



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **231 945 A3**

4(51) **C 01 B 31/32**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 01 B / 251 994 7	(22)	14.06.83	(45)	15.01.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer, DD
(72)	Budde, Klaus, Prof. Dr. sc. techn. Dipl.-Ing.; Schäfer, Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Gäbeler, Erich, Dipl.-Ing.; Huth, Winfried, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid**

(57) Zur Herstellung von Calciumcarbid im elektrothermischen geschlossenen Ofen, dessen Elektroden im gleichseitigen Dreieck angeordnet sind, wird BHT-Koks in einer Menge von über 10% in Korngrößen von 7–45 mm im Zentrum zwischen den Elektroden und/oder im Bereich des Elektrodenteilkreises und/oder im Randbereich des Ofens eingesetzt. Es können auch durch die Innenrohre der Hohlelektroden bis zu 30% feinkörnige Rohstoffe kleiner als 7 mm eingesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Calciumkarbid aus Branntkalk und einem Schwarzmateriale als Kohlenstoffträger in einem Rundofen, dessen Elektroden im gleichseitigen Dreieck angeordnet sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kohlenstoffkomponente mehr als 10% BHT-Koks mit unterschiedlichen Korngrößen im Bereich von 7–45 mm, allein oder im Gemisch mit weiteren Kohlenstoffträgern eingesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Calciumkarbid nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Schwarzmateriale ein BHT-Koks der Korngröße 7–45 mm, in dem Zentrum des Ofens zwischen den im Dreieck angeordneten Elektroden und im Bereich des Teilkreises der Elektroden eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Calciumkarbid nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein BHT-Koks der Korngröße 7–45 mm, im Bereich des Zentrums des Ofens und des Teilkreises der Elektroden und über die Außenschurren im Randbereich des Ofens in unterschiedlichen Fraktionen zugeführt wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Calciumkarbid nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß bis zu 30% des stückigen Schwarzmateriale als feinkörniges Schwarzmateriale in der Größe < 7 mm über Hohlelektroden eingetragen werden, wobei die feinkörnige Kohlenstoffkomponente bis zu 100% aus BHT-Koks bestehen kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumkarbid aus Branntkalk und Kohlenstoffträgern (im folgenden Schwarzmateriale genannt) im geschlossenen elektrothermischen Ofen mit und ohne Hohlelektroden, dessen Elektroden an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks angeordnet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Calciumkarbid wird üblicherweise aus Branntkalk bestimmter Körnung und Steinkohlenkoks der Korngröße 5–25 mm im elektrothermischen Ofen hergestellt.

Geschlossene Rundöfen, deren Elektroden an den Spitzen eines gleichseitigen Dreiecks liegen, erfordern Steinkohlenkoks, der weder Unterkorn, kleiner als 5 mm, noch Überkorn, größer als 25 mm, enthält.

Das Unterkorn bewirkt infolge ungleichmäßiger Energieverteilung besonders in den Außenzonen des Ofens die Bildung von Krusten, sogenannte Sinterbrücken, die das normale Nachrutschen der Rohstoffmischung zur Reaktionszone stören und damit zu lokalen Überhitzungen der Schmelze, zu Gasausbrüchen, hoher Temperatur und zu Karbidauswürfen führen.

Das Überkorn des Steinkohlenkokes reagiert in der zur Verfügung stehenden Reaktionszeit nicht völlig durch und erscheint im produzierten Karbid als sogenannter Restkoks. Der Ersatz des relativ teuren Steinkohlenkokes durch andere Kohlenstoffträger verstärkt oft die negativen Erscheinungen, da die Ersatzstoffe nicht die notwendige Korngröße, die Festigkeit und/oder die Reaktivität des Steinkohlenkokes besitzen. So werden die feinkörnigen Anteile der Rohstoffmischung getrennt über Hohlelektroden dem Ofen zugeführt (USP 2.996.360), wobei bis zu 30% der Rohstoffmischung als Staub zugesetzt werden können.

