



Doctoral Thesis

Heat and mass transfer in a shrinking packed bed of zinc oxide and charcoal undergoing solar carbothermal reduction

Author(s):

Osinga, Thomas

Publication Date:

2005

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005063362> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 16180

**HEAT AND MASS TRANSFER IN A SHRINKING PACKED BED OF
ZINC OXIDE AND CHARCOAL UNDERGOING SOLAR
CARBOTHERMAL REDUCTION**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
THOMAS OSINGA
Dipl. Masch.-Ing. ETH
born 26.11.1976
citizen of
Switzerland, Blonay (VD)

Prof. Dr. Aldo Steinfeld, examiner
Prof. Dr. Philipp Rudolf von Rohr, co-examiner
Dr. Gabriel Olalde, co-examiner

2005

Abstract

The cyclic process from solar energy to electricity via solar-processed zinc-air fuel cells is being investigated within the project Solzinc. Its objective is to develop and operate a 300 kW solar chemical reactor for the carbothermic reduction of zinc oxide. The reactants, zinc oxide powder and beech charcoal dust, are placed in a reaction chamber in a batch mode, forming a reacting packed bed subject to thermal radiation. The products are zinc, CO and CO₂. Zinc production via the solar route offers CO₂ emission reduction by a factor of 5 vis-à-vis the conventional fossil-fuel-based electrolytic or Imperial Smelting processes. Zinc can serve as a fuel in Zn-air fuel cells or can be further reacted with H₂O to form high-purity H₂.

This work deals with modeling the shrinking packed bed of a solar chemical reactor for the carbothermic reduction of zinc oxide. The design of the Solzinc reactor is first tested on a 5 kW scale before scale-up, and supported by the numerical simulations presented in this work.

The thermodynamic analysis of the process shows that below about 1000 K, ZnO and C are thermodynamically stable components. Above 1410 K, the reduction reaches completion, and the chemical system consists of a single gas phase containing Zn(g), CO and CO₂. The ZnO reduction with charcoal is based on two intermediate solid-gas reactions: the reduction of ZnO with CO and the charcoal gasification. A kinetic model is developed by thermogravimetry for each reaction.

Using the kinetic model of the ZnO reduction with charcoal, the heat transfer in the shrinking packed bed of the solar reactor is modeled. It involves solving, by the finite-volume technique, a 1D unsteady-state energy equation that couples heat transfer to the chemical kinetics for a shrinking packed bed exposed to thermal radiation. Validation is accomplished by comparison with experimentally measured temperature profiles and Zn production rates as a function of time, obtained from the 5 kW solar reactor tested in a high-flux solar furnace.

The importance of knowing accurately the effective thermal conductivity coefficient of the powder mixture is revealed in this first model. A radial heat flow apparatus is built for the measurement of this coefficient in the range 470-872 K. The extrapolation of the effective thermal conductivity at higher temperatures is done by taking advantage of the Rosseland approximation for optically thick medium. The material property required for this method is the extinction coefficient, which is measured with two different experimental set-ups at ambient temperature.

The heat transfer model is then extended to mass transfer by accounting for gas diffusion and convection in the packed bed. The quasi-steady-state Navier-Stokes equation is coupled to chemical rate laws and the energy equation in the solid phase. The model allows the determination of the temperature, velocity, pressure drop, gas concentration, reaction extent and reaction rates profiles as a function of control parameters such as boundary temperatures and the C:ZnO molar ratio. The simulated data are compared to experimental data obtained from the 5 kW and 300 kW reactors.

Résumé

Le cycle de la transformation d'énergie solaire en électricité par l'intermédiaire de piles à combustible, alimentées par du zinc produit grâce à de l'énergie solaire, est étudié dans le projet Solzinc. Les réactants sont de la poudre d'oxyde de zinc et de la poussière de charbon de bouleau qui sont placés dans une chambre de réaction par lots, formant un lit poreux réactif sujet à des radiations thermiques. Les produits sont du zinc, du CO et du CO₂. La production de zinc par la voie solaire permet une réduction des émissions de CO₂ d'un facteur 5 par rapport aux procédés conventionnels utilisant des combustibles fossiles, comme l'électrolyse ou la pyrométallurgie. Le zinc peut être ensuite utilisé dans une pile à combustible zinc-air ou convertit en H₂ par réaction chimique avec de l'H₂O.

Ce travail traite de la modélisation d'un lit poreux se rétrécissant sous l'effet de la carboréduction de l'oxyde de zinc et appliqué à un réacteur chimique solaire. Le concept du réacteur est d'abord testé à une échelle de 5 kW avant de passer à une échelle de 300 kW, et est soutenu par les simulations numériques présentées dans ce travail.

L'analyse de la thermodynamique du processus chimique montre qu'en dessous de 1000 K, le ZnO et le C sont thermodynamiquement stables. Au-dessus de 1410 K, la réduction est achevée et le système est composé d'un mélange gazeux formé de Zn(g), CO et de CO₂. La réduction du ZnO par du C est basée sur 2 réactions hétérogènes et parallèles : la réduction du ZnO par du CO et la gazéification du charbon. Un modèle cinétique est développé par thermogravimétrie pour chacune des réactions.

Le transfert de chaleur est modélisé pour le lit poreux en tenant compte du rétrécissement du lit et en utilisant le modèle cinétique de la réduction du ZnO avec le charbon. Cela implique la résolution par la technique des éléments finis de l'équation de transfert de chaleur unidimensionnelle et transitoire, couplée à la cinétique d'une réaction chimique. Le système est appliqué à un lit poreux se rétrécissant et exposé à des radiations thermiques. La validation du modèle est effectuée en comparant les profils de température ainsi que les taux de production de zinc mesurés sur le réacteur de 5 kW testé dans un four solaire.

L'importance du coefficient de conductivité thermique pour les lits poreux réactifs est soulignée dans ce premier modèle. Un appareil à flux radial est construit pour mesurer cette propriété entre 470 et 872 K. La conductivité thermique effective est ensuite extrapolée grâce à l'approximation de Rosseland pour les milieux optiquement épais. La propriété nécessaire pour cette méthode est le coefficient d'extinction, qui est mesuré à température ambiante avec deux montages expérimentaux différents.

Le modèle de transfert de chaleur est ensuite généralisé pour prendre en compte le transport des gazes par diffusion et convection dans le lit poreux. L'équation de Navier-Stokes quasi-stationnaire est couplée aux taux de réactions et à l'équation de transfert de chaleur dans la phase solide. Le modèle permet la détermination de la température, vitesse, chute de pression, concentration des gazes et de la conversion chimique en fonction de paramètres telles que la température aux extrémités et le rapport molaire C:ZnO. Les résultats du modèle sont ensuite comparés aux données expérimentales obtenues sur les réacteurs de 5 kW et 300 kW.