

Zink speichert Sonnenenergie

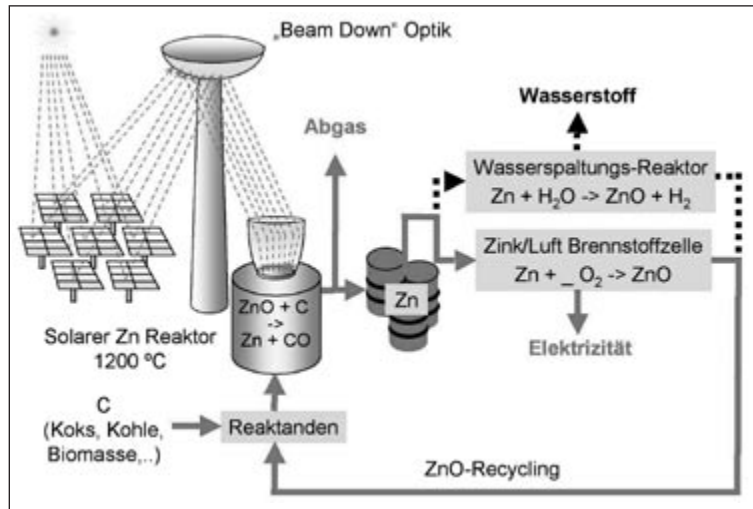
SOLZINC: PSI-Technologie für ein EU-Pilotprojekt

Ulrich Frommherz, Stefan Kräupl, Robert Palumbo, Aldo Steinfeld, Christian Wieckert

Die Verwendung konzentrierter Sonnenstrahlen als Energiequelle für chemische Reaktionen mit hohem Energiebedarf ermöglicht eine chemische Speicherung von Sonnenenergie. Bei geeigneter Wahl der Reaktion lässt sich die gespeicherte Energie effizient in elektrischen Strom oder andere Energieträger wie Wasserstoff umwandeln. Ein besonders viel versprechender Prozess dieser Art ist die solare Herstellung von Zink aus Zinkoxid. Sie läuft bei Zugabe von etwa 15 % Kohle oder Koks zum Zinkoxid bereits bei einer Temperatur von etwa 1200 °C ab. Basierend auf umfangreichen PSI-Forschungsarbeiten für geeignete solare Reaktoren für diese Zinkoxidreduktion im 5- bis 10-kW-Massstab wird jetzt im Rahmen des EU-Projekts SOLZINC weltweit erstmalig eine Pilotanlage für eine solarthermische Metallproduktion realisiert.

Abb.1: Der Solarreaktor, mit dem wir Labortests zur Zink-Herstellung aus ZnO-C-Mischungen mit Sonnenenergie durchführen. Sein Aufbau ist in der Grafik auf der folgenden Seite näher erläutert. Über dem Reaktor ist ein 45°-Spiegel angebracht, mit dem die horizontalen Strahlen nach unten reflektiert werden und in den Reaktor eintreten. Rechts vom Reaktor ist der Kühler angeordnet, gefolgt von einem Filter zur Abscheidung des im Kühler gebildeten Zn-Staubs. Für einen Versuch wird der Reaktor so positioniert, dass der Fokus des 8,5 m grossen Parabolspiegels des Solarofens gerade in der oberen Öffnung des Solarreaktors liegt. Im Hintergrund sieht man die Lamellen unseres Shutters. Mit dem Lamellenwinkel regeln wir die in den Solarreaktor einfallende Leistung.

