



(10) **DE 10 2009 006 319 B3** 2010.10.14

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 006 319.6**

(22) Anmeldetag: **27.01.2009**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **14.10.2010**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 17/00** (2006.01)
F23M 99/00 (2010.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
CheMin GmbH, 86167 Augsburg, DE

(74) Vertreter:
Flaccus Müller-Wolff, 50389 Wesseling

(72) Erfinder:
Beckmann, Michael, Prof. Dr., 01069 Dresden, DE;
Gebauer, Kathrin, Dr.rer.nat., 01187 Dresden, DE;
Pohl, Martin, Dipl.-Ing., 01069 Dresden, DE;
Spiegel, Wolfgang, Dr., 86415 Mering, DE; Müller,
Wolfgang, Dipl.-Min., 86570 Inchenhofen, DE

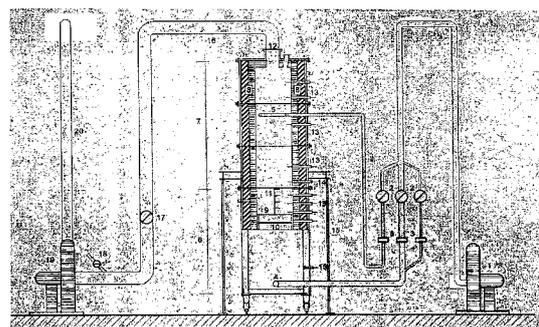
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

EP 14 66 171 B1

(54) Bezeichnung: **Brennstoff-Korrosionsdiagnose**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Korrosionspotentials eines Brennstoffs, wobei zunächst ein Versuchsreaktor mit einer Probe des Brennstoffs beschickt, die Brennstoffschüttung von unten mit einem Reaktionsgas durchströmt und der Brennstoff entzündet wird. Daraufhin wird mindestens eine Belagssonde in den Abgasweg des Reaktors eingebracht und die gemessenen Verfahrensparameter und die Belagssonde analysiert, wobei die zeitaufgelöste Bewertung des Korrosionspotentials anhand der ermittelten Messwerte erfolgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Belagssonde zur Ermittlung des Korrosionspotentials eines Brennstoffs mit dem erfindungsgemäßen Verfahren.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Brennstoff-Korrosionsdiagnose sowie die Verwendung von Belagssonden bei der Brennstoff-Korrosionsdiagnose.

[0002] Die Strom- und Wärmeerzeugung durch Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Gas und Kohle in Kraftwerken wird seit langem betrieben und ist derzeit trotz des Wissens um die begrenzten Ressourcen nicht zu ersetzen.

[0003] Bedingt durch dieses Wissen sind bei der Suche nach alternativen Energiequellen in den letzten Jahren zunehmend Wind- und Solarenergie ebenso wie andere alternative Energieträger in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Zu diesen alternativen Energieträgern gehören zum einen Biomasse, die entweder getrocknet und direkt verbrannt oder aber zu Biogas umgesetzt werden kann, das seinerseits als Brennstoff dient. Zum anderen fällt in unserer Gesellschaft immer mehr Müll an, der ebenfalls als energetisch hochwertiger Ersatzbrennstoff genutzt werden kann, was bereits in den zahlreichen im Betrieb befindlichen Müllverbrennungsanlagen geschieht.

[0004] Als "Ersatzbrennstoff" oder kurz "EBS" wird dabei allgemein ein für die energetische Verwertung aufbereiteter und ofenfertiger, qualitätsüberwachter Brennstoff aus Abfällen bezeichnet. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Ersatzbrennstoffen, die aus flüssigen Abfällen wie Altöl oder Lösemittel hergestellt werden und denen aus festen Abfällen, die in der Regel aus stofflich nicht verwertbaren Kunststoffen, Papier, Textilien, Verbundverpackungen oder ähnlichem gezielt aufbereitet werden.

[0005] Während Verbrennungskraftwerke somit keine neuen Entwicklungen sind und viele mit Ihnen verbundenen technischen und ökologischen Probleme bereits gelöst worden sind, wie Rauchgasreinigung, Entschwefelung, etc., wird die Substitution von fossilen Brennstoffen durch CO₂-neutrale Brennstoffe für die Anlagenbetreiber immer interessanter. Hier sind mit der Einführung der oben genannten neuen Brennstoffe aber auch neue Probleme aufgetreten.

