

DISS. ETH Nr. 19308

GASTRENNUNG IN SOLAR-THERMOCHEMISCHEN KREISPROZESSEN

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der
ETH ZÜRICH

vorgelegt von
FREDERIK RÜTTEN
Diplom Chemiker, Universität Duisburg-Essen
geboren am 29. Juni 1980
in Tönisvorst, Deutschland

angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Alexander Wokaun, Referent
Prof. Dr. Aldo Steinfeld, Korreferent
Dr. Ivo Alxneit, Korreferent

2010

Zusammenfassung

Ein kritischer Punkt bei der solar-thermochemischen Wasserstoffproduktion auf der Basis des Redox-paares ZnO/Zn liegt in der Trennung der Produkte Zink und Sauerstoff am Ausgang des Solarreaktors. Derzeit ist diese Trennung über einen schnellen Quench realisiert, bei dem grosse Mengen Inertgas (Argon) verwendet werden. Das Problem der Trennung von Zinkdampf und Sauerstoff bei Temperaturen von 2000 K wird durch den Quench in ein Trennproblem zwischen Inertgas und Sauerstoff bei Raumtemperatur transformiert. Sollte eine Quencheinheit grosstechnisch genutzt werden, muss bei der Berechnung des Wirkungsgrades des Gesamtprozesses auch die Trennung von Inertgas und Sauerstoff berücksichtigt werden. Der zweistufige Zinkoxid-Kreisprozess sollte daher als dreistufiger Prozess betrachtet werden, dessen Effizienz vermindert ist. Als Hauptteile der Arbeit werden zwei Aspekte der Trennproblematik untersucht. Um die Prozesse des schnellen Quenchens einer Gasmischung aus Zinkdampf und Sauerstoff modellieren zu können, ist die Kenntnis der Kinetik der Prozesse notwendig. Die Geschwindigkeitskonstanten der homogenen Keimbildung und Kondensation von Zinkdampf sind in der Literatur nicht beschrieben. Es wurde daher in einer Vorgängerarbeit [1] eine Anlage zum Studium der Keimbildung von Zinkdampf aufgebaut. Diese Anlage wurde mit einer Studie der Keimbildung von n-Butanol getestet. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Durchführung von Experimenten an n-Butanol zur Verbesserung der Auswertemethode im Hinblick auf spätere Zink-Experimente. Im Weiteren werden die Umbauarbeiten der Anlage hinsichtlich eines Einsatzes zum Studium der homogenen Keimbildung von Zink dokumentiert. Der letzte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der grosstechnischen Trennung von Produktgasen, wie sie im solar-thermochemischen ZnO/Zn-Kreisprozess auftreten.

Mit n-Butanol wurde eine Messreihe mit 38 Experimenten bei unterschiedlichen Eingangsbedingungen \bar{S}_0 , p_0 und T_0 durchgeführt. Mit Hilfe eines einfachen Fluidodynamik-Modells wurden die Keimbildung und Kondensation von n-Butanol unter den gegebenen Eingangsbedingungen berechnet und eine Streukurve generiert. Durch Fitten der berechneten Streukurve an die experimentellen Streukurven können die kinetischen Parameter, Haftwahrscheinlichkeit ζ und Nukleationsvorfaktor q , bestimmt werden. Eine verbesserte Bestimmung von \bar{S}_0 und die korrekte Gewichtung der Streukurven beim Fit stellen wichtige Optimierungen der Auswertung dar. Die gefundenen Messdaten werden in einem Hale-Diagramm mit den Daten anderer Keimbildungsexperimente verglichen. Die ermittelten Werte stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Literatur überein. Beim direkten Vergleich unserer Messdaten mit anderen Messungen in Überschalldüsen werden die Vorteile unserer Auswertemethode deutlich. Durch die Messung der Keimbildungsrate skalieren die Messwerte besser mit der Hale-Diagonalen als bei Messungen in Überschalldüsen, bei denen die Keimbildungsrate lediglich einmalig aus einem gemessenen Druckprofil berechnet wird. Durch unsere Auswertung wird die Keimbildungsrate J aus den Messungen experimentell bestimmt. Um den Einfluss einer schlecht definierten Eingangssättigung zu ermitteln, wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Es wird gezeigt, dass ein Fehler bei der Bestimmung der Sättigung von bis

zu $\pm 20\%$ nur einen geringen Einfluss auf die gefundenen kinetischen Parameter hat. Durch Fitten einer Serie von 10 Einzelexperimenten konnten die kinetischen Parameter mit $\zeta = 1.299 \cdot 10^{-3} \pm 0.043 \cdot 10^{-3}$, $q = 1.321 \pm 1.210$ bestimmt werden. Zusätzlich wurde auch der effektive Öffnungswinkel der Überschalldüse gefittet und mit $\alpha = 0.298^\circ \pm 0.004^\circ$ bestimmt. Die Dicke der turbulenten Grenzschicht und damit der Unterschied zwischen dem geometrischen und dem effektiven Öffnungswinkel der Überschalldüse wurde zusätzlich durch CFD-Rechnungen ermittelt. Es wird eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse gefunden.