Abb. 2: Schema der solaren Zinkherstellung und der ZnO-Zn-Kreisprozesse zur Wasserstoff- und zur Stromerzeugung mit konzentrierter Sonnenenergie. Sonnenstrahlen werden gebündelt und heizen den solarchemischen Reaktor. Hier ist eine spezielle Strahlführung dargestellt, in der die konzentrierte Strahlung von oben kommt (beam-down optics). Der Vorteil besteht darin, dass der komplexe metallurgische Reaktor mit den Hilfsaggregaten am Boden stehen kann. In unserem Projekt wird im Reaktor eine Mischung von ZnO und Kohlenstoff umgesetzt und das Zink aus dem Abgas auskondensiert. Die darin gespeicherte Energie kann entweder mit Wasserdampf zur Herstellung von Wasserstoff nutzbar gemacht oder in Zink-Luft Brennstoffzellen zur Stromerzeugung verwendet werden. In beiden Fällen entsteht wieder ZnO, das in den Solarreaktor zurückgeführt werden kann. Im SOLZINC-Projekt wird neben dem Solarreaktor auch der untere Kreisprozess zum Strom untersucht.



Der gesamte Energieverbrauch der Menschheit beläuft sich auf weniger als 0,01 % der auf die Erde einfallenden Sonnenenergie. Erschwert wird die Nutzung dieser nahezu unerschöpflichen Energiequelle durch ihre starke

Zink ist ein passendes Hilfsmittel, um die Sonnenenergie lager- und transportierbar zu machen.

Verdünnung sowie durch die zeitlichen und örtlichen Schwankungen, die eine Speicherung erforderlich machen. Ein Konzept der Sonnenenergienutzung, das eine solche Speicherung inhärent mit einschließt, ist die Verwendung von konzentrierter Sonnenenergie, um energieintensive chemische Reaktionen zu bewirken. Dadurch wird ein Grossteil der verwendeten Sonnenenergie chemisch gespeichert.

ZnO-Zn-Kreisprozesse

Das PSI forscht seit mehr als zehn Jahren auf dem Gebiet der Solarchemie. Verschiedene Prozesse wurden

und werden studiert. Aus mehreren Gründen ist die solare Herstellung von Zink ein ausserordentlich interessanter Prozess. Besonders positiv sind die relativ einfache Herstellbarkeit aus Zinkoxid (ZnO) bei vergleichsweise moderaten Temperaturen und die Existenz von Zink-Luft-Brennstoffzellen, die eine effektive Stromerzeugung aus dem Energieinhalt des Zinks erlauben. Das Produkt ist wiederum ZnO, das erneut zur Herstellung von metallischem Zink verwendet werden kann. Das Zink dient lediglich als Hilfsmittel, um Sonnenenergie lager- und transportierbar zu machen.

Die rein thermische Zersetzung von ZnO zu Zn und Sauerstoff erfordert Temperaturen über 1800 °C. Die entsprechenden Prozessgrundlagen wie auch die Verfahrenstechnik werden am PSI in langfristig angelegten Projekten untersucht. Anspruchsvoll, jedoch wesentlich einfacher ist die Herstellung von Zink bei Zugabe einer kleinen Menge Kohlenstoff zur Reduktion des ZnO (karbothermische Reduktion). Die Energie wird dabei durch die Sonne geliefert, aber der Kohlen-

stoff ermöglicht einen Betrieb bei 1200 °C und erleichtert auch wesentlich die Kondensation des gasförmig anfallenden Zinks aus dem Abgas. Im Wesentlichen läuft im Reaktor die chemische Summenreaktion $ZnO + C \rightarrow Zn + CO$ ab, die sich aus mehreren Teilreaktionen zusammensetzt. Der Energiebedarf pro Mol liegt, inklusive Aufheizenergie von ZnO und C, bei 415 kJ (entspricht 1,75 kWh/kg Zn). Im Vergleich zur konventionellen pyrometallurgischen Zinkproduktion, bei der Koks nicht nur für die Reduktion, sondern durch seine Verbrennung auch für die gesamte Energiebereitstellung verwendet wird, benötigt man nur etwa einen Fünftel an Kohlenstoff. Der CO₂-Ausstoss beträgt entsprechend nur etwa 20 %. Betrachtet man den in Abbildung 2 gezeigten Kreisprozess zum Strom, so führt der Einsatz der Sonnenenergie dazu, dass sich pro Kohlenstoffatom 2- bis 2,5-mal mehr Strom herstellen lässt als in modernen Kohlekraftwerken.

