

Eidg. Institut für Reaktorforschung Würenlingen
Schweiz

Zink- und Methanolgewinnung mittels HTR-Prozesswärme

S. Huwyler



Würenlingen, Oktober 1976

EIR-Bericht Nr. 305

Zink- und Methanolvergewinnung mittels
HTR-Prozesswärme

S. Huwyler

Würenlingen, Oktober 1976

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Gewinnung von Zink
 - 2.1 Karbothermische Verfahren der Zinkgewinnung
 - 2.2 Das Imperial Smelting Verfahren
 - 2.3 Zinkoxid-Reduktion mit Methan
3. Methanol
 - 3.1 Gewinnung der Ausgangsstoffe durch Kohlevergasung
 - 3.2 Gewinnung der Ausgangsstoffe durch Methanspaltung
 - 3.3 Die Methanol-Synthese
 - 3.4 Verwendung von Methanol
 - 3.4.1 Verwendung von Methanol als Automobiltreibstoff
 - 3.4.2 Verwendung von Methanol für die Stromerzeugung
4. Verfahren zur Gewinnung von Zink und Methanol

Zusammenfassung

Es wird eine Uebersicht über Verfahren der Zinkgewinnung gegeben und auf die Vorteile der Zinkoxid-Reduktion mit Methan hingewiesen. Synthese und Anwendungsgebiete von Methanol werden diskutiert und ein Vorschlag für ein kombiniertes Verfahren zur Gewinnung von Zink und Methanol unter Nutzung von HTR-Prozesswärme vorgebracht.

Abstract

Zinc making methods are reviewed and the advantages of zinc oxide reduction by methane pointed out. The synthesis and applications of methanol are discussed. A combined process of zinc making and methanol production using HTGR process heat is proposed.

1. Einleitung

Seit langem wird die Stahlgewinnung als eines der Hauptanwendungsgebiete für nukleare Prozesswärme betrachtet. In Europa wurde zur Förderung dieser Idee 1973 der "European Nuclear Steelmaking Club" gegründet, in welchem die führenden Stahlproduzenten vertreten sind (N.N. 1975/1). Aber auch in Japan ist ein umfangreiches Forschungsprogramm angelaufen, dessen Ziel die direkte Reduktion von Eisenerz mit Kernenergie ist. Unseres Wissens wurden bis jetzt wenig oder keine Vorschläge gemacht, die die Gewinnung von Nichteisenmetallen mittels HTR-Prozesswärme zum Gegenstand haben. Im folgenden werden Möglichkeiten diskutiert, nukleare Prozesswärme für die Gewinnung von Zink zu nutzen, und es wird ein Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Zink und Methanol vorgeschlagen.

2. Gewinnung von Zink

Zink ist eines der wichtigsten Gebrauchsmetalle. Ordnet man die Metalle nach der jährlich produzierten Menge, so steht Zink an 4. Stelle nach Eisen, Aluminium und Kupfer. 1974 betrug die Zink-Produktion der westlichen Welt ca. $5,5 \cdot 10^6$ t (N.N. 1975/2).

Die hauptsächlichlichen Anwendungsgebiete von Zink sind:

- Erzeugung von Schutzschichten
- Druckguss
- Messingherstellung
- Walzblechherstellung

Für die Verzinkung allein werden ca. 35% des produzierten Zinks eingesetzt.

Rohstoffe für die Zinkgewinnung sind die Erze Zinkblende (ZnS) und Galmei ($ZnCO_3$), wobei das letztere heute nur noch in geringen Mengen abgebaut wird. Zinkblende ist häufig mit Bleierzen vergesellschaftet. Mit dem unten erläuterten ISP-Verfahren ist es möglich, beide Metalle Zink und Blei gleichzeitig aus derartigen Erzen zu gewinnen. Das aus dem Zinkerz erhaltene Konzentrat muss vor der Verhüttung geröstet werden. Dabei wird Zinksulfid in -oxid übergeführt. Beim Röstprozess werden grosse Mengen von SO_2 freigesetzt, die man zur Produktion von Schwefelsäure verwendet. Zur Reduktion des nach der Röstung vorliegenden Zinkoxids gibt es prinzipiell 2 Wege:

- Elektrolyse
- karbothermische Reduktion.

1974 wurden rund 65% der Zink-Produktion durch Elektrolyse gewonnen. Vor der Elektrolyse wird das Zinkoxid in Schwefelsäure gelöst und einem Reinigungsprozess unterworfen. Die

elektrolytische Abscheidung erfolgt mit Aluminium-Kathoden und Blei/Silber-Anoden bei einer Stromdichte von 600-700 A/m² (WINNACKER 1973). Der Energieaufwand beträgt ca. 3,5 kWh/kg Zn. Im folgenden soll näher auf die karbothermischen Verfahren eingegangen werden.

2.1 Karbothermische Verfahren der Zinkgewinnung

Historisch gesehen hat die Zinkgewinnung mit dem karbothermischen Verfahren der liegenden Muffel (Fig. 1) begonnen. In einem feuerfesten Tongefäß (Muffel) wurde eine Charge von 50 - 70 kg Zinkoxid + Koks auf 1300 - 1500 °C erhitzt, wobei Zink abdestillierte und in einer Vorlage aufgefangen wurde. Dieses diskontinuierliche, arbeitsintensive Verfahren wurde durch Verfahren verdrängt, welche eine stehende Muffel (Fig. 2) mit z.T. beträchtlichen Abmessungen verwendeten. Die stehende Muffel wird entweder von aussen mit Gas oder mittels eingebauter Elektroden elektrisch beheizt (Josephtown-Ofen). Mit dem zuletzt genannten Verfahren können pro Tag 55 t Zink erzeugt werden. Das modernste karbothermische Verfahren ist der Imperial Smelting Process zur gleichzeitigen Gewinnung von Blei und Zink.

