konstanter Temperatur (± 38 K, siehe Fehlerrechnung) ermittelt.

$$k_{\text{exp}_i} = \frac{r_{\text{ZnO}_i}}{\left[\frac{P_{\text{Zn}_i} + P_{\text{Zn}_{i+1}}}{2} \right]^m \cdot \left[\frac{P_{\text{O}_{2i}} + P_{\text{O}_{2i+1}}}{2} \right]^n} \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Die Partialdrücke von Zink und Sauerstoff am Reaktoreingang ergeben sich aus dem Zink/Sauerstoff-Verhältnis und dem Verdünnungsverhältnis. Die Koeffizienten (m und n) werden wie unter Abschnitt 7.3.4 beschrieben variiert und in den Abbildungen für Zink und Sauerstoff angezeigt.

Es zeigt sich, dass die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei 1200K entlang des Rohres um einen Faktor von etwa 10 bis 100 schwanken.

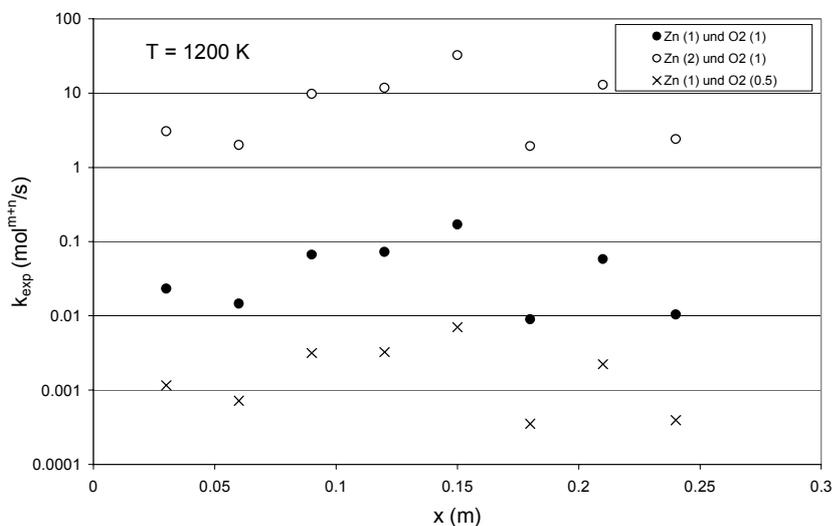


Abbildung 7.16: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Reaktionsordnungen von Zink und Sauerstoff in einem Bereich konstanter Temperatur (1200 K) nach dem Modell des Strömungsrohres ohne zusätzliche Oberfläche.

Lediglich für die Annahme, dass die Reaktion zu Zinkoxid erster Ordnung bezüglich Zink und 0,5 ter Ordnung bezüglich Sauerstoff verläuft, werden experimentelle Geschwindigkeitskonstanten in einer Größenordnung erhalten, die etwa denen entsprechen, die mit der Integralmethode in Kapitel 7.3.4 ermittelt werden. Für 1250 K ergibt sich Abbildung 7.17:

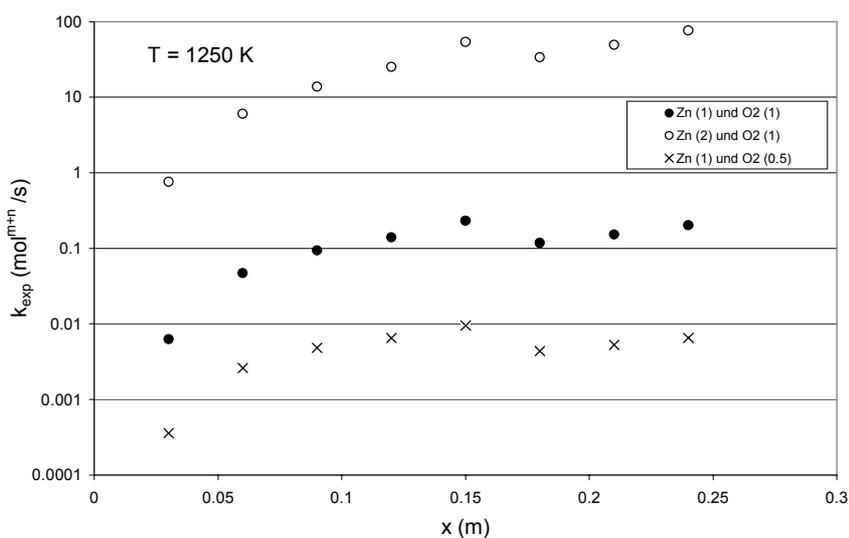


Abbildung 7.17: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Reaktionsordnungen von Zink und Sauerstoff in einem Bereich konstanter Temperatur (1250 K) nach dem Modell des Strömungsrohres ohne zusätzliche Oberfläche.

Die Streuung der Geschwindigkeitskonstanten ist zwar etwas geringer, aber die Zunahme in Richtung des Rektorausganges nicht erklärbar. Wird zum Vergleich ein Experiment bei 1150 K herangezogen, welches mit zusätzlicher Oberfläche durchgeführt wird, ergibt sich folgendes Bild:

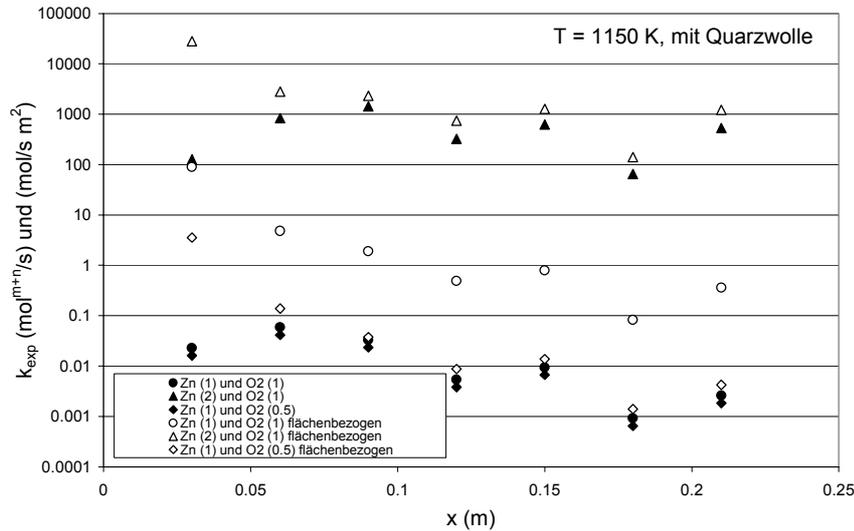


Abbildung 7.18: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Reaktionsordnungen von Zink und Sauerstoff für verschiedene Positionen gleicher Temperatur (1150 K) im Reaktor nach dem Modell des Strömungsrohres mit zusätzlicher Oberfläche. Werte mit und ohne Flächenbezug.

Die Abweichungen der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind auch hier sehr gross, obwohl die Temperatur in dem betrachteten Bereich konstant ist. Symbole gleichen Typs bezeichnen gleiche Reaktionsordnungen, geben jedoch die Geschwindigkeitskonstante mit und ohne Flächenbezug an. Hier ergeben sich deutliche Unterschiede. Lewis (1992) stellt fest, dass eine Reaktion, deren Geschwindigkeitskonstante in einem Bereich konstanter Temperatur schwankt, nicht intrinsisch kontrolliert sein kann, sondern durch den Stofftransport beeinflusst sein muss. Beim Vergleich der obigen Abbildungen wird deutlich, dass die Werte der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten zwar innerhalb eines Experimentes für eine konstante Temperatur stark schwanken, aber für die drei gewählten Temperaturen sehr ähnliche Werte annehmen.

7.3.6 Modellierung als Rührkessel

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 5.5 werden die experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für vier vergleichbare Experimente, die sich nur in ihrer Temperatur unterscheiden (36, 39, 40, 41), mit Gleichung 7.3 berechnet.

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{t_{\text{exp}}} \sum_i^n m_{\text{ZnO}_i} \quad (\text{Gl. 7.3})$$

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{t_{\text{exp}}} \frac{\sum_i^n m_{\text{ZnO}_i}}{[P_{\text{Zn}_n}]^m \cdot [P_{\text{O}_2_n}]^n}$$

Dabei werden gemäss obiger Gleichung die Partialdrucke der beiden Spezies am Reaktorausgang und die gesamt gefundene Zinkoxidmenge in den Reaktorteilen (i) $x = 0,03 \text{ m}$ bis $x = 0,24 \text{ m}$ für die Berechnung verwendet, um die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Experimentdauer t_{exp} für den gesamten Reaktor zu erhalten. Abbildung 7.19 stellt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nach obigem Modell für sechs Variationen der Koeffizienten m und n dar.

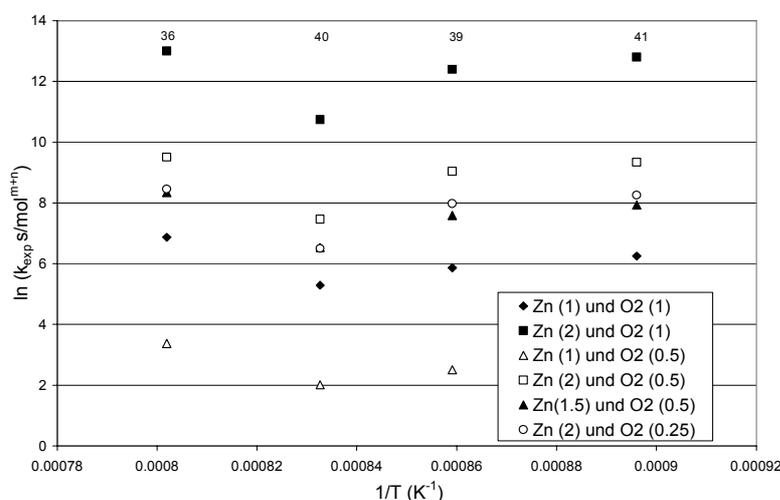


Abbildung 7.19: Auftragung von $\ln k_{\text{exp}}$ nach Gleichung 7.3, gegen $1/T$ für vier Experimente (36, 40, 39, 41) mit dem Modell des Rührkessels für verschiedene Reaktionsordnungen von Zink und Sauerstoff.

Auch für dieses Modell hängt demnach die Reaktionsgeschwindigkeit nicht eindeutig von der Temperatur abhängig. So wird erneut bestätigt, dass die Bildung von Zinkoxid an Reaktorwänden oberhalb der Siedetemperatur von Zink nicht durch ein einfaches intrinsisch kontrolliertes kinetisches Modell zu beschreiben ist.

7.3.7 Stofftransportlimitierung

Ob chemische Umsetzungen durch äussere Transportvorgänge beeinflusst werden, kann experimentell geprüft werden. Für Reaktionen in Festbetten oder an Reaktorwänden wird der Umsatzgrad in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit oder dem Gasdurchsatz bestimmt (Baerns 1992). Abbildung 7.20 zeigt diese Untersuchung für die LABQUE-Experimente.

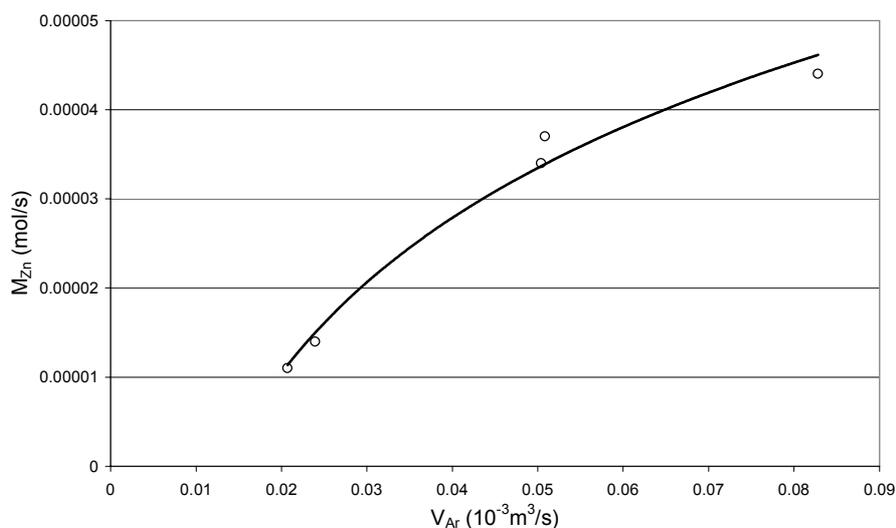


Abbildung 7.20: Abhängigkeit des Zinkumsatzes vom Inertgasdurchsatz (M_{Zn} : = Molenstrom von Zink, V_{Ar} : = Volumenstrom von Argon).

Die Strömungsgeschwindigkeit und damit der Inertgasdurchsatz können nicht weiter gesteigert werden, da sonst der Gesamtdruck in der Apparatur zu hoch würde. Die meisten Experimente werden mit einem Durchsatz von $0,05 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ durchgeführt. Bei diesem Durchsatz ist der Zinkumsatz noch deutlich vom Inertgasdurchsatz abhängig. Offenbar ist die Reaktion zu Zinkoxid durch äussere Stofftransportvorgänge limitiert.

8 Quenche mit einem Zink-'Splash'-Kondensator

Resümee der Diplomarbeit von S. Piffaretti und der Semesterarbeit von P. Bürgi

Der solare Prozess zur Darstellung von Zink aus Zinkoxid soll neben der Verwendung von Solarenergie auch den Schadstoffausstoß, insbesondere CO₂, auf ein Minimum beschränken. So erscheint es naheliegend, die Verwendung anderer Chemikalien in dem Prozess zu begrenzen, vor allem wenn sie toxisch sind.

Im Kapitel 4, welches die klassische Zinkdarstellung und deren Quenchmethoden behandelt, wird auch die Option der Verwendung eines Splashkondensators vorgestellt, der mit Zink anstatt Blei arbeitet. Gegenüber Blei hat Zink den Vorteil, dass es ökologisch als weniger bedenklich einzustufen ist, und die Trennung von Zink und Blei entfällt. In diesem Kapitel wird gezeigt, inwiefern diese Option auf das Produktgemisch Zink und Sauerstoff anwendbar ist. Die Evaluierung dieser Möglichkeit wird von Piffaretti (2002) und Bürgi (2003), unter der Leitung von A. Steinfeld und meiner Betreuung experimentell untersucht. Die Arbeiten sind nachfolgend zusammengefasst. Ziel der Untersuchungen ist die Bestimmung des Wirkungsgrades eines Zink-Splash-Kondensators im Labormaßstab. Als eintretendes Gas wird eine Mischung aus Zink und Sauerstoff mit Inertgas (Verdünnungsverhältnis 2:1:100) sowie Zink als Kondensatormedium verwendet, wie es nach der solarthermischen Dissoziation von Zinkoxid vorliegt.

Voraussetzungen

Piffaretti stellt die Bedingungen für den erfolgreichen Betrieb eines Zinksplashkondensators folgendermaßen dar: Die unkontrollierte Kondensation von Zinkgas zusammen mit einer nicht kondensierbaren Gasmischung erzeugt einen Zink-Nebel. Dieser Nebel verhält sich wie ein Gas und stellt für die Zinkoxidation mit Sauerstoff oder mit Kohlendioxid die optimale Voraussetzung dar, da das Oberflächen-Volumen-Verhältnis sehr groß ist. In einem Zinkkondensator muss die Bildung von Nebeln vermieden werden. In der metallurgischen Industrie arbeitet der Splashkondensator ohne Sauerstoffatmosphäre. Im solaren Zinkkreislauf liegt im Kondensator pro Mol Zink ein halbes Mol Sauerstoff vor. Die Oxidationsgeschwindigkeit mit Sauerstoff unter diesen Bedingungen ist höher als mit Kohlendioxid.

Kondensatorwirkungsgrad

Neben Gaseintrittstemperatur und -austrittstemperatur können die Zink-Splashbadtemperatur, der Gesamtdruck, die Rührergeometrie, und die Rührgeschwindigkeit den Kondensatorwirkungsgrad beeinflussen.

Der Wirkungsgrad des Kondensators wird von Piffaretti folgendermaßen definiert:

$$\eta = \frac{\text{Gewonnene Zinkmasse}}{\text{Eintretende Zinkdampfmasse}}$$

$$\eta = \frac{n_{\text{Zn,akku}} - n_0}{\dot{n}_{\text{Zn,ein}} \cdot t} = \frac{[(x \cdot t \cdot \alpha + n_0) \cdot (1 - y)] - n_0}{x \cdot t}$$

(Gl. 8.1)

Dabei ist x der Zinkdampfstrom, y der Zinkoxidanteil im Bad, n_0 die Stoffmenge zum Zeitpunkt $t = 0$, und α der Wärmeübergangskoeffizient.

Bei der Kondensation von gasförmigem Zink in flüssigem Zink entsteht Wärme. Mit den folgenden Eckdaten wird die notwendige Kühlleistung berechnet:

Tabelle 8.1: Auslegungsdaten eines Labor-Splash-Kondensators (Piffaretti 2002).

n Zn Eingang [mol/s]:	x	0.00050
Zn kondensiert:	α	0.9
% Zn flüssig oxidiert:	y	0.1
% Zn gasformig oxidiert:	z	0.8
Zinkbad-Anfangsmasse [mol]:	n_0	4
Betriebszeit [s]:	t	3600
Kondensator-Durchmesser [mm]:	d	60
Kondensatorhöhe [mm]:	h	50

Auslegung der Apparatur

Im Labormaßstab wird ein Zinkdampfstrom von $x = 5 \times 10^{-4}$ mol/s erzeugt. Es wird angenommen, dass 90 % des in den Kondensator eintretenden Zinkdampfes kondensieren, und dass bis zum Ende des Versuchs ($t = 3600$ s) 10 % des flüssigen Zinkbades oxidiert wird. In der Gasphase wird der Zinknebel nahezu vollständig oxidiert ($z = 80$ %). Als Zinkbad-Masse werden 4 mol (≈ 260 g Zn) angenommen.

Der Kondensator selbst besteht aus einem vertikalen Zylinder mit einem Außendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm.

Berechnungen zeigen, dass die Wärmeverluste ungefähr 320 W (90 W Konvektion, 230 W Strahlung) betragen. Diese reichen nicht aus, um die in den Kondensator eintretenden Gase

bis auf 500 °C abzukühlen. Es wird eine zusätzliche Kühlleistung von zirka 340 W benötigt um die gewünschte Kühlung zu erreichen.

Die größte Kühlleistung wird nicht für die exotherme Zinkoxidation (70 W) oder die Zinkdampfkondensation (50 W) gebraucht, sondern die Kühlung des Trägergases (Argon) (520 W) verbraucht den Hauptanteil, da der Trägergasstrom im Kondensatoreintritt hundertmal größer als der Zinkdampfstrom ist. Abbildung 8.1 zeigt den Versuchsaufbau schematisch.

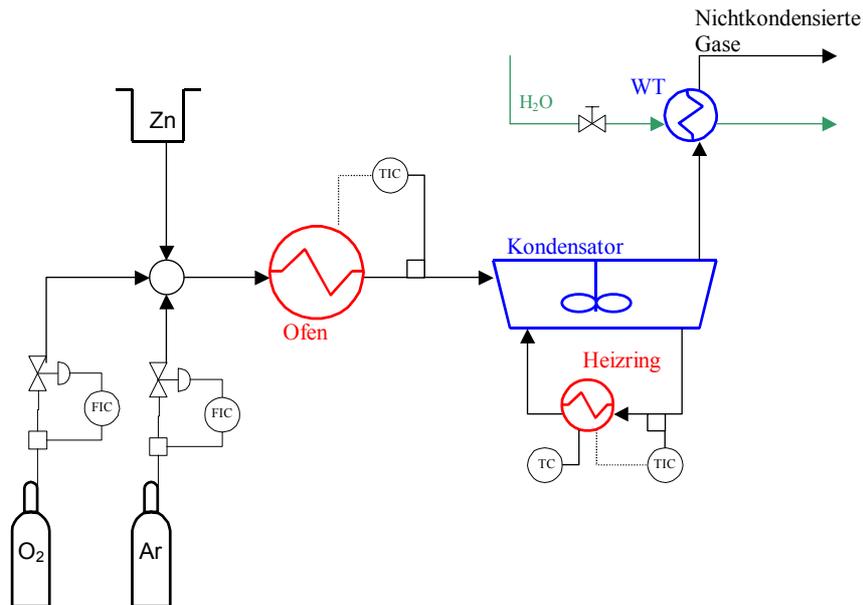


Abbildung 8.1: RI-Schema der Laborapparatur (Bürgi 2003).

Die Anordnung zur Generierung von Zinkdampf und zur Mischung mit Sauerstoff und Inertgas wird von der LABQUE-Apparatur übernommen. An die Stelle des Kondensationsrohres tritt ein Behälter aus Quarzglas mit der oben angegebenen Geometrie, der mit Zink gefüllt ist und mittels eines Ringheizkörpers auf die Schmelztemperatur von Zink aufgeheizt wird. Ein Blattrührer dient zur Aufrechterhaltung des 'Zinksplashes', den die eintretenden heißen Gase passieren sollen. Eine Kühlwendel ragt durch den Behälterdeckel in das Zinkbad. Durch den Deckel wird auch die Rührerwelle geführt, die ebenfalls aus Quarzglas gefertigt ist. Nach erfolgter Charakterisierung der Apparatur, also Bestimmung von Verdampfungsraten und Aufheizzeiten, werden Experimente mit dem 'Zinksplash' durchgeführt.

Experimente

Da die Zinkmasse im Zinkbad verhältnismäßig groß ist, wird die gebildete Zinkoxidmenge im Bad indirekt aus dem Sauerstoffverbrauch (mit GC) ermittelt.

$$\dot{n}_{O_2,aus} = x_{O_2} \cdot \dot{n}_{tot,aus} = x_{O_2} \cdot \dot{n}_{Ar,aus} \quad (\text{Gl. 8.2})$$

Gleichung 8.2 beschreibt den Stoffstrom an Sauerstoff, der die Apparatur verlässt.

Damit kann die entstandene Menge an Zinkoxid mit Gleichung 8.3 ermittelt werden:

$$n_{ZnO,tot} = \left(\dot{n}_{O_2,ein} - \dot{n}_{O_2,aus} \right) \cdot t \cdot 2 = n_{O_2,Rea} \cdot 2 \quad (\text{Gl. 8.3})$$

Die Niederschläge in den verschiedenen Anlageteilen werden mittels Röntgendiffraktometrie auf ihren Zinkgehalt untersucht und mit der aus der Sauerstoffmessung erhaltenen Zinkoxidmenge bilanziert.

Der Wirkungsgrad des Labor-'Zinksplash'-kondensators wird dann von S. Piffaretti (2002) mit Gleichung 8.4 berechnet. Die eintretende Zinkmenge entspricht der Massendifferenz im Zinkschiffchen.

$$\eta_{ox} = \left(1 - \frac{n_{ZnO,tot} \cdot M_{Zn}}{\Delta m_{Schiff}} \right) = 1 - \frac{x_{O_2,aus}}{x_{O_2,ein}}$$

$$\eta_{ox} = 1 - \frac{0.16\%}{0.641} = 25\% \quad (\text{Gl. 8.4})$$

Resultat

Es werden 75 % des eintretenden Zinkdampfes oxidiert. Die Auswaage der anderen Anlagenkomponenten zeigt, dass etwa 50 % der eintretenden Zinkmenge durch das Zinkbad in unbekannter Zusammensetzung aufgenommen werden. Das Zustandekommen eines Zinksplash und der Wirkungsgrad des Kondensators hängt wesentlich von der Art und Drehzahl des Rührers ab. Bei Rührerstillstand ändert sich der Wirkungsgrad des Kondensators nicht. Daraus wird geschlossen, dass selbst die maximal mögliche Rührerdrehzahl nicht ausreichend ist, um einen nennenswerten Zinksplash zu generieren. Es wird vorgeschlagen, die Geometrie des Rührers an die Erfordernisse anzupassen.

Verbesserungen

Die oben beschriebene Versuchsanordnung wird von Bürgi (2003) übernommen, und im Hinblick auf verbesserte Massenbilanzen und verschiedene technische Details optimiert. Wesentlich werden Undichtigkeiten behoben, bessere Regelungen für Temperatur und Gasfluss verwendet, sowie die GC-Messung des Sauerstoffs günstiger gestaltet. Es kommen nun Rührer unterschiedlicher Geometrie zum Einsatz, um einen wirkungsvollen Zinksplash zu erzeugen.

Die genauere Massenbilanzierung hat zum Ziel die im Zinkbad aufgenommene Zinkmenge eindeutig zu bestimmen, und Aussagen über die oxidierte Zinkmenge zu treffen. Dazu wird die Apparatur gemäss Abbildung 8.2 in definierte Bereiche aufgeteilt, die gesondert bilanziert werden.

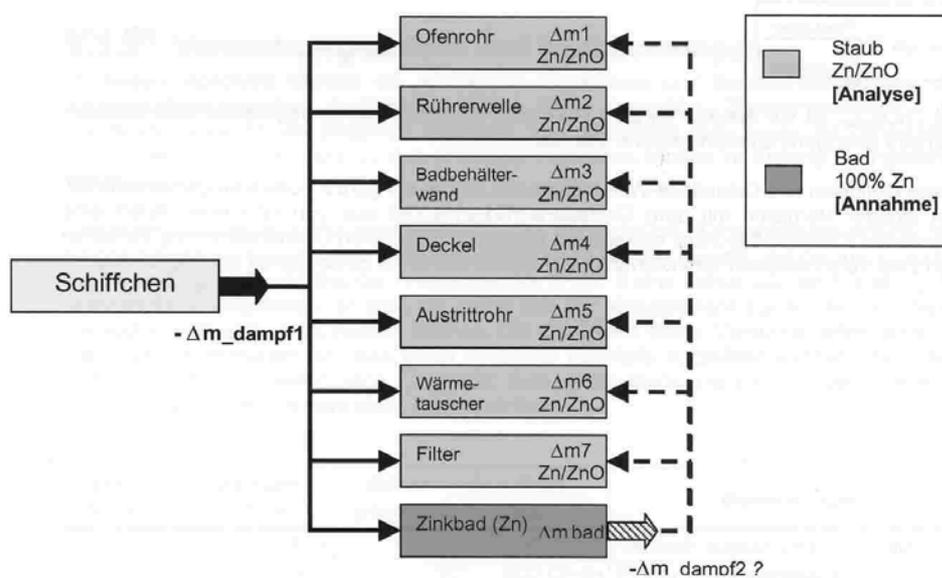


Abbildung 8.2: Massenflussdiagramm (Bürgi 2003)

Der Wirkungsgrad des Kondensators hängt dann von zwei Faktoren ab:

- 1) Anteil von Zinkdampf, der nicht oxidiert wird
- 2) Anteil der das Schiffchen verlässt und nicht durch das Zinkbad aufgenommen wird

Damit ergibt sich der Wirkungsgrad des Kondensators mit Gleichung 8.5:

$$\eta_{\text{Kondensator}} = \frac{\Delta n_{\text{Zn, Bad}}}{\Delta n_{\text{Zn, Schiffchen}}}$$

(Gl. 8.5)

Da die Untersuchung des Zinkbades auf ihren Anteil an Zinkoxid nicht möglich ist wird der Wirkungsgrad als Oxidationswirkungsgrad definiert:

$$\eta_{ox} = \frac{n_{ZnO_{system}}}{n_{Zn_{verdampft}}}$$

(Gl. 8.6)

wobei die Stoffmenge an ZnO im System alle Anlagenteile außer dem Schiffchen und dem Zinkbad einschließt.