Das SOLZINC-Projekt

Basierend auf umfangreichen und viel versprechenden Vorarbeiten konnte ein EU-Projekt gestartet werden mit dem Hauptziel, eine Technologie für die karbothermische ZnO-Reduktion in den Pilotmasstab aufzukalieren. Ausserdem soll der ZnO-Zn-Kreisprozess zur Stromerzeugung untersucht werden. Das Projekt mit dem Namen SOLZINC begann im Dezember 2001 und erstreckt sich über vier Jahre.

Zunächst wurde eine solare Technologie ausgewählt und in weiteren Laborversuchen optimiert. Zurzeit

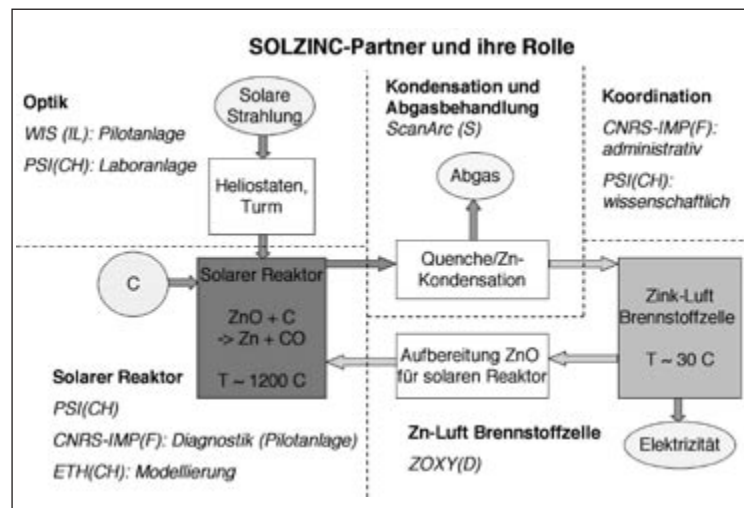
erfolgt das Design der Pilotanlage, die 2004 in Betrieb gehen wird. Für das letzte Jahr (2005) sind Auswertungen der Ergebnisse für Szenariostudien, das konzeptionelle Design einer solaren Demonstrationsanlage (5 bis 8 MW) und der übrigen Komponenten eines Demonstrations-Kreisprozesses sowie verstärkte Aktivitäten zur Gewinnung eines grossen Industriepartners vorgesehen. Parallel zur Entwicklung der Solaranlage werden Zink-Luft-Brennstoffzellen zur Stromerzeugung aus Zink für diese Anwendung optimiert und die

Schnittstellen zwischen Solaranlage und Zn-Luft Brennstoffzellen untersucht.

Mit der im Zink gespeicherten Energie lässt sich Wasserstoff oder elektrischer Strom erzeugen.

Abbildung 3 zeigt die beteiligten Institute und Industriefirmen und die Hauptaufgaben der jeweiligen Partner.

Abb.3: Im SOLZINC-Projekt arbeiten vier Institute (Weizmann Institute of Science/Israel, Centre National de la Recherche Scientifique-IMP/Frankreich, ETHZ, PSI) und zwei Industriepartner (ScanArc Plasma Systems AB/Schweden und ZOXY Energy Systems GmbH/Deutschland) zusammen. In der Grafik sind die Aufgabenschwerpunkte der verschiedenen Partner dargestellt.



Die Verfahrensentwicklung beinhaltet

- die Auswahl geeigneter industrieller Kohlen oder Kokse. Wichtig sind etwa hohe Reaktivität im Kontakt mit ZnO, geringer Ascheanteil und akzeptabler Preis für spätere Grossanwendungen;
- die Festlegung des Betriebsmoduls (Batchbetrieb oder kontinuierlicher Betrieb);
- die Bestimmung der Reaktionsraten in Abhängigkeit von der Temperatur, der Menge an Trägergas und des Mischungsverhältnisses ZnO : C.