[0006] Aus ökologischer, aber auch aus ökonomischer Sicht ist es zwingend erforderlich, dass Kraftwerke eine hohe Energieeffizienz aufweisen, um die begrenzt verfügbaren Brennstoffe optimal zu nutzen.

[0007] Dem steht das Problem gegenüber, dass in Verbrennungskraftwerken die Bauteile, die direkt mit dem Brennstoff oder den Abgasen in Berührung kommen, naturgemäß einer erhöhten Korrosion unterliegen, da diese Materialien den z. T. korrosiven Verbrennungsprodukten bei hohen Temperaturen und

extremen Bedingungen ausgesetzt sind.

[0008] Durch verstärkte Belagsbildung auf den Wärmetauscherflächen und durch die daraus resultierende Korrosion an Dampferzeugerrohren wird die Effizienz der Anlagen verringert, da der Wärmedurchgangskoeffizient dieser Materialien deutlich geringer ist als jener der ursprünglich verwendeten Metalle und Legierungen. Die Dynamik der Korrosion erreicht dabei Größenordnungen von bis zu 1,0 mm/1 000 h, was regelmäßige Wartung der Anlagen erfordert, die Reisezeiten der Anlagen verkürzt und die Wirtschaftlichkeit der Anlagen deutlich herabsetzt.

[0009] Die Korrosionsverminderung, oder im Idealfall Verhinderung, ist somit eine zentrale Aufgabe bei Planung und Betrieb eines Verbrennungskraftwerkes und kann sowohl durch die Verwendung von Schutzschichten aus resistenteren Werkstoffen, wie z. B. auftragsgeschweißten oder thermisch gespritzten Nickelbasislegierungen oder keramischen Werkstoffen erfolgen, als auch durch eine vorausschauende Instandhaltung.

[0010] Um das in einer Anlage herrschende Korrosionspotential abzuschätzen, haben sich in der Vergangenheit einige empirische Zusammenhänge als in der Regel zutreffend herausgebildet, die aber auch z. T. einer Effizienzsteigerung entgegenstehen. Demnach erhöht sich die Korrosion,

- wenn die Druckstufe deutlich über 40 bar gewählt wird,
- wenn die Endüberhitzung des Frischdampfes deutlich über 400°C gewählt wird,
- wenn der Brennstoff hohe Frachten an chlorhaltigen Stoffen und/oder geringe Frachten an schwefelhaltigen Stoffen aufweist,
- wenn die Brennstoffmerkmale – Chemie, Feuchte, Heizwert – stark schwanken.

[0011] Ein wesentliches Element der Korrosionsverminderung ist daher auch die Bewertung der Brennstoffe an sich, wodurch geeignete Maßnahmen zum Korrosionsschutz getroffen werden können.

[0012] Während die Bewertung herkömmlicher fossiler Brennstoffe bekannt ist, so dass die Korrosion der Anlagen im Betrieb durch geeignete Maßnahmen minimiert und auf Erfahrungswerte hinsichtlich möglicher Reisezeiten, Befeuerungsbedingungen und dergleichen zurückgegriffen werden kann, weisen Biomasse-Brennstoffe und Ersatzbrennstoffe andere Charakteristika auf und sind hinsichtlich der Verschmutzung und Korrosion als "schwierige Brennstoffe" einzuschätzen. Dies ist umso mehr der Fall, als die Brennstoffqualität von Biomasse und EBS starken Chargenschwankungen unterworfen sein kann.

[0013] Die von den Anlagenbetreibern angestrebte

Substitution der fossilen Brennstoffe durch Biomasse und EBS ist somit nicht ohne Weiteres möglich.

[0014] Die Bewertung der einzusetzenden Brennstoffe im Hinblick auf das Belagsbildungs- und Korrosionspotential – vor dem Einsatz – in der jeweiligen Verbrennungsanlage stellt eine wichtige Voraussetzung für Anlagenplaner dar, bei der Planung von Neuanlagen, aber auch für Anlagenbetreiber, welche fossile Brennstoffe durch Biomasse-Brennstoffe und/oder EBS substituieren wollen.

[0015] Es ist notwendig, Korrosionsrisiken im Vorfeld einzugrenzen und abzuschätzen, da durch die Vermeidung/Verminderung von Korrosionen eine Erhöhung der Energieeffizienz und der Anlagenverfügbarkeit erreicht werden kann.

[0016] Die Bestimmung des Korrosionspotentials in Verbrennungsanlagen erfolgt derzeit durch die Ermittlung verschiedener Parameter vor, während und nach dem Einsatz des Brennstoffes in der jeweiligen Anlage.