Der Einsatz von Petrolkoks, Anthrazit und Magerkohle wird möglich, wenn diese Komponenten in die Fraktionen 3–10 mm und 10–25 mm zerlegt werden und die feinkörnige Fraktion im Zentrum des Ofens eingesetzt wird (Patentschrift DD O 158227). Es ist jedoch bisher nicht gelungen, Braunkohlenkoke als Schrumpfkoks, wie z. B. Braunkohlenhochtemperaturkoks (im folgenden BHT-Koks genannt), im geschlossenen Rundofen einzusetzen.

Wie im Freib. Forsch. H. A 667, 1983, S. 108, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, dargelegt, führt bereits der Zusatz von 10% BHT-Koks in der Fraktion 7–28 mm zum Schwarzmateriale zu unkontrollierbaren Ofenzuständen, wie Ausbläsern und Karbidauswürfen.

Auch der separate Einsatz des vorher abgetrennten Feinanteils in die zentrale Ofenzone oder über Hohlelektroden, wie vorstehend beschrieben, beseitigt die Nachteile für den Ofenbetrieb nicht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Calciumkarbid vorzuschlagen, bei dem durch den erfindungsgemäßen Einsatz von BHT-Koks erhebliche Einsparungen an Schwarzmateriale, Elektroenergie und eine Qualitätsverbesserung des erzeugten Calciumcarbides eintritt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Calciumkarbid in Rundöfen, deren Elektroden im gleichseitigen Dreieck angeordnet sind, zu finden, das den Einsatz von mehr als 10% Braunkohlenkoks und BHT-Koks im Verhältnis zum insgesamt einzutragenden Schwarzmateriale ermöglicht.

Überraschend wurde nun gefunden, daß dann die Herstellung von Calciumkarbid unter Verwendung von mehr als 10% BHT-Koks zum eingetragenen Schwarzmateriale gelingt, wenn BHT-Koks mit unterschiedlichen Korngrößen im Bereich von 7–45 mm eingesetzt wird.

Dabei erfolgt der Einsatz von BHT-Koks in verschiedenen Zonen des Ofens.

Der Einsatz kann erfolgen:

1. mittels einer Zentralschurre zum Ofenzentrum und/oder
2. durch Innenkreisschurren im Bereich des Elektrodenteilkreisdurchmessers und/oder
3. durch die Außenschurren im Randbereich des Ofens.

Zusätzlich können bis zu 30% des stückigen Ofenmöllers über die Innenrohre der Hohlelektroden in Form von feinkörnigen Rohstoffen eingesetzt werden, wobei das Schwarzmateriale bis zu 100% aus BHT-Koks bestehen kann.

Da das stöchiometrische Verhältnis der in den Hohlelektroden eingesetzten feinkörnigen Rohstoffe analog des stückigen Möllers ist, kann damit ein Anteil bis zu 30% mit feinkörnigem BHT-Koks mit einer Korngröße kleiner als 7 mm erreicht werden.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung wurde es erstmalig möglich, BHT-Koks in Mengen größer als 10% in bezug zur gesamten Menge Schwarzmateriale einzutragen.

Weiter wurde gefunden, daß der BHT-Koks, unter diesen Bedingungen eingesetzt, zu einer Senkung des spezifischen Energieverbrauches führt, obwohl aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche und der daraus abzuleitenden Reaktionsträgheit und wegen des höheren Aschegehaltes sowie der anderen Aschezusammensetzung ein Ansteigen des Stromverbrauches zu erwarten war. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß trotz des Einsatzes der o. g. Kornfraktion der Restkoksgehalt im erhaltenen Carbid sinkt bzw. nicht ansteigt, obwohl das zu erwarten war. Diese Vorteile sind auf das reaktionstechnische Verhalten des BHT-Kokes in den unter den Elektroden befindlichen Hauptreaktionszonen und bei Temperaturen über 2100 K zurückzuführen.

Ausführungsbeispiele

Anhand dieser Beispiele soll das neue Verfahren erläutert werden, wobei daraus keine Einschränkungen der Anwendung abzuleiten sind.

Beispiel 1:

Einsatz von BHT-Koks über die Zentralschurre des Ofens. Dabei werden 100% BHT-Koks als Schwarzmateriale in der Mischung mit Branntkalk im Ofenzentrum eingesetzt.