Zum Reaktordesign gehören unter anderem

- die geometrische Form der Reaktorkammern (etwa Minimierung der Rückstrahlungsverluste durch die obere Öffnung unter Verwendung einer möglichst grossen und relativ «kühlen» Zwischenwand);
- die Materialwahl; besonders anspruchsvoll ist hier die Zwischenwand zwischen den beiden Kammern;
- das Design der Einfallsoffnung für die konzentrierte Strahlung, sodass möglichst wenig einfallende Energie in diesem Bereich verloren geht.

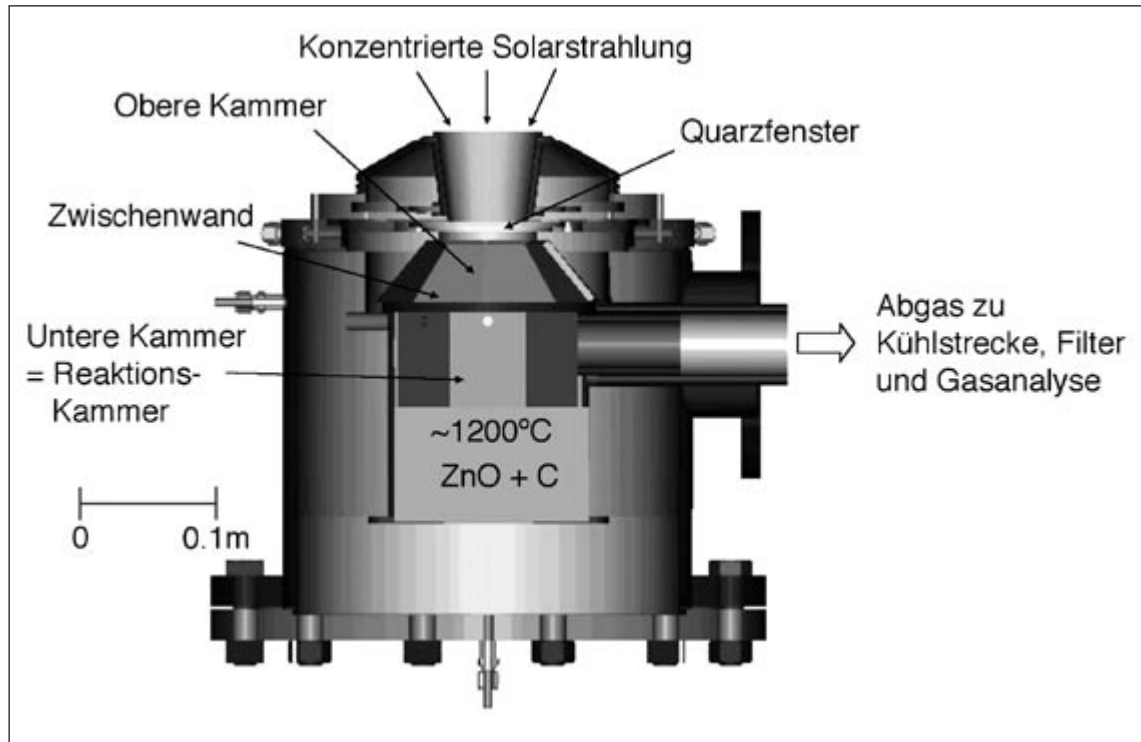


Abb.4: Schema des «Two-Cavity-Reaktors», wie er für die neueren Laborversuche verwendet wurde: Das konzentrierte Sonnenlicht fällt von oben durch eine kleine Öffnung (Durchmesser 65 mm) mit Quarzfenster in die obere Reaktorkammer ein und heizt diese auf 1300 bis 1500 °C auf. Die dünne Zwischenwand (Material z.B. Grafit) strahlt in die untere Kammer und insbesondere auf das «Bett» aus Zinkoxid und Kohlenstoff, dessen Oberfläche etwa 1100 bis 1300 °C heiss wird. Das entstehende Produktgas verlässt die untere Kammer durch das horizontale Abgasrohr. Die Wände beider Kammern sind gut thermisch isoliert. Das Quarzfenster schützt das Reaktorinnere vor Sauerstoff. Durch die Verwendung der Zwischenwand wird das Fenster vor dem Kontakt mit den Produktgasen geschützt. Sonst könnte gasförmiges Zink auf der Scheibe kondensieren und leicht zu Überhitzungen führen.