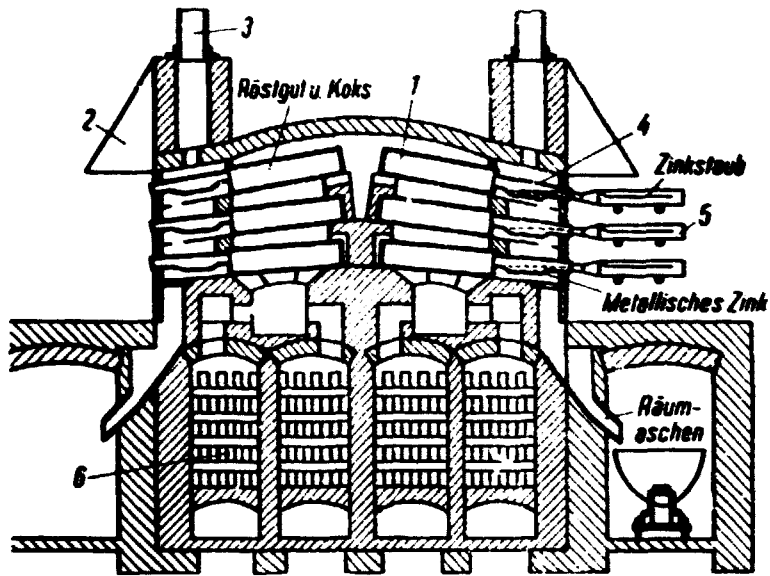


Fig. 1: Zinkgewinnung mit der liegenden Muffel
(nach WINNACKER 1973)

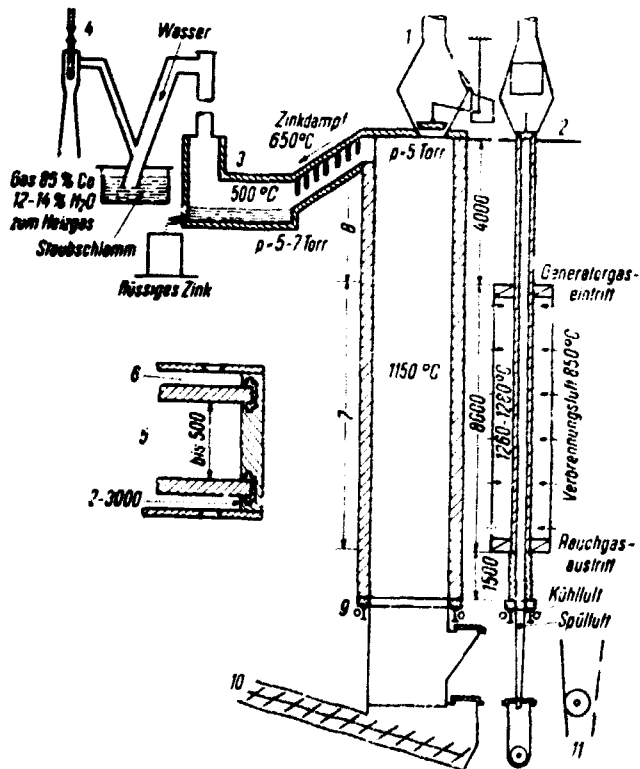


Fig. 2: Zinkgewinnung mit der stehenden Muffel
(nach WINNACKER 1973)

2.2 Das Imperial Smelting Verfahren

Bei diesem Verfahren (MORGAN 1959) wird Zink zusammen mit Blei in einem Gebläseschachtofen gewonnen (Fig. 3). Das Verfahren wurde in England entwickelt und seit 1950 industriell angewandt. Der IS-Ofen wird von oben durch eine Schleuse mit Zinkoxid-Sinter und heissem Koks beschickt, während im untern Teil heisse Luft eingeblasen wird. Das bei der Ofentemperatur von über 1000°C gasförmige Zink verlässt den Ofen im obern Teil durch seitliche Oeffnungen und strömt durch einen Nebel von flüssigem Blei, in welchem es sich löst. Dadurch wird es vor Reoxidation geschützt, welche ein grosses Problem der Zinkgewinnung darstellt. Das mit Zink beladene Blei wird ausserhalb der Sprühkammer abgekühlt. Da die Löslichkeit von Zink in Blei mit sinkender Temperatur stark abnimmt, scheidet sich das Zink als dünne Schicht auf dem flüssigen Blei aus. Die ausnutzbare Löslichkeitsdifferenz ist sehr klein, sie beträgt nur 0,25%. Zur Gewinnung von 1 t Zink müssen also 400 t Blei umgewälzt werden! Das Blei, welches durch Reduktion des im Sinter vorhandenen Bleioxids entsteht, sammelt sich im untern Teil des Ofens und wird dort abgestochen. Ein Ofen mit den heute üblichen Dimensionen produziert täglich 220 t Zink und 140 t Blei. 1974 wurden 12% der Weltproduktion von Zink mit dem IS-Verfahren gewonnen.