Weitere Experimente und Schlussfolgerungen

Mit der optimierten Versuchsanordnung werden Experimente mit verschiedenen Rührergeometrien und verschiedenen Rührerdrehzahlen durchgeführt. Der höchste Wirkungsgrad von 7,9 % wird dabei mit der höchsten Drehzahl und einem Winkel von 30° der beiden Rührerblätter zu einander erhalten. Bei einem Winkel von 45° und gleicher Drehzahl erreicht der Kondensator nur 2 % Wirkungsgrad. Es wird festgestellt, dass mit dieser Anordnung kein geeigneter Zinksplash zu erzeugen ist. Bürgi schlägt vor, statt des üblichen Splashkondensators eine 'Zinkdusche' bzw. eine 'Zinkdüse' über einem Zinkbad einzusetzen.

9 Bewertung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Aussagen zusammengefasst, die Modellierung der Laborexperimente mit dem Diffusionsmodell beschrieben und alle Aussagen im Hinblick auf die Auslegung eines Solarreaktors bewertet.

9.1 Solare Experimente

Auch wenn die Zahl der verfügbaren Daten aus den Experimenten mit der Zink-'Quench'-Unit (ZQU) eher klein ist, da nur Versuche ohne die Beteiligung von Kohlenmonoxid herangezogen werden können, ergeben sich in Bezug auf einen wesentlichen Parameter beim Vergleich der Experimente mit denen des SLOPE-Reaktors (SLOPE) deutliche Unterschiede. Dieser Parameter ist das Verdünnungsverhältnis mit Inertgas. Dieses Verhältnis stellt einen wesentlichen Kostenfaktor für den kommerziellen Betrieb eines Solarreaktors zur Darstellung von Zink aus Zinkoxid dar. Es ist deshalb wünschenswert, den Inertgasdurchsatz so gering wie möglich zu halten. Andererseits ist das Inertgas unentbehrlich zur 'Quenche' der Produkte.

Verdünnungsverhältnis

Während die Zinkausbeute bei der ZQU mit zunehmendem Verdünnungsverhältnis stetig ansteigt, sinkt sie mit zunehmendem Verdünnungsverhältnis für den SLOPE. Das Verhältnis wird für beide Reaktoren zwischen 50 und 4000 variiert. Im Falle der ZQU beträgt das l/d -Verhältnis des Reaktors etwa 10, beim SLOPE nur etwa 2. Damit ergeben sich für die ZQU deutlich höhere Gasgeschwindigkeiten. Die Produkte werden demnach bei der ZQU zügig aus der Dissoziationszone geführt, abgekühlt und so die Rekombination zu Zinkoxid verhindert. Die Diffusion der Produkte zur Reaktorwand spielt hier nur eine untergeordnete Rolle, da die Strömung in axialer Richtung um ein vielfaches schneller ist. Beim SLOPE hingegen ist die Verweilzeit grösser, die Geschwindigkeit in axialer Richtung kleiner. Somit kommt der Diffusion zur Wand eine grössere Bedeutung zu.

Reaktormaterial

Die Reaktion von Zink mit Sauerstoff ist als heterogen einzustufen und die Reaktorwand ist oberhalb des Siedepunktes von Zink die wichtigste Oberfläche für diese Reaktion. Die Wandmaterialien der beiden Reaktoren sind sehr unterschiedlich. Bei der ZQU besteht die Wand

aus einer glatten Al_2O_3 -Keramik, im SLOPE aus einer porösen $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik (KVS) mit einer wesentlich grösseren Oberfläche. In den Experimenten mit der ZQU ist die Massenbilanz zumeist nahezu vollständig; es werden keine Produkte auf der Reaktorwand gefunden. Beim SLOPE hingegen bildet sich ZnO in den Poren der Reaktorauskleidung. Für die kleinen Verdünnungsverhältnisse hingegen ist die Zinkausbeute im Falle des SLOPE grösser, da auch der radiale Stofftransport kleiner ist. Bei diesem Reaktor spielt der radiale Stofftransport eine grössere Rolle als bei der ZQU, da die zur Verfügung stehende Fläche der Reaktorwand sehr viel grösser ist. Geht man davon aus, dass der Stoffübergangskoeffizient von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt, so wird der Stoffübergangskoeffizient vergrössert, wenn das Verdünnungsverhältnis angehoben wird.

Wärmeübertrager

Die Experimente mit den beiden Reaktoren zeigen, dass die Grösse der Wärmeübertragerfläche eine Rolle bei der zu erwartenden Zinkausbeute spielt. Im Fall der ZQU ist diese zu knapp bemessen. Es tritt 'Fouling' auf, die Produkte der Dissoziation werden nicht weit genug abgekühlt und mit wachsender Versuchszeit sinkt die Ausbeute signifikant. Hingegen ist der Abstand zwischen Dissoziationsort und dem Kühler bei der ZQU kleiner als beim SLOPE. Damit werden für Experimente mit kurzer Dauer oder kleine Dissoziationsraten grössere Zinkausbeuten erhalten als für vergleichbare Experimente mit dem SLOPE.

Inertgastemperatur

Für den Einfluss der Inertgastemperatur können keine Vergleiche für die beiden Reaktoren angestellt werden, da diese Temperatur in den Experimenten mit der ZQU nicht variiert wird. Da aber die Zone B, also der Übergangsbereich zwischen Dissoziationsort und Quenchort, bei der ZQU deutlich kürzer ausfällt, sollte es weniger wichtig sein, welche Temperatur das Inertgas hat, da die Zinktropfenbildung bereits durch den grösseren Temperaturgradienten unterbunden wird. Zone B ist beim SLOPE länger, und die höhere Inertgastemperatur bewirkt eine Erhöhung der Zinkausbeute, da kein flüssiges Zink gebildet wird.

Der Vergleich der beide Reaktoren liefert wichtige Hinweise für die Auslegung eines zukünftigen Reaktors. Die Resultate sind aber eher qualitativer Natur und werden durch die quantitativen Ergebnisse des nachfolgenden Abschnitts ergänzt.

9.2 Modellierung der Laborexperimente mit Diffusion

Oberhalb der Siedetemperatur von Zink können für die Reaktion von Zink und Sauerstoff in einem idealen Strömungsrohr keine konstanten Geschwindigkeitskonstanten für eine konstante Temperatur mit einem einfachen kinetischen Modell ermittelt werden (siehe Kapitel 7.3.4 und 7.3.5). In der Arbeit von Lédé et al. (2001) wird die solarthermische Spaltung von Zinkoxid ebenfalls untersucht. Hier kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die Bildungsgeschwindigkeit von Zinkoxid an einer kalten Wand von der Sauerstoff-Diffusion zu dieser Fläche bestimmt ist. Sie gelangen zu diesem Ergebnis auf Grund von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen sowie Korngrößenbestimmungen der Produkte. Lewis (1992) findet zwar für die Oxidation von Zink mit Kohlendioxid keine Limitierung durch den Stofftransport für eine laminare Strömung, aber diese Reaktion ist als deutlich langsamer einzustufen als die Oxidation durch Sauerstoff.

Wenn für die Experimente mit der Laborapparatur die Reaktionsgeschwindigkeit zu Zinkoxid offensichtlich nicht intrinsisch durch eine einfache chemische Kinetik bestimmbar ist, also nicht nur eine Funktion der Partialdrücke der Reaktanden ist, so muss die Reaktion durch den Stofftransport im verwendeten Reaktor limitiert sein. Für den im Experiment vorliegenden Fall einer laminaren Strömung wird dann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion von Zink und Sauerstoff zur heißen Reaktorwand bestimmt. Erste Hinweise auf eine Stofftransportlimitierung der Reaktion ergeben sich bereits aus der Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten vom Gesamtgasdurchsatz (siehe Abschnitt 7.3.1).

Um den Einfluss des Stofftransportes zu untersuchen, wird das in Kapitel 5.8 vorgestellte Diffusionsmodell in einen Matlab-Code entwickelt (siehe 13.8) und mit den entsprechenden Versuchsbedingungen auf die durchgeführten Experimente angewendet. Sofern das Zink / Sauerstoff- Verhältnis nicht zwei beträgt, wird jeweils die Spezies mit dem unterstöchiometrischen Partialdruck als geschwindigkeitsbestimmend angesetzt, und deren Entwicklung in axialer Richtung (Konvektion) und radialer Richtung (Diffusion) in einem Strömungsrohr verfolgt. Erreicht diese Spezies die Reaktorwand, wird dort von einer 100 %igen Reaktion zu Zinkoxid ausgegangen. Damit werden die gebildeten Zinkoxidgehalten orts aufgelöst modelliert und später mit den experimentell erhaltenen Mengen verglichen.

Eingangsdaten

Neben der Temperatur werden die Reaktionszeit, der Gesamtgasstrom, der Partialdruck der im Unterschuss vorliegenden Komponente und der binäre Diffusionskoeffizient dieser Spezies in Argon bei der entsprechenden Temperatur als Eingangsdaten verwendet. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten für Zink in Argon und Sauerstoff in Argon nach verschiedenen Modellen wird im Anhang dieser Arbeit eingehend erläutert. Bei dieser Bewertung werden die Daten nach Fuller, Lède und Lewis verwendet. Damit werden die nachfolgend tabellierten Werte für die betrachteten Experimente erhalten:

Tabelle 9.1: Diffusionskoeffizienten für Zink in Argon bzw. Sauerstoff in Argon nach drei Modellen, berechnet für die Temperaturen der herangezogenen Experimente.

Experiment	Zn/Ar				O ₂ /Ar			
	Temp[K]	Fuller D[cm ² /s]	Lede D[cm ² /s]	Lewis D[cm ² /s]	Temp[K]	Fuller D[cm ² /s]	Lede D[cm ² /s]	Lewis D[cm ² /s]
32	1245	1.95	2.32	1.67	1245	2.43	2.43	2.39
33	1250	1.96	2.34	1.68	1250	2.45	2.45	2.40
34	1240	1.93	2.31	1.66	1240	2.42	2.42	2.37
35	1245	1.95	2.32	1.67	1245	2.43	2.43	2.39
36	1250	1.96	2.34	1.68	1250	2.45	2.45	2.40
37	1245	1.95	2.32	1.67	1245	2.43	2.43	2.39
38	1245	1.95	2.32	1.67	1245	2.43	2.43	2.39
39	1160	1.72	2.05	1.50	1160	2.15	2.15	2.15
40	1200	1.82	2.18	1.58	1200	2.28	2.28	2.26
41	1110	1.59	1.90	1.41	1110	1.99	1.99	2.01
25	1237	1.92	2.30	1.65	1237	2.41	2.41	2.36

Randbedingungen des Modells

Der Modellierung liegen die geometrischen Verhältnissen des Versuchsaufbaus zu Grunde. So werden im Modell die Gitterabstände in axialer Richtung verwendet, die der Länge der Sektionen entsprechen, in denen im Experiment die Zinkoxidmengen bestimmt werden. Die Gesamtlänge des Modellreaktors ist dann die Länge eines Bereichs konstanter Temperatur im Experiment. In radialer Richtung wird der Durchmesser der experimentellen Apparatur vorgegeben und die Schrittweite variiert. Für den Fall von sechs radialen Elementen zeigt Abbildung 9.1 den Konzentrationsverlauf von Zink entlang des Rohres für die verschiedenen Elemente in der Rohrmitte, an der Rohrwand und dazwischen.

Es wird deutlich, dass am Eintritt des Rohres das Maximum der Konzentration in der Rohrmitte (r_1) liegt, so wie es die Randbedingung fordert (siehe Abschnitt 5.8). Diese Konzentration fällt entlang der Rohrachse exponentiell ab, während die Konzentrationen in den anderen radialen Elementen zunächst ansteigen, um dann nach Erreichen eines Maximums abzusinken.

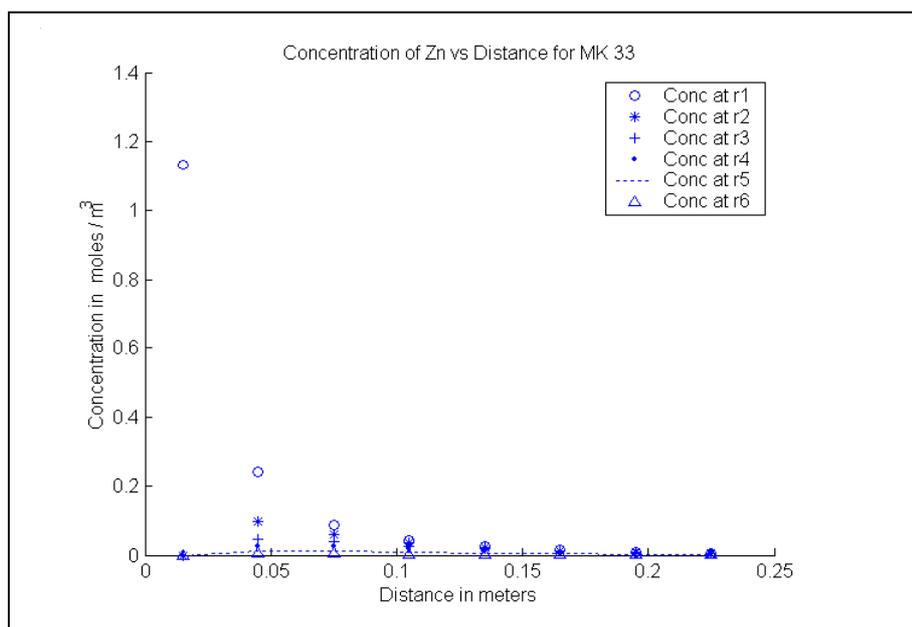


Abbildung 9.1: Modell des axialen Konzentrationsverlaufs von Zink im Reaktor für 6 radiale Elemente für das Experiment 33 (r_1 : = Rohrmitte, r_6 : = Rohrwand).

Infolge der sofortigen Reaktion zu Zinkoxid an der Rohrwand sinkt die Konzentration in diesen Elementen schneller als in den Elementen zwischen dem Zentrum des Rohres und Rohrwand.

Drei ausgewählte Experimente

Mit den experimentellen Versuchsbedingungen - Partialdruck der betrachteten Komponente, Inertgasdurchsatz, Temperatur und Reaktionszeit - gelangt man zu den folgenden drei Abbildungen (Experimente 33, 38 und 39). Sie zeigen die experimentell gefundene Zinkoxidmasse im Vergleich zur mit drei verschiedenen Diffusionskoeffizienten berechneten Masse örtlich im Bereich konstanter Temperatur. Bei Experiment 38 liegt Zink im Überschuss vor. Es wird demnach die Sauerstoffkonzentration entlang des Rohres verfolgt. Die mit den drei Modellen berechneten Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Argon differieren nicht sehr stark, so dass die Voraussagen der entstehenden Zinkoxidmenge kaum unterscheidbar sind. Die Abweichungen gegenüber dem Experiment sind besonders am Reaktoreingang gross. Hier ist das laminare

Strömungsprofil noch nicht völlig ausgebildet, vielmehr liegt noch eine radiale Komponente zur Rohrmitte hin vor, die die Diffusion der Spezies zur Reaktorwand verhindert. Diesem Umstand wird im Modell nicht Rechnung getragen, so dass grössere Zinkoxidmengen vorhergesagt als tatsächlich gefunden werden.

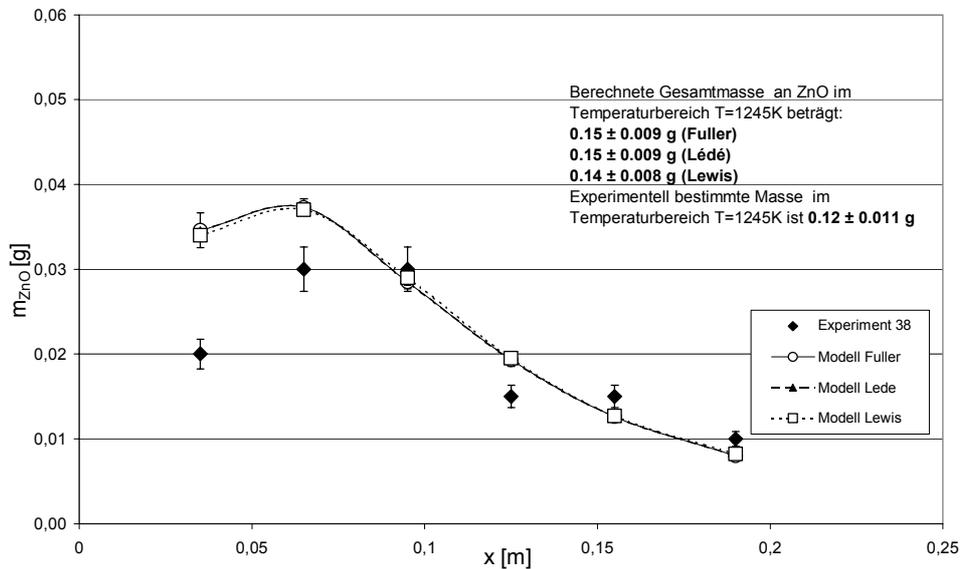


Abbildung 9.2: Vergleich des Experiments 38 (220 s) mit dem Modell für eine Temperatur von 1245 K und Zinküberschuss.

Insgesamt ist die Übereinstimmung sowohl bezüglich des Trends als auch der insgesamt gefundenen Menge gut.

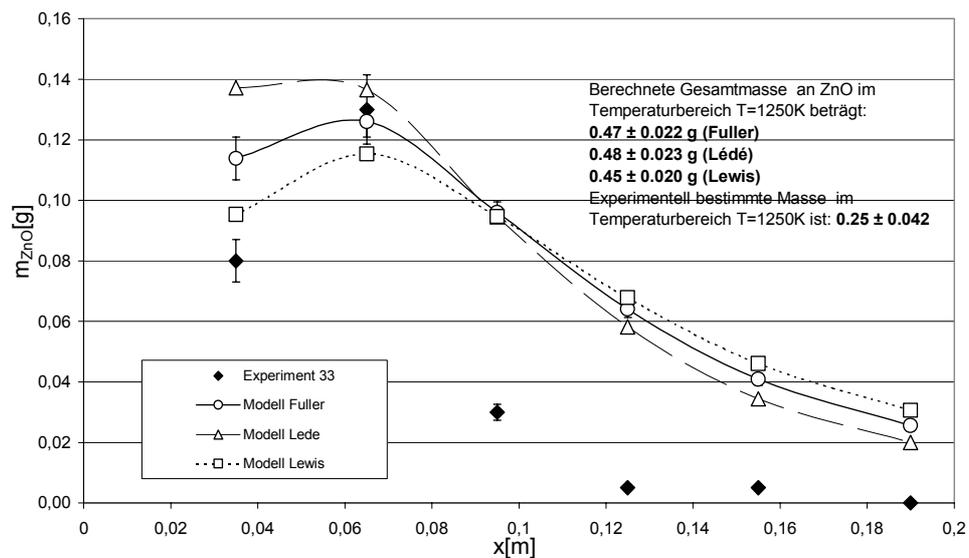


Abbildung 9.3: Vergleich des Experimentes 33 (920 s) mit dem Modell für eine Temperatur von 1250 K und Sauerstoffüberschuss.

Bei Experiment 33 ist die Reaktionszeit deutlich länger und damit die insgesamt produzierte Zinkoxidmenge grösser. Die Reaktorwand kann nur eine gewisse Menge an Produkt zurückhalten. Ein gewisser Teil Zinkoxid wird zwar im Bereich der hohen Temperatur gebildet, findet sich dann aber im Filter wieder (siehe Kapitel 6 und 7). Dies führt zu der grösseren Abweichung zwischen Modell und Experiment ab $x = 0,1$ m, auch wenn der Trend sehr ähnlich ist. Am Reaktoreintritt ist der Unterschied zwischen Modell und Experiment wie im voran vorgestellten Experiment auf die nicht völlig ausgebildete Strömung zurückzuführen. Bei Experiment 33 liegt Sauerstoff im Überschuss vor, es wird also die Zinkkonzentration entlang des Reaktors verfolgt. Die Diffusionskoeffizienten von Zink nach den drei Berechnungsmethoden sind sehr verschieden; so kommt es zu den verschiedenen Voraussagen des Modells, die sich besonders am Reaktoreingang bemerkbar machen, wenn der Partialdruck von Zink noch hoch ist.

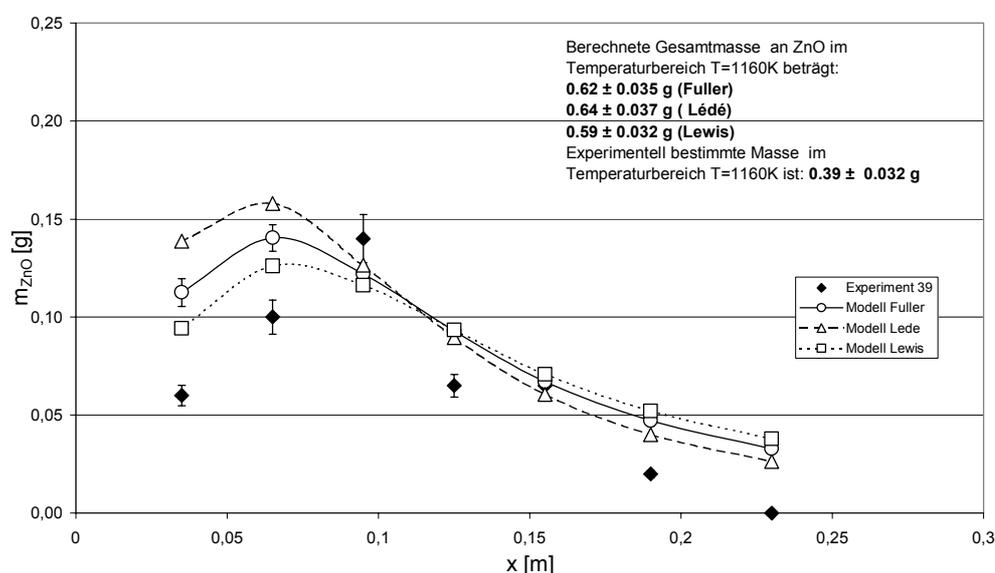


Abbildung 9.4: Vergleich des Experimentes 39 (1920 s) mit dem Modell für eine Temperatur von 1160 K und Sauerstoffüberschuss.

Bei Experiment 39 ist die Reaktionszeit deutlich länger, aber die Temperatur niedriger (siehe Tabelle 9.2). Deshalb bildet sich im Experiment, vor allem am Reaktoreingang, weniger Zinkoxid. Die qualitative Übereinstimmung im weiteren Verlauf ist hingegen sehr gut, lediglich die insgesamt gefundene Zinkoxidmenge liegt etwa 30% unter der berechneten. Tabelle 9.2 gibt einen Überblick über weitere Experimente, deren Bedingungen sowie die gefundenen und berechneten Zinkoxidmengen.

Tabelle 9.2: Versuchbedingungen, experimentell gefundene und nach drei Modellen berechnete Zinkoxidmenge.

Experiment	t[s]	Temp.[K]	n_{Zn}/n_{O_2}	n_{Ar}/n_{Zn}	Tot.ZnO _{exp.} [g]	Tot.ZnO _{mod.} [g]		
						Fuller	Lédé	Lewis
38	220	1245	2.54	118	0.12	0.15	0.15	0.14
34	920	1240	3.92	71	0.42	0.39	0.39	0.38
35	920	1245	1.59	90	0.40	0.44	0.44	0.42
32	920	1245	1.76	81	0.40	0.64	0.64	0.65
33	920	1250	1.03	139	0.25	0.47	0.48	0.45
41	1920	1110	1.46	282	0.41	0.62	0.65	0.60
39	1920	1160	1.19	252	0.39	0.62	0.64	0.59
40	1920	1200	3.04	128	0.55	0.69	0.69	0.68
37	1920	1245	1.91	150	0.77	1.11	1.17	1.05
36	1920	1250	2.36	128	0.94	1.15	1.15	1.14

Grenzen des Modells

Der Einfluss des Zink/Sauerstoff-Verhältnisses und des Verdünnungsverhältnisses auf die Aussagen des Modells können nur schwer vorher gesagt werden, da sie sich wie im Experiment (siehe Kapitel 7) kreuzen. Die gebildete Menge an Zinkoxid für Experiment und Modell hängt neben der Reaktionszeit und der Temperatur auch von den eingehenden Partialdrücken und dem Gesamtgasstrom ab. Bezüglich des Einflusses des Zink/Sauerstoff-Verhältnisses könnten die Aussagen des Modells mit der Berücksichtigung beider Spezies präzisiert werden. Da die Diffusionsgeschwindigkeiten von Zink und Sauerstoff verschieden sind, würde die gebildete Zinkoxidmenge nicht nur von relativen Partialdrücken der Spezies abhängen. Der Gesamtgasstrom hat einerseits einen Einfluss auf die Konzentration, die ihrerseits die Diffusionsgeschwindigkeit mitbestimmt, andererseits wird die Konvektion in axialer und radialer Richtung beeinflusst. Es wird dennoch deutlich, dass selbst mit den Annahmen des stark vereinfachten Modells die Bildung von Zinkoxid in einem Bereich konstanter Temperatur gut vorausgesagt werden kann. Im schlechtesten Fall ist das Verhältnis von berechneter zu gefundener Zinkoxidmenge 1,92, im besten Fall 1,05.