BHT-Koks der Fraktion 7–28 mm folgender Zusammensetzung

0–6 mm	15 %
6–10 mm	8 %
10–20 mm	40 %
20–28 mm	34 %
> 28 mm	3 %
fixer Kohlenstoff	84 %
Asche	11,5 %
Wasser	2 %
fl. Bestandteile	2,5 %

mit der Aschezusammensetzung

CaO	21,4 %
Al ₂ O ₃	4,8 %
Fe ₂ O ₃	27,5 %
MgO	5,3 %
SiO ₂	25,1 % u. a.

wird so abgesiebt, daß der Unterkornanteil < 6 mm ca. 5 % beträgt.

Die so vorbereitete BHT-Koksfraktion wird mit klassiertem Branntkalk folgender Zusammensetzung

0–8 mm	10 %
8–30 mm	35 %
30–60 mm	40 %
> 60 mm	5 %
CaO	90,5 %
CO ₂	6 %
Wasser	1,5 %

and. oxyd. Bestandteile 2 %

im Verhältnis von 1 Masseanteil Branntkalk zu 0,58 Massenanteil BHT-Koks gemischt und in das zentrale Zuführungsrohr des geschlossenen runden Karbidofens mit 40 MVA elektrischer Leistung eingebracht.

Gleichzeitig wird in die verbleibenden Innenkreis- und Außenschurren eine Mischung aus Branntkalk o. g. Zusammensetzung und Steinkohlenkoks folgender Zusammensetzung

0–10 mm	3 %
10–25 mm	90 %
> 25 mm	7 %
fixer Kohlenstoff	91 %
Asche	7,5 %
Wasser	0,9 %
fl. Bestandteile	0,7 %

mit folgender Aschezusammensetzung

CaO	5,3 %
Al ₂ O ₃	24,1 %
Fe ₂ O ₃	17,7 %
MgO	5,5 %
SiO ₂	37,5 %

u. a.

im Massenverhältnis 1 Teil Branntkalk zu 0,57 Teilen Steinkohlenkoks eingeführt.

Dem Ofen werden 18% BHT-Koks, bezogen auf das gesamte stückige Schwarzmateriale durch die Zentralschurre zugegeben. Der BHT-Koks-Anteil kann im Bereich von 12% bis 20% durch die Lage des Schurrenendes der Zentralschurre über den Ofenboden beeinflußt werden.

Bei großem Abstand ergibt sich aufgrund des Böschungswinkels ein hoher Möllerdurchsatz. Analog stellt sich der BHT-Koks-Anteil bis auf 20% ein.

Dabei treten folgende Vorteile auf:

In Gegenüberstellung zur homogenen Verteilung von BHT-Koks auf den gesamten Ofenmüller ist der Ofenbetrieb normal, die zeitliche Verfügbarkeit und Leistung des Ofens entspricht der bei Einsatz von ausschließlich Steinkohlenkoks o. g. Qualität. In Gegenüberstellung zur bisher üblichen Verwendung von Ofenmüller, der als Kohlenstoffkomponente nur Steinkohlenkoks enthält,

- sinkt der Restkoksgehalt im Calciumcarbid um 0,4%, bezogen auf Carbid;
- sinkt der spezifische Elektroenergieverbrauch um 32 kWh je t Normalcarbid;
- steigt der Gehalt an CaC_2 um 0,5% im Calciumcarbid an ;
- sinkt der spezifische Kohlenstoffverbrauch um 0,6%.

Beispiel 2:

BHT-Koks-haltiger Ofenmüller, gemäß Beispiel 1, wird durch die Zentralschurre im Ofenzentrum und durch die zwischen den Elektroden liegenden Innenkreisschurren im Bereich des Elektrodenteilkreises zugeführt, während den Außenschurren im Randbereich des Ofens Steinkohlenkoksmischung, gemäß Beispiel 1, zugeführt wird.

Der BHT-Koks-Anteil beträgt bei dieser Fahrweise 50%, bezogen auf das stückige Schwarzmateriel des Ofens.