[0017] Man unterscheidet dabei die

- Diagnose am Brennstoff,
- Diagnose im Betrieb und
- Diagnose durch Begutachtung bei Stillständen.

[0018] Bereits vor dem Einsatz des Brennstoffs besteht die Möglichkeit einer Analyse der brennstofftechnischen Eigenschaften der Betriebsstoffe, wobei neben physikalischen und chemischen auch die kalorischen und reaktionstechnischen Eigenschaften erfasst werden.

[0019] Die brennstofftechnischen Eigenschaften umfassen somit sowohl die Bestimmung des brennbaren/nicht brennbaren Anteils der Brennstoffe, des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen und eine Elementar- und Spurenanalyse, als auch die Bestimmung kinetischer Daten, z. B. zur Freisetzung der flüchtigen Bestandteile, des Zünd- und des Ausbrandverhaltens.

[0020] Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das Zünd- und Ausbrandverhalten neben den eigentlichen kinetischen Daten von einer Reihe von Parametern wie dem Anteil der flüchtigen Bestandteile, der Korngrößenverteilung, der Wärmeleitfähigkeit und anderen Feuerungsparametern abhängig ist.

[0021] So wurde bei Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten von Mischungen aus Braunkohle und Ersatzbrennstoffen festgestellt, dass die Temperaturdifferenz tendenziell vom Erweichungspunkt bis hin zum Fließpunkt von Braunkohle über die Mischungen mit EBS bis hin zum einzelnen EBS immer geringer wird, jedoch nicht wie erwartet proportional zueinander. Die Halbkugeltemperatur der Mischun-

gen kann beispielsweise durchaus auch größere Werte annehmen als die der beiden Ausgangsbrennstoffe. Auch zum Belagsbildungs- und Korrosionspotential sind zuverlässige Aussagen allein über das S/Cl-Verhältnis nicht möglich, da wie bei den Versuchen zum Ascheschmelzverhalten von Mischungen, wo eine einfache Mischungsrechnung der Ascheschmelzpunkte nicht möglich ist, auch hier die Brennstoffchemie und die Prozessbedingungen zur Freisetzung des Chlors eine entscheidende Rolle spielen.

[0022] Nachteilig ist somit, dass sich das Korrosionspotential des Brennstoffs nicht durch eine Größe allein, z. B. durch den Chlorgehalt, ausdrücken lässt, sondern als Summenparameter zu verstehen ist, der über die brennstofftechnischen Eigenschaften hinausgeht und auch durch die prozesstechnischen Gegebenheiten beeinflusst wird.

[0023] Auch während des Betriebs können weitere Parameter, die das Korrosionspotential des Brennstoffs beeinflussen, bestimmt werden, wobei z. B. Temperatur, Wärmefluss, Asche-Salz-Proportion (ASP) und Belagsbildung mit einem Belagsmonitor oder einer Belagssonde gemessen werden. Die Schwierigkeit dieser Messungen besteht zum einen in der schlechten Zugänglichkeit der Messstellen im Verbrennungsraum und der online Auswertung der Messparameter.

[0024] Darüber hinaus können diese Messungen erst nach der Verbrennung zur Bestimmung des Korrosionspotentials des Brennstoffs herangezogen werden, so dass vorbeugende, korrosionsverhindernde oder korrosionsmindernde Maßnahmen nicht oder nur mit zeitlicher Verzögerung angewandt werden können.

[0025] Die dritte Möglichkeit zur Bestimmung des Korrosionspotentials eines Brennstoffs ist zugleich die einfachste, aber auch in ihrer Aussage genaueste Möglichkeit, das Belagsbildungs- und Korrosionspotential zu bewerten. Es ist die Begehung und Beprobung der Anlage während der Stillstandzeiten. Allerdings können bei dieser Art der Datenermittlung lediglich Rückschlüsse durch bereits eingetretene Schäden an Anlagenteilen wie Verdampfern und Wärmetauschern gezogen werden. Eine frühzeitige Erkennung von negativen Einflüssen auf die Anlage oder die Eignung des Brennstoffes für die jeweilige Anlage ist mit Hilfe dieser Methode nicht bzw. nur nach bereits gesammelten positiven oder negativen Erfahrungen mit dem Brennstoff möglich.

[0026] Ferner können bei Beschickung der Anlage mit unterschiedlichen Brennstoffen nur schwer Rückschlüsse auf das Korrosionspotential einzelner Brennstoffe gezogen werden.

