



(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 579/96

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : C01B 17/48

(22) Anmeldetag: 29. 3.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1997

(45) Ausgabetag: 27. 7.1998

(73) Patentinhaber:

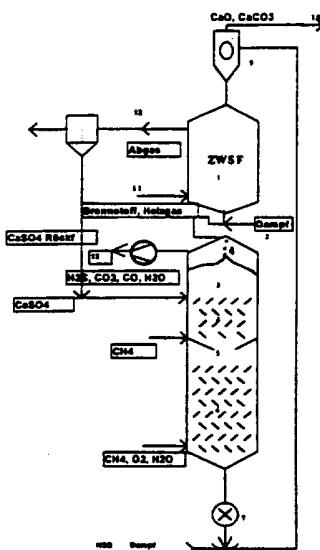
AUSTRIAN ENERGY & ENVIRONMENT SGP/WAAGNER-BIRO  
GMBH  
A-1211 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

GLASNER ALFRED DIPL.ING.  
PASSAIL, STEIERMARK (AT).

## (54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON SCHWEFELDIOXID AUS GIPS

(57) In einem Verfahren zur Gewinnung von Schwefel, SO<sub>2</sub> aus Gips, insbesondere aus Abfallprodukten der Düngemittelproduktion wie Phosphatgips oder Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen, durch Spaltung in H<sub>2</sub>S und CaCO<sub>3</sub>, bzw. CaO, wird Wärmeträgermaterial in einem Wirbelreaktor (1) durch Verbrennung eines Brennstoffes, insbesondere des bei der Spaltung erzeugten H<sub>2</sub>S, erhitzt und dieses erhitzte Wärmeträgermedium in einen Reaktor (Zonen 3, 4, 5, 6) geführt, in welchem das bei der Spaltung entstehende H<sub>2</sub>S im Gegenstrom zum Wärmeträgermedium geführt und bei der Durchströmung durch das absinkende Wärmeträgermedium von den festen Stoffen befreit wird, welche vom Wärmeträgermedium in die Reaktionszone (3) zurückgeführt werden. In der Reaktionszone (3) wird unter reduzierender Atmosphäre dem Wärmeträgermedium getrocknetes CaSO<sub>4</sub> zugemischt und CaSO<sub>4</sub> in CaS und/oder CaO und/oder CaCO<sub>3</sub> zumindestens teilweise umgesetzt, wobei die reduzierende Atmosphäre durch Brennstoff wie Methan, Erdgas oder Kohle mit Wasserdampfzusatz erzeugt wird und das Wärmeträgermedium mit den Kalzium-Reaktionsprodukten in eine Zone mit CO<sub>2</sub>-Atmosphäre weitergeführt wird.



B  
404 014  
AT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von  $\text{SO}_2$  aus Gips, insbesondere aus Abfallprodukten der Düngemittelproduktion wie Phosphatgips oder Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen, durch chemische Reaktion mit Brennstoffen, wobei  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CaCO}_3$ , bzw.  $\text{CaO}$  entstehen.

Bei der Düngemittelproduktion oder der Rauchgasentschwefelung fallen große Mengen von phosphat-  
5 oder kohlenstoffhaltigem Gips, welcher nur teilweise bei der Produktion von Zement verwendet oder in der Produktion von Baumaterial eingesetzt werden kann. Es werden daher große Mengen auf Deponien abgelagert, wodurch der immer geringer werdende Deponieraum verbraucht wird und andererseits wertvolle Rohstoffe verloren gehen.

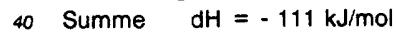
Es wurde in der Vergangenheit versucht, Gips wieder aufzuarbeiten, um daraus Schwefelsäure und  
10 Kalziumkarbonat oder andere Wertstoffe zu erzeugen. Unter reduzierenden Bedingungen spaltet Gips bei hohen Temperaturen Sauerstoff unter Bildung von Kalziumsulfid ab, die Reduktion des Gipses mit Kohlenstoff, wie zum Beispiel Kohle, in einem Drehrohr erfordert jedoch hohe Temperaturen (um 1200 °C), welche schwierig zu beherrschen sind. Es wurde daher der Prozeß durch Zusatz von Ton unter Bildung von  
15 Kalziumsilikat geführt, wodurch die Spaltung verbessert wird, die Temperatur auf 850 °C gesenkt werden konnte, jedoch das  $\text{SO}_2$  in verdünnter Form anfällt und das Kalzium im Zement gebunden wird.