Kernkompetenz des PSI: der Solarreaktor

Hauptaufgabe des PSI in diesem internationalen und multidisziplinären Projekt ist die Entwicklung der zentralen Komponente des solaren Reaktors zur karbothermischen ZnO-Reduktion. Zusammen mit den Partnern entschieden wir uns für ein Grundkonzept zur Weiterentwicklung. Aus drei im Labormassstab getesteten Konzepten wurde der «Two-Cavity-Reaktor» des PSI ausgewählt. Abbildung 4 zeigt ein Schema des aktuellen Reaktordesigns. Die Adaption für das System ZnO und Kohlenstoff und die Weiterentwicklung umfasste eine Vielzahl von Einzelaktivitäten, die

sich grob in die zwei Bereiche «Verfahrensentwicklung» und «Reaktordesign» einteilen lassen (siehe Kasten).

Die entsprechenden Laboruntersuchungen wurden mit verschiedenen Methoden durchgeführt:

- Solarversuche mit immer weiter verbesserten Reaktorvarianten. Dabei kam neben dem PSI-Solarofen auch die «künstliche Sonne» an der ETH Zürich zum Einsatz (Strahlungsquelle: ein Hochdruck-Argon-Lichtbogen).
- Thermogravimetrie-Untersuchungen zur Auswahl der Eingangsstoffe.
- Materialtests in einem elektrisch beheizten Kammerofen.

Zur Unterstützung wurden auch einfache numerische Modelle entwickelt und eingesetzt. Diese beinhalten, in Abhängigkeit von geometrischen Abmessungen etc. die zentralen Prozesse, wie Energieaustausch über Strahlung, Energieeinsatz für die chemische Reaktion sowie Energieverluste infolge Rückstrahlung durch die obere Öffnung und Wärmeleitung durch die Wände.

Solarexperimente

Um innere geometrische Abmessungen der Pilotanlage auslegen zu können, müssen solare Laborversuche durchgeführt werden: Vor dem Experiment werden 500 bis 750 g der zu testenden ZnO-C-Mischung in den Reaktor gefüllt. Das so entstehende «Festbett» hat eine Tiefe von 5 bis 8 cm (siehe Abbildung 4). Nachdem der Reaktor geschlossen und mit Stickstoff gespült wurde, wird er in den Fokus unseres Solarofens gefahren. Schrittweise während etwa 20 Minuten wird der Shutter des Solarofens geöffnet. Dadurch gelangt ein immer größerer Anteil der verfügbaren Sonnenenergie auf den Parabolspiegel und heizt so den Reaktor allmählich auf. Bei voller Öffnung gelangen, je nach Wetterbedingungen und Tageszeit, bis zu 7 kW durch die Einfallsoffnung (Durchmesser 65 mm) in den Reaktor. Eine

Vielzahl von Messwerten (solare Einstrahlung, diverse Temperaturen, Reaktorinnendruck, Durchflüsse von Gasen und von Kühlwasser, Zusammensetzung des Abgases etc.) wird registriert und visualisiert.

Da die beiden Hauptprodukte, Zn und CO bei den Temperaturen im Reaktionsraum gasförmig vorliegen, wird das Bett von oben nach unten langsam abgebaut und der Reaktor ist nach dem Versuch praktisch leer. Das gasförmige Zink kondensiert im an den Reaktor anschliessenden Kühler (siehe Abbildung 1) zu Zn-Staub aus. Dieser Staub wird zu einem grossen Teil im nachfolgenden Filter, zum Teil aber auch bereits im Kühler abgeschieden. Nach dem Experiment werden Reaktor, Kühler und Filter geöffnet und die Produkte entfernt, gewogen und bei Bedarf analysiert. In Experimenten mit der neuesten Versi-

on des Solarreaktors werden nahezu 100 % des eingesetzten ZnO als metallisches Zn-Pulver im Abgassystem wieder gefunden.