[0027] Zusammenfassend können zwar einzelne Eigenschaften eines neuen Brennstoffs, die das Korrosionspotential beeinflussen, im Vorfeld bestimmt werden, die Ermittlung eines tatsächlichen Korrosionspotentials im Einsatz ist hingegen mit den derzeit zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich.

[0028] Es besteht daher ein Bedarf für eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Werkzeuge zur Gewichtung von Risiken der Verschmutzung und Korrosion, um auch schwierige Brennstoffe mit möglichst hoher Energieeffizienz bei Verstromung einsetzen zu können, ohne gesetzliche Schwellen zur Emission oder zur Förderung alternativer Energien zu überschreiten, wobei nicht zuletzt möglichst lange Reisezeiten der Anlagen im Vordergrund stehen.

[0029] In der EP 1 466 171 B1 wird ein Verfahren zur Bestimmung des Korrosionspotentials eines Brennstoffs (schwefelarmes Heizöl) beschrieben, mit den Schritten

- Beschicken einer Versuchsvorrichtung mit einer Probe des Brennstoffs (Einsprühen über Düse in Vergaser/Verdampferrohr);
- Vermischen des eingesprühten Brennstoffs mit einem Reaktionsgas (Frischluftelement mittels Ventilator);
- Entzünden des Brennstoffs (Zündelektroden);
- Bereitstellen einer Prüffläche im Brenn-/Abgasweg der Versuchsvorrichtung, wobei ein Plasma im Bereich der Prüffläche entsteht und die Temperaturen des Brennstoffs und der Prüffläche gemessen werden;
- Analyse der gemessenen Verfahrensparameter und der Prüffläche; und
- Bewertung des Korrosionspotentials anhand der Messwerte;
- wobei ferner eine Prüffläche verwendet wird, die metallisch ist und aus einem für den Brennerbau geeigneten Material besteht.

[0030] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Bestimmung des Korrosionspotentials von Brennstoffen sowie die Verwendung von Belagssonden in diesem Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es ermöglicht, detailliert den Verbrennungsvorgang und das Abgas sowie die sich gleichzeitig bildenden Beläge in Abhängigkeit vom jeweiligen Brennstoff zu untersuchen und mittels der Meßdaten der Belagsonde dessen Korrosionspotential zu ermitteln, bevor dieser Brennstoff in einer Anlage verfeuert wird.

[0031] Die Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren nach Anspruch 1 und die in den abhängigen Ansprüchen beschriebenen Ausführungsformen, sowie die Verwendung einer Belagsonde nach Anspruch 11.

[0032] Bei kontinuierlich betriebenen Rostsystemen mit bewegtem Rost, wie sie üblicherweise großtech-

nisch in Verbrennungskraftwerken eingesetzt werden, laufen die Teilschritte Trocknung, Entgasung und Vergasung des Brennstoffs sowie Restausbrand des Feststoffes entlang des Reaktionsweges (Rostlänge) nahezu gleichzeitig ab.

[0033] Bei diesen Rostsystemen können insbesondere die Sauerstoffkonzentration, die Temperatur und die Verweilzeit unabhängig voneinander entlang des Reaktionsweges gesteuert werden. Grundlegende Untersuchungen an einem kontinuierlichen Rostsystem sind jedoch aufgrund der hohen Versuchsdauer sehr aufwendig und nicht praktikabel.

[0034] Demgegenüber ist der Versuchsreaktor eine Anlage, die für stückige und körnige Brennstoffe geeignet ist und die den realen Betrieb im Modellmaßstab simulieren soll. In seiner einfachsten Form ist der Versuchsreaktor beispielsweise ein Batch-Reaktor, dem der Brennstoff diskontinuierlich zugegeben wird und die einzelnen Prozessschritte dabei zeitlich hintereinander in einem instationären Betrieb ablaufen.

[0035] Gasförmige, flüssige und staubförmige Brennstoffe können selbstverständlich ebenfalls in Modell- oder Versuchsreaktoren verbrannt und ihr Korrosionspotential ermittelt werden.

[0036] Trotz der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Verfahrensparameter in realen Reaktoren und Versuchsreaktoren, die sich allein aufgrund der unterschiedlichen Größendimensionierung ergeben, wurde überraschenderweise gefunden, dass Untersuchungen zum Korrosionspotential von Brennstoffen in Versuchsreaktoren durchgeführt und die Ergebnisse anschließend auf kontinuierlich betriebene Reaktortypen übertragen werden können.