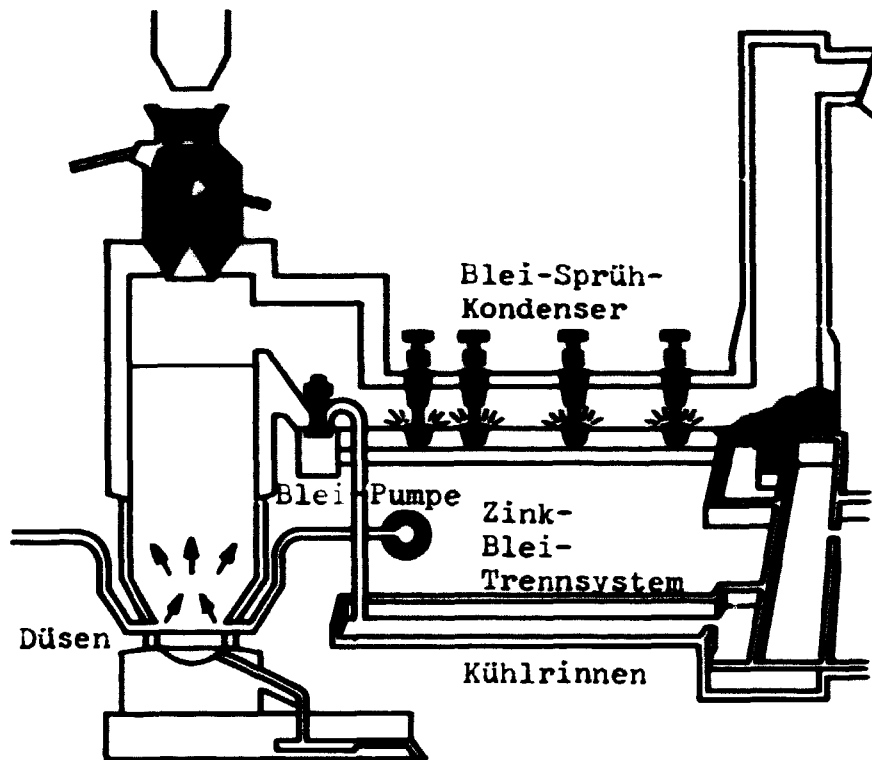
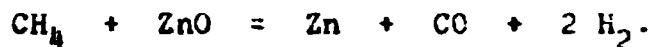


Fig. 3: Zinkgewinnung mit dem Imperial Smelting-Verfahren

2.3 Zinkoxid-Reduktion mit Methan

1927 untersuchte das Bureau of Mines, USA, die Möglichkeiten der Reduktion von Zinkoxid mit den Gasen CO, H₂ und CH₄ (MAIER 1927). Dabei zeigte es sich, dass Zinkoxid mit Methan bei tieferen Temperaturen reduziert werden kann als mit CO und H₂, nämlich bereits ab 850^oC. Zinkoxid reagiert mit Methan gemäss der Gleichung



Die bei dieser Reaktion entstehenden Gase CO und H₂ wirken beide einer Reoxidation des Zinks entgegen. 1934 erhielt C.G. MAIER das amerikanische Patent Nr. 1'961'424 für ein Zinkgewinnungsverfahren mit Methan. In Fig. 4 ist ein Ofen abgebildet, in welchem dieses Verfahren durchgeführt werden kann. Das gesinterte Zinkoxid wird von oben dem aussenbeheizten, röhrenförmigen Reaktionsraum zugeführt, ebenfalls von oben strömt das Methan ein. Die gasförmigen Reaktionsprodukte verlassen den Ofen durch einen porösen Boden. Durch Abkühlung wird das Zink kondensiert, es wird in flüssiger Form abgeführt. CO und H₂ werden nach der Patentschrift für die Vorbehandlung des Erzes verwendet. Eine Laborapparatur zur Durchführung der Zinkoxid-Reduktion mit Methan wurde von DOERNER (1936) beschrieben. Diese Apparatur wies gegenüber dem von MAIER (1934) vorgeschlagenen Ofen insofern eine Verbesserung auf, als die aus der Retorte entweichenden Gase vor der Abkühlung durch eine Katalysatorkammer geführt wurden. In dieser Kammer wurde das für eine Reoxidation des Zinks verantwortliche CO₂ und H₂O durch Reaktion mit überschüssigem Methan an einem Nickel-Katalysator zu CO und H₂ umgesetzt. Dadurch konnte