Es ist auch denkbar, dass die durch das Modell zu hoch vorausgesagte Zinkoxidmenge mit der Annahme zusammenhängt, dass die Reaktion unendlich schnell verläuft. Eine Kopplung von Stofftransport und intrinsischer Kinetik wäre denkbar. Um dieses Phänomen zu untersuchen, müsste jedoch das Modell deutlich komplexer sein und zumindest der Effekt der nicht ausgebildeten Strömung sollte berücksichtigt werden. Dieser Effekt führt im Fall des Experiments zu kleineren Zinkoxidemengen am Reaktoreintritt, da in der Einlaufstrecke weniger Edukt zur Rohrwand gelangt.

Das Modell geht vereinfachend von einer konstanten Temperatur in radialer Richtung aus. Gas und Wandtemperatur sind zudem identisch. Dies trifft jedoch für eine laminare Strömung generell nicht zu. Hier nimmt die Temperatur zur Rohrmitte hin ab. Damit wären die temperaturabhängige Diffusionsgeschwindigkeit und Konzentrationen in der Rohrmitte kleiner als am Rand. Dies würde zwar die axiale Verteilung der berechneten Zinkoxidemengen nicht beeinflussen, aber die Gesamtmenge reduzieren und damit die experimentellen Resultate besser erklären.

9.3 Bedeutung für die Auslegung eines Solarreaktors

Dieser Abschnitt ist als Synthese der Abschnitte 9.1 und 9.2 im Hinblick auf die wesentlichen Konstruktionsmerkmale eines zukünftigen Reaktors zur solarthermischen Erzeugung von Zink aus Zinkoxid zu sehen. Als Bezug soll der bereits vielseitig erprobte ROCA-Reaktor dienen, der in nachfolgender Abbildung zu sehen ist.

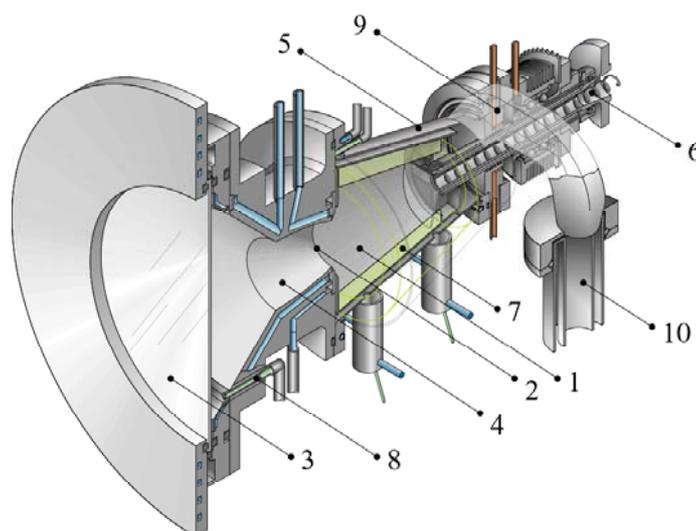


Abbildung 9.5: Der ROCA-Reaktor (Steinfeld, Palumbo 2001).

In einer rotierenden Kavität (1) mit Edelmantel (5) dient Zinkoxid (7) gleichzeitig als Strahlungsabsorber, Reaktorauskleidung und Edukt. Es wird mittels eines Spiralförderers (6) kontinuierlich in den Reaktionsraum (1) gebracht und haftet durch die Zentrifugalkraft an der Wand. Die konzentrierte Solarstrahlung wird durch das Quarzfenster (3) und eine CPC (Compound Parabolic Concentrator) (4) eingekoppelt. Die gasförmigen Produkte gelangen durch den Auslass (9) in einen Kühler (10). Die Inertgasströme dienen einerseits zum Transport der Produkte (2) und verhindern andererseits (8), dass das Fenster (3) beschlägt.

Die sechs kritischen Parameter

Die Arbeitsweise des Reaktors und die erhaltenen Resultate werden von Haueter (1999) und Steinfeld (2001) beschrieben. Aus den vorangegangenen Abschnitten ergeben sich sechs Punkte, die bei der Auslegung eines neuen Reaktors oder der Modifikation eines vorhandenen Reaktors zu beachten sind. Es sind dies:

- 1) Die Temperatur des verwendeten Inertgases
- 2) Der Eintrittsort des Inertgases in die 'Quenche'
- 3) Die Strömungsverhältnisse im Reaktor und das Verdünnungsverhältnis
- 4) Die Geometrie des Reaktors
- 5) Die Beschaffenheit der Reaktorwand
- 6) Die Position und Dimension des Kühlers

Diese Kriterien haben alle auch einen Einfluss aufeinander, sie können sich ergänzen oder teilweise ersetzen. Der Reaktor in der obigen Abbildung lässt sich in drei Zonen einteilen. In der Zone A der rotierenden Kavität erfolgt die Dissoziation. In der Zone B werden die Produkte aus dem Reaktor geführt, und in Zone C auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Inertgastemperatur

Die Experimente mit dem SLOPE-Reaktor zeigen insbesondere, dass die Temperatur des Inertgases einen grossen Einfluss auf die erhaltene Zinkausbeute hat. Je höher die Inertgastemperatur ist, desto länger bleibt Zink im gasförmigen Zustand und kann von Zone A in Zone C gelangen, ohne dass die Bildung von Zinkoxid durch vorherige Zinktropfenbildung beschleunigt wird. Beim ROCA - Reaktor ist die Zone B verhältnismässig lang. Dadurch kann durch Verkürzung dieses Bereiches und dem sich daraus ergebendem steilen Temperaturgradienten unter Umständen auf eine Vorheizung des Inertgases verzichtet werden. Der Kühler (10) muss demnach unmittelbar an der Kavität (1) angebracht sein.

Der Inertgaseintrittsort

Mit den oben beschriebenen Modifikationen kann das Inertgas wieder seinem eigentlichen Zweck dienen, nämlich der 'Quenche' der Produkte. Dabei ist allerdings zu beachten, dass das dann kalte Inertgas nicht vor der Kavität (2 und 8) in den Reaktor gelangt. Einerseits würde dieser damit

abgekühlt und sein thermischer Wirkungsgrad sänke, andererseits könnte nicht ausgeschlossen werden, dass Zink bereits vor dem Eintritt in die Zone C kondensiert. Um dies zu verhindern, sollte das kalte Inertgas erst unmittelbar vor Beginn der Zone C eingespeist werden. Damit dieses nicht entgegen der gewünschten Richtung in die Kavität gelangt, sollte die Strömungsrichtung durch einem leichten Unterdruck im Reaktor erzwungen werden. So wird nur so viel Inertgas aufgeheizt, wie zur Freihaltung des Quarzfensters notwendig ist.

Die Strömungsverhältnisse

Insbesondere die Experimente mit der Laborapparatur und deren Modellierung durch Diffusion haben gezeigt, dass die Reaktion zwischen gasförmigem Zink und Sauerstoff an einer heissen Reaktorwand nicht kinetisch kontrolliert ist, sondern vielmehr durch den Stofftransport zum Reaktionsort limitiert ist. Diese Aussage trifft für eine laminare Strömung zu, die sich automatisch aus der Forderung ergibt, die Inertgasmenge so gering wie möglich zu halten. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass nur für einen relativ engen Bereich der Reynoldszahl (10-100) die Bodensteinzahl grosse Werte annimmt und damit eine Rückvermischung ausgeschlossen werden kann. Nur so kann der Reaktor den Gesetzen eines Strömungsrohres genügen und die Diffusion in axialer Richtung vernachlässigt werden. Um die Limitierung der Reaktion zu ZnO durch den Stofftransport in radialer Richtung alleine durch Diffusion zu gewährleisten, muss ebenfalls dieser Strömungszustand aufrecht erhalten werden. Für grössere Gasgeschwindigkeiten würde die Diffusion von der Konvektion überlagert, der Stofftransport würde auch in radialer Richtung verbessert und die Geschwindigkeit der Zinkoxidbildung an der heissen Reaktorwand beschleunigt. Damit ergibt sich die Forderung, den die Reaktionsprodukte fördernden Inertgasstrom derart zu begrenzen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies Zink und Sauerstoff nicht überschritten wird. Diese liegt typischerweise bei etwa $2 \text{ cm}^2 / \text{s}$ für eine Temperatur von 1250 K.

Die Reaktorgeometrie

Die Experimente mit der ZQU zeigen, dass die Dissoziationsgeschwindigkeit von Zinkoxid direkt proportional der Inertgasmenge ist. So ist eine grosse Inertgasmenge erwünscht, um hohe Umsätze zu erreichen, andererseits widerspricht man damit obiger Forderung nach einer kleinen Inertgasmenge zur Verhinderung eines konvektiven Stofftransportes im heissen Teil des Reaktors. Die geforderten kleinen Gasgeschwindigkeiten lassen sich dann nur noch durch Variation der Geometrie, insbesondere des l/d -Verhältnisses, erreichen. Je kleiner dieses Verhältnis ist, desto eher ist der Stofftransport zur Wand ausschliesslich durch Diffusion bestimmt. Damit ergäbe sich

allerdings ein grösseres Reaktorvolumen. Um den Gesamtwirkungsgrad des Reaktors nicht negativ zu beeinflussen, sollte das Verhältnis von Umsatz zu Reaktorvolumen dennoch eine gewisse Grösse nicht unterschreiten.

Die Reaktorwand

Aus den Experimenten mit der Laborapparatur (LABQUE) ergibt sich, dass die zur Verfügung stehende Fläche einen grossen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Zinkoxidbildung bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Zink hat. Eine Vergrösserung der Oberfläche um den Faktor 100 bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2000. Die Reaktorwand sollte also eine möglichst geringe Oberfläche haben. Bei den Experimenten mit dem SLOPE-Reaktor kommt ein hochporöses keramisches Material zum Einsatz. Infolge der grossen Oberfläche wird die Bildung von Zinkoxid beschleunigt. Für den Fall des ROCA-Reaktors ist die Wand auch das Edukt. Dieses hat zwar ebenfalls eine grosse Oberfläche, jedoch ist davon auszugehen, dass sich nach erfolgter Dissoziation eventuell an der Wand zurückgebildetes Zinkoxid erneut dissoziiert.

Die Dimension des Kühlers

Bei den solaren Experimenten wird die Bedeutung des Kühlers aufgezeigt. Seine Position C sollte möglichst nahe an der Dissoziationszone A liegen, um durch einen steilen Temperaturgradienten die Bildung von Zinktropfen zu unterbinden oder wenigstens die Verweilzeit in dem Bereich B so kurz wie möglich zu halten. Mit dieser Anordnung werden mit der ZQU hohe Zinkausbeuten erreicht, sofern die Experimentdauer oder die pro Zeiteinheit auf den Kühler auftreffende Menge nicht zu gross sind. Der ROCA-Reaktor ist bereits für den kontinuierlichen Betrieb ausgelegt. Wenn dieses Konzept weiter verfolgt wird, dann muss auch der Kühler kontinuierlich von Zink befreit werden. Damit träte kein 'Fouling' auf und eine Oxidation von Zink auf dem Kühler würde unterbunden. Denkbar wäre hier die Verwendung eines Sets von Rohrbündelwärmetauschern, die abwechselnd eingekoppelt würden, oder der Einsatz eines Kratzkühlers.

10 Zusammenfassung

Angesichts immer knapper werdender fossiler Brennstoffe und eines steigenden Weltenergieverbrauchs gewinnen regenerative Energiequellen zunehmend an Bedeutung. Insbesondere ist die Nutzung der Sonnenenergie interessant, da ihr Potenzial dasjenige anderer erneuerbarer Energien um ein Vielfaches übertrifft. Würde man fossile Energieträger durch Sonnenenergie ersetzen, würde dadurch auch der Treibhauseffekt reduziert.

Sonnenlicht ist verdünnt, intermittierend und regional unterschiedlich vorhanden. Für eine Nutzung muss es konzentriert werden und in eine speicherbare und transportierbare Form überführt werden. Der Zink/Zinkoxid-Zyklus stellt eine Möglichkeit dar, Sonnenlicht in chemische Energie zu überführen und diese an einem anderen Ort in elektrische Energie oder Wasserstoff umzuwandeln. Dabei wird Zinkoxid mit Hilfe konzentrierter Solarstrahlung rein thermisch in Zink und Sauerstoff gespalten.

Für die Effizienz des Kreislaufes ist eine hohe Zinkausbeute im Solarreaktor eine wichtige Grundvoraussetzung. Die Rückreaktion zu Zinkoxid nach erfolgter Dissoziation muss deshalb unterbunden werden. Die klassischen Verfahren der Zinkdarstellung verwenden Kohle als Reduktionsmittel. Damit liegen die Prozesstemperaturen weit unterhalb denen einer rein thermischen Dissoziation von Zinkoxid und die Rückreaktion zu Zinkoxid wird von vornherein inhibiert. Bei den klassischen Verfahren dienen Blei-oder Zink-, 'Splash'-Kondensatoren zur Abscheidung des Zinkdampfes.

Für die Auslegung eines Solarreaktors zur Zinkdarstellung ist die Kenntnis von Mechanismus und Kinetik der zu verhindernden Rückreaktion wichtig. In dieser Arbeit wird argumentativ gezeigt, dass die Reaktion zu Zinkoxid nur an Oberflächen ablaufen kann.

Für einen solaren Prozess wird die Kombination eines kalten Inertgases und eines konventionellen Kühlers als ‚Quenche‘ des hochreaktiven Systems Zink/Sauerstoff gewählt. Das Verhältnis von Inertgas zu produziertem Zink ist ein wesentlicher Kostenfaktor für den kommerziellen Betrieb eines Solarreaktors zur Zinkdarstellung.

Ein Solarreaktor zur thermischen Dissoziation von Zinkoxid kann in drei Zonen eingeteilt werden. In der ersten Zone A kommen neben Verunreinigungen in der Gasphase ausschliesslich heisse Reaktorwände als Ort für die unerwünschte Reaktion zu Zinkoxid in Frage. Im Übergangsbereich B

zwischen Dissoziation und ‚Quenche‘ können neben der Reaktorwand auch Zinktropfen oder bereits gebildetes Zinkoxid als Oberfläche für die Reaktion dienen. In der ‚Quenche‘ C kommt zu den bereits erwähnten Flächen festes Zink hinzu. Hier wird erwartet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu Zinkoxid kleiner ist als in den Zonen A und B ist. Insbesondere im Bereich B ist die Bildungsgeschwindigkeit zu ZnO gross, da hier eine grosse Oberfläche in Form von flüssigem Zink zur Verfügung steht.

Im Sonnenofen des Paul Scherrer Instituts wird die Wirkungsweise dieser ‚Quench‘-Methode mit zwei absatzweise betriebenen Solarreaktoren mit unterschiedlichen Konzepten zur thermischen Dissoziation von Zinkoxid untersucht: Der erste Reaktor (2 kW) wird mittels eines Graphitradiators indirekt beheizt. Als Reaktionsraum dient ein glattes Al_2O_3 -Rohr, durch den kaltes Inertgas in Richtung eines am Reaktorausgang angeordneten Kühlfingers strömt. In diesem System ist die erhaltene Zinkausbeute proportional der eingesetzten Inertgasmenge sowie der zur Verfügung stehenden Kühlerfläche.

Der zweite Reaktor (10 kW) ist hingegen direkt durch ein Quarzfenster beheizt und mit einer porösen $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ Isolation ausgekleidet. Im Betrieb mit kaltem Inertgas sinkt die Zinkausbeute mit zunehmendem Inertgasdurchsatz. Es wird gezeigt, dass die Unterdrückung der Zinktropfenbildung im Bereich B die Zinkausbeute steigert. Dazu wird das Inertgas vorgeheizt in den Reaktor geführt und so die vorzeitige Kondensation von Zink unterbunden. Infolge der porösen Reaktorauskleidung liegt die Zinkausbeute bei maximal 16 %. Unter der Voraussetzung vollständiger Massenbilanzen werden bis zu 80 % Ausbeute erhalten.

Zum besseren Verständnis des Mechanismus der Zinkdampfoxidation wird in einer aus Quarzglas gefertigten elektrisch beheizten Laborapparatur Zinkdampf mit Sauerstoff und Inertgas gemischt. Diese Mischung durchströmt einem Rohrreaktor entlang eines Temperaturgradienten. Neben dem Zink/Sauerstoff-Verhältnis und dem Inertgas/Zink-Verhältnis wird der Einfluss der Inertgastemperatur sowie der Einfluss von zusätzlichen inerten Oberflächen auf die Zinkausbeute untersucht.

Die Ergebnisse mit dem zweiten Solarreaktor können für den Fall bestätigt werden, dass das molare Zink/Sauerstoffverhältnis 2 beträgt. Mit zunehmender Inertgasmenge und abnehmender Inertgastemperatur sinkt die Zinkausbeute. Eine Oxidation von Zink findet auch oberhalb der Siedetemperatur von Zink an den heissen Reaktorwänden statt. Wird die Oberfläche im heissen Reaktorteil vergrössert, dann wird die Reaktionsgeschwindigkeit zu Zinkoxid erhöht. Es wird

gezeigt, dass die verwendete Apparatur durch ein Strömungsrohr modelliert werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in einzelnen Sektionen der Apparatur ermittelt, deren Hintereinanderschaltung das Strömungsrohr ergibt. Für einzelne Sektionen in einen Bereich konstanter Temperatur können keine konstanten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit einem einfachen kinetischen Modell und Variation der Reaktionsordnung gefunden werden. Am Reaktoreintritt steigen die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten zunächst sprunghaft an, und sinken im weiteren Verlauf exponentiell ab. Es wird gezeigt, dass für diese Apparatur der Umsatz von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Damit ist die Reaktion zu Zinkoxid durch den Stofftransport der Reaktanden limitiert.

Ein zweidimensionales Stofftransportmodell beschreibt die Vorgänge hingegen sehr gut. Die Oxidation von Zinkdampf ist durch die radiale Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden zur Reaktorwand bestimmt. Die in den einzelnen Sektionen entlang des Rohres gefundenen Zinkoxidmassen werden mit grosser Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Massen vorausgesagt.

Das Verhältnis von berechneter zu gefundener Zinkoxidmasse liegt zwischen 1,92 und 1,05. Nur im Reaktoreintritt sind die Voraussagen des Modells deutlich zu hoch, was durch die noch nicht völlig ausgebildete Strömung im Experiment erklärt werden kann. Im Modell hingegen wird die Strömung als vollständig ausgebildet angenommen. Weiterhin wird im Modell die Reaktion zu Zinkoxid an der Reaktorwand als unendlich schnell angenommen. Denkbar ist aber auch eine Kopplung von intrinsischer Kinetik und Stofftransport, die dann zu kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten führen würde.

Die bei der grosstechnischen Darstellung von Zink verwendeten Zink- bzw. Blei-'Splash'-Kondensatoren könnten ebenfalls zur Zinkabscheidung in einem solaren Prozess eingesetzt werden. Laborexperimente zeigen jedoch, dass der Wirkungsgrad eines Zink-'Splash'-Kondensators 8 % nicht überschreitet, wenn das eintretende Gas Zink, Sauerstoff und Inertgas enthält. Dies ist zu erwarten, da vorab gezeigt wird, dass die Oxidation bevorzugt an flüssigem Zink abläuft, das im Überschuss tropfenförmig im 'Splash-Kondensator' vorliegt.

Für die Auslegung eines grosstechnischen Solarreaktors ergeben sich aus den vorangegangenen Untersuchungen wichtige Hinweise. So ist das Oberflächen / Volumen-Verhältnis stets so klein wie möglich zu halten, auch in Bereichen, wo die Siedetemperatur von Zink überschritten wird. Der Übergangsbereich B zwischen Dissoziation und ‚Quenche‘ ist möglichst kurz zu halten.

Im Reaktor sollte ein laminarer Strömungszustand herrschen, um die Stofftransportlimitierung der Reaktion zu Zinkoxid aufrecht zu erhalten. Sofern mit kaltem Gas ‚gequench‘ wird, ist dieses erst vor dem Kühler in den Reaktor zu führen, damit eine Kondensation von gasförmigem Zink vorher unterbunden wird. Sollte zum Transport der Produkte vom Bereich A zum Bereich C weiteres Inertgas notwendig sein, muss dessen Temperatur oberhalb der Siedetemperatur von Zink liegen.

Die Umsetzung der vorliegenden Ergebnisse sollte es ermöglichen, die Zinkausbeute in einem Hochtemperaturreaktor zur solarthermischen Dissoziation von Zinkoxid signifikant zu steigern und die Wirtschaftlichkeit des Zn/ZnO-Zyklus deutlich zu verbessern.

11 Literatur

- Anikeev, V.I. et al. (1998) Catalytic thermochemical reactor/receiver for solar reforming of natural gas, *Solar energy*, 63, 2, 97-104
- Alxneit, I. (2001) wissenschaftlicher Mitarbeiter am PSI, Labor Solartechnik, *pers. Mitteilung*
- Antrekowitsch, H., Paschen, P., Antrekowitsch, J. (2001) Mengen und Energiebilanz bei der Herstellung von Zink, *Erzmetall*, 54, Nr.6
- Baerns, M. Hofmann, H. Renken, A. (1992) *Chemische Reaktionstechnik 2 Aufl.*, Thieme, Stuttgart, New York
- Berman A., Epstein M. (1998) The kinetic model for carboreduction of zinc oxide. *J. Phys. IV France* ; 9(Pr 3), 319-324
- Bilgen, E., Ducarroir, M., Foex, M., Sibiuède, F. (1977) Use of solar Energy for direct and 2-step water decomposition cycles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2, 251-257
- Bilgen, E. Bilgen C. (1982) Solar Hydrogen Production using a 2-Step thermochemical cycles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 7 (8), 637-644
- Blanco, G.J., Malato, R. (1996) Solar detoxification plant for a hazardous plastic bottle recycling plant in El. Eijdo, *8th Int. Symp. of Solar PACES, Köln*
- Bohl, Willi (1982) *-nach Boussinesq-*, 128, Technische Strömungslehre, *Vogel Fachbuch*
- BP (1997) British Petroleum statistical review of world energy
- BP (2001) British Petroleum statistical review of world energy
- Breakspeare, R.J., Gregg, S.J. (1969) *J. Chem soc. A.*, 1613-1617
- Bronstein, I.N., K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig (1993) *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harry Deutsch, Thun & Frankfurt am Main
- Buck, R., et al. (1991) Carbon dioxide reforming of methane in a solar volumetric receiver reactor- the CAESAR- project, *Solar energy materials*, 24 (1-4), 449-463

Bürgi, P. (2003) Experimentelle Untersuchung des Zink-Splash-Kondensators, *Semesterarbeit am Institut für Energietechnik der ETH Zürich*

C. D. Chapman, P.M. Cowx, J. K. Pargeter, D.N. Pocklington (1990) Tetronics plasma process for recovery of zinc, lead and other metals from secondary sources, *Recycling of metalliferous materials London: Institution of Mining and Metallurgy*, 47-55

Chao, R.E. (1974) Thermochemical water decomposition processes, *Industrial & engineering chemistry, Product research and development*, 13, 2, 94-101

Clarke, J.A., Fray, D. J. (1975) Oxidation Kinetics of Zinc Vapour, *High Temperature Chemical Reaction Engineering*, 43, 22.1-22.10

Clarke, J.A., Fray, D. J. (1978) The Standard Gibbs free energy of the reaction $\text{Zn(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ over the temperature range 900-1300 K, *J.Chem Thermodynamics*, 10, 892-894

Clarke, J.A., Fray, D. J. (1979) Oxidation of Zinc Vapour by Hydrogen-Water mixtures, *Institution of Mining and Metallurgy*, C 161

Clarke, J.A., Fray, D. J. (1982) Oxidation of Zinc Vapour by Hydrogen-Water- Carbon-Dioxide- Carbon-Monoxide-Argon- mixtures, *Institution of Mining and Metallurgy, Trans. Instn. Min. Metall.* 91, C 26

Cope, J.O. (1960) Kinetics of the Oxidation of Molten Zinc, *Transactions of the Faraday society*, 57(3), 493

Cussler, E.L., (1997) Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems, 2^{ed} Edition, Cambridge University Press

Diekmann B., Heinloth, K. (1997) Teubner-Stuttgart

Drouzy, M., Mascré, C. (1969) The Oxidation of Non-Ferrous Metals in Air or Oxygen, *Metallurgical Reviews*, 131, 25-46

Dokiya, M. et al. (1979) Thermochemical Hydrogen Preparation Part V. Feasability Study of the Sulfur Iodine Cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 4 (4), 267-277

- Edenhofer, O., Held, H., PIK-Potsdam (2002) Roads to a Zero Emission Society, *Vortrag am Paul Scherrer Institut, 4.4. 2002*
- Edwards, D.K., Carnacho, C.G., Reller, A., Roesky, H.W., Witschel, W., (1989) Solar thermal chemistry, *Chimia* 7-8
- Epstein, M., K. Ehrensberger, A. Yogev (2002) *11th Solar Paces Symposium, Zürich, Proceedings*
- Esterman, A. Widmer (1997) Ermittlung und Eichung einer Methode zur schnellen Bestimmung des Zinkgehaltes in Zn/ZnO Mischungen, *Semesterarbeit der ETH Zürich*
- Ferrer, M., Lédé, J. (1999) Modelling of the quenching in cylindrical and annular reactors, *Solar Energy*, 66, 151-163
- Figliola, R.S., Beasley, D.E. (1995) Theory and design for mechanical measurements, *2.ed.*, *Wiley&Sons*, 374
- Flavin, C., Lenssen, N. (1995) Power Surge, *Worldwatch Institute, London*
- Fletcher, E.A., Noring, J. (1983) High Temperature Solar Electrothermal Processing- Zinc from Zinc Oxide, *Energy*, 8, 247-254
- Fletcher, E.A., Macdonald, F.J., Kunnerth, D. (1985) Zinc from Zinc Oxide, *Energy*, 10, 1255-1272
- Fletcher, E.A. (1995) Hydrogen sulfide and solar energy in the 21th century, *International workshop on High Temperature Solar Chemistry, Paul Scherrer Institut, Villigen*
- Fletcher E.A. (1999) Solarthermal and Quasi-Electrolytic Processing and Separations: Zinc from Zinc Oxide as an example, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2275-2282
- Fontijn, A., Felder, W. (1979) Reaktive Intermediates In The Gas Phase: Generation and Monitoring, *Ed.Sester, D.W., Academic Press, New York*,
- Funken, K.H., Blake, D.M., Alvarez, M.R., Spiewak, L. (1996) Recent development in solar photochemistry: status and perspectives, *8th Int. Symp. of Solar PACES, Köln*
- Fuller, E.N., Schettler, P.D., Giddings, J.C. (1966) A new method for prediction of binary gas phase diffusion coefficients, *Industrial and engineering chemistry* 58 (5) 19