Ein Gas-Chromatograf analysiert die Abgas-Zusammensetzung. Die Sauerstoff-Atome in CO und CO₂ stammen aus reagiertem ZnO. Deshalb stellt die Summe der Flüsse aus CO und 2CO₂ ein gutes Mass für die Rate dar, mit der ZnO umgesetzt wird. Die Gesamtmenge der in einem solchen Versuch im Abgas registrierten Sauerstoff-Atome stimmt gut mit der Gesamtmenge an ZnO überein, die umgesetzt wird. Aus dem Plateau der CO- + 2CO₂-Kurven lässt sich für eine gewisse Temperatur in der Reaktionskammer eine typische Umsatzrate abschätzen. Im Beispiel, das in Abbildung 5 gezeigt ist, liegt diese Rate bei 0,13 mol Zn/min (1 Mol Zink entspricht 65,4 g). Diese Rate setzt sich

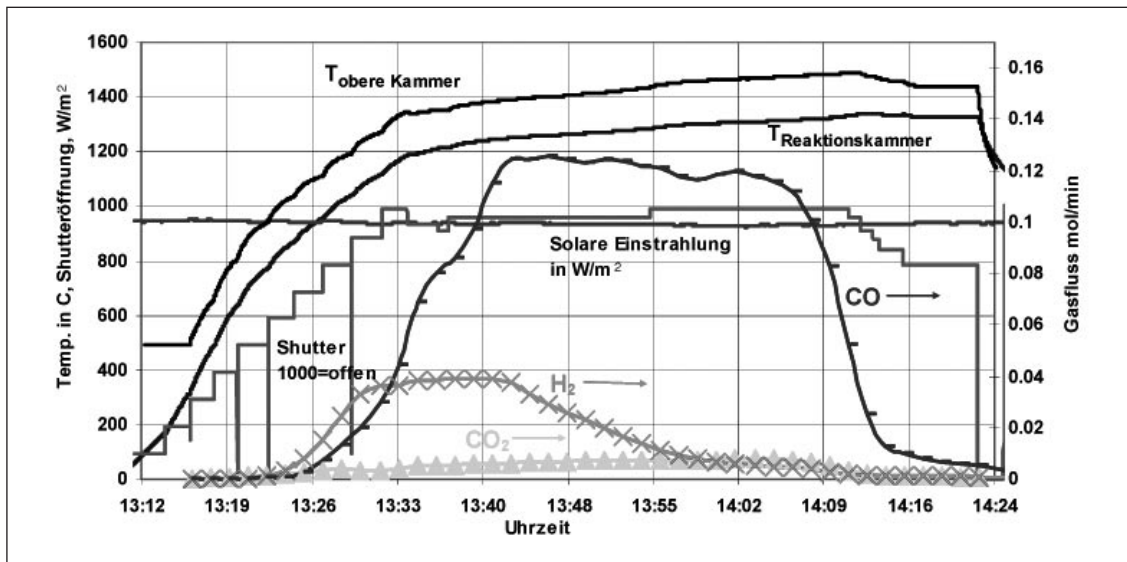


Abb. 5: Zeitliche Variation wichtiger Prozessparameter während eines typischen Solarexperiments mit einer Mischung aus 430 g ZnO und 70 g industrieller Buchenholzkohle. Es sind lediglich zwei Temperaturen dargestellt, eine als Mass für die Temperatur in der oberen Kavität, die andere als Mass für die Temperatur in der unteren Kavität, in der sich die reagierende Mischung befindet. Die Eingangsleistung in den Solarreaktor betrug ca. 6 kW (nach Abzug aller Verluste, die u.a. durch die Umlenkung der horizontalen Strahlen in vertikale Strahlen entstehen). Auf der rechten Achse sind die Gasflüsse von CO, CO₂ und H₂ aufgetragen, wie sie aus der Abgasanalyse berechnet wurden. Das Wasserstoffgas stammt vorwiegend aus der verwendeten Holzkohle. Nach etwa 30 Minuten auf voller Leistung hat das gesamte Material reagiert und der Reaktor ist leer.

aus einer hoch komplexen Überlagerung von chemischen Reaktionen im oberen heissesten Bereich des Festbetts zusammen, deren genauere Beschreibung Gegenstand einer Dissertation an der ETH Zürich ist.