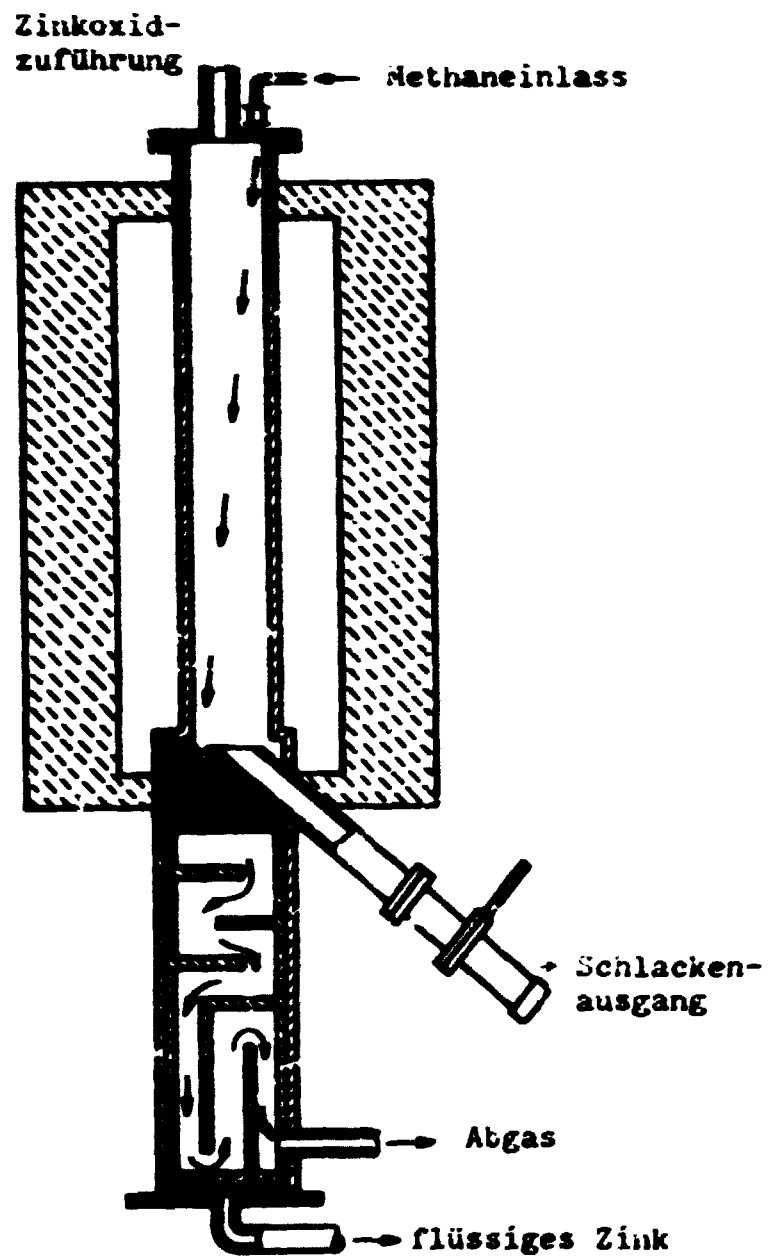


Fig. 4: Zinkoxid-Reduktion mit Methan
(MAIER 1934)

die Reoxidation des Zinks praktisch eliminiert werden. Mit dieser Laborapparatur wurden im Bureau of Mines Versuche von über 100 h Dauer durchgeführt. Die Zink-Ausbeute erreichte Werte von über 95%.

Das Verfahren wurde unseres Wissens nicht grosstechnisch eingesetzt. Der Grund war wohl der, dass zum damaligen Zeitpunkt Erdgas nicht konkurrenzfähig zu Koks war, zumal das Erdgas nicht nur als Methan-Quelle gedient hätte, sondern auch die notwendige Prozesswärme hätte liefern müssen. Die Reaktionsenthalpie der Zinkoxid-Reduktion mit Methan gemäss oben angeführter Gleichung beträgt bei 1200°K

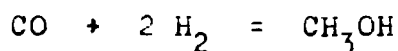
$$\Delta H_{R,1200} = 106,5 \text{ kcal/Formelumsatz.}$$

Soll diese Reaktionsenthalpie durch Verbrennen von Methan erzeugt werden, so braucht es dazu ca. 0,5 mol Methan, da der Heizwert (H_u) von Methan 192 kcal/mol beträgt.

In Kapitel 4 wird ein Verfahren beschrieben, bei welchem die Reaktionsenthalpie in Form nuklearer Prozesswärme geliefert wird. Dadurch könnte der Methan-Bedarf um rund 1/3 reduziert werden.

3. Methanol

Die Methanolgewinnung wird schon lange als einer der Prozesse angesehen, bei denen HTR-Prozesswärme sinnvoll eingesetzt werden könnte (siehe z.B. KUGELER 1969), und zwar nicht in dem Sinne, dass die Prozesswärme für die Methanolsynthese verwendet würde - die eigentliche Synthesereaktion



ist nämlich exotherm - sondern für die Gewinnung der Ausgangsstoffe CO und H₂. Diese werden durch Kohlevergasung oder Methanspaltung hergestellt.

Einzige Zahlen über die Methanol-Produktion (Römpf 1974):

1973	Weltproduktion	8,8 · 10 ⁶ t
1971	Produktion BRD	877 t
1971	Verbrauch BRD	936 t

Nach neueren Schätzungen (N.N. 1975/3) könnte die Methanol-Produktion bis 1985 auf gegen 200 · 10⁶ t ansteigen.

3.1 Gewinnung der Ausgangsstoffe durch Kohlevergasung

Da das Ausgangsgas der Methanolsynthese aus H₂ und CO bestehen muss, kommt als Vergasungsmethode für die gleichzeitige Gewinnung beider Gase nur diejenige mit Wasserdampf in Frage, die Vergasung mit H₂, O₂ oder CO₂ fällt ausser Betracht. Bei der konventionellen Kohlevergasung mittels Wasserdampf unterscheidet man im wesentlichen drei Verfahrensgruppen, je nach dem rheologischen Zustand des

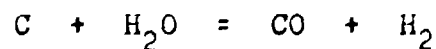
Brennstoffs im Vergaser (PETERS 1976/1):

- Festbett: LURGI-Verfahren
- Fließbett: WINKLER-Verfahren
- Schwebe: KOPPERS-TOTZEK-Verfahren

Beim LURGI-Verfahren geht die Vergasung bei 20 - 30 bar vor sich. Das Verfahren zeichnet sich durch eine grosse Leistungsdichte aus, eignet sich aber nicht für backende Kohle (HARNEY 1975). Das aus dem LURGI-Vergaser entweichende Gas enthält bis zu 15% Methan; durch katalytische Methanisierungsstufen kann der Methangehalt weiter erhöht werden, so dass dieses Verfahren in USA zur Erzeugung von SNG in Betracht gezogen wird. Mit dem WINKLER-Verfahren kann auch backende Kohle im Feinbereich vergast werden. Das Verfahren arbeitet bei Atmosphärendruck. Es wurden schon Apparate mit einer stündlichen Produktion von 45'000 m³ gebaut.