Die Anlage zum Studium der homogenen Keimbildung von Zinkdampf wurde für Messungen mit Zinkdampf umgerüstet und erweitert. Bis auf den Rezipienten und einen Wellbalg am Experiment, welche die äusseren Dimensionen des Experimentes definieren, wurde das gesamte Experiment überarbeitet. Es wurden zwei neue Ofenkonzepte, eines basierend auf Kanthal-Heizdrähten, eines mit Thermocoax-Heizdrähten, verwendet. Beide Heizkonzepte stellten sich als nicht praktikabel heraus, da auf Grund der gegebenen äusseren Randbedingungen des Experimentes keine ausreichende elektrische Isolationsschicht um den Heizleiter eingebaut werden konnte. Es kam zu Erdschlüssen des Heizleiters über verschiedene metallische Teile in der Nähe der Heizung. Verschiedene Test- und Optimierungsversuche sind dokumentiert. Die Durchführung eines Zink-Experimentes konnte für maximal zehn Minuten simuliert werden, bevor die Heizung in Folge eines Kurzschlusses ausfiel. Als Lösungsansatz für spätere Studien wird vorgeschlagen, Kanthal A1 als Heizdraht zu verwenden, da sich dieser in den Versuchen als belastbarer herausstellte und höhere Temperaturen erreicht wurden. Zusätzlich sollte der verwendete Graphittiegel verkleinert werden, um mehr Platz für Isolationsmaterial zu schaffen.

In einer Potentialanalyse wurden Metalloxide auf ihre Verwendbarkeit in solar-thermochemischen Kreisprozessen untersucht. Aus der Fülle der bekannten Metalloxide wurden durch Anwendung von Kriterien wie Toxizität, Rohstoffvorkommen, Zersetzungstemperatur und der Reaktion des Metalloxides mit Wasser die vielversprechendsten fünfzehn Metalloxide für einen möglichen Einsatz in Solarkraftwerken ausgewählt. Die Betrachtung der Details der entsprechenden Kreisprozesse offenbarte, dass sich in diesen drei Problemkategorien heraus stellen. Entweder entstehen im Kreisprozess Mischungen von Gasen, die energieaufwändig getrennt werden müssen, oder es laufen langsame bzw. unvollständige Feststoffreaktionen ab, die den Kreisprozess behindern. Als dritte Problematik ist der Umgang mit grossen Mengen Latentwärme zu nennen, sofern schwere Edukte eingesetzt werden, die aufgeheizt und abgekühlt werden müssen. Es wurde der Versuch unternommen, die optimalen Bedingungen eines solar-thermochemischen Kreisprozesses auf der Basis von Metalloxiden zu charakterisieren.

Im Hinblick auf die Trennung der Produktgase Zinkdampf und Sauerstoff wurde das schnelle Quenchen der Gasmischung am Ausgang des Solarreaktors untersucht. Für eine thermodynamisch optimale Gastrennung sowie für industriell eingesetzte Prozesse der Lufttrennung wird eine Grenze aufgezeigt, bei der die im Zink gespeicherte Energie genau der Energie entspricht, die zum Recycling des Inertgases benötigt wird. Muss für das Recycling des Inertgases mehr Energie aufgewendet werden, als im Zink gespeichert ist, dann ist schnelles Quenchen nicht anwendbar. In jedem Fall vermindert das schnelle Quenchen den Gesamtwirkungsgrad des solaren Prozesses. Daher wurde nach alternativen Trennprozessen für die Trennung von Zinkdampf und Sauerstoff bei Temperaturen von 2000 K gesucht. Es werden die Methoden zur elektrolytischen Gastrennung durch Ionen leitende Membranen, eines Vakuum-Quenches sowie der Verwendung eines Zink-Sprühkondensators beschrieben. Anknüpfungspunkte für zukünftige Studien werden aufgezeigt und die kritischen Fragen der jeweiligen Technologie beschrieben.

