

DISS. ETH NO. 23981

**SOLAR-DRIVEN VACUUM CARBOTHERMAL
REDUCTION OF ZINC OXIDE IN A DROP-TUBE
REACTOR**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MAJK BRKIC

M.Sc. Process Engineering, University of Stuttgart
born on 31.05.1985
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner
Dr. Ing. Gilles Flamant, co-examiner
Dr. Anton Meier, co-examiner

2017

Abstract

The solar driven carbothermal reduction of ZnO is a promising pathway to convert and store solar energy in form of metallic Zn. Zinc can be thereby produced with intention to serve as metal commodity or find use as intermediate fuel storage via thermochemical cycles. Application of vacuum is expected to positively influence the thermodynamics of the chemical reaction and to facilitate increased reaction rates compared to ambient pressure. In the framework of this thesis, several aspects of a solar vacuum aerosol drop-tube reactor, to carry out the carbothermal ZnO reduction, are experimentally and numerically investigated.

The reactor concept consists of a graphite transport reaction tube that is heated from the outside with concentrated solar radiation. Aerosolized zinc and carbon particles are introduced to the reaction tube by means of a rotary valve feeder. The particles are rapidly heated to reaction temperature as they fall through the tube, and reduced within residence times of less than 1 s. Peak graphite tube wall temperatures close to 2200 K were obtained within minutes of initiating the radiative power source, and sustained operation was possible without significant material degradation. It was found that a reduction in system pressure down to 1 mbar has a detrimental effect on the reaction performance. Insufficient particle residence time at low pressure (1 mbar) was proposed as hypothesis for the diminished reaction performance. Particle residence time and flow characterization experiments were conducted in order to elucidate this issue. Residence time at 1 mbar is reduced to 0.05 s from 0.16 s at ambient pressure. The clearance time of the particles, a key indicator for the degree of axial particle dispersion along the tube, varies from ≈ 0.5 to ≈ 4 s for pressures of 1 and 960 mbar, respectively.

Furthermore, the reaction capacity of the drop-tube reactor was assessed across a wide experimental parameter range. Experiments with the solar drop-tube reactor were conducted at pressures between 1 and 960 mbar by varying the reactant feed rate between 4 and 56 g·min⁻¹. A steady state reaction model was developed to investigate the effect of pressure dependent particle residence time and radiative input power on the zinc production rate. Radiative heat transfer to the particle cloud is solved by Monte Carlo ray tracing, accounting for spectral and directional optical properties and temperature dependent chemical kinetics. Experiments show that the zinc production rate is maximal at around 100 mbar and significantly diminishes under higher vacuum. Model and experimental results indicate that the reaction at 1 mbar is inhibited due to insufficient residence time and heat up of the particles in the reaction zone. Maximum experimental zinc production rate was 51.4 mmol·min⁻¹, while feeding 56 g·min⁻¹ of solid reactants and operating the reactor at 100 mbar with 9.8 kW of radiative power input. Extrapolation to higher feed rates with the reaction model predicts a peak zinc production capacity of 52.1 mmol·min⁻¹ at a feed rate of 68 g·min⁻¹, achieving a net thermal efficiency of 3.2 %. The drop-tube reactor concept yields continuous zinc production rates which are comparable to peak production rate values of solar batch and semi-batch reactor concepts. In contrast to batch and semi-batch concepts, the drop-tube is capable to operate continuously on demand at its peak production rate, and the production capacity can be easily scaled by the number of reaction tubes and the length of the hot reaction zone.

Zusammenfassung

Die solare, karbothermische Reduktion von ZnO ist ein vielversprechender Weg zur Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie in Form von metallischem Zink. Zink kann dabei als metallischer Rohstoff produziert werden oder zur Erzeugung von solaren Treibstoffen mit Hilfe von thermochemischen Zyklen dienen. Die Durchführung des Prozesses unter Vakuumbedingungen soll das thermodynamische Gleichgewicht der chemischen Reaktion günstig beeinflussen und im Vergleich zu Umgebungsdruckbedingungen höhere Reaktionsraten ermöglichen. Im Rahmen dieser Dissertation werden verschiedene Aspekte eines solar beheizten Vakuum-Fallröhren-Reaktors zur Durchführung der karbothermischen ZnO-Reduktion experimentell und numerisch untersucht.