Dabei treten folgende Vorteile auf:

In Gegenüberstellung zur homogenen Verteilung von BHT-Koks auf den gesamten Ofenmüller ist der Ofenbetrieb bei 50% BHT-Koks-Anteil, bezogen auf das Schwarzmateriel des Ofens möglich, jedoch erfordert diese Betriebsweise öftere Kontrollen der Mischungsoberfläche im Ofen, die mit kurzen Ofenstillständen verbunden sind. Die Produktion sinkt um ein vertretbares Maß, hervorgerufen durch das Auftreten von Krusten unterhalb des Ofendeckels und im Randbereich des Ofens, besonders über den drei Carbidabstichöffnungen an der Peripherie des Ofens.

Gegenüber der bisher üblichen Verwendung von Ofenmüller, der als Schwarzmateriel Steinkohlenkoks, wie im Beispiel 1 genannter Qualität enthält,

- sinkt der Restkoksgehalt im Calciumcarbid um 1,0%, bezogen auf Carbid;
- sinkt der spezifische Elektroenergieverbrauch um 62 kWh je t Normal Calciumcarbid;
- sinkt der spezifische Kohlenstoffverbrauch um 1,2%.

Beispiel 3:

Es wird verfahren wie im Beispiel 2, aber an Stelle des BHTK 7–28 mm wird BHTK in größerer Fraktion 20–45 mm eingesetzt. Es tritt gegenüber der Verfahrensweise nach Beispiel 2 folgender Vorteil auf:

Der Ofengang ist ruhiger, die Anzahl der notwendigen Kontrollen reduziert sich auf das normale Maß, und die volle Ofenleistung wird erreicht. Der Restkoks, die Carbidqualität und der spezifische Stromverbrauch entsprechen den Werten, die beim Einsatz von Steinkohlenkoks o. g. Qualität erreicht wurden.

Beispiel 4:

Es wird verfahren wie in Beispiel 2.

Zusätzlich wird in den Außenschurren eine gröbere BHT-Koks-Fraktion 20–45 mm eingesetzt. Damit wird der vollständige Einsatz von BHT-Koks als stückige Schwarzmaterielkomponente in verschiedenen Einsatzstellen des Carbidofens erreicht.

Es werden eingesetzt:

- BHT-Koks-Fraktion 7–28 mm durch die Zentralschurre in das Ofenzentrum
Anteil: 20% des stückigen Schwarzmateriels
- BHT-Koks-Fraktion 7–28 mm durch die Innenkreisschurren im Bereich des Elektrodenteilkreisdurchmessers
Anteil: 30% des stückigen Schwarzmateriels
- BHT-Koks-Fraktion 20–45 mm durch die Außenschurren im Randbereich des Ofens
Anteil: 50% des stückigen Schwarzmateriels

Dabei treten folgende Vorteile auf:

Es können erstmalig auch in dem Randbereich des Ofens BHTK-Fractionen eingesetzt werden und eine vollständige Substitution von Steinkohlenkoks wird erreicht.

In Gegenüberstellung zur bisher üblichen Verwendung von Ofenmüller, der als Kohlenstoffkomponente Steinkohlenkoks enthält,

- sinkt der Restkohlenstoffgehalt um 0,6%,
- sinkt der spezifische Energieverbrauch um 50 kWh/t Normalcarbid und der
- Kohlenstoffverbrauch sinkt um 0,8%.

Beispiel 5:

Es wird verfahren wie in den Beispielen 1, 2, 3 und 4, jedoch wird 20% des Ofenmüllers in Form eines Gemisches von 0,58 Masseteilen BHT-Koks in der Körnung 0–6 mm mit der Zusammensetzung nach Beispiel 1 und 1 Masseteil Branntkalk in der Körnung 0–4 mm durch das Innenrohr der Hohlelektroden, direkt der Hauptreaktionszone zugeführt.

In Ergänzung der Vorteile der o. g. Beispiele treten zusätzlich zu den genannten Vorteilen Senkungen des Elektrodenmasseverbrauches in Höhe von 20% des auf die Beispiele bezogenen Elektrodenmasseverbrauches auf.

Der Restkoksgehalt sinkt im Beispiel 4 um zusätzlich 0,2% auf 0,8%.

Der Einsatz des teuren stückigen BHT-Kokses reduziert sich für die dargestellten Beispiele um 1/5. Diese Kohlenstoffmenge wird durch den billigen feinkörnigen BHT-Koks 0–6 mm ersetzt.