Abstract

A critical issue in solar-thermochemical hydrogen production based on the redox-system ZnO/Zn is the separation of the gaseous products zinc and oxygen at the outlet of the solar reactor. At present, this separation is realized by a fast quench using large amounts of inert gas, in our case argon. Thereby the original separation problem of zinc vapor and oxygen at temperatures of 2000 K is transformed into a separation problem of inert gas and oxygen at room temperature. If a fast quench applied at an industrial scale, the overall efficiency is affected. Thus, the two-step solar-thermochemical cycle based on ZnO/Zn should be regarded as a three-step process with reduced overall efficiency. To model the processes during the fast quench with inert gas, detailed knowledge of the process kinetics is necessary. The rate constants of the homogeneous nucleation and condensation of zinc vapor are not available from literature. In a previous study an experiment was built for studying the nucleation and condensation in a fast nozzle device. n-butanol was used as a test substance. This thesis focuses on the improvement of data acquisition and evaluation using a new set of measurements for n-butanol. The existing test facility for studying the homogeneous nucleation and condensation was modified to allow experiments with zinc. Tests of various components are documented. The last topic of the thesis is concerned with the separation of product gases. In case a fast quench device is used inert gases need to be recycled at an industrial scale and the energy needed for the recycling needs to be taken into account. Furthermore different scenarios are shown to avoid the fast quench device for the gas separation of zinc vapor and oxygen at 2000 K.

A set of 38 experiments with n-butanol was carried out using different stagnation conditions \bar{S}_0 , p_0 and T_0 . A simple fluid dynamics model was applied to calculate the homogeneous nucleation of n-butanol in a supersonic nozzle resulting in a calculated scattering curve of the condensing nozzle flow. By fitting the calculated scattering curve to the experimentally observed one, the numerical values for the kinetic parameters i.e. the sticking probability, ζ , and nucleation prefactor q are obtained. The optimized data evaluation is based on a better determination of \bar{S}_0 and a proper statistical weight of the measured scattering curves in the fit. Results of the fit are compared with values obtained in different experiments using a Hale plot. Our data show a better agreement with Hale's scaling theory than published data obtained in supersonic nozzles, where nucleation rates were calculated from a single measurement of the pressure profile only. In our data evaluation J is determined from experiment. A parameter study was carried out to study the influence of an ill-defined saturation. An error in saturation of up to $\pm 20\%$ has only a minor effect on the determined kinetic parameter. By fitting a series of 10 single experiments together in one single fit the kinetic parameter $\zeta = 1.299 \cdot 10^{-3} \pm 0.043 \cdot 10^{-3}$, $q = 1.321 \pm 1.210$ could be determined. Furthermore, the effective opening angle of the supersonic nozzle was fitted with $\alpha = 0.298^\circ \pm 0.004^\circ$. The thickness of the turbulent boundary layer, and thus the difference between the geometric and the effective opening angle were also evaluated in CFD-calculations and show a good agreement with our fit.

The experiment for studying homogeneous nucleation was upgraded for measurements with zinc vapor. Only the recipient and the expansion bellow could be used from the original design. They define the outer diameter of the new experiment. Two new oven concepts were tested, one based on Kanthal A1 heating wire, the other based on a Thermocoax heating wire. Both concepts failed because of the boundary conditions set by the original design. It was not possible to ensure a proper electric insulation to the heating wires. They failed due to short circuits. Several attempted modifications are documented. An experiment with zinc was simulated for a maximum of ten minutes before resulting in a short circuit. Future attempts should build a proper electrical insulation. Alternatively, the recipient needs to be enlarged.

All known metals were evaluated to decide on their usability in solar-thermochemical water splitting cycles. Criteria for the evaluation were toxicity, availability, economical aspects, decomposition temperature of their oxides and the reactivity of the metals with water. Fifteen metal oxides were selected for a potential use in solar-thermochemical cycles and were investigated in more detail. Three problem categories were identified in thermochemical cycles based on these metal oxides. First, mixtures of gases to be separated at very high temperatures result in some of these cycles. Their separation consumes energy. Second, processes involve solid-state reactions that are slow and sometimes incomplete and thus decrease cycle efficiency. Third, thermochemical cycles where large amounts of reactants and latent heat need to be managed.

Focusing on the separation of zinc vapor and oxygen at high temperatures at the exit of a solar reactor the fast quench device is investigated in more detail. A theoretical as well as a practical barrier is shown where the energy stored in the produced zinc and the energy needed for the recycling of the inertgas used become equal. If the energy stored in the produced zinc is lower than the energy required to recycle the inertgas, the fast quench is prohibited as the overall efficiency of the solar cycle becomes negative. As an alternative to the quench, other methods for the separation of zinc vapor and oxygen at temperatures of 2000 K are evaluated such as the electrolytic separation of zinc vapor and oxygen by ionic conductive membranes, a vacuum quench device and a zinc splash condenser. These techniques are described in detail and critical questions are raised to be issued in further studies.