[0037] Hierdurch wird ermöglicht, das Korrosionspotential eines Brennstoffs unter Berücksichtigung der oben diskutierten komplexen Zusammenhänge vor seiner großtechnischen Verwendung zur Energieerzeugung zu ermitteln, so dass geeignete Maßnahmen zur Verhinderung oder Minderung von Korrosionsschäden der Verbrennungsanlage getroffen werden können. Diese Maßnahmen können beispielsweise die Eindüsung von Hilfsstoffen, die Zugabe von Additiven oder auch die Zugabe von Anfahr-brennstoffen umfassen.

[0038] Durch den Einsatz eines chargenbetriebenen Versuchsrostes kann somit der Versuchsaufwand zur Bestimmung des Korrosionspotentials deutlich verringert werden, wobei das erfindungsgemäße Verfahren somit die Schritte umfaßt:

- Beschicken eines Versuchsreaktors mit einer Probe des Brennstoffs;
- Durchströmen der Brennstoffschüttung von unten mit einem Reaktionsgas;

- Entzünden des Brennstoffs;
- Einbringen mindestens einer Belagssonde in den Abgasweg des Reaktors;
- Analyse der gemessenen Verfahrensparameter und der Belagssonde
- zeitaufgelöste Bewertung des Korrosionspotentials

[0039] Anstatt eines Rostreaktors können selbstverständlich auch andere geeignete Reaktortypen wie Zündofen, Fallrohr- und Verschlackungsreaktor verwendet werden, wobei die Reaktionsgas- und Luftzufuhr sowie der Brennstoffeintrag an den Reaktortyp angepasst werden. So können für gasförmige, flüssige und auch staubförmig feste Brennstoffe Brennkammersysteme, für körnig-feste Brennstoffe Wirbelschichtsysteme und für pastöse Brennstoffe Drehrohrsysteme verwendet werden.

[0040] Als Reaktionsgas wird das Gas bezeichnet, welches dem Prozess zugeführt wird, wobei bei Verbrennungsreaktionen das Reaktionsgas in der Regel Luft ist. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und der gewünschten Reaktion können aber als Reaktionsgas auch Sauerstoff oder Sauerstoff/Kohlendioxid-Gemische, beispielsweise beim Oxyfuel-Prozess, oder für Vergasungsreaktionen nur Wasserdampf oder Kohlendioxid zugeführt werden.

[0041] Das Zünden des Brennstoffes erfolgt vorzugsweise durch Zufuhr thermischer Energie über die Reaktorwände. Besonders bevorzugt sind die Reaktorwände schon vor dem Eintrag des Brennstoffs vorgeheizt, so dass die Reaktionsbedingungen einem kontinuierlich arbeitendem Reaktor ähnlicher werden und der für die Messungen zur Verfügung stehende Zeitraum ausgedehnt wird, da Totzeiten, die dadurch entstehen, dass der Reaktor erst die Betriebstemperatur erreichen muss, minimiert werden.

[0042] Gerade bei kleinen Versuchsreaktoren mit geringer Brennstoffmenge bestünde sonst die Gefahr von stark fehlerbehafteten Messungen, da während des gesamten Messvorgangs die notwendige Reaktor- und Abgastemperatur nicht erreicht wird. Gerade die für das Korrosionspotential wichtigen Salze und Salzablagerungen würden in einem solchen Fall nicht erfasst, da die Temperaturen für ihre Sublimation nicht erreicht werden.

[0043] Bei der Verbrennung im Versuchsreaktor wird an mindestens einer Stelle im Feuerraum eine Belagssonde für einen Zeitraum von 1 s bis 300 s, vorzugsweise von 3 s bis 45 s, eingebracht.

[0044] Um das Korrosionspotential des Abgasstroms im gesamten Reaktor und gegebenenfalls im Kamin bestimmen zu können, werden Belagssonden vorzugsweise an mindestens drei unterschiedlichen Messpunkten, weiter bevorzugt an mindestens vier

Messpunkten, und besonders bevorzugt an mindestens fünf Messpunkten, eingebracht.

[0045] Ferner können über den zeitlichen Ablauf der Verbrennung mehrere Messungen vorgenommen werden, um auch die Veränderungen des Korrosionspotentials bei fortschreitendem Abbrand des Brennstoffs analysieren zu können. Vorzugsweise erfolgen mindestens zwei Messungen in regelmäßigen zeitlichen Abständen über den Verlauf der Verbrennung. Um Messfehler noch weiter auszuschließen, werden bevorzugt zu jedem Messzeitpunkt an jedem Messpunkt zwei bis fünf Einzelmessungen durchgeführt. Diese Vorgehensweise ist vorteilhaft, da bei der vorliegenden offline-Messung die Belegung der Sonden nicht sofort erkannt werden kann und der Ausfall einer einzelnen Messung durch mangelhafte Belegung einen erheblichen Fehler verursachen würde.