- Frey, Th., Steiner, E., Wuillemin, D., Sturzenegger, M. (2001) Tremper-A, versatile tool for high temperature chemical reactivity studies under concentrated solar radiation, *Journal of solar energy engineering*, 123, 147-152
- Gammon, M. (1974) Impinging jet spray with molten lead, *Process engineering of pyrometallurgy, London: Institution of Mining and Metallurgy*, 24-32
- Graßl, H. (2002) Verstärken Eiswolken den Treibhauseffekt?, *VDI-Nachrichten*, 31.10.2002
- Granqvist, Buhrman (1976) "Ultrafine metal particles", *J. Appl. Phys.* 47
- Gregg et al. (1980) Solar gasification of coal, activated carbon, coke and biomass mixtures, *Solar energy*, 25, 353-365
- Gourtsoyannis, L. et al. (1979) Condensation of Zinc Vapour from Smelting Gases, *Inst of Mining and Metall, C175*
- Giullard, T. Flamand, G., Laplaze, D. (2001) Heat, Mass and Fluid Flow in a solar reactor for fullerene synthesis, *Proceedings of solar forum, Washington DC*
- Hahm, T. (2000) Entwicklung eines solarthermischen Hochtemperaturreaktors, *Dissertation Universität Dortmund, Shaker Verlag, Aachen*
- Hansen, M. (1985) Constitution of binary alloys, 2nd.ed., *Mc Graw Hill: New York*
- Hanna, R.K., Warner, N.A. (1989) Process requirements for the direct condensation of both zinc and lead as metals in the polymetallic smelting of Zn-Pb-Cu sulphides, *Proceedings of nonferrous smelting symposium, Port Prire South Australia*, 227-37
- Haueter, P., Möller, S., Palumbo, R., Steinfeld, A. (1999) The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide — solar chemical reactor design, *Solar Energy*; 67, 161-167
- Heinloth, K., (1997), Die Energiefrage: Bedarf und Potentiale, Nutzung, Risiken und Kosten, *Vieweg, Braunschweig*
- Hirsch, C. (1997) Numerical Computation of Internal and external flows, *John Wiley & Sons Ltd.*
- Hirsch, D., Epstein, M., Steinfeld, A. (2001) The solar thermal decarbonisation of natural gas, *International Journal of hydrogen Energy*, 26, 1023-1033

- Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., Bird, R.B. (1954) Molecular Theory of Gases, *John Wiley & Sons*
- Hirschwald, W., Stolze, F. (1972) Zur Kinetik der thermischen Dissoziation von Zinkoxid, *Zeitung für physikalische Chemie*, 77, 21 - 42
- IEA (2001) International Energy Agency, World Energy Outlook, *2001 Insights*
- IMC (2000) Imperial Smelting Processes, Cheltenham-Gl, UK, *persönliche Mitteilung*
- Incropera, F.P., De Witt, D.P. (1985) Introduction to Heat transfer, *2.ed, Wiley, 1990*, pp 440-447
- Imhof, A. (2000) Solar cement plants – an interesting challenge for business and science, *ZKG International*, 53 (8), 448-456
- Johnen, H.J. (1981) Zink: Zink-Taschenbuch, *Metall-Verlag, Berlin, Heidelberg*
- H. Kaneko, Y. Tamaura, N.Hasegawa, T. Kodama, K. Lovegrove, A. Luzzi (2002) ZnFe₂O₄-Zn/Fe₃O₄ System for Solar H₂ Generation by two Step Water Splitting, *11th Solar Paces Symposium, Zürich, Proceedings*, 301
- Kartchenko, N. (1995) Thermische Solaranlagen, *Springer Verlag*
- Kashireninov, O.E., et al. (1978) Kinetics of the gas phase reactions of zinc and cadmium with molecular oxygen. *Russ.J.Phys.Chem.*, 52, 107
- Kashireninov O.E., et al. (1982) Recalculation of the kinetic constants for the oxidation of alkaline-earth metal vapours, *Russ.J.Phys.Chem.*, 56, 630-631
- Kleemann, M. (1993) Regenerative Energiequellen, 2 Aufl., *Springer Verlag*
- Knoche, K.F., Funk, J.E. (1977) Entropy Production, Efficiency and Economics in Thermochemical Generation of Synthetic Fuels. II Methanol Water Splitting cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2 (4), 387-393
- Köthe, K.M. (1982) Praxis solar-und windelektrischer Energieversorgung, *VDI-Verlag, Düsseldorf*
- Kräupl S., Steinfeld A. (2001) Experimental investigation of a vortex-flow solar chemical reactor for the combined ZnO-reduction and CH₄-reforming, *Journal of Solar Energy Engineering*; 123 (3), 237-243

- Kräupl S., Steinfeld A. (2001) Pulsed gas feeding for stoichiometric operation of a forced gas-solid vortex flow solar chemical reactor. *Journal of Solar Energy Engineering*; 123(2), 133-137
- Kreith, F. Kreider J.F. (1978) Principles of solar engineering, Mc Graw Hill, Washington
- Krupkowski, A. Balicki, S. (1937) Le Processus D'oxydation des Metaux liquides aux températures élevées, *Métaux & Corrosion*, No 141, 12, 89-95
- Lamoreaux, R.H., Hildenbrand (1987) D.L. High temperature vaporization behavior of oxides II., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 419
- Lapicque, F., Lédé, J., Tironneau, P., Villermaux, J. (1985) A solar reactor for high temperature gas phase reactions, *Solar energy*, 35, 2, 153-166
- Laplaze et al. (1996) Evaporation of graphite using a solar furnace: production of fullerenes, *8th Int. Symp. of Solar PACES, Köln*
- Lédé, J., et al. (1982) Production of hydrogen by direct thermal decomposition of water, *Int.J. Hydrogen Energy*, 7, 939-950
- Lédé, J. (1997) Chimie solaire dans le monde et en France, *Entropie*, 204, 47-55
- Lédé, J., Elorza Ricart, E., Ferrer, M. (2001) Solar thermal splitting of zinc oxide: A review of some of the rate controlling factors, *Journal of Solar Energy Engineering*, 123, 91-97
- Leonard, R.L (1985) Master's Thesis, *Golden Colorado School of Mines*
- Lewis, L.A. (1992) Ph.D. Thesis, *University of Manchester, U.K.*
- Lewis, L.A., Cameron, A.M. (1995) Oxidation kinetics of zinc vapour in CO/CO₂ mixtures: Part 1, comparison with past literature, *Metallurgical And Materials Transactions B*, vol 26B, 911
- Lewis, L.A., Cameron, A.M. (1995) Oxidation kinetics of zinc vapour in CO/CO₂ mixtures: Part 2, Application of Plug Flow Concepts, *Metallurgical And Materials Transactions B*, vol 26 B, 919
- Lewis and Randall (1923) Thermodynamics, *Mc Graw Hill*
- Levenspiel, O. (1972) Chemical Reaction Engineering., 2nd ed., *Wiley, New York*
- Logan, S.R. (1997) Grundlagen der chemischen Kinetik, *Wiley - VCH*

- Luzzi, A., Lovegrove, K. (1997) A solar thermochemical power plant using ammonia as an attractive option for greenhouse-gas abatement, *Energy*, 22, (2-3), 317-325
- Marcus, R.J. (1956) Chemical conversion of solar energy, *Science*, 123, 3193, 399-405
- Markstein, G.H., (1962) *9th Symposium of Combustion, Cornell University*, 137-147
- McCrary, J.H., (1982) An experimental study of the CO₂-CH₄ reforming-methanisation cycle as a mechanism for converting and transporting solar energy, *Solar energy*, 29, (2), 141-151
- Mehner, W. (1985) Die Verhüttung von Zinkerz und Zink-Sekundärvorstoffen nach dem New-Jersey-Verfahren, *Erzmetall* 38 (10), 493
- Meier, A., (1999) A predictive CFD model for a falling particle receiver reactor exposed to concentrated sunlight, *Chemical Engineering Science*, 54 (13-14), 2899-2905
- Meier, A., V.A. Kirillov, G.G. Kushinov, Y.I. Mogilnykh, A.Reller, A. Steinfeld, A. Weidenkaff, (1999) Solar thermal decomposition of hydrocarbons and carbon monoxide for the production of catalytic filamentous carbon, *Chemical Engineering science*, 54 (15-16), 3341-3348
- Meier, A., Bonaldi, E., Cella, G.,M., Lipinski, W., Wuillemin, D., (2002) Design and experimental investigation of a horizontal rotary reactor for the solar thermal production of lime, *11th Solar Paces Symposium, Zürich, Proceedings*, 365
- Meier, A. (2003) wissenschaftlicher Mitarbeiter am PSI, Labor Solartechnik, *persönliche Mitteilung*
- Mischler, D., Steinfeld, A. (1995) Nonisothermal nongray absorbing emitting scattering suspension of Fe₂O₃ particles under concentrated solar irradiation, *Journal of heat transfer*, 117, 346-354
- Möller, S., Palumbo R. (2001) Solar thermal decomposition kinetics of ZnO in the temperature range 1950-2400 K. *Chemical Engineering Science*; 56, 4505-4515
- Möller, S., Palumbo R. (2001) The development of a solar chemical reactor for the direct thermal dissociation of zinc oxide, *Journal of Solar Energy Engineering*; 123 (2), 83-90
- Möller, S. (2001) Entwicklung eines Reaktors zur solarthermischen Herstellung von Zink aus Zinkoxid zur Energiespeicherung mit Hilfe konzentrierter Sonnenstrahlung. *Diss. ETH Nr. 14277*
- Mörgeli, H.P., Spalinger, R (2000) Erneuerbar Energien, *INFEL-Verlag, Zürich*

- Moffat, R.J. (1996) ASME, *Experimental methods in heat transfer*, 56
- Moore, W.J., Lee, J.K. (1951) Kinetics of the Formation of Oxide Films on Zinc Foil, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 501
- Moore, W.J., Hummel, D.O. (1986) *Physikalische Chemie* 4. Auflage, *De Gruyter*
- Mouchot, A., (1879) *La chaleur solaire et ses applications*
- MPI-M, (2000) <http://www.mpimet.mpg.de>, Max-Planck-Institut für Meteorologie, *Internetseite*
- Murray, J.P., Steinfeld, A., Fletcher, E.A. (1995) Metals, Nitrides and Carbides via solar carbothermal reduction of metal oxides, *Energy*, 20, No 7, 695-704
- Murray, J.P., Steinfeld, A. (1999) Clean Metals Production using high temperature solar process heat, *EPD Congress, The minerals, metals & materials society*, 817-829
- Murray, J.P. (2001) Solar Production of Aluminium by direct reduction: preliminary results for two processes, *Proceedings of Solar Forum 2001, Washington D.C.*
- Nau, M. (2003) Elektrische Temperaturmessung, *M.K. Juchheim GmbH & Co, Fulda*
- Nakamura, T. (1977) Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures *Solar energy* 19, 467-475
- Osborne, J.M, Rankin, W.J., McCarthy, Swinborne, D.R. (2001) The Oxidation of zinc vapour in CO/CO₂-N₂ Gas mixtures, *Metallurgical And Materials Transactions B*, vol 32 B, 37-45
- Parks, D.J., Scholl, K.L., Fletcher, E.A. (1988) A Study of the Use of Y₂O₃ doped ZrO₂ membranes for solar electrothermal and solarthermal separations, *Energy* 13, 121-136
- Palumbo, R.D., Fletcher, E.A. (1988) High Temperature Solar Electrothermal Processing-III Zinc and Zinc Oxide from 1200 to 1675 K Using a Nonconsumable Anode, *Energy* 13, 319-332
- Palumbo, R.D. J. Lédé, O. Boudin, E. Elorza Ricart, A. Steinfeld, S. Möller, A. Weidenkaff, E. A. Fletcher and J. Bielicki (1998) The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process-I The scientific framework for the process, *Chemical Engineering Science*, 53, No. 14, 2503-2517

- Palumbo, R.D. (2003) Interne Mitteilung am PSI
- Pargeter, John, Bunney, David, T. (1993) Process and system for recovering Zinc and other Metal Vapors from a gaseous stream, *U.S. Patent 5,258,055, Nov.2, 1993*
- Penner, S.S. (1957) Chemistry problems in jet propulsions, *Pergamon Press, New York*
- Petrasch, J. (2001) Solarchemische Reduktion von Aluminiumoxid, *Semesterarbeit, ETHZ*
- Piffaretti, S. (2002) Zinkkondensation im solaren Zinkkreislaufprozess, *Diplomarbeit am Institut für Energietechnik der ETH Zürich*
- Pitts, R., et al. (1996) A second generation solar fullerene reactor, *8th Int. Symp. of Solar PACES, Köln*
- Polanyi, M., Frommer, L. (1934) *Trans. Farady. Soc.*, 30, 519-529
- Pourbaix, M. (1944) La sublimation de l'oxyde de zinc, *Bull. de la Soc. Chim. Belges*, 53, 159
- Pütter, H., BASF (2002) Umwelt und chemische Innovation-Beispiele aus der Elektrochemie, *Vortrag am Paul Scherrer Institut, 28.11.2002*
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. (1987) The Properties of Gases & Liquids, *4th ed., McGraw Hill*
- Reller, A. (1994) Wasserstoff- der Energieträger für alle Zukunft, *GAIA*, 3, 267
- Reller, A. (2000) Wasserstoff- Wunderstoff ?, *GAIA*, 9, No. 2, 89-92
- Reller, A., Maurer H and Padeste, C. (1990) The use of solar energy for the generation of carbon compounds from natural metal carbonates and for the thermochemical reduction of metal oxides, *Solar Thermal Technology, Research, Development and Applications*, eds. B.P. Gupta and W.H. Traugott, *Hemisphere Publishing Corp., New York*, 407 - 413
- Rodriguez, J., et al. (2001) Photochemical effects in Carbide Synthesis of d-Group Transition Metals in a solar furnace at PSA, *Proceedings of solar forum, Washington DC*
- Secco, E.A. (1959) Decomposition of Zinc Oxide, *Can.J. Chem.* 38, 506-601

Schaffner, B. Hoffelner, W., Sun, H., Steinfeld, A. (2002) Recycling of hazardous solid waste material using high temperature solar process heat. 1. Thermodynamic analysis, *Environmental Science & Technology*, 34, (19), 4177-4184

Schmidt-Traub, H., Hahm, T. (1996) Einsatzmöglichkeiten von Solarenergie in der chemischen Technik, *Script zur Vorlesung, Universität Dortmund*

Shiojiri, M., Kaito, C. (1981) Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique, *Jour. of Cryst. Growth*, 52, 173-177

Sibieude, F. et al. (1982) High temperature experiments with a solar furnace: Decomposition of Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , CdO , *Int J. Hydrogen Energy*, 7, 79-88

Solar PACES (1995) Annual Report, DLR-Köln by W. Grasse, M. Becker, A. Steinfeld, und C. Tyner

Southwick, L.M. (1998) Fumes, fogs and mists: theoretical and practical considerations in pyrometallurgical recovering zinc and lead from steel mill dusts, Zinc and lead processing, *The Metallurgical Society of CIM, Proceedings 37th annual conference* 277-298

Stansbury, K.L. (1987) Master's Thesis, *Golden Colorado School of Mines*

Steinfeld, A., Kirillov, V., Kuvshinov, G., Mogilnykh, Y., Reller, A. (1997) Production of filamentous carbon and hydrogen by solarthermal catalytic cracking of methane, *Chemical engineering science*, 52, 3599-3603

Steinfeld, A., Sanders, S and Palumbo, R. (1998) Design aspects of solar thermochemical engineering-A case study: Two step water splitting cycle using the Fe_3O_4 redox system, *Solar Energy*, 65, 43-53

Steinfeld A., Spiewak I. (1998 a) Economic evaluation of the solar thermal co-production of zinc and synthesis gas, *Energy Conversion Management*, 39, 1513-1518

Steinfeld, A., Brack M., Meier A., Weidenkaff A., Wuillemin D. (1998 b) A solar chemical reactor for the co-production of zinc and synthesis gas, *Energy*, 23, 803-814

Steinfeld, A., Kuhn, P., Reller A, Palumbo, R., Murray, J., Tamaura, Y. (1998c) Solar processed metals as clean energy carriers and water splitters, *Int. J. Hydrogen Energy*, 3, 767-774

Steinfeld, A., Gass, J. (2000) Technik erneuerbarer Energien (Teil 1), *Skript zur Vorlesung an der ETHZ*

Steinfeld, A., Palumbo, R. (2001) Solar thermochemical process technology, *Meyers R. A. editor, Encyclopedia of physical science technology. New York: Academic Press, ISBN 0-12-227410-5, 15, 237-256*

Sundstrom, D.W., DeMichiell R.L. (1971) Quenching processes for high temperature chemical reactions, *Ind.eng.chem.process des.dev, 10, 114-122*

Scott, J.V., Fray, D.J. (1972) Oxidation of Zinc Vapour, *Advances in Extractive Metallurgy and Refining, 95-105*

Takasu, T., Nakamura, T., Noguchi, F., Ito, H. (1995) Effect of some factors on splash formation in Pb-splash condensers, *Proceedings of International Symp. o.t., Extraction a. Appl. of Zn and Pb, 81*

Thölen, A.R. (1979) On the formation and interaction of small metal particles, *Acta Metallurgica, 72, 1765-1778*

Trombe, F. Foëx, M. (1948) Sur la fusion continue des substances au four solaire, *Comptes rendus hebdomaires des Sceances de l'Academie des Sciences, 226 (1), 83-85*

Trombe, F. Foëx, M. (1949) Sur la fusion de l'alumine au four solaire, *Comptes rendus hebdomaires des Sceances de l'Academie des Sciences, 228 (13), 1107-1108*

Trombe, F. Foëx, M. (1950) Reduction de l'oxyde de chrome par l'hydrogène au four solaire, *Comptes rendus hebdomaires des Sceances de l'Academie des Sciences, 230 (26), 2294-2296*

Trombe, F. Foëx, M. (1955) Préparation de zircone pure par fusion alcaline du zircon au four solaire, *Comptes rendus hebdomaires des Sceances de l'Academie des Sciences, 240, (11), 1225*

Tschudi, H. R., Schubnell, M. (1999) Measuring Temperatures in the Presence of External Radiation by Flash Assisted Multiwavelength Pyrometry, *Review of Scientific Instruments, 70, No.6, 2719-2727*

Turner M. D., N.A. Warner, (1994) "High-intensity condensation of zinc", Transaction of the Institution of Mining Processing and Extractive Metallurgy, Section C: *Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 103, S., C82-C84*

VDI Wärme Atlas (1994) Berechnungsblätter für den Wärmeübergang 7.Auflage, Da 35;10.1, *VDI Verlag, Düsseldorf*

Villiermaux, J. (1995) Genie de la réaction chimique, Conception et fonctionnement des réacteurs 2^{ieme} tirage, *ENSIC-TEC-DOC*

Watson, L.R., Thiem, T.L., Dressler, R.A., Salter, R.H., Murad, E. (1993) High Temperature Mass Spectrometric Studies of the Bond Energies of Gas Phase ZnO, NiO and CuO, *J. Phys.Cem.*, 97, 5577-5580

Weidenkaff, A., Steinfeld, A., Wokaun, A. Eichler, B. (1999) Direct solar thermal dissociation of zinc oxide: condensation and crystallisation of zinc in the presence of oxygen, *Solar Energy*, 65, 59

Weidenkaff, A., Reller, A., Wokaun, A., Steinfeld, A. (2000) Thermogravimetric analysis of the ZnO/Zn water-splitting cycle, *Thermochimica Acta*, 359, 69-75

Weidenkaff, A., Reller, A. Sibieude, F., Wokaun, A., Steinfeld, A. (2000) Experimental investigations on the crystallisation of zinc by direct irradiation of zinc oxide in a solar furnace, *Chem. of Materials*, 12 (8), 2175-2181

WEO (2001) siehe IEA (2001)

West, A. R. (1992) Grundlagen der Festkörperchemie, *VCH Verlagsgesellschaft*

Wieckert, C., Steinfeld, A. (2002) Solar thermal reduction of ZnO using CH₄ : ZnO and C : Zn molar ratios less than 1, *Journal of solar energy engineering*, 124, 55-62

Wilke, C.R., Lee, C.Y. (1955) Estimation of diffusion coefficients for gases and vapours, *Ind. Eng. Chem.*, 47, (6) 1253-1257

Wokaun, A. (1999) Erneuerbare Energien, *Teubner, Stuttgart-Leipzig*

Yung, Y.L., Tromp, T.K., Shia, R-L, Allen, M., Eiler, J.M. (2003) Potential Environmental Impact of a Hydrogen Economy on the Stratosphere, *Science*, 300, 1740-1742

Yogev, A. (1999) *Internal report*, PSI

Zink (1994) Die Welt der Metalle-Zink, *Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main*

12 Abkürzungen

a = Jahr (annum)

at = Atmosphäre (= 98,0665 kPa)

A = Fläche (m²)

A_{seg} = Fläche des Segmentes (m²)

Bo = Bodensteinzahl

C_{A0} = Konzentration zum Zeitpunkt t = 0 (mol/l)

C = Konversionsfaktor

C_{BET} = BET-Konstante

c_d = Konstante für die Einlaufstrecke

c_i^{*} = Konzentration (mol/l)

c_p = Spezifische Wärme (J/kg K)

d = Tag (day)

D = Aussendurchmesser (m)

D = Verdünnungsverhältnis

D_{ax} = Axialer Dispersionskoeffizient (cm²/s)

D_{1,2} = Binärer Diffusionskoeffizient (cm²/s)

D_i = Diffusionskoeffizient der Komponente i (cm²/s)

D_{min} = Minimales Verdünnungsverhältnis

D_R = Reynoldsdurchmesser (m)

d = Durchmesser (m)

e_r = Messfehler der Temperatur (K, %)

E = Aktivierungsenergie (J/mol)

E = Wahrscheinlichkeit

F = Fläche (m²)

g = Erdbeschleunigung (m/s²)

(g) = gasförmig

G = Freie Gibb'sche Enthalpie (J/mol)

G^g = Freie Gibb'sche Enthalpie der Gasphase (J/mol)

G^l = Freie Gibb'sche Enthalpie der Flüssigkeit (J/mol)

G^s = Freie Gibb'sche Enthalpie der Oberfläche (J/mol)

G⁰ = Standard Gibbs Enthalpie (J/mol)

\dot{G}_0 = Solarkonstante (W/m²)

$\dot{G}(\lambda)$ = Strahlungsflussdichte (W/m²m)

ΔG_f = Freie Gibb'sche Bildungsenthalpie (J /mol)

G_r^0 = Freie standard Gibb'sche Reaktionsenthalpie (J /mol)

GC = Gaschromatograph

ΔH_f = Bildungsenthalpie (J /mol)

h = Höhe (m)

h = Enthalpie (J/mol)

I = Intensität (kW/m²)

J = Diffusionsstromdichte (mol/s m²)

K = Konstante

KVS = Keramischer HT-Werkstoff (siehe Anhang)

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (mol^{m+n}/s)

k_{exp} = Experimentelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (mol^{m+n}/s)

$k_{\text{exp},i}$ = Experimentelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Element i (mol^{m+n}/s)

k_0 = Präexponentieller Faktor ((mol/m³)^{1-m}/s)

(l) = Flüssig

L_T = Länge des Rohres (m)

L_c = Länge der Heizung (m)

l_d = Einlaufstrecke (m)

l = Länge (m)

m = Masse (kg)

m = Stöchiometrischer Koeffizient

\dot{m} = Massenfluss (kg/s)

M = Molmasse (g/mol)

n = Stoffmenge (mol)

n_i = Stoffmenge der Komponente i (mol)

\dot{n} = Molenstrom (mol/s)

n = Stöchiometrischer Koeffizient

n_{A0} = Stoffmenge zum Zeitpunkt t = 0 (mol)

\dot{n}_{A0} = Molenstrom der Komponente A pro Zeit zum Zeitpunkt t = 0 (mol/s)

n = Zahl der Wicklungen

n_{BET} = adsorbierte Stoffmenge zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht (mol)

N_A = Avogadrozahl 6×10^{23} (1/mol)

Nu = Nusseltzahl

P = $\pi \cdot d$ (m)

P_{ax} = Axiale Pecletzahl

Pr = Prandtlzahl

p = Druck (Pa)

p_i = Partialdruck der Komponente i (Pa)

\dot{Q} = Leistung (W)

$Q_{Verlust}$ = Verlustleistung (W)

r = Radius (m)

r = Reaktionsgeschwindigkeit (mol/s)

r_{eff} = effektive Reaktionsgeschwindigkeit (mol/s)

r_{exp} = experimentelle Reaktionsgeschwindigkeit (mol/s)

r_A = Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Komponente A (mol/s)

r_1 = Rohrradius (m)

r_2 = Isolationsradius (m)

Re = Reynoldszahl

R = Gesamtradius (m)

R = Gaskonstante (J/K kg)

(s) = fest

s = Signal

Sc = Schmidtzahl

S_{BET} = BET-Oberfläche

ΔS_f = Bildungsentropie (J/K mol)

STP = Standardbedingungen für Druck und Temperatur (1 bar, 298 K)

t = Zeit oder Verweilzeit (s)

$t_{Aufheiz}$ = Aufheizzeit (s)

t_R = Reaktionszeit (s)

t_{tot} = Gesamtzeit (s)

T = Temperatur (K, °C)

T_e = Temperatur ausserhalb der Isolation (K)

T_i = Eintrittstemperatur (K)

T_p = Wandtemperatur (K)

T_∞ = Umgebungstemperatur (K)

U = Umsatz (%)

u = Geschwindigkeit (m/s)

\bar{u} = Mittlere Geschwindigkeit (m/s)

V = Volumen (Reaktorvolumen) (m^3)
 V_0 = Volumen bei STP (m^3)
 v = Geschwindigkeit (m/s)
 v = Molvolumen (m^3/mol)
 \dot{V} = Volumenstrom (m^3/s) SDT
 x = Ort (m)
 x = relativer Druck p/p_0
 X_i = Molenbruch der Komponente i
 X_i = Umsatz der Komponente i (mol/s oder kg/s)
 Y = Ausbeute (%)

Griechische Abkürzungen

α = Winkel ($^\circ$)
 α = Wärmeübergangskoeffizient ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
 α = spektrale Absorptivität
 δ = Grenzschichtdicke (m)
 ε = spektrale Emissivität
 ε = Kraftkonstante für das Lenard Jones Potential (pm)
 γ = Oberflächenspannung (N/m^2)
 η = Wirkungsgrad
 μ = dynamische Viskosität (kg/ms)
 λ = Wärmeleitfähigkeit (W/m K)
 λ = Wellenlänge (m)
 v = Diffusionsvolumen (cm^3)
 v = Kinematische Viskosität (s/cm^2)
 Ω = Kollisionsintegral
 ρ = Dichte (kg/m^3)
 θ = Winkel ($^\circ$)
 θ = dimensionslose Zeit bezogen auf die hydrodynamische Verweilzeit
 σ = Stefan Boltzman Konstante = $5,67 \times 10^{-8}$ ($\text{W/m}^2 \text{K}^4$)
 σ = Kollisionsdurchmesser für das Lenard Jones Potential (pm)
 σ = Oberfläche (m^2)
 τ = hydrodynamische Verweilzeit (s)

13 Anhang

13.1 Solartechnische Einrichtungen am Paul Scherrer Institut

Um die im experimentellen Kapitel vorgestellten Untersuchungen mit den beschriebenen Reaktoren durchführen zu können muss ein System bereitgestellt werden, welches die einfallende Solarstrahlung derart konzentriert, dass die notwendige Temperatur (2200 K) für die Zersetzung von Zinkoxid erreicht werden kann. Weiterhin muss der Reaktor an das System der konzentrierten Solarstrahlung angepasst werden.