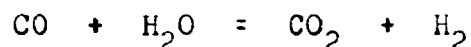
Kohlestaub im Schwebezustand wird beim KOPPERS-TOTZEK-Verfahren verarbeitet, wobei jede beliebige Kohle eingesetzt werden kann. Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Umsatzgeschwindigkeit aus.

Bei der Kohlevergasung mit Wasserdampf, die nach der Gleichung



abläuft, entsteht ein Gasgemisch (=Wassergas) mit CO und H₂ im Verhältnis 1 : 1. Da jedoch für die Methanolsynthese ein Verhältnis von 1 : 2 benötigt wird, muss dem Gasgemisch zusätzlicher Wasserstoff zugemischt werden. Dieser

Wasserstoff kann durch Konvertierung eines Teiles des erzeugten Kohlenmonoxids gemäss



bereitgestellt werden, wobei das entstandene CO_2 ausgewaschen wird.

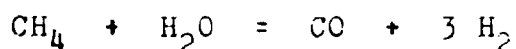
Die Kohlevergasung mit Wasserdampf ist eine endotherme Reaktion. Zur Erzielung einer befriedigenden Umsatzgeschwindigkeit ist in der Reaktionszone im Falle von Steinkohle eine Temperatur von 800°C erforderlich; bei Braunkohle liegt die Temperatur ca. 100°C niedriger. Nach der konventionellen Technik werden diese Temperaturen durch Verbrennen eines Teils der Kohle erzeugt. Im Falle der teuren Steinkohle wäre es nun interessant, die notwendige Prozesswärme von einem Hochtemperaturreaktor zu beziehen. Vorschläge für die Kohlevergasung mittels nuklearer Prozesswärme wurden z.B. von KUGELER 1969 gemacht. Diese sehen die Durchführung der Kohlevergasung in Rohren vor, die von aussen mit Helium beheizt werden, welches von einem fortgeschrittenen HTR mit einer Core-Austrittstemperatur von 1200°C geliefert würde. Nach einer andern Version gibt das Helium des HTR-Primärkreislaufes seine Wärme an einen Sekundärkreislauf mit flüssigem Blei ab (SCHENCK 1970). Das flüssige Blei seinerseits würde direkt mit der zu vergasenden Kohle in Kontakt gebracht.

Ein neuer Verfahrensvorschlag (PETERS 1976/2) geht dahin, die Wärme des in einem Sekundärkreislauf erhitzten Heliums mit einem Heizregister (Tauchsiederprinzip) an das Kohle/Wasserdampfgemisch abzugeben. Die Restwärme des aus dem Heizregister ausströmenden Heliums wird in einer Gasturbine oder mit einem Dampfkessel ausgenutzt.

Derartige Verfahren können wohl erst in einer weiter entfernten Zukunft realisiert werden. Heute schon vorhanden ist jedoch die Technologie der Methanspaltung.

3.2 Gewinnung der Ausgangsstoffe durch Methanspaltung

Bei Temperaturen von 750 - 850°C reagiert Methan mit Wasser nach der Gleichung

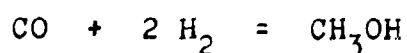


Diese Reaktion wird in sog. Röhrenspaltöfen heute schon grosstechnisch durchgeführt. Sie bildet einen wesentlichen Bestandteil des von KFA Jülich entwickelten ADAM-EVA-Systems (siehe z.B. BOHN 1974), mit welchem Wärme in Form von chemischer Energie über grosse Distanzen transportiert werden kann.

Entsprechend der obigen Gleichung entstehen aus 1 mol Methan 3 mole Wasserstoff. Da zur Bildung von Methanol jedoch nur 2 mole Wasserstoff benötigt werden, muss entweder der überschüssige Wasserstoff entfernt oder aber dem Gasgemisch zusätzliches Kohlenmonoxid zugeführt werden.

3.3 Die Methanol-Synthese

Sie erfolgt durch katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid nach der Gleichung



Diese Reaktion ist exotherm; bei 300°C beträgt die Reaktionsenthalpie 24 kcal/Formelumsatz. Die Durchführung der Synthese kann durch

- Niederdruck-Verfahren
- Mitteldruck-Verfahren
- Hochdruck-Verfahren

erfolgen (BROECKER 1975). Das Hochdruckverfahren der BASF ist das älteste und bis 1967 ausschliesslich angewandte. Es arbeitet bei $340 - 380^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von 300 bar mit $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysator.

Das von der ICI entwickelte Niederdruckverfahren (BOLTON 1969), dem wachsende Bedeutung zukommt, verwendet einen Katalysator, der zusätzlich CuO enthält. Die Prozessbedingungen sind 40 bar und $250 - 260^{\circ}\text{C}$. Zur Erzeugung des Druckes werden bei diesem Verfahren Turbokompressoren eingesetzt, die gegenüber den Kolbenkompressoren, die bei den andern Verfahren verwendet werden, wesentlich wirtschaftlicher sind.