Die Umsetzung des Kalziumsulfates erfolgt in zwei Schritten, nämlich in der Reduktion zu Kalziumsulfid  
CaS und weiters in der Reaktion des CaS mit  $\text{CO}_2$  zu Kalziumcarbonat  $\text{CaCO}_3$ . Dies ist apparativ aufwendig und ebenfalls energetisch ungünstig. Die Reduktionswärme für die Bildung von CaS muß durch Zusatzenergie aufgebracht werden, der Wärmebedarf der Reaktion liegt bei minimal + 168 kJ/mol (siehe folgende  
20 Reaktionsgleichungen), wobei die Reaktion des Kohlenstoffs theoretisch zu  $\text{CO}_2$  geführt werden muß.



Der Energieaufwand beträgt somit ca. 5000 kJ/to Schwefel.

Der optimale Umsatz, der aus thermodynamischen Gründen nach Reaktion (2) nur bei Temperaturen  
30 kleiner dem Boudouard'schem Gleichgewicht (3) von 720 °C abläuft, läßt sich in der Praxis jedoch nicht realisieren, die Reaktion muß bei höheren Temperaturen geführt werden. Es müssen daher beträchtliche Mengen Brennstoff, zum Beispiel in Form von Kohle oder Erdgas, eingesetzt werden. Die nachfolgende Umsetzung des CaS zu  $\text{CaCO}_3$ , welche auf Grund des Bedarfes von konzentriertem  $\text{CO}_2$  für die Umsetzung und Stripping des CaS verfahrenstechnisch aufwendig geführt werden muß (Absorption/Desorption von  $\text{CO}_2$  aus Rauchgas), kann die bei der Reaktion des CaO mit  $\text{CO}_2$  freiwerdende Energie nicht genutzt werden, da sie bei niedrigeren Temperaturen anfällt.



Auf diese Weise kann wohl die Herstellung von Schwefelsäure durchgeführt werden, das Verfahren weist jedoch hohe Kosten auf.

Diese Nachteile werden durch eine wesentlich einfachere Prozeßführung vermieden.

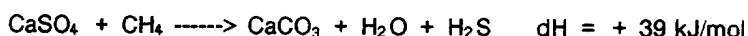
45 Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet,  
daß Wärmeträgermaterial in einem Wirbelbettreaktor durch Verbrennung eines Brennstoffes, insbesondere des bei der chemischen Reaktion erzeugten  $\text{H}_2\text{S}$ , erhitzt wird, wobei durch den im Brennstoff enthaltenen Schwefel  $\text{SO}_2$  erzeugt wird,  
daß das erhitzte Wärmeträgermedium in einen Reaktor, vorzugsweise in die oberste, als Reaktionszone  
50 dienende Zone, geführt wird,  
daß in der Reaktionszone unter reduzierender Atmosphäre dem Wärmeträgermedium getrocknetes  $\text{CaSO}_4$  zugemischt wird und dieses durch chemische Reaktion mit dem Brennstoff in  $\text{H}_2\text{S}$  und CaS und/oder CaO und/oder  $\text{CaCO}_3$  zumindestens teilweise umgesetzt wird,  
daß die reduzierende Atmosphäre durch Brennstoff wie Methan, Erdgas oder Kohle mit Wasserdampfzusatz  
55 erzeugt wird,  
daß das Wärmeträgermedium mit den Kalzium-Reaktionsprodukten in eine Zone mit  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre weitergeführt wird und  
daß das in der Reaktionszone entstehende  $\text{H}_2\text{S}$  im Gegenstrom zum Wärmeträgermedium geführt und bei

der Durchströmung durch das absinkende Wärmeträgermedium von den festen Stoffen befreit wird, welche vom Wärmeträgermedium in die Reaktionszone zurückgeführt werden.