Im Solarexperiment messen wir die effektive Gesamtumsatzrate von ZnO. Da es sich um eine Reaktionsrate handelt, die proportional zur Oberfläche wächst, lässt sich insbesondere eine Rate pro Oberfläche abschätzen:

Die Oberfläche des Bettes in der im beschriebenen Versuch verwendeten Variante des Laborreaktors beträgt etwa $0,019 \text{ m}^2$. Damit finden wir im beschriebenen Experiment eine spezifische effektive Reaktionsrate von etwa $6,7 \text{ mol/m}^2/\text{min}$ oder $400 \text{ mol/m}^2/\text{h}$ entsprechend einer Zn-Produktion von $26 \text{ kg/m}^2/\text{h}$ und einer Schrumpfungsgeschwindigkeit der ZnO-C-Betthöhe von etwa 7 cm/h . Durch eine Vielzahl derartiger Versuche bei verschiedenen Temperaturen, ZnO-C-Mischungsverhältnissen, Trägergasflüssen etc. wurde ein guter Überblick über die Abhängigkeit der zentralen Grösse «effektive Reaktionsrate» von diesen Parametern gewonnen.

Die SOLZINC-Pilotanlage

Die Pilotanlage wird in der Solaranlage des Weizmann Institutes in Rehovot/Israel errichtet, und zwar in der dortigen Beam-down-Installation (siehe Abbildung 6).

Zurzeit wird, aufbauend auf den beschriebenen Ergebnissen und dem gewonnen Know-how bezüglich der Materialwahl etc., die Pilotanlage ausgelegt. Sie soll bei einem solaren Energieeinfall in den Reaktor von zwischen 200 und 250 kW bis zu 50 kg/h Zn-Staub produzieren. Legt man den oben gefundenen spezifischen Wert von $26 \text{ kg/m}^2/\text{h}$ zu Grunde, sind also etwa 2 m^2 Oberfläche des ZnO-C-Betts erforderlich, entsprechend einem Durchmesser der Reaktionskammer von ca. 1,5 m.



Abb. 6: Die Solaranlage am Weizmann Institute of Science in Rehovot/Israel. Blick aus dem Spiegelfeld (bestehend aus insgesamt 64 Heliostaten mit je 56 m^2 Fläche) auf den 54 m hohen Turm. Während für viele Projekte eine der Experimentierplattformen im Turm verwendet wird (man erkennt die Öffnungsmöglichkeiten an der Seite des Turmes), nutzt man für SOLZINC die Beam-down-Installation: Rechts am Turm sieht man den hyperbolischen Spiegel, der die von den Heliostaten kommende Strahlung nach unten reflektiert (man vergleiche Abbildung 2 für den Strahlengang). Die so konzentrierte Strahlung fällt dann senkrecht von oben in ein Gebäude, in dem unter einem bereits bestehenden Sekundärkonzentrator die SOLZINC-Pilotanlage errichtet werden wird.

Der Pilotreaktor wird ähnlich aussehen wie der Laborreaktor. Die Höhe der Reaktionskammer unter dem Gasaustrag wird mit etwa 60 cm so gewählt, dass ZnO-C-Mischung für einen ganzen Sonnentag Platz hat. Das Konzept sieht also vor, einen grossen Batch pro Tag abzuarbeiten. Am Abend wird der Reaktor bei ungestörtem Betrieb praktisch leer sein. Während des natürlichen Unterbruchs in der Nacht kühlt der Reaktor ab. Am frühen Morgen wird das Reaktorunterteil vom Reaktoroberteil abgetrennt, neu mit bis zu etwa 500 kg der vorbereiteten ZnO-C-Mischung befüllt und wieder unter das Oberteil montiert. Der nächste Tagesbetrieb kann beginnen.