Der Sonnenofen

Dies wird in einer als Sonnenofen bezeichneter Sonnenkonzentratoranlage erreicht. Ein dem Sonnenhöchststand folgender Spiegel (Heliostat) reflektiert das einfallende Sonnenlicht auf einen Parabolspiegel in dessen Brennpunkt der Reaktor untergebracht ist. Auf diese Weise erzeugt die konzentrierte Solarstrahlung die Prozesswärme im Reaktor. Zwischen der für das Licht undurchlässigen Seite des Reaktors und dem Heliostaten ist eine vertikale Jalousie angeordnet, die als Lichtregler ('Shutter') fungiert. Im Gegensatz zu der häufig angetroffenen Anordnung, bei der sich der Parabolspiegel auf einem Turm befindet, sind am PSI alle Elemente auf derselben optischen Achse zu finden (on-axis).

Die technischen Daten der beiden Konzentratoranlagen können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 13.1: Eckdaten der Sonnenöfen am Paul Scherrer Institut.

	Heliostat		Paraboloid		Sonnenofen	
	Fläche	Brennweite	Durchmesser	Brennweite	max.Konz.(Sonnen)	Leistung
Ofen 1	120 m ²	Planspiegel	8,5 m	5,1 m	5500	45 kW
Ofen 2	50 m ²	100 m	2,6 m	1,9 m	5000	15 kW

Die Experimente mit der Zink-Quench-Unit und dem SLOPE-Reaktor werden in dem zweiten Sonnenofen ausgeführt, der in der folgenden Abbildung links zu sehen ist. Rechts sind der Heliostat sowie der Parabolspiegel des Ofen 1 dargestellt.



Abbildung 13.1: Die zwei Sonnenöfen am Paul Scherrer Institut.

Messeinrichtungen

Die Sonnenöfen verfügen über gleiche Systeme zur Erfassung der direkten Solarstrahlung, des Strahlungsflusses und der übrigen Betriebsdaten der Solarreaktoren.

Die direkte Solarstrahlung wird mit einem Pyreliometer (Eppley) bestimmt, welches wie der Heliostat dem Sonnenhöchststand folgt. Die Strahlung erreicht an wolkenlosen trockenen Tagen an diesem Standort Maximalwerte von etwa 900 W/m^2 . Der Strahlungsfluss wird mittels einer kalibrierten CCD-Kamera auf einem wassergekühlten Lambert'schen (weissen) Target gemessen und mit einer Bildbearbeitungssoftware (Sunflux) ausgewertet. Diese Messung ermöglicht auch die Auffindung der idealen Position des Reaktors auf der optischen Achse zwischen Heliostat und Parabolspiegel (s. exp. Teil dieser Arbeit). Weiterhin dient die Messung der Erstellung von Energiebilanzen, da die in den Reaktor eingestrahlte Leistung ermittelt werden kann. Zur Erfassung von Temperatur mittels Thermoelement oder Pyrometer, Gasdurchsatz und Druck steht ein programmierbares Logikmodul (Logo 230 RC, Siemens) sowie die Software Messhaus® zur Verfügung. Letztere ermöglicht sowohl die graphische on-line Darstellung der Messdaten, als auch deren Export als ASCII-Datei zur weiteren Auswertung.

13.2 Messtechnik

13.2.1 Messung des Gasflusses

Die Gasflüsse für Argon, Stickstoff und Sauerstoff werden mit Massendurchflussmessgeräten (Bronkhurst) gemessen und geregelt. Diese Geräte arbeiten nach dem folgenden Prinzip. Entlang der beheizten Zone eines Kapillarrohres wird der Wärmetransport durch Erfassung einer Temperaturdifferenz ermittelt. Ein Teil des Gesamtflusses wird dabei mittels eines Laminarströmungseinsatzes im Hauptstrom durch das Kapillarrohr geleitet, wodurch eine Druckdifferenz entsteht. Der Laminarströmungseinsatz ist so konzipiert, dass die Durchflussbedingungen in der Kapillare und dem Laminarpaket vergleichbar sind, was zu proportionalen Durchflussraten über den gesamte Messbereich führt. Die Temperaturdifferenz, die durch die Temperatursensoren in der Kapillare gemessen wird, ist abhängig von der Wärmemenge, die vom Gasfluss absorbiert wird. Der Zusammenhang wird durch Gleichung 13.1 dargestellt.

$$s = K \cdot c_p \cdot \dot{m} \quad (\text{Gl. 13.1})$$

Die Größe s ist das Ausgangssignal, K ist ein konstanter Faktor, zudem werden die spezifische Wärme (c_p) und der Massendurchfluss berücksichtigt. Sobald sich Dichte oder spezifische Wärme des zu messenden Gases ändern, wird der Durchfluss mittels eines Konversionsfaktors ermittelt.

$$C = \frac{c_{p1} \cdot \rho_1}{c_{p2} \cdot \rho_2} \quad (\text{Gl. 13.2})$$

Die Regelung der Massendurchflussmesser erfolgt analog. Der Fehler beträgt maximal $\pm 0,2\%$ vom Endwert bzw. $\pm 0,8\%$ vom Istwert (laut Hersteller). Der Fehler der Reproduzierbarkeit ist mit $< 0,1\%$ vom Endwert angegeben (siehe Fehlerdiskussion).

13.2.2 Messung der Temperatur mittels Thermoelementen

Das Thermoelement basiert auf dem von Seebeck (1821) beschriebenen Effekt, dass eine Spannung anliegt, wenn zwei metallische Leiter (A und B) aus unterschiedlichem Werkstoff in Verbindung stehen und entlang der beiden Leiter ein Temperaturunterschied vorliegt. Durch eine Temperaturänderung werden die Leitungselektronen an das kalte Ende eines metallischen Leiters bewegt und führen dort zu einem Ladungsüberschuss. Dieser Ladungsüberschuss erzeugt ein elektrisches Feld. Bei der Kombination zweier unterschiedlicher Leiter, die als Thermoelement bezeichnet wird, erzeugt der eine (A) einen

anderen Ladungsüberschuss als der zweite (B). Schliesst man den elektrischen Kreis zwischen diesen Leitern, so kann eine Spannung gemessen werden die der Differenz der Ladungsüberschüsse proportional ist und als Thermospannung bezeichnet wird. Bei praktischen Messungen kann jedoch eine weitere Thermospannung erzeugt werden, dadurch dass die beiden Leiter über Leiter eines anderen Werkstoffes und anderer Temperatur mit dem Messgerät verbunden sind. Mit Hilfe sogenannter Ausgleichsleitungen zum Messgerät wird dieser Effekt in der Messung berücksichtigt (Nau 2003).

In Abhängigkeit von der Temperatur werden für die Experimente im Solarofen Thermoelemente des Typs S, B und K verwendet, während für die Laborexperimente ausschließlich Thermoelemente des Typs S zum Einsatz kommen.

Beim Typ-K-Element ist der eine Leiter (A) eine NiCr-Legierung, der andere (B) besteht nur aus Nickel. Diese Thermoelemente sind für Temperaturen bis zu 1500 K geeignet. Für höhere Temperaturen (bis etwa 1900 K) sind die Thermoelemente des Typs S mit einer PtRh-Legierung für (A) und Pt für (B) einzusetzen. Hier liegt der Rhodiumanteil bei 10 %. Wird er auf 30 % erhöht so spricht man von einem Typ-B-Thermoelement, welches Messungen von Temperaturen von über 2100 K zulässt, und so für den Einsatz im Solarreaktor geeignet ist.

Die Messgenauigkeit bei der Verwendung von Thermoelementen setzt sich aus mehreren Größen zusammen. Der Wärmeableitfehler muss ebenso berücksichtigt werden wie die Eigenerwärmung. Diese Fehler werden aber durch den Strahlungsfehler deutlich überlagert. Eine Abschätzung ist dem Kapitel Fehleranalyse zu entnehmen.

13.2.3 Messung der Temperatur mittels Pyrometer

Diese berührungslose Messmethode findet ausschließlich bei den Experimenten mit dem SLOPE-Reaktor Verwendung. Sie dient zur Bestimmung der Temperatur der Oberfläche des Zinkoxidpresslings.

Grundlage des Messprinzips ist die Erfassung der emittierten Strahlung eines schwarzen Strahlers. Mittels einer Optik wird die erfasste Strahlung einem Thermoelement zugeführt. Durch ein Spektralfilter gelangt die Strahlung auf eine Thermosäule, eine Hintereinanderschaltung von Thermoelementen. Bei Gesamtstrahlungsipyrometern folgt das Signal des Strahlungsempfängers annähernd dem Stefan-Boltzmann'schen Strahlungsgesetz. Bei Spektralpyrometern, welche nur für einen engen Bereich der Temperaturstrahlung

empfindlich sind, folgt das Signal des Strahlungsempfängers dem Plank'schen Strahlungsgesetz. Zinkoxid ist nicht als idealer schwarzer Strahler einzustufen. Seine Farbe ändert sich zwar von weiss bei 298 K zu dunkelgrün oder dunkelblau bei Temperaturen in der Nähe der Zersetzungstemperatur, aber auch dann wird immer noch ein bestimmter Teil der auftreffenden Strahlung reflektiert. Die Emissivität ϵ ist kleiner eins und die Adsorbtivität α ist ungleich eins. Dieser Anteil wird mitgemessen und trägt somit zur Verfälschung des Messergebnisses bei. Beide Größen ändern sich in Abhängigkeit von der Temperatur, so ist die Messung nur bei hohen Temperaturen korrekt die eine im Pyrometer fest eingestellte Emissivität von 0,75 berücksichtigt. Genauere Messungen sind mit der von Tschudi (1999) am PSI entwickelten Methode **Flash Assisted Multiwavelength Pyrometry (FAMP)** möglich, die neben der direkten Strahlung des Probenkörpers auch die Emissivität, durch Messung der Reflexion bei Bestrahlung mit einem Blitz, simultan bestimmt.

13.2.4 Messung von spezifischen Oberflächen nach **Brunauer Emmett Teller**

Theoretische Grundlage

Diese Methode zur Bestimmung der Grösse von Oberflächen basiert auf einem kinetischen Modell von Langmuir, dass eine Festkörperoberfläche als Ansammlung von Adsorptionsstellen behandelt. Im Unterschied zu dem Langmuir'schen Modell setzt das BET-Modell die sukzessive Besetzung der Oberfläche in Schichten voraus. So ist die Adsorptionsgeschwindigkeit eines Moleküls aus der Gasphase auf einem bereits adsorbierten Molekül in der Schicht gleich der Verdampfungsgeschwindigkeit aus der zweiten Schicht. Die Wechselwirkungen zwischen der Feststoffoberfläche und der ersten Schicht sind anders als die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten. Setzt man eine unendliche Zahl von Schichten voraus, dann ergibt sich die adsorbierte Menge zu:

$$\frac{n}{n_{\text{BET}}} = \frac{C_{\text{BET}} x}{(1-x)(1+(C_{\text{BET}}-1)x)} \quad (\text{Gl. 13.3})$$

Dabei entspricht x dem relativen Druck (p/p_0), C_{BET} ist die charakteristische BET-Konstante und n_{BET} die Stoffmenge, die in einer monomolekularen Schicht vorliegt.

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_{\text{BET}} C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{n_{\text{BET}} C_{\text{BET}}} x \quad (\text{Gl. 13.4})$$

Mit obiger Schreibweise von Gleichung 13.3 lässt sich durch Auftragung von $x/(n(x-1))$ gegen x und linearer Regression n_{BET} und C_{BET} bestimmen.

Die BET-Oberfläche ergibt sich dann aus: $S_{BET} = N_A n_{BET} \sigma$, wobei N_A die Avogadrozahl ist und σ den Flächenbedarf eines adsorbierbaren Moleküls angibt.

Apparatives

Die Messungen zur Bestimmung der Oberfläche der verwendeten Quarzwolleproben werden mit dem Gerät ASAP 2010 von Micromeritics durchgeführt, wobei für jede verwendete Quarzwollenprobe eine einzelne Messung durchgeführt wird, da die Oberfläche erheblich schwankt. Die Auflösung in absolutem Druck beträgt 5×10^{-6} mm Hg, und die Genauigkeit für jeden Messwert beträgt 0,15 % vom gemessenen Druck.

Das Gerät verfügt über zwei unabhängige Pumpen. Eine dient zur Entgasung, die bei 5×10^{-3} mm Hg durchgeführt wird, die zweite zur Analyse bei einem Vakuum von 5×10^{-6} mm Hg. Die Proben werden 12 Stunden bei 500 °C gehalten, um eine vollständige Ausgasung zu gewährleisten. Als Adsorbiv wird Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K verwendet. Die gemessene BET-Oberfläche kann dann mit einer Genauigkeit von etwa 5 % des gemessenen Wertes angegeben werden.

13.2.5 Messung von gasförmigen Komponenten mittels Gaschromatographie

Der Gaschromatograph (Microsensor Technology, P200 Gas Analyzer) wird stets hinter einem speziellen Partikelfilter eingesetzt, um Beschädigungen zu vermeiden. Der Chromatograph verfügt über zwei Säulen unterschiedlicher Länge zur Gastrennung.

Tabelle 13.2: Analysegas, Retentionszeiten, Temperaturen und Trägergase für die Säulen A und B.

	Analysegas	Retentionszeit (s)	Säulentemperatur (°C)	Trägergas
Säule A (0,25 m)	H ₂	16	90	He
	O ₂	25	90	He
	N ₂	36	90	He
	CH ₄	45	90	He
	CO	74	90	He
Säule B (4,0 m)	CO ₂	28	60	Ar

Die Probennahme findet alle 35 s statt und die Einspritzzeit beträgt 15 ms. Als Detektor dient ein Wärmeleitfähigkeitssensor. Weitere Daten sind Tabelle 13.2 zu entnehmen.

13.2.6 Verwendete Chemikalien

Die nachstehende Tabelle gibt Auskunft über Art und Güte der für alle Experimente verwendeten Chemikalien und Hilfsstoffe.

Tabelle 13.3: Chemikalien und ihre Reinheiten, Nummern und Hersteller.

Chemikalie	Formelzeichen	Reinheit	CAS	EEC	Hersteller
Aceton	C ₃ H ₆ O	p.a.		1.0014.1080	Merck
Argon	Ar	4,8: O ₂ < 5 ppm			Lenzburg
Helium	He	6,0: O ₂ < 0,5 ppm			Lenzburg
KVS 121	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	50% / 49 %			Rath
KVR 164	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	96% / 4%			Rath
Quarzwolle	SiO ₂	p.a. feinstfaserig		718587	Mach.& Na.
Salzsäure	HCl-aq.	p.a. 37%		1.00317.2501	Merck
Sauerstoff	O ₂	> 99,999%			Lenzburg
Stickstoff	N ₂	5,0: > 99,999%			Lenzburg
Zink	Zn	>99,99%, d=3mm	7440-66-6	2311753	Fluka
Zinkoxid	ZnO	> 99%	1314-13-2	215-222-5	Johns.Matthey

13.3 Auslegung der Gasheizung

Nach Vorexperimenten mit verschiedenen elektrischen Heizsystemen wird eine Gasheizung derart ausgelegt, dass das zu heizende Medium in direktem Kontakt mit den Heizleitern steht, um einen möglichst effektiven Wärmeübergang zu ermöglichen. Zur Auslegung der Heizung sind neben der Kenntnis des Wärmeübergangskoeffizienten zur Berechnung der Austrittstemperatur zunächst die Stoffströme zur Ermittlung des Strömungszustandes nötig.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Zn wird durch Vorversuche bestimmt und beträgt $4,2 \times 10^{-6}$ kg/s . Mit dem gewünschten Verdünnungsverhältnis ergibt sich so ein entsprechender Gesamtinertgasstrom. Der Anteil an Sauerstoff wird nicht berücksichtigt, da er relativ gering zum Inertgasstrom ist.

$$\dot{m} = \frac{\dot{V} \cdot M_{Ar}}{V_0} \quad (\text{Gl. 13.5})$$

Dabei ist V_0 das molare Gasvolumen unter Normalbedingungen. Man erhält so die folgenden Verdünnungsverhältnisse und Volumen - bzw. Massendurchsätze (Tabelle 13.4).

Tabelle 13.4: Verdünnungsverhältnisse und Volumen- bzw. Massendurchsätze.

Verdünnung: $\frac{n_{Ar}}{n_{Zn}}$	10	50	100
\dot{V} (STP) [10^{-3} m ³ /s]	0,0144	0,072	0,144
\dot{m} [10^{-3} kg/s]	0,0257	0,1285	0,257

Strömung und Einlaufstrecke

Mit den folgenden Beziehungen werden die Reynoldszahl (Re) sowie die Einlaufstrecke (l_d) bis zur vollständigen Ausbildung des laminaren Profils berechnet:

$$\dot{m} = \frac{Re \pi d \mu}{4} \quad (\text{Gl. 13.6})$$

$$l_d = c_d \cdot Re \cdot d \quad \text{mit } c_d \text{ zwischen } 0,06 \text{ und } 0,065 \text{ (Bohl 1982)} \quad (\text{Gl. 13.7})$$

Der Durchmesser (d) wird mit 0,0058 m¹, auf Grund von verfügbaren Rohren und Heizdrähten angesetzt. Die Viskosität von Luft beträgt 4,37 x 10⁻⁵ kg/(m s) bei einer Temperatur von 1200 K.

Tabelle 13.5: Reynoldszahlen und Einlaufstrecken.

Re	129	645	1290
l_d [m]	0.048	0.24	0.48

Für die laminare Strömung wird die Nu-Zahl mit 3,66 angesetzt (Incropera 1985)

Wärmeübergang

Mit
$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{D} \quad (\text{Gl. 13.8})$$

erhält man einen Wärmeübergangskoeffizient von 48,15 (W/(m² K)), wobei $\lambda_{Ar}^{1200K} = 76,3 \times 10^{-3}$ J/ (s m K) ist.

¹ Der Rohrdurchmesser (0,010 m) minus zwei mal dem Heizdrahtdurchmesser (0,0021 m) ergibt den verfügbaren Durchmesser = 0,0058 m

Mit Gleichung 13.9 berechnet sich die Temperatur ab Austritt der Heizung mit den folgenden Anfangswerten:

$$T_m(x) = T_s - (T_s - T_i) \exp\left(\frac{-Px\alpha}{\dot{m}c_p}\right) \quad (\text{Gl. 13.9})$$

Die Temperatur am Austritt der Heizung wird für verschiedene Massenströme und Verdünnungen angegeben. Der Wärmeübergang kann allerdings besser sein, da es Bereiche gibt, wo die Strömung noch nicht voll ausgebildet ist.

Tabelle 13.6: Verdünnungen, Massenströme und Temperatur nach 0,86 m Heizstrecke.

Verdünnung: $\frac{n_{Ar}}{n_{Zn}}$	10	50	100
\dot{m} (10^{-3} kg/s)	0,0257	0,1285	0,257
$T_m(x = 0,86)$ (K)	1200,00	1193,89	1125,76

Für den Fall turbulenter Strömung ist $Re = 6430$ für eine Verdünnung von 500 und der Wärmeübergangskoeffizient wird zu $292,05$ ($W/(m^2 K)$). Der Massenstrom ist $1,28 \times 10^{-3}$ kg/s und die Austrittstemperatur ist dann 1157 K bei $x = 0,86$ m.

Die Berechnungen zeigen, dass mit dieser Geometrie Temperaturen erreicht werden können, die sicherstellen, dass Zink im gasförmigen Zustand für die angestrebten Verdünnungen vorliegt.

Konstruktion der Gasvorheizung

Abbildung 13.2 zeigt die Konstruktion der Gasvorheizung. Sie verfügt über zwei in Serie geschaltete Rohre mit jeweils einem Heizleiter in Form einer Spirale. Thermoelemente überwachen die Temperatur der Heizleiter und zeigen die Ein- und Austrittswerte an.

T_s = Temperatur des Rohres = 1200 K, T_i = Eingangstemperatur (298 K), $P = \pi d$, $x = 0,86$ m, Ausgang der Heizung, $\alpha = 48,15$ ($W/(m^2 K)$), $\lambda_{Ar}^{1200K} = 76,3 \times 10^{-3}$ ($W/(m K)$), c_p = Spezifische Wärme = $1,175 \times 10^3$ J/(kg K); ($T = 1200$ K), $d = 0,0058$ m.

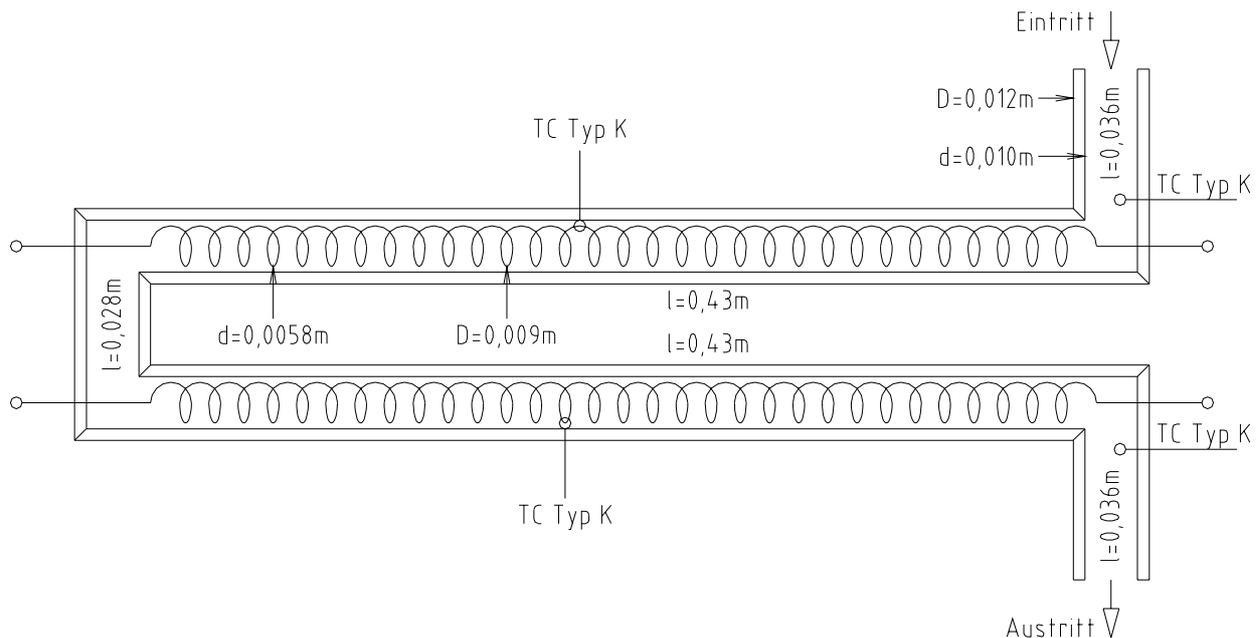


Abbildung 13.2: Die Gasvorheizung (TC = Thermoelement).

Prüfung der Gasvorheizung

Diese Anordnung wird mit verschiedenen Gasdurchsätzen getestet. Die Austrittstemperatur wird mittels eines Thermoelementes bestimmt, welches 0,005 m vor dem Ende des Rohres mittig angeordnet ist ohne die Wand zu berühren.

Tabelle 13.7: Die Temperatur des vorgeheizten Gases

\dot{V} [10^{-3} m ³ /s]	0,25	0,17	0,08	0,04
T [K]	1095	1063	1038	980

Die Messungen bestätigen, dass die Temperatur oberhalb der Siedetemperatur von Zink für die gewählte Verdünnung liegt. Allerdings ist nur der Stoffstrom von $0,04 \times 10^{-3}$ m³/s im Bereich der zukünftigen zu Erwartenden. Es stellt sich die Frage, auf welche Temperatur das Gas auf dem Weg zur eigentlichen Versuchsanordnung abkühlt. So wird das Heizsystem um ein nicht geheiztes Rohr verlängert und die Temperaturen im Abstand von 2,5; 5,0; 7,5 und 10,0 cm zur Heizung ohne Isolation und bei 0,0 und 10,0 cm mit Isolation gemessen. Das Messergebnis zeigt Abbildung 13.3.

Die Auswirkung der Isolation ist gut erkennbar, besonders für kleine Inertgasdurchsätze. Die Temperatur 10 cm vom Austritt ist 200 K höher mit Isolation.