3.4 Verwendung von Methanol

Methanol hat technisch grosse Bedeutung als Lösungsmittel, als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Formaldehyd (Kunststoffe!) und Methyl ester, als Benzinzusatz bzw. -ersatz, als Wasserstoffquelle für Brennstoffzellen und Eisenerzreduktion. Unter diesen Verwendungszwecken stehen die beiden letzten heute im Vordergrund des Interesses.

3.4.1 Verwendung von Methanol als Automobiltreibstoff

Wegen seiner guten Antiklopfeigenschaften kann Methanol als Ersatz von Bleitetraäthyl dienen. Hierzu werden Mischungen von 80 - 90% Benzin und 20 - 10% Methanol vorgeschlagen. Bei derartigen Mischungen treten die Effekte noch nicht so stark auf, die bei Verwendung von 100% Methanol zu gewissen Schwierigkeiten führen:

Kaltstartprobleme (Methanol hat gegenüber Benzin eine grössere Verdampfungswärme), grosses Treibstoffvolumen (der Energieinhalt von Methanol pro Volumen ist geringer als derjenige von Benzin; daher sind grössere Tanks notwendig), Korrosionsprobleme. Diese Probleme werden jedoch als lösbar betrachtet. Die Verwendung von 100% Methanol wird vor allem für Fahrzeuge mit einem kleinen Aktionsradius wie Taxi, Busse usw. propagiert.

3.4.2 Verwendung von Methanol für die Stromerzeugung

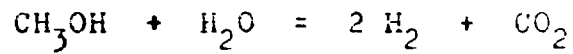
Hier gibt es zwei Möglichkeiten der Anwendung von Methanol:

- als Brennstoff für thermische Kraftwerke
- als Brennstoff für Brennstoffzellen

Die Vorteile von Methanol als Brennstoff für thermische Kraftwerke liegen in der niedrigen Schadstofffreisetzung. Diese ist geringer als im Falle von Erdgas, welches i.a. als der sauberste Brennstoff betrachtet wird.

Für die Stromerzeugung mittels Brennstoffzellen eignet sich Methanol dadurch, dass es als Wasserstofflieferant eingesetzt

werden kann. Zu diesem Zweck muss es mit H_2O nach der Gleichung

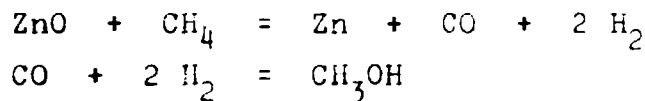


umgesetzt werden. Diese Reaktion findet unter Wirkung von Katalysatoren bei Temperaturen unter $300^{\circ}C$ statt (BODE 1963). Die Entfernung des CO_2 kann durch Absorption mit Laugen oder Ad- und Desorption an Aethanolamin erfolgen.

Theoretisch kann Methanol auch als Flüssigkeit in Brennstoffzellen eingesetzt werden. In diesem Fall müssen saure Elektrolyte verwendet, mit denen jedoch nicht so hohe Stromdichten erreicht werden wie mit alkalischen Elektrolyten.

4. Verfahren zur Gewinnung von Zink und Methanol

Bei dem im folgenden beschriebenen Verfahren (HUWYLER, SEIFRITZ 1976) wird die Zinkoxid-Reduktion durch Methan kombiniert mit der Synthese von Methanol gemäss den Gleichungen



Von diesen beiden Reaktionen ist die erste endotherm, die zweite exotherm. Die für die Durchführung der ersten Reaktion notwendige Reaktionswärme wird nach diesem Verfahrensvorschlag in Form nuklearer Prozesswärme geliefert.

Es sind die folgenden zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Methan steht in Form von Erdgas zur Verfügung
2. Methan muss aus Kohle synthetisiert werden

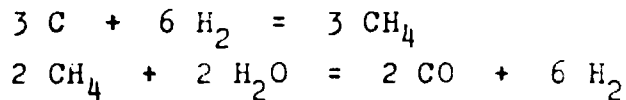
Im ersten Fall setzt sich das Verfahren aus folgenden Teilschritten zusammen.

- Methan-Aufwärmung mit HTR-Prozesswärme
- Zinkoxid-Reduktion durch Methan mit HTR-Prozesswärme
- Methanol-Synthese
- Stromerzeugung

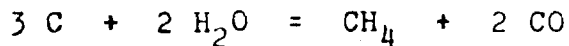
im zweiten Fall aus:

- hydrierende Kohlevergasung mit HTR-Prozesswärme
- Zinkoxid-Reduktion durch Methan mit HTR-Prozesswärme
- Methanol-Synthese
- Stromerzeugung

Die hydrierende Kohlevergasung beruht auf den beiden Reaktionen:



welche zusammen die Summenreaktion ergeben:



von diesen beiden Reaktionen ist die erste exotherm. Die bei ihrem Ablauf bei 900°C frei werdende Wärme wird zum Aufwärmen von Wasserdampf für die Methanspaltung verwendet. Wie aus den oben angegebenen Formeln ersichtlich ist, müssen 2/3 des erzeugten Methans recykliert werden, um den erforderlichen Wasserstoff durch Methanspaltung zu gewinnen. Die Methanspaltung ist einer der wichtigsten Prozesse, für welche der Einsatz nuklearer Prozesswärme vorgesehen ist.

In Fig. 5 ist das Verfahren in Form eines Blockschemas dargestellt, wobei angenommen wird, dass das Methan aus Kohle synthetisiert werden muss. Die Methan-Synthese durch hydrierende Kohlevergasung zeigt Fig. 6. Bei den einzelnen Blöcken sind die jeweiligen ablaufenden chemischen Reaktionen, die Temperaturen (°C) und die zu- und abgeführten Wärmemengen (kcal) angegeben. Bei den Kreisläufen sind das umlaufende Medium, dessen Temperatur und die Anzahl Mole aufgeführt.