Das Abgas, das den solaren Reaktor verlässt, besteht vor allem aus gasförmigem Zink, Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowie etwas Kohlendioxid, Wasserdampf und Stickstoff (siehe Abbildung 5). Da für die Zink-Anode der Zink-Luft Brennstoffzelle eine hohe Zn-Oberfläche erforderlich ist, testet unser schwedischer Industriepartner ScanArc ein Verfahren, aus einem solchen Gas durch langsame Abkühlung einen sehr feinen Zn-Staub direkt durch Nukleation aus der Gasphase zu gewinnen. ScanArc wird eine entsprechende kombinierte Gaskühlungs- und Zinkstaubkomponente sowie die nachfolgende Filtereinheit zur Zink-Staub-Abscheidung und einen Nachbrenner für die Pilotanlage realisieren. In der Pilotanlage wird der Energieinhalt im CO also nicht genutzt, sicher aber in späteren industriellen Anlagen.

Strom aus Zink in geschlossenem Kreislauf

Teile des produzierten Zinkstaubes werden bei unserem deutschen Industriepartner ZOXY zur Optimierung der Stromproduktion in Zink-Luft Brennstoffzellen verwendet. Dazu wird der Staub mit etwas Kaliumhydroxid-Elektrolyt in die Zelle gefüllt. Dort wird auch ein 10-kW-Mini-Kraftwerk aus derartigen Zellen hergestellt. Ziel ist die Produktion von 1 kWh aus 1 kg Zn-Staub.

Nachdem der Energieinhalt des Zinks in den Zellen weitgehend in Strom umgewandelt ist, bleibt eine Mischung aus viel ZnO, wenig unreaktiertem Zn und Elektrolyt zurück. ZOXY optimiert auch den nachfolgenden Waschschrift, in dem der Elektrolyt für die Wiederverwertung von der ZnO-Zn-Mischung abgetrennt wird.

Schliesslich wird das wiedergewonnene ZnO auf sein Verhalten bei der Reduktion im Solarreaktor getestet werden, zunächst wieder im Laborreaktor.

Zentraler Beitrag zur Entwicklung der Solarchemie

Erstmalig entsteht im SOLZINC-Projekt eine Pilotanlage für die solare Herstellung eines Metalls. Dabei werden neben den prozessspezifischen auch wertvolle generelle Erkenntnisse für das Aufskalieren von solaren Reaktoren gewonnen werden. Gleichzeitig wird als eine Hauptanwendung der Kreisprozess zur solaren Stromgewinnung mit dem ZnO-Zn Kreisprozess erforscht. Die im Projekt erarbeiteten Erkenntnisse bezüglich der Solaran-

lage sind aber auch von grosser Bedeutung für andere Anwendungen der solaren Zinkerzeugung wie der Herstellung von Wasserstoff aus Sonnenenergie (Reaktion des Zinks mit Wasserdampf, siehe Abbildung 2) oder die CO₂-arme Herstellung von Zink zur Verwendung des Metalls für herkömmliche Zwecke. Die Erkenntnisse aus der Pilotanlage werden erstmals auch fundiertere Kostenberechnungen für industrielle Anlagen ermöglichen.

Die Pilotanlage wird zurzeit im Detail entworfen und soll im kommenden Jahr am Weizmann Institut getestet werden. Mit Sicherheit steht uns eine aufregende Zeit bevor. Sind wir erfolgreich, leisten wir einen zentralen Beitrag zur Entwicklung der Solarchemie.

Ziel ist die Produktion von 1 kWh Strom aus 1 kg Zn-Staub.

Danke

Die Schweizer Projektpartner werden vom Bundesamt für Bildung und Wissenschaft (BBW), die übrigen Projektpartner von der EU im Rahmen des 5. Rahmenprogrammes unterstützt.

Wir danken zudem Alwin Frei für die Thermogravimetrie-Untersuchungen.