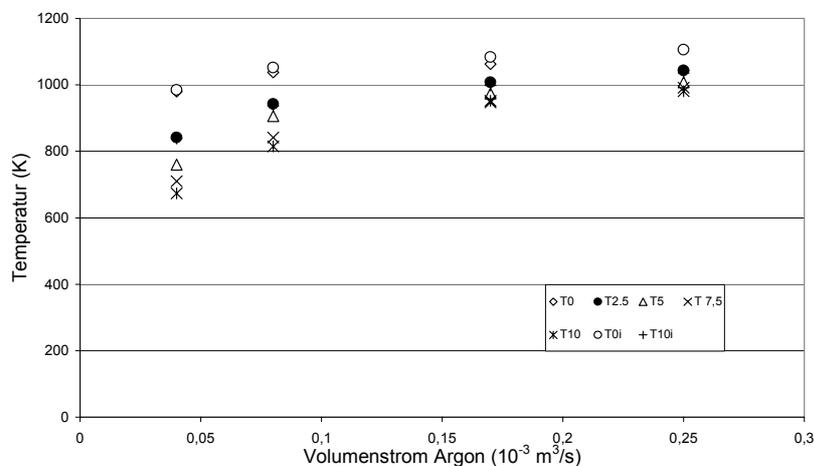


Abbildung 13.3: Test der Gasheizung mit verschiedenen Argonvolumenströmen.

Für einen praxisnahen Volumenstrom von $0,04 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ist die Temperatur (850 K) und entspricht einer Verdünnung von 100 die bereits die Obergrenze darstellt.

Mögliche Wärmeverluste

Um die Wärmeverluste abzuschätzen, wird die Temperatur auf der Aussenseite der Isolation berechnet wenn die Heizung entsprechend Abbildung 13,4 mit KVS² isoliert ist.

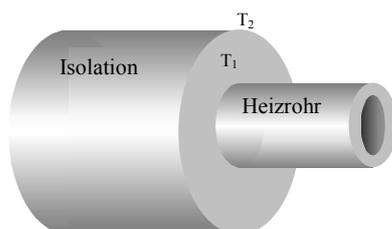


Abbildung 13.4: Isolation der Gasvorheizung.

Die Temperatur T_1 ist die Temperatur in der Grenzschicht Rohr/Isolation (R_1), die Temperatur T_2 ist die Temperatur in der Grenzschicht Isolation/Atmosphäre (R_2) und T_∞ die Umgebungstemperatur. Der Wärmeverlust berechnet sich nach Gleichung 13.10

(Incopera 1990).

$$Q_{\text{Verlust}} = \frac{T_1 - T_\infty}{R_1 + R_2} = \frac{T_1 - T_2}{R_1} = \frac{T_2 - T_\infty}{R_2} \quad (\text{Gl. 13.10})$$

² KVS ist ein poröses keramisches Isolationsmaterial (SiO_2 und Al_2O_3)

R_1 und R_2 sind die thermischen Widerstände in den beiden Grenzschichten.

Es ist:
$$T_2 = T_1 - \frac{R_1}{R_1 + R_2} (T_1 - T_\infty) \quad (\text{Gl. 13.11})$$

mit:
$$R_1 = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi L \lambda_i} \quad (\text{Gl.13.12}) \quad \text{und} \quad R_2 = \frac{1}{A\alpha} \quad (\text{Gl. 13.13})$$

$Nu = 23,3$ und $\lambda = 0,0313 \text{ W/(mK)}$ und $\alpha = 14,58 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ (VDI 1994). Die Oberfläche³ beträgt $A = 0,054 \text{ m}^2$ mit $L_T = 0,43 \text{ m}$ und $r_2 = 0,028 \text{ m}$ (Isolation)⁴ und $r_1 = 0,006 \text{ m}$ (Rohr) und der Wärmeleitkoeffizient der Isolation ist $\lambda_i = 0,18 \text{ W/mK}$.

Damit berechnen sich : $R_1 = 3,169 \text{ K/W}$ und $R_2 = 1,269 \text{ K/W}$ nach Gleichung 13.12 und 13.13. So ist die Temperatur T_2 nach Gleichung 13.11 an der Aussenseite der Isolation 556 K , wenn die Umgebungstemperatur 298 K beträgt und die Temperatur des Rohres 1200 K (T_1) ist. Der Wärmeverlust beträgt danach $Q_{\text{Verlust}} = 203,31 \text{ W}$ für ein Rohr von $0,43 \text{ m}$ Länge. Man hat zwei Rohre in Serie, damit erhöht sich der Verlust auf $406,62 \text{ W}$. Die Leistung des ‘Thermocoax-heizdrahtes’ beträgt 500 W , (1000 W für beide Heizrohre). Die gesamte Anordnung hat einen totalen Verlust von 41% .

13.4 Auslegung der LABQUE - Apparatur

Anforderungen

Wie im theoretischen Teil dieser Arbeit ausgeführt, ist es notwendig zwei Heizzonen innerhalb der Apparatur zu haben. In der ersten Zone wird ausschliesslich Zinkdampf generiert, die zweite Zone dient zur Variation der Temperatur des Gasgemisches.

Es wird nicht möglich sein einen turbulenten Strömungszustand in der Apparatur zu erzeugen, da die Strömungsgeschwindigkeiten verhältnismässig klein sind. Sie hängen von der Verdampfungsrate des Zinks ab, die ihrerseits von der Inertgasmenge beeinflusst wird. Die Inertgasmenge soll eine bestimmte Grösse nicht überschreiten, um die Rentabilität des Verfahrens nicht negativ zu beeinflussen.

³ $A = 2\pi \cdot 0,02 \text{ m} \times 0,43 \text{ m} = 0,054 \text{ m}^2$; ⁴ $r_2 = 0,04 \text{ m} - 2 r_1 = 0,028 \text{ m}$ ($0,04 \text{ m}$ ist der Durchmesser der Isolation)

Mit zunehmenden Gasdurchsätzen ist ein Anstieg der Verdampfungsrate zu erwarten, allerdings mit Grenzen, da die Verdampfungsoberfläche ebenfalls eine grosse Rolle spielt und nicht stark erhöht werden kann. Der Versuchsaufbau von Lewis (1992) erscheint für diesen Zweck geeignet, da er für sehr ähnliche Experimente verwendet wurde.

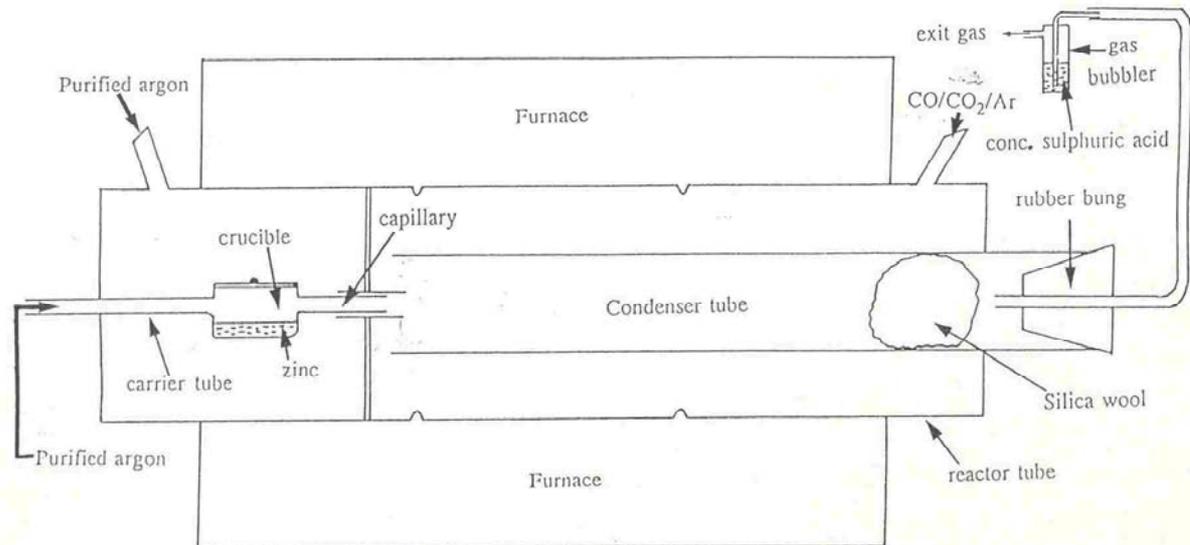


Abbildung 13.5: Der Versuchsaufbau von Lewis zur Bestimmung der Oxidationskinetik von Zink.

Ein deutlicher Vorteil dieser Apparatur ist das Vorhandensein einer Zone, in der eine gute Eduktmischung hergestellt wird. Allerdings sind einige Änderungen notwendig. Ein zweiter Ofen auf der linken Seite wird unabhängig eine konstante Verdampfungsrate sicherstellen. Anstelle von CO/CO_2 wird Inertgas durch den entsprechenden Einlass geführt. So kann dessen Temperatur geregelt werden, bis es die Mischungszone erreicht. Ein weiterer Inertgasstrom passiert das Zinkschiffchen und hält so die Verdampfungsrate konstant. Ein dritter Strom führt ein Sauerstoff/Inertgas-Gemisch mit stöchiometrischem Sauerstoffgehalt in die Mischungszone. Es ist schwierig, eine gute Mischung bei laminarer Strömung zu erhalten. So ist es sinnvoll zumindest gleiche Gasgeschwindigkeiten in dem Bereich zu haben, wo die drei Ströme zusammen treffen.

Dimensionierung der Mischungszone

Nachfolgend wird die Mischungszone mit der Forderung ausgelegt, dass diese Geschwindigkeiten gleich sind.

Es gibt drei Gasströme: \dot{V}_1 ist der Inertgasstrom, dessen Temperatur variabel sein wird, \dot{V}_2 der Inertgasstrom zum Transport des Sauerstoffs, \dot{V}_3 der Inertgasstrom zum Transport des Zinkdampfes.

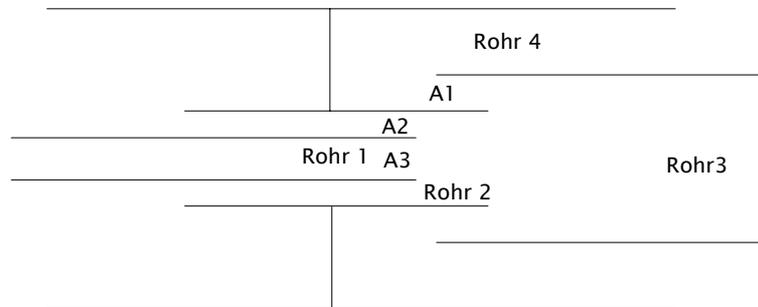


Abbildung 13.6: Die Mischungszone der Apparatur LABQUE.

Der Gasstrom \dot{V}_1 gelangt durch das Rohr 4, \dot{V}_2 durch das Rohr 2, und \dot{V}_3 durch das Rohr 1. Die Querschnittsflächen, die von den Gasströmen passiert werden, berechnen sich wie folgt. Die Nummerierung der Flächen ist an die verschiedenen Gasströme geknüpft (\dot{V}_1 geht mit v_1 durch A_1 im Rohr 4, die Durchmesser beziehen sich auf die Rohrnummern)

$$A_1 = \frac{\pi}{4}(d_3^2 - D_2^2), \quad A_2 = \frac{\pi}{4}(d_2^2 - D_1^2), \quad A_3 = \frac{\pi}{4}(d_1^2) \quad (\text{Gl. 13.14})$$

Vor der Auswahl der Rohrdurchmesser müssen die Variablen festgelegt werden die einen Einfluss auf die Gasgeschwindigkeiten haben. Bei Lewis (1992) ist $d_4 = 0,45$ m, $d_3 = 0,02$ m und $d_1 = 0,005$ m. Der Gasstrom \dot{V}_3 variiert zwischen $0,6 \times 10^{-6}$ und $1,0 \times 10^{-6}$ m³/s.

Hier hingegen kommen die Vorgaben aus Vorversuchen und verfügbaren Rohrdurchmessern zum Tragen:

$\dot{V}_{Ar}^{\max} = 0,05 \times 10^{-3}$ m³/s in Übereinstimmung mit den Vorversuchen. Die Verdünnung beträgt 43 auf Grund eines \dot{m}_{Zn} von $3,3 \times 10^{-6}$ kg/s.

$$\dot{V}_1 = 10 \dot{V}_3 \text{ und } d_4^{\max} = 0,034 \quad (\text{Gl. 13.15})$$

d = innerer Rohrdurchmesser, D = äußerer Rohrdurchmesser

Tabelle13.8: Die Rohrdimensionen, Querschnittsflächen, Gasgeschwindigkeiten und Gasdurchsätze.

Grösse				
d[m]	d ₁ = 0,006	d ₂ = 0,010	d ₃ = 0,024	d ₄ = 0,034
D[m]	D ₁ = 0,008	D ₂ = 0,013	D ₃ = 0,028	D ₄ = 0,038
A[m ²]	A ₁ = 0,000320	A ₂ = 0,0000283	A ₃ = 0,0000283	
v [m/s]	v ₁ = 0,130	v ₂ = 0,148	v ₃ = 0,148	
\dot{V} [10 ⁻³ m ³ /s]	\dot{V}_1 = 0,0417	\dot{V}_2 = 0,00417	\dot{V}_3 = 0,00417	

Die Geschwindigkeiten sind zwar relativ klein aber ähnlich. \dot{V}_1 ist zehn mal grösser als \dot{V}_2 und \dot{V}_3 , somit wird der Forderung nach einem entsprechenden Verdünnungsverhältnis Rechnung getragen.

Strömung und Wärmeübergang

Zur Beantwortung der Frage, ob die verwendeten Gasdurchsätze in der Laborapparatur auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt werden können, sind neben der Kenntnis des Wärmeübergangskoeffizienten zur Berechnung der Austrittstemperatur zunächst die Stoffströme zur Ermittlung des Strömungszustands nötig.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Zn wird experimentell durch Vorversuche bestimmt und beträgt etwa $4,2 \times 10^{-6}$ kg/s .

Danach ergibt sich Volumenstrom von Zn :

$$\dot{V}_{Zn} = \frac{\dot{m}_{Zn}}{M_{Zn}} \cdot V_0 = \frac{0,0042 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{65 \cdot 10^{-3}} = 1,447 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} \quad (\text{Gl. 13.16})$$

Für ein Verdünnungsverhältnis von 50 berechnet sich der Inertgasdurchsatz (hier Argon) zu:

$$\dot{V}_{Ar} = 50 \cdot \dot{V}_{Zn} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 50 \cdot 0,001447 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 0,072 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \quad (\text{Gl. 13.17})$$

Der Massenstrom wird mit der Dichte von Argon ermittelt $\rho_{298K} = 1,1233 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

$$\dot{m} = \dot{V} \cdot \rho_{298K} = 0,072 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1233 \frac{\text{kg m}^3}{\text{m}^3 \text{ s}} = 0,0808 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (\text{Gl. 13.18})$$

Mit Gleichung 13.19 wird nun die Reynoldszahl für den Argonstrom bestimmt:

$$\text{Re} = \frac{4\dot{m}}{\pi d \mu} = \frac{4 \cdot 0,0808 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}}{\pi \cdot 0,026 \cdot 350 \cdot 10^{-7} \text{ s} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}} = 113 \quad (\text{Gl. 13.19})$$

Der Strömungszustand ist demnach laminar und die Nusseltzahl kann mit 3,66 für eine vollausgebildete laminare Stömung angesetzt werden. So erhält man für den Wärmeübergangskoeffizienten:

$$\lambda_{1200\text{K}}^{\text{Ar}} = 76,3 \times 10^{-3} \text{ W/m K}, d = 0,026 \text{ m} \quad (\text{Gl. 13.20})$$

$$\alpha = \frac{\text{Nu} \cdot \lambda}{D} = \frac{3,66 \cdot 76,5 \cdot 10^{-3}}{0,026} \frac{\text{W}}{\text{mK}} = 10,74 \text{ W/m}^2 \text{ K} \quad (\text{Gl. 13.21})$$

Mit Gleichung 13.22 (Incopera 1990) wird die Gastemperatur am Austritt berechnet ($x = 0,4$ m). Der Eingangswert liegt bei 298 K, die Temperatur des Rohres ist 1175K und $c_p^{1200\text{K}}$ ist $1,175 \times 10^3 \text{ J/kg K}$, der Massenstrom $0,0808 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$, und $P = \pi D$ mit $D = 0,026 \text{ m}$.

$$T_m(x) = T_s - (T_s - T_i) \exp\left(\frac{-Px\alpha}{\dot{m}c_p}\right) \quad (\text{Gl. 13.22})$$

$$T_m(0,4) = 1175 - (1175 - 298) \exp\left(\frac{-3,14 \cdot 0,026 \cdot 0,4 \cdot 10,74}{0,0808 \cdot 10^{-3} \cdot 1,175 \cdot 10^3}\right) = 1153 \text{ K} \quad (\text{Gl. 13.23})$$

Dimensionierung des Kühlers

Ein weiterer zu dimensionierender Teil der Apparatur ist der Kühler, der sich ausserhalb der geheizten Zonen befindet. Dies wird mit den Beziehungen 13.24, 13.25 und 13.22 erreicht:

$$\dot{m} = \frac{\text{Re} \pi d \mu}{4} \quad (\text{Gl. 13.24})$$

$$\text{Nu} = 0,023 \times \text{Re}^{0,8} \times \text{Pr}^{0,4} \quad (\text{Gl. 13.25})$$

Der Inertgasmassenstrom (hier Argon) variiert zwischen $0,059 \times 10^{-3}$ und $0,149 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$.

Der zweite Wert wurde für den Fall gewählt, dass die Verdampfungsrate infolge einer höheren Temperatur grösser ist. Der Rohrdurchmesser (d_3) beträgt 0,024 m. Die Viskosität von Argon beträgt $4,73 \times 10^{-5}$ kg/s m für 1200 K. Damit werden die folgenden Reynoldszahlen für die beiden Massenströme ermittelt: $Re_{0,059} = 66$ und $Re_{0,149} = 167$, demnach ist das System laminar.

Die Nusseltzahl ist 3,66 für diesen Fall. Die spezifische Wärme ist $c_p = 1,175$ kJ/kg K (1200 K) und die Wärmeleitfähigkeit ist $\lambda = 76,3 \times 10^{-3}$ W/m K (1200K). T_s ist 298 K und T_i beträgt 1173 K. Tabelle 13.9 gibt die Temperaturen für verschiedene Längen des Wärmetauschers und einen minimalen bzw. maximalen Inertgasstrom an.

Tabelle 13.9: Die Länge des Wärmetauschers bei verschiedenen Temperaturen und Massendurchsätzen.

x [m]	0,3	0,3	0,5	0,5	1,0
\dot{m} [10^{-3} kg/s]	0,059	0,149	0,059	0,149	0,149
$T_m(x)$ [K]	317	493	300	370	304

Der Schmelzpunkt von Zink liegt bei 693 K für 10^5 Pa, so ist also eine Länge von 0,5 m für die gekühlte Zone ausreichend.

Temperatur am Austritt des Zinkschiffchens

Um sicher zu stellen, dass der im Schiffchen erhaltene Zinkdampf beim Eintritt in die Mischungszone eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes von Zink für das zu erwartende Verdünnungsverhältnis hat, wird die Temperatur dieses Gasstromes (V_3) mit Gleichung 13.22 (Incopera 1990) berechnet.

Die Berechnung liefert mit den zugehörigen Stoffdaten für einen Massenstrom von $5,57 \times 10^{-6}$ kg/s bei einer Eintrittstemperatur von 298 K und einer Wandtemperatur von 1080 K nach einer Strecke von 0,3 m eine Gastemperatur von ebenfalls 1080 K. Für den gleichen Durchsatz wird diese Temperatur auch nach bereits 0,05 m erreicht. Wird der Durchsatz um den Faktor 10 angehoben, so beträgt die Gastemperatur immer noch 1070 K nach 0,3 m. Für die angestrebten Verdünnungsverhältnisse liegt diese Temperatur immer oberhalb der Siedetemperatur von Zink.

13.5 Zink / Zinkoxid – Bestimmung

Für die Aussagen der Experimente mit den Solarreaktoren als auch mit der Laborapparatur ist die genaue Bestimmung des Zink- bzw. Zinkoxidgehaltes von grosser Bedeutung.

Nachfolgend wird die spektrometrische Methode vorgestellt, die für die Untersuchungen in dieser Arbeit angewendet wird. Im Anschluss finden sich die Beziehungen um aus den Analysedaten die Gehalte und Ausbeuten sowie Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen.

13.5.1 Analyse mittels Röntgendiffraktometrie

Röntgenstrahlen mit Wellenlängen in der Grössenordnung der interatomaren Abstände (0,1 nm) werden in Kristallen an deren Gitterebenen die im Abstand d zueinander liegen gebeugt, analog zur Beugung des Lichtes an einem optischen Gitter (West 1992). Bei der Beugung von zwei Strahlen (1,2) an zwei übereinanderliegenden Gitterebenen legt der Strahl, der an der oberen Ebene gebeugt wird, einen kürzeren Weg zurück als der zweite, an der unteren Ebene gebeugte Strahl. Diese Wegdifferenz ist $2d \sin \theta$. Abbildung 13.7 veranschaulicht die geometrischen Verhältnisse.

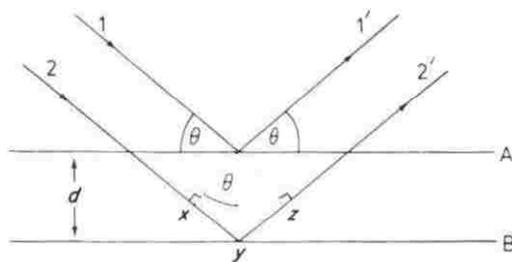


Abbildung 13.7: Zur Ableitung der Bragg'schen Bedingung (A,B = Netzebenen, d = Netzebenenabstand, θ = Winkel)

Daraus leitet sich das Bragg'sche Gesetz ab: $n\lambda = 2d \sin \theta$. Ist dieses erfüllt, dann sind die reflektierten Strahlen in Phase und verstärken sich. Ist das Gesetz nicht erfüllt, werden sie ausgelöscht. Die Ebenen haben für jede Kristallstruktur einen charakteristischen Abstand. Mit der Detektion der reflektierten Röntgenstrahlen erhält man Auskunft über die Eigenschaften des untersuchten Kristalls. Am PSI steht ein Röntgendiffraktometer (Philipps X'Pert) zur Verfügung, welches mit einer Datenbank zur Identifikation der stoffspezifischen Reflexe ausgerüstet ist. Wird als Strahlungsquelle $\text{Fe } K\alpha$ -Strahlung verwendet dann ergeben sich die Werte für 2θ aus Tabelle 13.10:

Tabelle 13.10: Beugungswinkel für Zink und Zinkoxid.

Zink 2θ (°)	46,0	49,5	55,1
Zinkoxid 2θ (°)	40,2	43,7	46,0

In einer von A. Weidenkaff betreuten Semesterarbeit werden von Estermann und Widmer (1997) die Flächen unter den jeweiligen Peaks mit der Substanzmenge für diese Pulveraufnahmen korreliert und eine Eichung vorgenommen, die eine quantitative Bestimmung von Zink und Zinkoxid in ihrem Stoffgemisch zulässt.

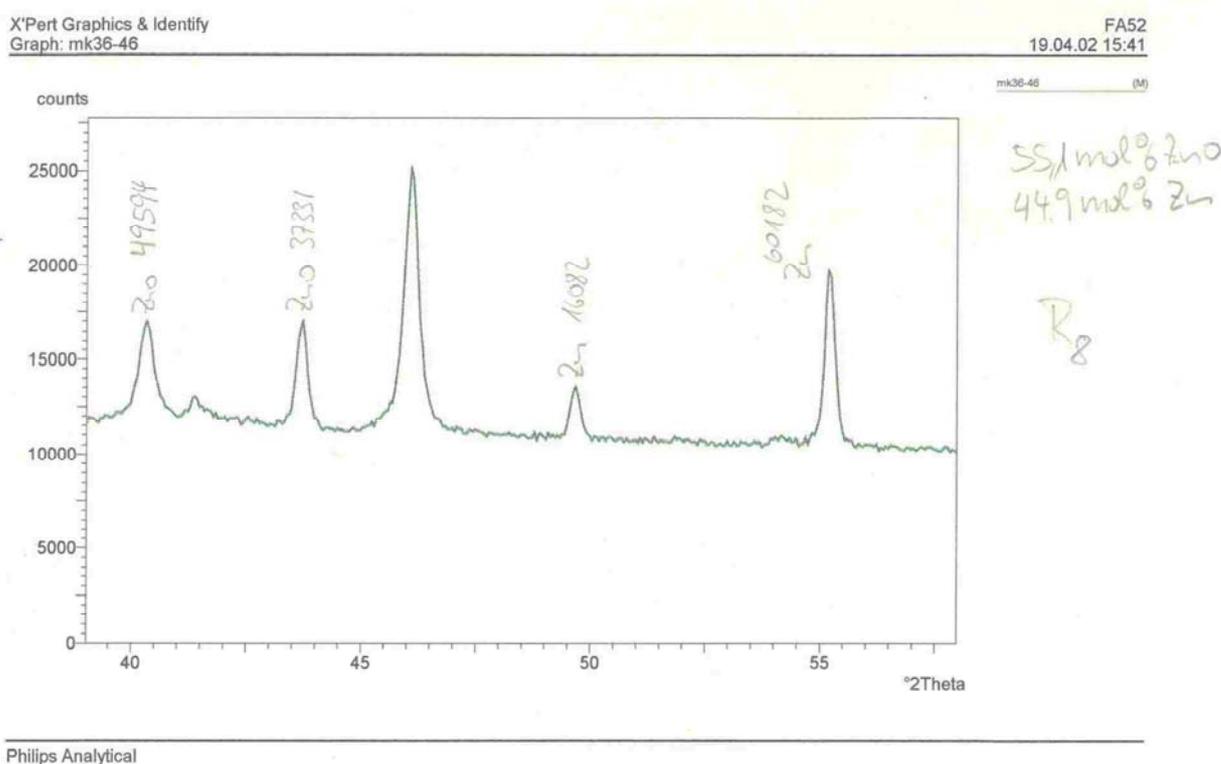


Abbildung 13.8: Typisches Röntgendiffraktogramm einer Zink/Zinkoxidmischung.

Der Reflex bei $46,0^\circ$ stammt sowohl von Zink als auch Zinkoxid und wird für die quantitative Auswertung nicht herangezogen. Es wird für diese Methode eine Genauigkeit von 7 % ermittelt. Abbildung 13.8 zeigt ein typisches Pulverdiffraktogramm für ein Stoffgemisch (Zink und Zinkoxid) aus einem Laborexperiment. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Methode so keine Fremdstoffe detektiert, da andere Reflexe nicht berücksichtigt werden. Die Summe aus Zink und Zinkoxid ergibt stets 100 %.