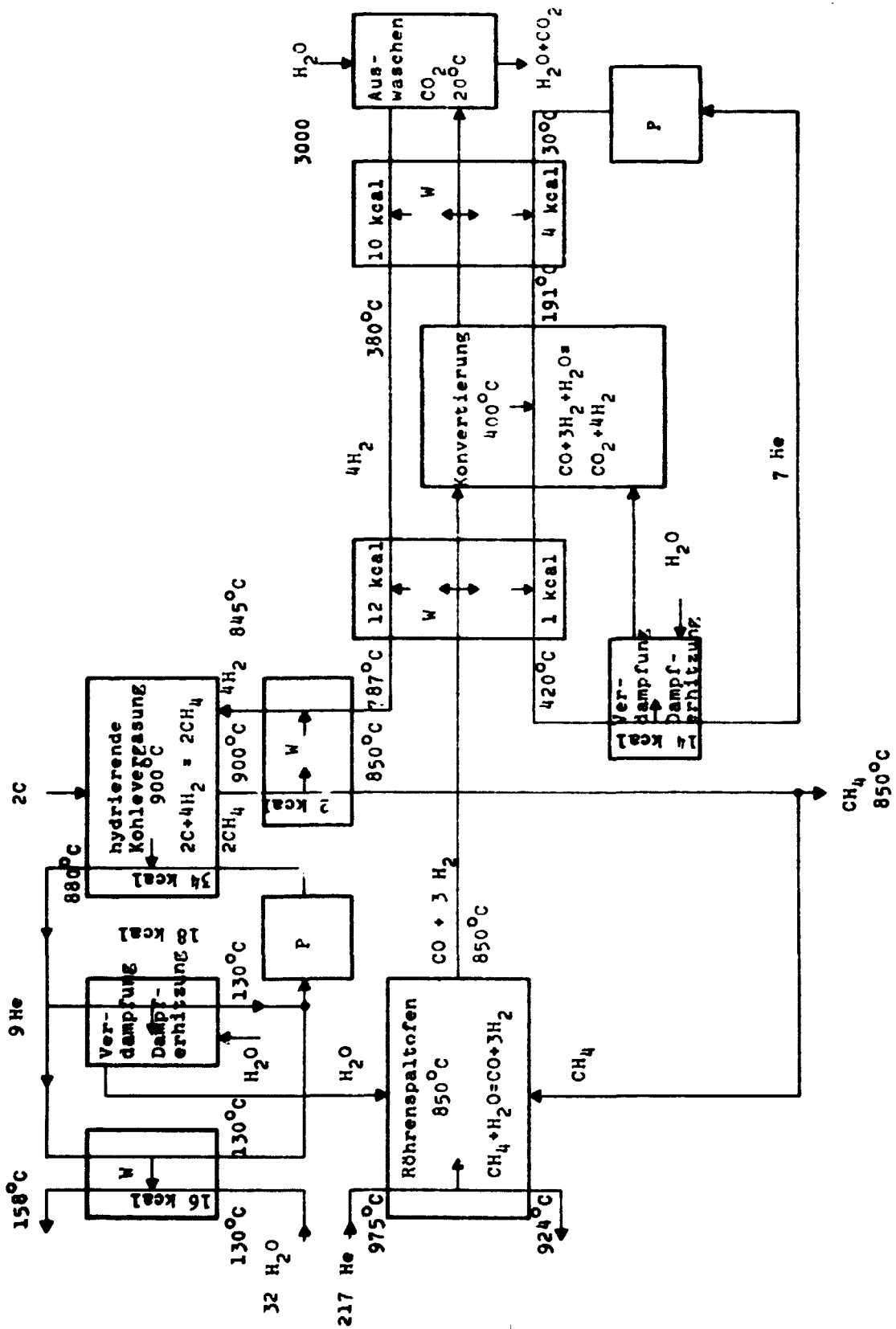
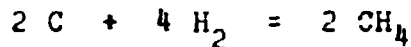


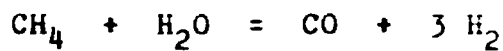
Fig. 6: Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Zink und Methanol. Teilschema: hydrieringende Kohlevergasung.

Nähere Beschreibung des Verfahrens:

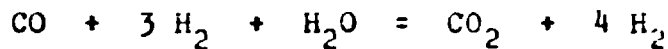
Wie aus Fig. 5 ersichtlich, findet auf dem obersten Temperaturniveau des HTRs, bei 900°C, die hydrierende Kohlevergasung statt gemäss der Gleichung



Von den 2 mol Methan wird 1 mol recykliert. Es durchströmt bei 950°C den Röhrenspaltofen, wo es mit 1 H₂O gemäss

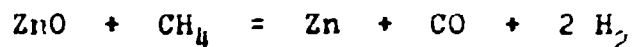


reagiert. Durch Konvertierung bei 400°C wird 1 mol H₂ dazu gewonnen:



Das CO₂ wird ausgewaschen und die 4 mol H₂ nach Aufwärmung auf 850°C der hydrierenden Kohlevergasung zugeführt.