Wesentliche Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 8 angegeben.

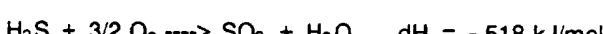
Der erfindungsgemäße Prozeß wird nach folgender Reaktionsgleichung geführt:

5



Der Energiebedarf kann stark vermindert werden, es fällt  $\text{H}_2\text{S}$  in konzentrierter Form an, wenn die Reaktionswärme dem System ohne Verdünnung der Reaktionsgase zugeführt wird. Das Gleichgewicht der

10 Reaktion verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu den Produkten, bei Temperaturen über 1100 K zerfällt jedoch das  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$ . Andererseits wird bei der Verbrennung des



15

frei und sollten für den Prozeß genutzt werden.

Diese Wärme kann jedoch nur durch indirekten Wärmeaustausch der Reaktion zur Verfügung gestellt werden.

20 Drehrohr-Reaktoren mit indirekter Beheizung sind von der Temperatur und Werkstoffseite her nur begrenzt einsetzbar. Dieser Nachteil wird vermieden, wenn ein inertes Wärmeträgermaterial (Wärmeträgermedium) eingesetzt wird. Gleichzeitig stellt die Abtrennung der staub- und gasförmigen Produkte bei hohen Temperaturen (1000 ° C) eine schwierige verfahrenstechnische Aufgabe dar. Hier soll das Wärmeträgermedium gleichzeitig die Funktion des Heißgasfilters in Form eines Schüttschichtfilters übernehmen.

25 Der Reaktor ist aus keramischen Stampfmassen oder hochtemperaturbeständigen Steinen hergestellt und besitzt keine drehenden Bauteile, welche hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

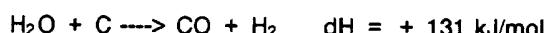
Der erfindungsgemäße Prozeß wird gemäß angeschlossener schematischer Figur beispielsweise erklärt.

In der Feuerung 1 mit einer zirkulierenden Wirbelschicht, die in der Figur zusätzlich mit ZWSF für Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung bezeichnet ist, oder mit mehreren übereinander angeordneten Wirbelschichtbetten wird ein inerter Wärmeträger, wie zum Beispiel  $\text{MgO}$ -Pellets, auf Temperaturen bis zu 1300 ° C erwärmt. Als Brennstoff kann das im Prozeß erzeugte  $\text{H}_2\text{S}$  Reichgas eingesetzt werden, wobei Anteile von Wasserdampf sinnvoll kondensiert und niedergeschlagen werden. Das entstehende Abgas 12 kann nach einer Feststoffreinigung einer nicht dargestellten Schwefelsäurefabrikation zugeführt werden. Der bei der Feststoffreinigung anfallende Gips wird in die Zone 3 des später beschriebenen Reaktors, also in das Wanderbett rückgeführt.

35 Der erhitzte Wärmeträger wird nun in die oberste Zone 3 des Fließbettreaktors geführt und mit dem zu spaltenden und rückgeführten Gips durchmischt. Dieses hierbei entstehende Wanderbett dient als Filter für das erzeugte Prozeßgas, welches über die Leitung 13 abgeführt wird und infolge seines Brennwertes als Brennstoff in der Feuerung 1 verwendet werden kann, wenn es nicht anderweitig, zB zur Schwefelerzeugung, Verwendung findet.

40 In einer tieferen Zone 4 wird durch Einbauten die Mischung des getrockneten  $\text{CaSO}_4$  mit dem Wärmeträgermedium intensiviert, wobei das  $\text{CaSO}_4$  in der reduzierenden Atmosphäre bei hoher Temperatur zur Reaktion gebracht wird.