13.5.2 Berechnung von Ausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten

Die Bestimmung der Zinkmenge in einer Probe unbekannter Zusammensetzung erfolgt für alle drei verwendeten Versuchapparaturen mittels Röntgendiffraktometrie. Diese liefert jeweils mol % von Zink und Zinkoxid, die Gleichung 13.26 in Stoffmengenanteile umgerechnet werden:

$$n_{Zn} = \frac{\text{Auswaage}}{M_{Zn} + \frac{\%ZnO}{\%Zn} * M_{ZnO}} \quad (\text{Gl. 13.26})$$

Die Proben werden demnach nicht auf etwaige andere Bestandteile untersucht, da Stichproben ergeben, dass die Produkte ausschliesslich nur aus Zink und Zinkoxid bestehen.

Ausbeuten mit der Zink- Quench - Unit und dem SLOPE-Reaktor

Die Zinkausbeute, die mit diesen Reaktoren erhalten wird, ist definiert als der Quotient der gesamt erhaltenen Zinkmenge über alle Bereiche und der abreagierten Menge an Zinkoxid.

$$\text{Ausbeute} = \frac{n_{Zn_{tot}}}{n_{ZnO_{zers.}}} \quad (\text{Gl. 13.27})$$

Die lokale Zinkausbeute an einem bestimmten Ort ergibt sich dann zu:

$$\text{Ausbeute}_{\text{lokal}} = \frac{n_{Zn_{lok}}}{n_{ZnO_{zers.}}} \quad (\text{Gl. 13.28})$$

Es wird auch der Begriff des prozentualen Produktgehaltes an Zink verwendet, der nicht auf den Umsatz bezogen ist und so keine etwaigen nicht vollständigen Massenbilanzen berücksichtigt. Die Massenbilanz ist definiert als:

$$\%_{\text{re cov.}} = \frac{n_{Zn_{tot}}^{Zn} + n_{Zn_{tot}}^{ZnO}}{n_{ZnO_{zers.}}} \quad (\text{Gl. 13.29})$$

Die Massenbilanz entspricht der gesamt gefundenen Zinkmenge als Zink und Zinkoxid bezogen auf die zersetzte Zinkoxidmenge.

$$D = \frac{\dot{n}_{Ar}}{\dot{n}_{Zn}} \quad (\text{Gl. 13.30})$$

Das Verdünnungsverhältnis ist definiert als der Quotient der molaren Durchsätze von Argon und Zink.

Bei vollständiger Massenbilanz findet auch statt der gesamten Zinkmenge die dissoziierte Menge an Zinkoxid Verwendung:

$$D = \frac{n_{Ar}}{n_{ZnO_{zers.}}} \quad (\text{Gl. 13.31})$$

Ausbeuten mit der LABQUE-Apparatur

Für die Ausbeuten mit dieser Apparatur wird die Stoffmenge aus der Analyse wie oben berechnet. Die Gesamtausbeute ergibt sich jetzt aus dem Quotienten der insgesamt niedergeschlagenen Stoffmenge an Zink in allen Teilen der Apparatur und der verdampften Zinkmenge.

$$\text{Ausbeute} = \frac{n_{Zn_{tot}}}{n_{Zn_{verd.}}} \quad (\text{Gl. 13.32})$$

Stoffströme für Zink, Sauerstoff und Argon

Die wirkliche Experimentdauer ergibt sich aus der Differenz der Zeit in der das Schiffchen in der heißen Zone ruht und der Aufheizzeit des Schiffchens. Diese Zeit beträgt 80 Sekunden.

Die molaren Durchsätze von Argon, Sauerstoff und Zink ergeben sich dann zu:

$$\dot{n}_{Ar} = \frac{\dot{V}_{Ar}}{V_0}; \quad \dot{n}_{O_2} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{V_0}; \quad \dot{n}_{Zn} = \frac{\left(\frac{m_{Zn_{verd.}}}{M_{Zn}} \right)}{t_{tot} - t_{Aufheiz}} \quad (\text{Gl. 13.33})$$

Das Verdünnungsverhältnis wird mit Gl. 13.31 ermittelt und das Verhältnis von Zink zu Sauerstoff berechnet sich zu:

$$\frac{Zn}{O_2} = \frac{n_{Zn}}{n_{O_2}} = \frac{\dot{n}_{Zn}}{\dot{n}_{O_2}} \quad (\text{Gl. 13.34})$$

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von Zinkoxid

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit werden die nachfolgenden Beziehungen verwendet. Allgemein gilt:

$$k = \frac{r_{ZnO}}{p_{Zn} \cdot p_{O_2}} \quad (\text{Gl. 13.35})$$

$$\text{Die Reaktionsgeschwindigkeit ist: } r_{ZnO} = \frac{n_{ZnO}}{t_{tot} - t_{Aufheiz}} \quad (\text{Gl. 13.36})$$

Die flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich dann zu:

$$r_{ZnO} = \frac{n_{ZnO}}{(t_{tot} - t_{Aufheiz}) \cdot (A_{BET} \cdot m_{QW})}, \quad (\text{Gl. 13.37})$$

da die wirkliche Experimentdauer um den Betrag bis zur Aufheizung des Schiffchens (80 sec) kürzer ist. Die Oberfläche erhält man durch Multiplikation der Masse an eingesetzter Quarzwolle (m_{QW}) mit der spezifischen Oberfläche (A_{BET}), die mittels der BET-Methode ermittelt wird. Für den Fall eines Experimentes ohne Quarzwolle tritt an die Stelle des zweiten Ausdrucks im Nenner von Gleichung 13.37 die Fläche des Kondensationsrohres des Bereiches, wo das gebildete Zinkoxid entnommen wird.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Bildung von Zinkoxid

Der Partialdruck von Sauerstoff bzw. Zink am Eintritt in das Kondensationsrohr ist:

$$p_{O_2} = p_{tot} \frac{n_{O_2}}{n_{tot}} \quad \text{und} \quad p_{Zn} = p_{O_2} \frac{n_{Zn}}{n_{O_2}} \quad (\text{Gl. 13.38})$$

Für die Partialdrücke von Zink bzw. Sauerstoff gilt folgendes, wenn der Gesamtdruck 1 bar beträgt:

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{tot}} = \frac{1}{\frac{n_{Zn}}{n_{O_2}} + 1 + \frac{n_{Zn}}{n_{O_2}} D} \quad \text{und} \quad p_{Zn} = \frac{n_{Zn}}{n_{tot}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\left(\frac{n_{Zn}}{n_{O_2}}\right)} + D} \quad (\text{Gl. 13.39})$$

Für die Berechnung der Partialdrücke von Zink und Sauerstoff an weiteren Stellen des Rohres gelten die im theoretischen Teil dieser Arbeit vorgestellten Beziehungen, die die Drucke aus der Abreicherung der Gasphase an Zink bzw. Sauerstoff durch gebildetes Zinkoxid berücksichtigen. Damit erhält man für die flächenbezogene Geschwindigkeitskonstante Gleichung 13.40:

$$k = \frac{r_{ZnO} = \frac{n_{ZnO}}{(t_{tot} - t_{Aufheiz}) \cdot (A_{BET} \cdot m_{QW})}}{\left(\frac{1}{\frac{n_{Zn}}{n_{O_2}} + 1 + \frac{n_{Zn}}{n_{O_2}} D} \right) \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{\left(\frac{n_{Zn}}{n_{O_2}}\right)} + D} \right)} = \frac{r_{ZnO} = \frac{\frac{m_{ZnO}}{M_{ZnO}}}{(t_{tot} - t_{Aufheiz}) \cdot (A_{BET} \cdot m_{QW})}}{\left(\frac{1}{2 + \frac{\dot{n}_{Zn}}{\dot{n}_{O_2}} + 2 \frac{\dot{n}_{Zn}}{\dot{n}_{O_2}} D + 2D + \frac{1}{\left(\frac{\dot{n}_{Zn}}{\dot{n}_{O_2}}\right)} + \frac{\dot{n}_{Zn}}{\dot{n}_{O_2}} D^2} \right)} \right)} \quad \text{Gl.13.40}$$

13.6 Fehleranalyse

Der Gesamtfehler der verschiedenen indirekten Messgrößen wird mittels des Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes ermittelt. Das Messergebnis für eine indirekte Messgröße z als Funktion zweier direkt gemessener Größen x und y ergibt sich zu $z = f(x; y)$

Für die Messunsicherheit von z erhält man mit bekannten Messunsicherheiten für x und y :

$$\Delta z = \sqrt{(f'_x(x; y) \cdot \Delta x)^2 + (f'_y(x; y) \cdot \Delta y)^2} \quad (\text{Gl. 13.41})$$

Die Messunsicherheiten der verschiedenen direkten Messgrößen werden im Folgenden ermittelt und quantifiziert, um damit die Ausdrücke für die verschiedenen indirekten Messgrößen abzuleiten (Bronstein 1993).

Fehler bei den Experimenten mit dem SLOPE-Reaktor

Neben dem Fehler bei der Temperaturmessung mittels Thermoelementen, für den das Gleiche gilt wie bei den Experimenten mit der Labque-Apparatur (siehe unten), sind die Fehler bei der Berechnung der Zinkausbeute nach Gleichung 13.27 zu berücksichtigen.

und man erhält für den Fehler:
$$\Delta Y = \sqrt{\left(\frac{\Delta n_{Zn}}{n_{ZnO_{\text{ersetzt}}}}\right)^2 + \left(\frac{n_{Zn} \cdot \Delta n_{ZnO_{\text{ersetzt}}}}{(n_{ZnO_{\text{ersetzt}}})^2}\right)^2} \quad (\text{Gl. 13.42})$$

mit den Einzelfehlern Δn_{Zn} und $\Delta n_{ZnO_{\text{ersetzt}}}$:

Die Stoffmenge an Zink ergibt sich aus Gleichung 13.26 wobei die mol-% mittels Röntgenbeugung ermittelt werden.

Für den Fehler der Zinkstoffmenge erhält man dann mit $\% \text{ ZnO} + \% \text{ Zn} = 100$ und $X_{Zn} = \frac{\% \text{ Zn}}{100}$:

$$\Delta n_{Zn} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \text{Auswaage}}{M_{Zn} + \frac{1 - X_{Zn}}{X_{Zn}} \cdot M_{ZnO}}\right)^2 + \left(\frac{M_{ZnO} \cdot \text{Auswaage} \cdot \Delta X_{Zn}}{[M_{Zn} X_{Zn} + (1 - X_{Zn}) M_{ZnO}]^2}\right)^2} \quad (\text{Gl. 13.43})$$

Die Fehler für die Auswaage und die Molprozentage von Zink sind Tabelle 13.11 zu entnehmen.

Tabelle 13.11: Fehler bei der Ausbeuteberechnung.

Fehlerquelle	Fehler
Systematischer Fehler der Waage	10^{-5} kg
Stochastischer Fehler der Waage	3×10^{-6} kg
Analysefehler bei Röntgenbeugung	$10 \% = X_{Zn}/10$

$$\text{Somit betr\"agt } \Delta_{\text{Auswaage}} = \sqrt{(10^{-5} \text{ kg})^2 + (3 \cdot 10^{-5} \text{ kg})^2} = 1,044 \cdot 10^{-5} \text{ kg} . \quad (\text{Gl. 13.44})$$

F\"ur den Fehler der zersetzten Zinkoxidmenge ($n_{\text{ZnO}} = m_{\text{ZnO}} / M_{\text{ZnO}}$) ist nur der W\"aagefehler ausschlaggebend. Dieser ergibt sich mit Gleichung 13.45:

$$\Delta m_{\text{ZnO}} = \sqrt{(\Delta m_{\text{ZnO vorher}})^2 + (\Delta m_{\text{ZnO nachher}})^2} \quad (\text{Gl. 13.45})$$

wenn $m_{\text{ZnO}} = m_{\text{ZnO vorher}} - m_{\text{ZnO nachher}}$. Man erh\"alt: $\Delta m_{\text{ZnO}} = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$.

Damit wird $\Delta n_{\text{ZnO zersetzt}} = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Fehler bei den Experimenten mit der Labque-Apparatur

F\"ur die Ermittlung des Gesamtfehlers bei der Bestimmung der lokalen ZnO-Massen ohne die Verwendung von Quarzwolle ist eine Absch\"atzung der folgenden Einzelfehler einerseits f\"ur die Massenbestimmung, andererseits f\"ur die L\"angenbestimmung, sowie der Fehler bei der Temperaturbestimmung notwendig.

Massenfehler:

Die Gesamtmasse an ZnO entspricht der Differenz des Rohrgewichtes mit und ohne ZnO.

$$m_{\text{ZnO}} = m_{\text{Rohr mit ZnO}} - m_{\text{Rohr leer}} \quad (\text{Gl. 13.46})$$

F\"ur den Fehler erh\"alt man:

$$\Delta m_{\text{ZnO}} = \sqrt{(\Delta m_{\text{Rohr mit ZnO}})^2 + (\Delta m_{\text{Rohr leer}})^2} \quad (\text{Gl. 13.47})$$

F\"ur die Fehler der Zinkoxidmassen im Rohr ist neben dem systematischen Fehler der Waage, der stochastische Fehler der Waage, sowie ein Ortsfehler bei der Probennahme von Bedeutung. Die Ablesbarkeit der Waage (Mettler-Toledo PM 480 Delta Range) betr\"agt 10^{-5} kg und ihre Reproduzierbarkeit $3 \times 10^{-6} \text{ kg}$.

Tabelle 13.12: Fehler bei der Bestimmung der Zinkoxidmassen.

Fehlerquelle	Fehler
Systematischer Fehler der Waage	10^{-5} kg
Stochastischer Fehler der Waage	$3 \times 10^{-6} \text{ kg}$
Entnahmefehler von m_{ZnO}	10 %

Das Produkt wird wie im experimentellen Teil beschrieben mittels Salzs\"aure sukzessive gel\"ost und die Rohrmasse bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass das Produkt gleichm\"assig auf der Rohrwand verteilt ist, wird dieser Entnahmefehler mit 10% angesetzt, f\"ur den Fall, dass der Meniskus, oberhalb bzw. unterhalb der Markierung liegt.

$$\text{Damit wird } \Delta m_{\text{Rohr mit ZnO}} = \sqrt{(10^{-5} \text{ kg})^2 + (3 \cdot 10^{-6} \text{ kg})^2 + \left(\frac{m_{\text{ZnO}}}{10}\right)^2} \quad (\text{Gl. 13.48})$$

$$\text{und } \Delta m_{\text{Rohr leer}} = \sqrt{(10^{-5} \text{ kg})^2 + (3 \cdot 10^{-6} \text{ kg})^2 + \left(\frac{m_{\text{ZnO}}}{10}\right)^2} \quad (\text{Gl. 13.49})$$

Damit ergäbe sich mit Gleichung 13.46 zum Beispiel ein Fehler von 0,023 g für eine Zinkoxidmasse von 0,2 g.

Längenfehler:

Die Länge des Abschnittes, in dem ZnO entnommen wird, ergibt sich aus der Länge des Rohres mit ZnO und der Länge des Rohres ohne ZnO.

$$l_{\text{ZnO}} = l_{\text{Rohr mit ZnO}} - l_{\text{Rohr leer}} \quad (\text{Gl. 13.50})$$

Für den Fehler folgt dann:

$$\Delta l_{\text{ZnO}} = \sqrt{(\Delta l_{\text{Rohr mit ZnO}})^2 + (\Delta l_{\text{Rohr leer}})^2} \quad (\text{Gl. 13.51})$$

Die Einzelfehler ergeben sich aus Tabelle 13.13.

Tabelle 13.13: Einzelfehler bei der Längenbestimmung.

Fehlerquelle	Fehler
Systematischer Fehler des Lineals	10^{-4} m
Stochastischer Fehler des Lineals	$5 \times 10^{-5} \text{ m}$

$$\text{Damit wird } \Delta l_{\text{Rohr mit ZnO}} = \sqrt{(10^{-4} \text{ m})^2 + (5 \cdot 10^{-5} \text{ m})^2} = \Delta l_{\text{Rohr leer}} = 1,118 \times 10^{-4} \text{ m}$$

Der Gesamtfehler bei der Längenbestimmung ist dann: $\Delta l_{\text{ZnO}} = 1,58 \times 10^{-4} \text{ m}$

Temperaturfehler:

Für den Fehler bei der Temperaturmessung mittels Thermoelement sind der systematische Fehler und der stochastische Fehler des verwendeten Multimeters, sowie der Fehler durch den Einfluss der Wärmestrahlung zu berücksichtigen. Der Wärmeübergang durch Strahlung ist proportional der vierten Potenz der Temperatur, während er beim konvektiven Wärmeübergang nur proportional der ersten Potenz ist. So ist der Fehler gerade für höhere Temperaturen als besonders gross zu erwarten. Das Temperaturprofil in der Apparatur wurde mittels der beschriebenen speziellen Messsonde (siehe Abbildung 6.5) bestimmt. Diese ermöglicht eine Unterscheidung zwischen Gastemperatur T_{∞} und Wandtemperatur T_w .

Nach Figliola und Beasley (1995) ist die Berechnung des Fehlers infolge Wärmestrahlung, unter der Voraussetzung, dass die Umgebung als schwarzer Körper zu sehen ist, durch die Gleichung 13.52 gegeben:

$$e_r = (T_p - T_\infty) = \frac{F \varepsilon \sigma}{\alpha} (T_w^4 - T_p^4) \quad (\text{Gl. 13.52})$$

Der Formfaktor F wird eins gesetzt, die Emissivität eines Typ-K-Thermoelements beträgt etwa 0,8. Die Stefan-Boltzmann Konstante σ beträgt $5,669 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$. Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten geschieht über die Nusseltzahl die der Graphik (Moffat, 1996) entnommen wird. Dazu wird die Reynoldszahl mit Gleichung 13.19 berechnet. Da Argon in grossem Überschuss vorliegt, werden dessen Dichte (ρ) ($1,1233 \text{ kg/m}^3$) und Viskosität (μ) ($3 \times 10^{-5} \text{ kg/m s}$) sowie die Geschwindigkeit (v) des inneren Stromfadens bei laminarer Strömung ($0,26 \text{ m/s}$) verwendet. Der Rohrdurchmesser der Messsonde beträgt $0,005 \text{ m}$. Damit erhält man $Re = 41,72$. Die Nusseltzahl beträgt dann für eine parallele Strömung zum Thermoelement etwa 1,1. Daraus ergibt sich mit einem Wärmeleitkoeffizienten von $76,3 \times 10^{-3}$ mit Gleichung 13.21 ein Wärmeübergangskoeffizient von $16,786 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$. Die Wandtemperatur (T_w) beträgt 1210 K und die Temperatur des Thermoelements (T_p) 1206 K . Man erhält für den Fehler (e_r) dann einen Wert von $76,2 \text{ K}$.

Tabelle 13.14: Einzelfehler für die Temperaturmessung.

Fehlerquelle	Fehler
Systematischer Fehler des Multimeters	10^{-1} K
Stochastischer Fehler des Multimeters	$5 \times 10^{-2} \text{ K}$
Fehler durch Wärmestrahlung (1200K)	$76,2 \text{ K}$

Der Gesamtfehler bei der Temperaturmessung ergibt sich somit zu:

$$\Delta T = \sqrt{(10^{-1} \text{ K})^2 + (5 \cdot 10^{-2} \text{ K})^2 + (76,2 \text{ K})^2} = 76,200082 \text{ K} \quad (\text{Gl. 13.53})$$

Der Fehler durch Strahlung überlagert also die Fehler des Multimeters deutlich.

Fehler der Eingangsdaten im Diffusionsmodell

Für die Ermittlung des Fehlers bei der Berechnung der ZnO-Massen mittels des Diffusionsmodells, ist der Fehler aus der Berechnung des Diffusionskoeffizienten heranzuziehen sowie die Fehler bei der Ermittlung des Zn/O₂-Verhältnis und der Fehler des Gesamtgasstromes.

Für die Durchflussmessung der Gase Sauerstoff und Argon werden handelsübliche Massendurchflussmessgeräte der Firma Bronkhurst verwendet. Deren Auswahl geschieht auf der Basis der zu erwartenden Stoffströme, so dass der kleinstmögliche Fehler im entsprechenden Messbereich anzusetzen ist. Der verwendete Regler zeigt die Öffnung des Ventils in % an.

Tabelle 13.15: Einzelfehler der Volumenströme.

Fehlerquelle	Fehler
Systematischer Fehler des 'Flowmeters'	2 %
Stochastischer Fehler des 'Flowmeters'	< 0,1 %
Reglerfehler	1 %

$$\Delta \dot{V} = \sqrt{\left(\frac{\dot{V}}{50}\right)^2 + \left(\frac{\dot{V}}{1000}\right)^2 + \left(\frac{\dot{V}}{100}\right)^2} \quad (\text{Gl. 13.54})$$

Damit ergibt sich ein Gesamtfehler bei der Durchflussmessung für einen Gasdurchsatz von 1 l/s: $\Delta \dot{V} = 0,022 \text{ l/s}$. Bei einem Durchfluss von 0,17 ml/s beträgt der Fehler 0,004 ml/s.

Die molaren Ströme sind dann: $\dot{n}_i = \frac{\dot{V}_i}{V_0}$ (Gl. 13.55)

Für die Ermittlung des Zinkgasstromes sind der Fehler bei der Bestimmung des Massenverlustes im Zinkschiffchen sowie der Fehler bei der Zeitmessung zu berücksichtigen.

Massenfehler:

Die Massendifferenz von Zink im Schiffchen ergibt sich durch die Differenz seines Gewichtes mit und ohne Zink:

$$m_{\text{Zn}} = m_{\text{Schiff mit Zn}} - m_{\text{Schiff leer}} \quad (\text{Gl. 13.56})$$

Für den Fehler erhält man mit Gleichung 13.56:

$$\Delta m_{\text{Zn}} = \sqrt{(\Delta m_{\text{Schiff mit Zn}})^2 + (\Delta m_{\text{Schiff leer}})^2} \quad (\text{Gl. 13.57})$$

Für die Fehler der Schiffchenmassen ist dann der systematische und der stochastische Fehler der Waage von Bedeutung (siehe Tabelle 13.16).

Tabelle 13.16: Einzelfehler bei der Ermittlung der verdampften Zinkmenge.

Fehlerquelle	Fehler
Systematischer Fehler der Waage	10^{-5} kg
Stochastischer Fehler der Waage	3×10^{-6} kg

$$\text{Damit wird } \Delta m_{\text{Schiff mit Zn}} = \sqrt{(10^{-5} \text{ kg})^2 + (3 \cdot 10^{-5} \text{ kg})^2} \quad (\text{Gl. 13.58})$$

$$\text{Und } \Delta m_{\text{Schiff leer}} = \sqrt{(10^{-5} \text{ kg})^2 + (3 \cdot 10^{-5} \text{ kg})^2} \quad (\text{Gl. 13.59})$$

und der Gesamtfehler beträgt dann: $\Delta_{\Delta m} = 4,472 \times 10^{-5}$ kg

Fehler bei der Zeitmessung:

Neben den Fehlern der Stoppuhr selbst ist der Bedienungsfehler bei zu frühem oder zu spätem Start oder Stopp zu berücksichtigen.

Tabelle 13.17: Einzelfehler bei der Zeitmessung.

Fehlerquelle	Fehler
Systematischer Fehler der Uhr	10^{-2} s
Stochastischer Fehler der Uhr	5×10^{-3} s
Bedienungsfehler	2 s

$$\Delta t = \sqrt{(2 \text{ s})^2 + (10^{-2} \text{ s})^2 + (5 \cdot 10^{-3} \text{ s})^2} \quad (\text{Gl. 13.60})$$

Damit ergibt sich ein Fehler von $\Delta t = 2,0000312 \text{ s}$

Gesamtfehler für den Zinkstrom

Aus $\dot{n}_{\text{Zn}} = \frac{\Delta m_{\text{Zn}}}{t}$ ergibt sich der Gesamtfehler für den Zinkstrom mit Gleichung 13.61:

$$\Delta \dot{n}_{\text{Zn}} = \sqrt{\left(\frac{1}{M_{\text{Zn}} t} \Delta_{\Delta m_{\text{Zn}}} \right)^2 + \left(-\frac{\Delta m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}} t^2} \Delta t \right)^2} \quad (\text{Gl. 13.61})$$

13.7 Berechnung der Diffusionskoeffizienten von Zn und O₂ in Ar

Mit Gleichung 13.62 (Fuller, Schettler, Giddings 1966) lässt sich der Diffusionskoeffizient für niedrige Drucke berechnen.

$$D_{1,2,T} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} \right)^{0,5} \cdot 1,013}{p \left[(\sum v_1)^{1/3} + (\sum v_2)^{1/3} \right]^2} \quad (\text{Gl. 13.62})$$

$T = 1000 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$, $v_{Ar} = 16$, $M_{Ar} = 39,95 \text{ g/mol}$ und $M_{Zn} = 65,39 \text{ g/mol}$. Für Zn liegen keine Daten für das Diffusionsvolumen v vor. Allerdings entspricht dies vom Betrage ungefähr der Hälfte des Atomgewichtes (Keunecke).

Mit $v_{Zn} = 32,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ergibt sich $D_{Zn-Ar} = 1,11 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Eine genauere Bestimmung des Diffusionsvolumen von Zink ist mittels eines Fits der Molmassen und Diffusionsvolumina von bekannten Stoffen möglich (Meier 2003)

Tabelle 13.18: Atom/Mol- massen und Diffusionsvolumina.

Stoff	VDI 1994		Reid 1987
	M (g/mol)	Diff.Vol. (cm ³ /mol)	Diff.Vol. (cm ³ /mol)
He	4	2,88	2,67
Ne	20,18	6	6
Ar	39,948	16,1	16,2
Kr	83,798	22,8	24,5
Xe	131,293	37,9	32,7
Zn	65,409	19,7	18,7

Tabelle 13.18 zeigt die ermittelten Werte auf Grundlage der Daten aus zwei Referenzen (VDI 1994, Reid 1987).