Das Reaktorkonzept basiert auf einer Graphit-Reaktionsröhre, welche von der Aussenseite mit konzentrierter Sonnenstrahlung beheizt wird. Fein zerstäubte Zink- und Kohlenstoffpartikel werden kontinuierlich mit Hilfe eines Zellradschleusenförderers in die Reaktionsröhre geleitet. Während die Partikel durch die Röhre fallen, erreichen sie rasch die Reaktionstemperatur und werden innerhalb von Verweilzeiten reduziert, die weniger als 1 s betragen. Nach Hinzuschalten der thermischen Strahlungsquelle erreichte die Graphit-Röhre in wenigen Minuten Temperaturen von nahezu 2200 K und ein durchgehender Betrieb ohne signifikante Materialermüdung liess sich realisieren. Im Zuge erster Experimente zeigte sich, dass eine Reduktion des Drucks (1 mbar) einen nachteiligen Effekt auf das Reaktionsverhalten zur Folge hat. Als Ursache für das verminderte Reaktionsvermögen wurde als Hypothese eine unzureichende Partikelverweilzeit aufgestellt. Um diesen

Sachverhalt weiter zu untersuchen, wurden Partikelverweilzeitmessungen und Experimente zur Charakterisierung der Partikelströmung durchgeführt. Die Experimente ergaben, dass die Partikelverweilzeit bei 1 mbar auf 0.05 s reduziert ist im Vergleich zu 0.16 s bei Umgebungsdruck. Zudem ergab sich, dass die absolute Durchgangszeit der Partikel – ein Schlüsselmerkmal für den Grad der axialen Partikelverteilung entlang der Röhre – von ≈ 0.5 bis ≈ 4 s variiert für 1 bzw. 960 mbar Umgebungsdruck.

Darüber hinaus wurde das Reaktionsvermögen des Fallröhren-Reaktors innerhalb eines weiten Parameterbereichs untersucht. Die durchgeführten Experimente mit dem Fallröhren-Reaktor umfassten einen Druckbereich von 1 bis 960 mbar und eine Variation der Förderrate zwischen 4 und $56 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. Ein stationäres Modell des Reaktors wurde entwickelt, um den Effekt der Strahlungseingangsleistung und der druckabhängigen Partikelverweilzeit auf die Zinkproduktionsrate zu bestimmen. Die Experimente ergaben, dass die Zinkproduktionsrate bei einem Druck um ca. 100 mbar maximal und bei höherem Vakuum signifikant reduziert ist. Modell und experimentelle Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion bei 1 mbar wegen unzureichender Verweilzeit und zu kurzer Aufheizzeit in der Reaktionszone limitiert ist. Die maximale, experimentell bestimmte Zinkproduktionsrate ergab einen Wert von $51.4 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einer Förderrate der Reaktanden von $56 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, während der Reaktor bei einem Druck von 100 mbar mit 9.8 kW Eingangsleistung betrieben wurde. Eine Extrapolation zu höheren Förderraten mit Hilfe des Modells ergab ein maximales Zinkproduktionsvermögen von $52.1 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einer Förderrate von $68 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, was einer thermischen Effizienz von 3.2 % entspricht. Das Fallröhren-Reaktorkonzept erreicht kontinuierliche Zinkproduktionsraten,

die vergleichbar sind mit Spitzenwerten von solaren Batch- und Semi-Batch-Verfahren. Im Gegensatz zu diesen Verfahren erlaubt das Fallröhren-Reaktorkonzept jedoch eine bedarfsgerechte und kontinuierliche Betriebsweise bei maximaler Produktionsrate. Zudem kann die Produktionskapazität mit der Anzahl der Reaktionsröhren und der Länge der heißen Reaktionszone einfach skaliert werden.