[0046] Durch diese Art der Messung kann der Brennstoff bezüglich seines Korrosionspotentials sowohl örtlich als auch zeitlich aufgelöst bewertet werden.

[0047] Als Belagssonde kann dabei jedes geeignete und unter den im Reaktor vorliegenden Bedingungen inerte Material verwendet werden, wobei das Material so gewählt wird, dass dieses die spätere Analytik nicht beeinflusst.

[0048] Als besonders bevorzugt haben sich Metalldrahtgeflechte als Belagssonde erwiesen, wobei sicherzustellen ist, dass die Sonden nicht aufgrund von Aufladung oder anderen Effekten die Teilchen anziehen, sondern sich lediglich diejenigen Teilchen auf der Sonde ablagern, deren Flugbahn die Sonde trifft. Der Durchmesser des Drahtes, der das Gewebe der Sonde bildet, liegt vorzugsweise zwischen 5 µm und 50 µm, weiter bevorzugt zwischen 10 µm und 40 µm, und besonders bevorzugt zwischen 20 µm und 30 µm.

[0049] Der Vorteil dieser Belagssonden zur Bestimmung der sich ablagernden korrosiven Bestandteile besteht darin, dass diese Sonden leicht dimensioniert werden können und eine aufwendige Konservierung der einzelnen Proben nicht erforderlich ist.

[0050] Neben der Identifizierung korrosiver Beläge mittels der Belagssonden werden vorteilhafterweise während des Versuches auch die Temperaturen und der Druck an verschiedenen Messpunkten des Feuerraumes und/oder des Kamins gemessen, wobei vorzugsweise die Temperaturmesspunkte räumlich mit denen der Belagssonde korrelieren. Darüber hinaus können Wärmefluss und andere reaktorspezifische Parameter mit den dem Fachmann bekannten Methoden bestimmt werden.

[0051] Die Analyse der Belagssonden kann mit je-

dem geeigneten, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise werden die Sonden aber mittels REM-EDX (Rasterelektronenmikroskop-Energy Dispersive X-Ray Analysis) analysiert, wobei im wesentlichen drei Arten von Belägen unterschieden werden:

- a) Klebrige Salzschnmelzen, die sich als Schicht auf der Sondenoberfläche ablagern.
- b) Feine feste bzw. verklebte Partikel und gesprossste Kristalle.
- c) gröbere Partikel wie inerte Aschen, z. B. silikatische Schmelzkügelchen oder sonstige Grobpartikel.

[0052] Der räumlichen Auflösung der REM-EDX sind keine Grenzen gesetzt, jedoch werden pro Belagssonde bevorzugt 5–50, besonders bevorzugt 8–30, und insbesondere bevorzugt 10–20 Punktanalysen vorgenommen.

[0053] Der Bewertung des Korrosionspotentials liegt die Annahme zugrunde, dass stofflich ursächlich für diesen Parameter Verbindungen des Chlors mitverantwortlich sind, wobei auch Schwermetalle (z. B. Blei, Zink und Kupfer) und Alkalimetalle (Natrium, Kalium), sowie Calcium maßgeblich beteiligt sind. Ferner ist Schwefel aufgrund seiner Wechselwirkungen mit den Chlorverbindungen zu berücksichtigen. Somit eröffnet sich aus stofflicher Sicht ein breites Feld von korrosionsrelevanten Elementen im Brennstoff. Je nach Fracht, wechselseitigen Proportionen und Bindungsarten der Elemente ist der Brennstoff selbst aus korrosionstechnischer Sicht als mehr oder weniger schwierig einzustufen.

[0054] Ferner wird angenommen, dass hauptverantwortlich für die Korrosion der Anlagenelemente die aus dem Rauchgas abgeschiedenen Beläge sind. Da durch den Prozessschritt der Feuerung die oben genannten Frachten, Proportionen und Bindungsarten im Brennstoff zu veränderten Frachten, Proportionen und Bindungsarten im Rauchgas übertragen werden, ist der Brennstoff so auch mittelbar für die Beläge und deren Korrosionsvermögen verantwortlich.