Das nichtrecyklierte Methan (Fig. 5) wird für die Zinkoxid-Reduktion verwendet, die nach der Gleichung



bei 850°C abläuft. Die Abgase CO + 2 H₂ werden auf ca. 80°C abgekühlt, wobei ihre Abwärme zum Aufwärmen des Zinkoxids ausgenutzt wird. und dem Kompressor zugeführt, wo sie adiabatisch auf 50 bar verdichtet werden unter gleichzeitiger Erwärmung auf 260°C. In der anschliessenden Methanol-Synthese vereinigen sich CO + 2 H₂ zu CH₃OH. Dabei wird die Reaktionswärme von 24 kcal/Formelumsatz frei. Diese Wärme wird zusammen mit der Kondensationswärme des Methanols dazu

verwendet, das Wasser vorzuwärmen, welches im Dampferzeuger anschliessend zu Dampf von 600°C erhitzt und in der nachfolgenden Turbine entspannt wird. Das in der Fig. 5 dargestellte System ist so ausgelegt, dass der Generator bei Umsatz von 1 mol Zinkoxid in Zink eine elektrische Energie von 0,33 kWh erzeugt. Die angegebenen Zahlenwerte sind unter Vernachlässigung der Wärmeverluste errechnet worden.

Den zur Stromerzeugung dienenden Anlageteilen werden bei der Herstellung von je 1 mol Zink und Methanol vom HTR 593 kcal und zusätzlich von den Anlageteilen zur Methanol- und Zinkgewinnung 63 kcal zugeführt, total also 656 kcal. Von dieser Wärmemenge werden in der Turbine 284 kcal in mechanische Arbeit umgesetzt. Dies entspricht einem Wirkungsgrad der zur Stromerzeugung dienenden Anlageteile von 43,3%. Von der insgesamt vom HTR abgegebenen Energie von 727 kcal werden also 284 kcal = 39,1% in elektrische Energie umgewandelt, 71 kcal = 9,8% für die Zink- und Methanolerzeugung ausgenutzt und die restlichen 371 kcal = 51,1% als Abwärme abgeführt. Von den 39,1% elektrischer Energie gehen noch 1,1% ab für den elektrischen Antrieb des Kompressors. Damit ergibt sich schliesslich folgende Aufteilung der vom HTR gelieferten Energie:

38	%	elektrische Energie
10,9	%	Zink- und Methanolerzeugung
51,1	%	Abwärme

Nimmt man an, dass ein System der beschriebenen Art eine elektrische Leistung von 100 MW abgibt, so würden mit den

damit gekoppelten Anlagen zur Zink- und Methanolvergewinnung
jährlich

178'000 t Zink
87'000 t Methanol

erzeugt. Bei höherer Nennleistung des Kernkraftwerkes würde
sich die Erzeugung von Zink und Methanol entsprechend
erhöhen.

Verdankung

Herrn Dipl.Ing. W. Steudtner vom Patentanwaltsbureau
Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich, wird für die tat-
kräftige Unterstützung bestens gedankt.

Literatur

- BODE, H. (1963)
Brennstoffe für Brennstoffzellen
Chem.Ing.Techn. 35, 5, 367-71
- BOHN, TH., DIETRICH, G., et al. (1974)
Nukleare Fernwärme und nukleare Fernenergie
Jül-1077
- BOLTON, D.H. (1969)
Methanol-Herstellung nach dem Niederdruckverfahren der ICI
Chem.Ing.Techn. 41, 3, 129-34
- BROECKER, F.J., KAEMPFER, K. (1975)
Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren
Chem.Ing.Techn. 47, 12, 513-22
- DOERNER, H.A. (1936)
Reduction of zinc ores by natural gas
Trans.AIME 121, 636-77
- HARNEY, B.M. (1975)
Methanol from coal - a step toward energy self-sufficiency
Energy Sources 2, 3, 233-49
- HÜWYLER, S., SEIFRITZ, W. (1976)
Verfahren zur Gewinnung von Zink und Methanol
CH Patentanmeldung Nr. 99/76
- KUGELER, K., KUGELER, M. (1969)
Die Energiesituation in der BRD und zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten
Jül-576-RG
- N.N. (1975/1)
Nukleare Strahlerzeugung
Neue Zürcherzeitung 12.2.75
- N.N. (1975/2)
Zinc from the blast furnace: 15 year's operation of the Imperial Smelting Process
Metals and Materials 10, 19-21
- N.N. (1975/3)
Big new markets in offing for methanol
C&EN 1.12.75, 12

- MAIER, C.G., RALSTON, O.C. (1927)
The gaseous reduction of zinc
Trans.Am.Electrochem.Soc. 51, 339-56
- MAIER, C.G. (1934)
Zinc Refining Process
US Patent Nr. 1'961'424 5.6.34
- MORGAN, S.W.K., LUMSDEN, J. (1959)
Zinc blast-furnace operation
J. of Metals 11, 4, 270-5
- PETERS, W., SCHILLING, H.D. (1976/1)
Die Vergasung von Kohle - Grundlagen und Anwendungen
Chem.in uns.Zeit 10, 1, 11-20
- PETERS, W. (1976/2)
Die Umwandlung von Kohle in der veränderten Situation
der Energieerzeugung
Chem.Ing.Techn. 48, 4, 288-94
- ROEMPP's Chemie-Lexikon (1974)
7. Aufl., S. 2140
- SCHENK, H., WENZEL, W., et al. (1970)
Studie zur Verwendung von Energie aus Hochtemperatur-
reaktoren bei der Eisenerzreduktion
EUR 4420 d
- WINNACKER, K., KUECHLER, L. (1973)
Chemische Technologie, Bd. 6, Metallurgie
C. Hanser-Verlag, München