Diese reduzierende Atmosphäre kann durch Kohlenstoff, wie Kohle oder Erdgas, erzeugt werden. Sinnvoll ist bei Einsatz von Kohlenstoff die Mischung mit Wasserdampf, um mit Hilfe der Wassergasreaktion den 45 Umsatz zu erhöhen:



Wasserstoff ist bei Temperaturen kleiner 700 ° C ein wirksameres Reduktionsmittel als Kohlenstoff.

50 Das entstehende  $\text{CaS}$  wird zusammen mit dem Wärmeträgermedium in eine tiefer liegende zweite Reaktionszone 6 geführt und dort bei hoher Temperatur unter 1000 K in  $\text{CO}_2$  hältiger Atmosphäre zu  $\text{CaCO}_3$  umgesetzt. Die  $\text{CO}_2$  Atmosphäre kann durch Verbrennung von Erdgas mit  $\text{O}_2$ -Überschuss erzeugt werden.  $\text{CO}_2$  kann aber auch aus dem erzeugten Prozeßgas leicht durch eine Absorption - Desorption gewonnen werden.

55 Soll das Kalzium als Kalziumoxid gewonnen werden, kann durch eine Temperaturführung über 1000 K  $\text{CaO}$  direkt erzeugt werden. Die erforderliche Reaktionswärme kann durch Einsatz von Brenngas direkt erfolgen, vorteilhafter ist die Erhöhung des Massenflusses des Wärmeträgermediums, wobei dieses auch unter Umgehung der Reduktionszone direkt der untersten Zone 6, die als Kalkbrennzone ausgeführt ist, zugeführt

werden kann.

Für die Reaktionswärme und Erhitzung des  $\text{CaSO}_4$  auf Reaktionstemperatur von 300 auf 1000 °C sind ca 5 t Wärmeträgermedium mit 1300 °C erforderlich. Aus der Verbrennung des  $\text{H}_2\text{S}$  können 17600 MJ/tS erzeugt werden, die Erhitzung des Wärmeträgermedium erfordert ca. 4000 MJ/tS, es fällt somit ein 5 Wärmeüberschuß von ca. 10000 MJ/tS als nutzbare Energie im Abwärmestrom 12 nach der  $\text{H}_2\text{S}$  Verbrennung an. Rechnet man den stöchiometrischen Einsatz von Erdgas, so ergibt der Prozeß einen hohen energetischen Wirkungsgrad von ca. 40 %, wobei aus Abfallprodukten wertvolle Rohstoffe erzeugt werden.

Ein Teilstrom des  $\text{SO}_2$  kann natürlich auch mit dem  $\text{H}_2\text{S}$  in Clausreaktoren umgesetzt und so Schwefel in elementarer Form gewonnen werden.

- 10 Das aus der untersten Zone austretende Feststoffgemisch aus Wärmeträgermedium und beispielsweise aus  $\text{CaO}$  oder  $\text{CaCO}_3$  wird durch eine Schleuse 7 diskontinuierlich ausgetragen und über ein Fördermedium, wie zum Beispiel Wasserdampf über die Leitung 8 in die Abscheideeinrichtung 9 geführt, welche als Zyklon oder als Zickzacksichter ausgebildet ist und das feinkörnige Produkt  $\text{CaO}$  oder  $\text{CaCO}_3$  vom grobkörnigen Wärmeträgermedium trennt. Das Wärmeträgermedium wird nun im Wirbelbettreaktor 1 aufgeheizt und im 15 aufgeheizten Zustand über einen Syphon, wobei Dampf als Fördermittel eingesetzt wird, in den Wanderbettreaktor eingeführt. Da das rückgeführte Feststoffgemisch noch Schwefelbestandteile beinhaltet kann und auch im Brennstoff für die Wirbelbettfeuerung schwefelhaltige Brennstoffe verwendet werden können, entsteht in der Wirbelbettfeuerung 1 eine Kalksulfatmischung (Gips), die durch das Abgas über die Leitung 12 ausgetragen wird und durch eine Gasreinigung zur Rückführung abgeschieden wird.
- 20 Durch die Temperaturführung im untersten Teil des Wanderbettreaktors läßt sich der  $\text{CaO}$ -Gehalt des ausgetragenen Feststoffgemisches beeinflussen, sodaß bei tieferen Temperaturen Kalksteinstaub und bei Temperaturen über 900 °C  $\text{CaO}$  als Hauptbestandteil vorliegt.

#### Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zur Gewinnung von  $\text{SO}_2$  aus Gips, insbesondere aus Abfallprodukten der Düngmittelproduktion wie Phosphatgips oder Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen, durch chemische Reaktion mit Brennstoffen, wobei  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CaCO}_3$ , bzw.  $\text{CaO}$  entstehen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wärmeträgermaterial in einem Wirbelbettreaktor (1) durch Verbrennung eines Brennstoffes, insbesondere des bei der chemischen Reaktion erzeugten  $\text{H}_2\text{S}$ , erhitzt wird, wobei durch den im Brennstoff enthaltenen Schwefel  $\text{SO}_2$  erzeugt wird,
- 30 daß das erhitzte Wärmeträgermedium in einen Reaktor (Zonen 3, 4, 5, 6), vorzugsweise in die oberste, als Reaktionszone dienende Zone (3), geführt wird,
- 35 daß in der Reaktionszone (3) unter reduzierender Atmosphäre dem Wärmeträgermedium getrocknetes  $\text{CaSO}_4$  zugemischt wird und dieses durch chemische Reaktion mit dem Brennstoff in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CaS}$  und/oder  $\text{CaO}$  und/oder  $\text{CaCO}_3$  zumindestens teilweise umgesetzt wird,
- 40 daß die reduzierende Atmosphäre durch Brennstoff wie Methan, Erdgas oder Kohle mit Wasserdampfzusatz erzeugt wird,
- 45 daß das Wärmeträgermedium mit den Kalzium-Reaktionsprodukten in eine Zone (6) mit  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre weitergeführt wird und daß das in der Reaktionszone (3) entstehende  $\text{H}_2\text{S}$  im Gegenstrom zum Wärmeträgermedium geführt und bei der Durchströmung durch das absinkende Wärmeträgermedium von den festen Stoffen befreit wird, welche vom Wärmeträgermedium in die Reaktionszone (3) zurückgeführt werden.
- 50 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur in der tiefsten Zone (6) durch Einsatz von Wasserdampf unter 1000 K gehalten wird und  $\text{CO}_2$  Reichgas im Gegenstrom zum Wärmeträgermedium in den Reaktor eingespeist und durch die folgenden Reaktorzonen (5, 4, 3) geführt wird.
- 55 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur in der tiefsten Zone (6) durch Heißgas über 1000 K gehalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Spaltung des  $\text{CaCO}_3$  die Temperatur in der tiefsten Zone (6) durch zusätzliche Befeuierung mit Erdgas oder Brenngasen größer 1000 K gehalten wird und die Abgase zumindest teilweise durch die folgenden Reaktorzonen (5, 4, 3) geführt werden.

AT 404 014 B

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Temperatursteuerung heißes Wärmeträgermedium direkt in die tiefste Zone (6) geführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Förderung des abgekühlten Wärmeträgermediums und Reaktionsproduktes aus der tiefsten Zone (6) in einen Zyklon- oder Zickzacksichter (9), von dem das Wärmeträgermedium wieder in den Wirbelbettreaktor (1) geführt wird, mit Pressluft oder Wasserdampf erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Abgas (12) des Wirbelbettreaktors (1) über einen Filter geführt wird und das anfallende, durch an dem Wärmeträgermedium anhaftende Ca-Verbindungen gebildete  $\text{CaSO}_4$  dem Spaltprozeß zurückgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Prozeßgas aus den oberen Zonen, insbesondere das  $\text{H}_2\text{S}$ , zur Anreicherung in die tiefste Zone (6) rückgeführt wird und über eine Heißgasfilterstrecke, gebildet aus dem Wärmeträgermedium in Form eines Wanderbettfilters, aus dem Reaktor oberhalb der untersten Zone (6) abgeführt wird.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