[0055] Umgekehrt lassen sich so aber auch aus den Ablagerungen, die sich auf den Belagssonden aus dem Rauchgas niederschlagen, Rückschlüsse auf das Korrosionspotential des Brennstoffes ziehen.

[0056] Ein hoher Anteil von chloridhaltigen Salzschnmelzen im Belag der Sonde deutet somit auf ein hohes Korrosionspotential des Brennstoffes hin, während ein geringer Chloranteil oder auch ein hoher Sulfatanteil die Einstufung des Brennstoffes als weniger schwierig hinsichtlich der zu erwartenden Korrosionsschäden erlauben.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform wer-

den zur Beurteilung des so ermittelten Korrosionspotentials auch die durch klassische physikalisch-chemische Analyse erhaltenen Daten berücksichtigt.

[0058] In einem letzten Schritt des vorliegenden Verfahrens können aufgrund des so ermittelten Korrosionspotentials prozesstechnische Größen angepasst, der Brennstoff mit Additiven bezuschlagt werden und/oder Brennstoffgemische mit geringerem Korrosionspotential gemischt werden.

[0059] Im Falle einer hohen Freisetzung korrosiver Belagsstoffe, die erst bei hohen Temperaturen oder bei weit fortgeschrittenem Abbrand auftritt, kann beispielsweise die Temperatur der Anlage angepasst oder die Verweilzeit des Brennstoffes im Reaktor verkürzt werden.

[0060] Das nachfolgende Ausführungsbeispiel soll das vorliegende Verfahren veranschaulichen, nicht aber beschränken.

[0061] [Fig. 1](#) zeigt schematisch einen Versuchsreaktor zur Verbrennung und Analyse von Brennstoffen gemäß Anspruch 1.

[0062] [Fig. 2](#) zeigt REM-Aufnahmen (MAG = 1,50 KX; EHT = 20,00 kV, Detector = SE1) von Belagssonden nach Beprobung im Versuchsreaktor ([Fig. 2a](#)) und im Betrieb in einem Wirbelschichtreaktor ([Fig. 2b](#)).

[0063] Die [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) zeigen den Vergleich der Ergebnisse der chemischen Analyse für Magnesium, Silizium, Chlor und Natrium der Punkt- und Kleinflächenmessungen der abgelagerten Partikel auf der Belagssonde mit:

- V1-Wirbelschicht, Diagnose im Betrieb 65%/35% (FWL)-Mischung (Feuerungswärmeleistung-Mischung);
- V2-Wirbelschicht, Diagnose im Betrieb 75%/25% (FWL)-Mischung; und
- V3-Versuchsreaktor, Diagnose am Brennstoff 50%/50% (FWL)-Mischung.

[0064] Zur Bestimmung des Korrosionspotentials eines Brennstoffes wurde dieser in einem Versuchsreaktor wie folgt verbrannt und analysiert.

- Der Brennstoff wird kalt in den Reaktionsraum gegeben, dessen Wände vorher auf eine Temperatur (800°C bis 900°C) aufgeheizt wurden.
- Die Brennstoffschüttung wird von unten nach oben von einem Reaktionsgas durchströmt.
- Die für den Kohlenstoffumsatz notwendige hohe Reaktionstemperatur wird durch Strahlungswärmeübertragung von den Wänden auf den Feststoff und das Gas erreicht.
- Mit steigender Temperatur nehmen die Reaktionsgeschwindigkeit und der Kohlenstoffumsatz zu.

- Bei einem ausreichend hohem Umsatzstrom werden die Wände weiter aufgeheizt. In diesem Fall wird Wärme vom Brennstoffbett auf die Feuerraumwände übertragen.
- Mit zunehmendem Kohlenstoffumsatz nimmt die reaktive Oberfläche des Brennstoffes und damit die Freisetzung der chemischen Energie wieder ab.

[0065] Der weitere Verlauf der Reaktion ist von der im Bett gespeicherten Energie abhängig. Bei einem Brennstoff mit geringer Speicherfähigkeit (geringer Inertanteil) sinkt die Temperatur der Schüttung infolge der Kühlwirkung des Reaktionsgases schnell ab, so dass die Reaktion bei vergleichsweise hohen Restkohlenstoffgehalten abbricht ("Kaltblasen").