M = Molmasse (g / mol), v = Diffusionsvolumen, T = Temperatur (K) und p = Druck (bar)

Für $T = 1000 \text{ K}$ ergibt sich dann mit Gleichung 13.62 ein Diffusionskoeffizient von $D_{\text{Zn-Ar}} = 1,325 \text{ cm}^2/\text{s}$ (mit $v_{\text{Zn}} = 19,7$) und $D_{\text{Zn-Ar}} = 1,346 \text{ cm}^2/\text{s}$ (mit $v_{\text{Zn}} = 18,7$).

Nach Lédé et al. (2001) entspricht der Diffusionskoeffizient von Zn in Ar etwa dem von Ar in Ar.

So erhält man mit Gleichung 13.62 bei 1000K für $D_{\text{Ar-Ar}} = 1,609 \text{ cm}^2/\text{s}$ und bei 1200K für $D_{\text{Ar-Ar}} = 2,214 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Nach Chapman (1970) wird der Diffusionskoeffizient nach Gleichung 13.63 berechnet:

$$D_{1,2} = \frac{18,583 T^{3/2} [(M_1 + M_2) / M_1 M_2]^{1/2}}{p \cdot \sigma_{1,2}^2 \Omega} \quad (\text{Gl. 13.63})$$

wobei $\Omega = f\left(\frac{kT}{\varepsilon_{1,2}}\right)$ das Kollisionsintegral angibt mit $\varepsilon_{1,2} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}$. Hier sind ε und σ

Kraftkonstanten bzw. Kollisionsdurchmesser mit $\sigma_{1,2} = 0,5 (\sigma_1 + \sigma_2)$

Für Zink gibt es weder Daten für das Kollisionsintegral noch für die Kraftkonstante. Mit den Werten von Quecksilber (Hirschfelder 1954) ergibt sich Tabelle 13.19:

Tabelle 13.19: Atom- Molmassen, Kraftkonstanten und Kollisionsdurchmesser für die Berechnung nach Chapman.

	M(g/mol)	ε	σ (pm)
Ar	39,948	$1,2881 \times 10^{-21}$	354,2
O ₂	32	$1,4731 \times 10^{-21}$	346,7
Zn(Hg)	65,409	$1,0355 \times 10^{-20}$	296,6

Mit kT (1200 K) = $1,6567 \times 10^{-20}$ (J/mol) erhält man Tabelle 13.20.

Tabelle 13.20: Kraftkonstanten, Kollisionsdurchmesser und Kollisionsintegrale.

$\varepsilon_{\text{Ar},\text{O}_2}$	$\varepsilon_{\text{Ar},\text{Zn}}$	$\sigma_{\text{Ar},\text{O}_2}$ (pm)	$\sigma_{\text{Ar},\text{Zn}}$ (pm)	$\frac{kT}{\varepsilon}(\text{Ar},\text{Zn})$	$\frac{kT}{\varepsilon}(\text{Ar},\text{O}_2)$	$\Omega_{\text{Ar},\text{O}_2}$	$\Omega_{\text{Ar},\text{Zn}}$
$1,37 \times 10^{-21}$	$3,65 \times 10^{-21}$	350,45	325,55	12,03	4,54	0,73	0,86

Die Kollisionsintegrale werden durch eine Kurvenanpassung aus tabellierten Werten (Hirschfelder 1954 in Cussler 1997) erhalten.

Damit erhält man für die Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Zn,Ar}} = 1,71 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_{\text{O}_2,\text{Ar}} = 2,06 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei einer Temperatur von 1200 K.

Lewis (1992) verwendet die Gleichung nach Wilke und Lee (1955):

$$D_{1,2} = \frac{C \cdot T^{3/2} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}}{p \cdot \sigma_{1,2}^2 \cdot \Omega} \quad \text{mit } C = 1,07 \cdot 10^{-3} - 2,46 \cdot 10^{-4} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} \quad (\text{Gl. 13.64})$$

Der ermittelte Wert bei 1123 K liegt dann bei: $D_{\text{Zn,Ar}} = 1,40 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die Verwendung der Gleichungen nach Fuller et al. (Gleichung 13.62) bzw. nach Wilke und Lee (Gleichung 13.64) führt mit den entsprechenden Datenquellen zu folgender Tabelle (Meier 2003) mit den entsprechenden Mittelwerten:

Tabelle 13.21: Diffusionskoeffizienten für Zn und Sauerstoff in Argon bei 1250 K nach Fuller.

Fuller et al.	VDI	Reid	Keunecke	Lédé	Mittelwert
$D_{\text{Zn,Ar}}(\text{cm}^2/\text{s})$	1,96	1,99	1,63	2,34	1,98
$D_{\text{O}_2,\text{Ar}}(\text{cm}^2/\text{s})$	2,45	2,46	2,45	2,45	2,45

Tabelle 13.22: Diffusionskoeffizienten für Zn und Sauerstoff in Argon bei 1250 K nach Wilke und Lee.

Wilke und Lee	Reid	Hirschfelder(Cussler)	Hirschfelder(Keunecke)	Lewis	Mittelwert
$D_{\text{Zn,Ar}}(\text{cm}^2/\text{s})$	1,64	1,64	1,99	1,68	1,73
$D_{\text{O}_2,\text{Ar}}(\text{cm}^2/\text{s})$	2,34	2,33	2,40	2,40	2,37

13.8 Diffusionsmodell-Matlab-Code

Nachfolgend ist der Code dargestellt für den Fall das Sauerstoff im Experiment im Überschuss vorliegt:

```

clear all;
%Diffusionsmodell 1 for Zn-O2 System'DmZnorig'(O2 is in excess in the
experiment)
ntot= 0.00134;%This is the total molar flow rate of the gas. It is taken
from experimental data at
    %the molar Zn flow rate in moles/sec at the reactor entrance
times the Dilution
    %ratio, D
T= 1200; %This is the gas temperature, taken from the experiment .
D= 1.88*10^-4; %Calculated Diffusion coefficient of Zn in Ar at 1250 K
and 1 bar Ar
    % if Temperature is changed from 1250 K, the new D =
(Tnew/1250)^1.5*2*10^-4
phro= 101325/(8.314*T);
    %phro is the concentration of the gas, in the mathematical
development it is c.
R= 0.012;%diameter of tube(m)
L=0.33;%length of tube(m)
dr=0.003;%distance between nodes in r-direction
dx=0.03;% distance between nodes in x direction
m=L/dx+1; %number of nodes in the x-direction
n=R/dr+1; %number of nodes in the r direction

Area=pi*(0.024)^2/4; %[m2]Area is the crosssectional area of the
condensation Tube.
umax= 2*ntot/(phro*Area); %[m/s]ntot/(phro*Area) is the average gas
velocity .
CMAX=(244/(8.314*T)); %CMAX[mol/m3] is the concentration of Zn in the
entrance of the tube for r =1: n-1
%The denominator is the partial pressure of Zn in [N/m2]=[Pa] at SE in the
reactor entrance
OX1=CMAX*umax/2*Area;%[mol/s]
u11=umax*(1-((dr/2)/R)^2); %[m/s]velocity of Zn in x=r=1
c1r11=OX1/(pi*(dr)^2*u11); %[mol/m3]concentration of Zn in x=r=1
OX=zeros(m-1);%creates a zero matrix for the zinc flow rate
for j = 1 : n;
    r(j) = (j-1)*dr;
end;
for j=1:n-1;
    u(j) = umax * (1-((r(j)+dr/2)/R)^2);% gas velocity at different volume
elements for a parabolic profile
end;
%The following are the calculations of the terms required for matrix A.
for j=1: n-1% r is varied between the center and the wall of the tube
    if j==1;% coefficients for j=1 (a1, b1, c1 )and all x(center of the
tube)
        AA(j) = u (j)*r(j+1)^2;
        BB(j) = -1*u(j)*r(j+1)^2-2*D*dx*r(j+1)/dr;
        CC(j) = D*dx*2*r(j+1)/dr;
        DD(j) = 0;
    else;
        if j==n-1;% coefficients for n-1 and all x(a4 b4 c4 for the case n=5
and r=4)wall of the tube
            AA(j) = u(j)*r(j+1)^2-u(j)*r(j)^2;
            BB(j) = D*dx*2*r(j)/dr;

```

```

        CC(j) = -1*u(j)*r(j+1)^2+1*u(j)*r(j)^2-2*D*dx*r(j)/dr-
4*D*dx*r(j+1)/dr;
        DD(j) = 0;
        else;% coefficients for j=bigger than 1 and smaller than n-1 and all
x(a2,a3etc b2, b3 etc)(elements between center and wall)
        AA(j)=u(j)*r(j+1)^2 - u(j)*r(j)^2;
        BB(j)=D*dx*2*r(j)/dr;
        CC(j)=-1*u(j)*r(j+1)^2+ 1*u(j)*r(j)^2 -2*D*dx*r(j)/dr-
2*D*dx*r(j+1)/dr;
        DD(j)=D*dx*2*r(j+1)/dr;
    end;
end;
end;
A=zeros((m-1)*(n-1),(m-1)*(n-1));% creates zero matrix which is filled
later with coefficients
MA=zeros((m-1)*(n-1)-(n-1), (m-1)*(n-1)-(n-1));% creates the zero matrix
for the case that concentrations for x=1 and r=1:n-1 are known-see boundary
conditions
B=zeros((m-1)*(n-1) - (n-1),1);%creates solution vector wich is zero
inspite first element
C=zeros((m-1)*(n-1) - (n-1), 1);%creates the concentration vector(output)
for i=2 : m-1;
    for j=1 : n-1;
        if j==1;
            if i==1;
                for k=1:m - 1;
                    for l =1:n-1;
                        A(j, (k-1)*(n-1)+1) = 0;
                    end;
                end;
            else;
                for k=1 : i-2;
                    for l=1 : n-1;
                        A((i-1)*(n-1)+j, (k-1)*(n-1)+1)=0;
                    end;
                end;
                A((i-1)*(n-1)+1, (i-2)*(n-1)+1) = AA (j);
                for kl = (i-2)*(n-1)+1+1 : (i-2)*(n-1)+1 + (n-1-j);
                    A ((i-1)*(n-1)+1, kl) = 0;
                end;
                A((i-1)*(n-1)+1, (i-2)*(n-1)+1 + (n-1-j)+1) = BB (j);
                A((i-1)*(n-1)+1, (i-2)*(n-1)+1 + (n-1-j)+1+1) = CC (j);
                for kl = (i-2)*(n-1)+1 + (n-1-j)+1+1+1 : (m-1)*(n-1);
                    A ((i-1)*(n-1)+1, kl) = 0;
                end;
            end;
        end;
    end;
else
    if j==n-1;
        if i==1;
            for k=1 : m - 1;
                for l =1 : n-1;
                    A(j, (k-1)*(n-1)+1) = 0;
                end;
            end;
        else;
            for k=1 : i-2;
                for l=1 : n-1;
                    A((i-1)*(n-1)+j, (k-1)*(n-1)+1)=0;
                end;
            end;
            for kl=(i-2)*(n-1)+1 : (i-2)*(n-1)+(j-1);
                A((i-1)*(n-1)+(n-1), kl) = 0;
            end;
        end;
    end;
end;

```

```

A((i-1)*(n-1)+(n-1),(i-2)*(n-1)+(j-1)+1)=AA (j);
for kl=(i-2)*(n-1)+(j-1)+1+1 : (i-2)*(n-1)+(j-1)+1+(j-2);
    A((i-1)*(n-1)+(n-1), kl) = 0;
end;
A((i-1)*(n-1)+(n-1), (i-2)*(n-1)+(j-1)+1+(j-2)+1)=BB(j);
A((i-1)*(n-1)+(n-1), (i-2)*(n-1)+(j-1)+1+(j-2)+1+1)=CC(j);
for kl=(i-2)*(n-1)+(j-1)+1+(j-2)+1+1+1 : (m-1)*(n-1);
    A((i-1)*(n-1)+(n-1), kl) = 0;
end;
end;
else;
% 2<=j<=n-2, all i
if i==1;
    for k=1 : m - 1;
        for l =1 : n-1;
            A(j, (k-1)*(n-1)+1) = 0;
        end;
    end;
else;
    for k=1 : i-2;
        for l=1 : n-1;
            A((i-1)*(n-1)+j, (k-1)*(n-1)+1)=0;
        end;
    end;
    for kl=(i-2)*(n-1)+1 : (i-2)*(n-1)+(j-1);
        A((i-1)*(n-1)+j, kl) = 0;
    end;
    A((i-1)*(n-1)+j,(i-2)*(n-1)+j)=AA (j);
    for kl = (i-2)*(n-1)+(j+1) : (i-2)*(n-1)+(n-1);
        A ((i-1)*(n-1)+j, kl) = 0;
    end;
    for kl = (i-1)*(n-1)+1 : (i-1)*(n-1)+(j-2);
        A ((i-1)*(n-1)+j, kl) = 0;
    end;
    A ((i-1)*(n-1)+j, (i-1)*(n-1)+(j-1)) = BB(j);
    A ((i-1)*(n-1)+j, (i-1)*(n-1)+j) = CC(j);
    A ((i-1)*(n-1)+j, (i-1)*(n-1)+(j+1)) = DD(j);
    for kl=(i-1)*(n-1)+(j+2) : i*(n-1);
        A ((i-1)*(n-1)+j,kl) = 0;
    end;
    for kl=i*(n-1)+1 : (m-1)*(n-1);
        A ((i-1)*(n-1)+j,kl) = 0;
    end;
end;
end;
end;
end;
for kl = 1 : (m-1)*(n-1) - (n-1);%Reduction of A matrix to MA Matrix
because the concentration at the entrance(x=1) is known in the center and
zero for all other r
    for lk = 1 : (m-1)*(n-1) - (n-1);
        MA (kl, lk) = A (n-1 + kl, n -1 + lk);
    end;
end;
B (1,1) = - AA(1) * c1r11;
C=MA^-1*B %calculates the concentration vector
%The following calculation lets one plot the concentration of O2 at various
r and X values.

for i=1:m-1;
    x(i)=(i-1)*dx + dx/2;%calculates the x values beginning from 0.045
depending on given dx up to last cell(m-1)

```

```

end;

s(1)='o';
s(2)='*';
s(3)='+';
s(4)='.';
%s(5)=': ';
%s(6)='.';
%s(7)='<';
%s(8)='>';
%s(9)='-';
%s(10)='f';
%s(11)='§';
%s(12)='%';
hold on;
for j=1:n-1;
    for i = 1:m-1;
        if i==1;
            if j==1;
                RC(i)=clr11;
            else;
                RC(i)=0.;
            end;
        else;
            RC(i) = C(j+(i-2)*(n-1));
        end;
        plot (x, RC, s(j))
    end;
hold off;
%plot(x,0);
%title('Concentration of Zn vs Distance for Experiment xy');
%xlabel('Distance in meters');
%ylabel('Concentration in moles / m^3');
%legend('Conc at r4','Conc at r3','Conc at r2','Conc at r1');

%The following calculation says that the diffence between the molar flow
rate of Zn entering
%and leaving a control volume between two X values is the Zn that goes to
the wall.
%It then assumes that what hits the wall reacts to form ZnO: the rate of Zn
diffusing to the
%wall between two X values gives rate of number of moles of ZnO forming.
%When this value is multiplied by the Molecular weight of ZnO and the time
of the experiment we
%have mass of ZnO on the wall in grams.

%calculates the ZnO on the wall for all x
    j=n-1;
for i=1:m-2;
    ZnOWall(i)=D*(C(j+(i-1)*(n-1))-0)/(dr/2)*pi*r(j+1)*dx*2.*81.35.*1920;
end;
MassZnOWall=sum(ZnOWall)
bar(x(1:m-2),ZnOWall)
title('Mass of ZnO formed on wall vs Distance for Experiment xy' );%Plots a
bar diagramm with the ZnO mass on the reactor wall
xlabel('Distance in meters');
ylabel('mass in grams');

```

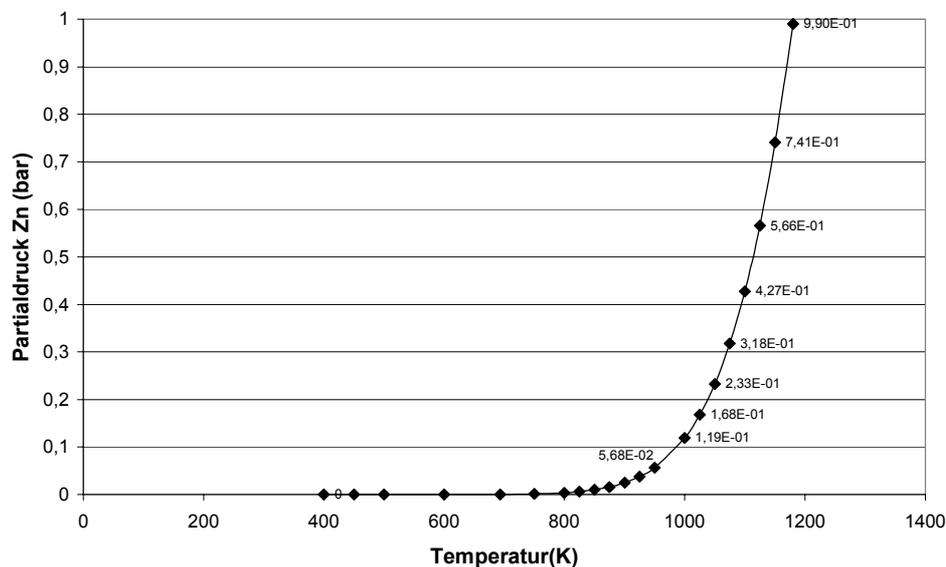
13.9 Dampfdruckdiagramm von Zink

Die nachstehende Tabelle sowie das Diagramm wurde mittels des Programms STANJAN® erstellt. Neben den Partialdrücken von Zink bei der entsprechenden Temperatur sind die entsprechenden Verdünnungsverhältnisse ersichtlich.

Tabelle 13.23: Temperaturen, Verdünnungsverhältnisse und Dampfdrücke von Zink.

T(K)	D	Pzn	T(K)	D	Pzn
700	3.85E+03	2.60E-04	880	5.63E+01	1.73E-02
710	2.87E+03	3.48E-04	885	5.13E+01	1.89E-02
715	2.49E+03	4.01E-04	890	4.67E+01	2.07E-02
720	2.17E+03	4.61E-04	895	4.26E+01	2.27E-02
725	1.89E+03	5.30E-04	900	3.89E+01	2.48E-02
730	1.65E+03	6.07E-04	910	3.25E+01	2.95E-02
735	1.44E+03	6.95E-04	920	2.72E+01	3.49E-02
740	1.26E+03	7.93E-04	925	2.49E+01	3.79E-02
745	1.11E+03	9.04E-04	930	2.28E+01	4.11E-02
750	9.71E+02	1.03E-03	940	1.91E+01	4.84E-02
755	8.55E+02	1.17E-03	950	1.61E+01	5.67E-02
760	7.54E+02	1.32E-03	960	1.36E+01	6.63E-02
765	6.66E+02	1.50E-03	970	1.15E+01	7.71E-02
770	5.89E+02	1.69E-03	980	9.67E+00	8.95E-02
775	5.22E+02	1.91E-03	990	8.16E+00	1.04E-01
780	4.63E+02	2.15E-03	1000	6.82E+00	1.19E-01
785	4.12E+02	2.42E-03	1010	5.79E+00	1.37E-01
790	3.67E+02	2.72E-03	1020	4.86E+00	1.57E-01
795	3.27E+02	3.04E-03	1025	4.44E+00	1.68E-01
800	2.92E+02	3.40E-03	1030	4.06E+00	1.80E-01
810	2.34E+02	4.25E-03	1040	3.38E+00	2.05E-01
820	1.88E+02	5.27E-03	1050	2.79E+00	2.33E-01
825	1.69E+02	5.86E-03	1060	2.30E+00	2.64E-01
830	1.52E+02	6.50E-03	1070	1.84E+00	2.99E-01
840	1.24E+02	7.99E-03	1075	1.65E+00	3.18E-01
850	1.01E+02	9.76E-03	1080	1.46E+00	3.38E-01
860	8.28E+01	1.19E-02	1090	1.13E+00	3.80E-01
865	7.51E+01	1.31E-02	1100	8.40E-01	4.27E-01
870	6.82E+01	1.44E-02	1110	5.90E-01	4.79E-01
875	6.19E+01	1.58E-02	1120	3.70E-01	5.36E-01

Abbildung 13.9: Dampfdruckkurve von Zink.



Curriculum vitae:

Oktober 2004

Michael Keunecke, Hauptstrasse 42, CH-5234 Villigen

Geburtsdatum: 20.04.1961 in Hürth

Nationalität: Deutsch

Familienstand: ledig

AUSBILDUNG

- 1999-2004 Promotion an der Universität Augsburg
Thema: Die Solarthermische Dissoziation von Zinkoxid,
Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Rückreaktion.
- 1998 Diplomarbeit am LSGC-ENSIC-INPL in Nancy (Frankreich)
Thema: Simultane Absorption von NO_x und SO₂ gefolgt von einer
Redoxreaktion an Aktivkohle. Studium der Mechanismen und der
Kinetik.
- 1982-1988 Chemiestudium an der Universität zu Köln, Spezialfach Technische
1995-1997 Chemie
- 1980 Abitur am Gymnasium Köln-Weiden
1971-1980 Gymnasium Köln-Weiden
1967-1971 Katholische Volksschule Geyen

BERUFSERFAHRUNG

- 2004 Wissenschaftlicher Assistent an der ETH Zürich, Inst. für Energietechn.
- 1999-2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Paul Scherrer Institut in Villigen
(Schweiz). Bereich: Hochtemperatursolartechnik
- 1989-1994 Tätigkeit bei der RELAC International-Inc. in Köln (Deutschland)
Bereich: Aufbereitung hochbelasteter Abwässer mit dem
RECOFLOAT® und ACOFLOAT®-Verfahren, Entwicklung und
Vertrieb
- 1989 / 1988 / 1987 Werkstudent bei der BAYER-AG in Dormagen (Deutschland),
NaCl-Elektrolyse
- 1986 / 1985 Werkstudent bei der BAYER-AG in Dormagen (Deutschland),
KU-Produktion
- 1981 Werkstudent bei RHONE-POULENC in Köln (Deutschland),
Pharmakologie
- 1981 Werkstudent bei DAVY Mc KEE in Köln, (Deutschland)
Praktikum in der Verfahrensauslegung

Publikationen:

- Begutachtete Fachzeitungen: M. Keunecke, A. Meier, R. Palumbo, *Solar thermal decomposition of zinc oxide: An initial investigation of the reverse reaction in the temperature range 1100-1250 K*, 2004, *Chemical Engineering Science*, 59, 2695-2704
- R. Palumbo, M. Keunecke, S. Möller (DLR Stuttgart), and A. Steinfeld (ETHZ), *Reflections on the Design of Solar Thermal Chemical Reactors: Thoughts in Transformation*, 2004, *Energy*, 29, 727-744
- Konferenzbeiträge: M. Keunecke, A. Meier, R. Palumbo, *Solar thermal dissociation of ZnO-experimental investigation and modeling of the reverse reaction*, (Vortrag), 12th Solar Paces International Symposium 2004, Oaxaca, Mexico
- M. Keunecke, A. Meier, R. Palumbo, A. Reller, *Solar thermal dissociation of ZnO-experimental investigation of the recombination reaction*, (Poster), 11th Solar Paces International Symposium 2002, Zürich, Schweiz
- R. Palumbo, M. Keunecke, S. Möller (DLR Stuttgart), and A. Steinfeld (ETHZ), *Reflections on the Design of Solar Thermal Chemical Reactors: Thoughts in Transformation*, Proceedings, 11th Solar Paces International Symposium 2002, Zürich, Schweiz
- M. Keunecke, S. Moeller, A. Meier, J. Lédé, M. Ferrer, R. Palumbo, *The solar thermal decomposition of ZnO: An exploratory study of separating the gaseous products with a quench process*, (Vortrag), ISES Solar World Congress 2001, Adelaide, Australien
- M. Keunecke, M. Brack, A. Frey, P. Häberling, A. Meier, R. Palumbo, A. Steinfeld, D. Wuillemin, *Solar Thermal Dissociation of ZnO-Solar Furnace and Laboratory Experimentation*, (Poster) Energy Technologies for a Sustainable Future, 11/2001 PSI
- M. Keunecke, J. Lédé, M. Ferrer, R. Palumbo, A. Meier, *Optimisation de la trempe dans un procédé solaire de dissociation thermique directe de ZnO*, 8^{ème} congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 10/2001, Nancy, France
- S. Kräupl, M. Brack, P. Häberling, M. Keunecke, A. Meier, R. Palumbo, C. Wieckert, D. Wuillemin, A. Steinfeld, *Solar Thermal and Carbothermal Production of Zinc – Solar Furnace Experimentation*, (Poster) Energy Technologies for a Sustainable Future, 11/2000 PSI
- Andere Beiträge: M. Keunecke, *Mehr als eine Sonne*, VDI-Nachrichten, 7. Mai 2004
- M. Keunecke, D. Wuillemin, *Kompo gibt Gas*, Leonardo-Das VCS-Magazin für Umwelt und Verkehr, Dezember 2003
- M. Keunecke, A. Meier, R. Palumbo, *Solar thermal decomposition of zinc oxide: Investigations on the reverse reaction*, PSI annual report 2003
- M. Keunecke, J. Lédé (LSGC-CNRS-ENSIC, Nancy, France), M. Ferrer (LSGC-CNRS- ENSIC, Nancy, France), R. Palumbo, A. Meier, *Optimisation of the quench for the solar thermal decomposition of zinc oxide*, PSI annual report 2001
- M. Keunecke, *Steigender Energiebedarf: Chancen für solare Brennstoffe*, PSI-Spektrum 4/01

Erneuerbare Energien gewinnen zunehmend an Bedeutung, da fossile Brennstoffe nicht unbegrenzt verfügbar sind und ihre Nutzung ökologische Risiken in sich birgt. Die solarthermische Dissoziation von Zinkoxid ist Bestandteil eines geschlossenen Stoffkreislaufs zur Speicherung und Transport von Sonnenenergie in Form des solaren Brennstoffs Zink. Der wohl kritischste Punkt im Design eines Solarreaktors ist die Verhinderung der Rekombination von einmal erzeugtem Zink und Sauerstoff. Auf der Basis von experimentellen Ergebnissen wird ein Modell formuliert, das diesen Prozess quantitativ beschreibt. Damit ergeben sich wichtige Hinweise zur Auslegung eines Hochtemperatursolarreaktors zur rein thermischen Darstellung von Zink aus Zinkoxid.