[0066] Hat der Brennstoff eine große Wärmespeicherfähigkeit (hoher Inertanteil), erfolgt die Abkühlung langsamer. Die nötige Reaktionstemperatur kann länger aufrechterhalten werden, so dass der im Inertbett eingebundene Kohlenstoff weiter umgesetzt werden kann. Der Restkohlenstoffgehalt am Ende sinkt weiter ab.

[0067] Fig. 1 zeigt den Aufbau des Versuchsreaktors, der sich aus einer beweglichen Retorte (6) und einem feststehenden Feuerraum (7) zusammensetzt. Feuerraum und Retorte sind mit Feuerfestmaterial und einer Isolierschicht ausgemauert (8). Der freie Querschnitt in Feuerraum und Retorte beträgt 415 × 265 mm. Retorte und Feuerraum bestehen aus vier Segmenten, die im Weiteren als Segment 1 (Rostretorte) bis Segment 4 (oberstes Segment des Feuerraumes) bezeichnet werden. Die Rostretorte kann auf Schienen unter den Feuerraum bewegt werden. Am Boden der Retorte befindet sich die Primärluftzuführung (4). An der Retorte kann der entsprechende Druckverlust an fünf Messstellen über dem Rost bzw. dem Feststoffbett sowie die Retortenwandtemperatur gemessen werden.

[0068] Der Innenraum der Retorte ist nach unten durch den Rost (9) begrenzt. Der Rost trägt einerseits das Brennstoffbett und muss andererseits bei gleichmäßiger Verteilung der Primärluft einen geringen Rostdurchfall realisieren. Dies wird hier durch eine freie Rostfläche von ca. 4% angestrebt, wobei die freie Rostfläche das Verhältnis von offenen Spalten auf dem Rost (durch die von unten die Primärluft strömt) zu der gesamten Rostfläche darstellt.

[0069] Die Spaltengröße und -anzahl des Rosts wird so gewählt, dass einerseits eine ausreichende Strömungsgeschwindigkeit der Primärluft erreicht und andererseits eine gute Verteilung des Reaktionsgases gewährleistet wird.

[0070] In Abhängigkeit von den geforderten Versuchsbedingungen kann der Rost vor dem Versuch in

der Höhe angepasst werden. Die Temperaturmessung im Brennstoffbett erfolgt mittels vier Thermoelementen. Am Rost selbst befindet sich eine Messstelle zur Messung der Rosttemperatur.

[0071] Der Feuerraum (7) wird aus den Segmenten 2, 3 und 4 gebildet, die über Flanschverbindungen fest miteinander verschraubt und abgedichtet sind, und von einer im Boden verankerten Trägerkonstruktion aus Profilstahl getragen werden. In jedem Segment des Feuerraumes befinden sich seitlich Messstellen zur Messung von Druck und Temperatur (13). In den Segmenten 2 und 4 befinden sich zusätzliche Messstellen für die Abgasanalytik (13). Im Segment 3 sind außerdem zwei Stützen (5) eingelassen, an denen die Lanzen für die Sekundärluftleitung befestigt sind. An der Unterkante von Segment 2 ist ein Stützen mit Schauglas für die visuelle Flammenüberwachung im Feuerraum (14) angebracht.

[0072] Im folgenden wurden Belagssonden isokinetisch im Versuchsreaktor und in einer Wirbelschichtanlage, die dem realen Betrieb eines Verbrennungsreaktors entspricht, beprobt. Dazu wurden Belagssondenmessungen in beiden Anlagen durchgeführt. Die Beprobung erfolgte identisch und bei ähnlichen Temperaturverhältnissen (ca. 300°C), um die Ergebnisse am Versuchsreaktor mit denen der Wirbelschichtanlage vergleichen zu können.

[0073] Abhängig von der Entnahmeposition (Messöffnung im Kessel) und der damit gegebenen Abgastemperatur scheidet sich – isokinetisch – die Fracht der physikalisch (fest, flüssig) und stofflich (Silikate, Oxide, Chloride, Sulfate, Hydroxide usw.) unterschiedlichen Partikel des Rohgases ab. Die verschiedenen Partikeltypen (grobe und feine Partikel, besonders korrosionsrelevante Salzschnmelzen) formen signifikante Gefügestrukturen auf der Sonde.

[0074] Die mineralogische Bewertung dieser Sedimentationsgefüge und die chemischen Daten aus Punkt- und Kleinflächenmessungen der abgelagerten Partikel führen zu einer differenzierten Zustandsbewertung der am Belagsaufbau teilnehmenden Partikel des Rohgases an der Beprobungsposition.

[0075] Fig. 2 zeigt beispielhaft Aufnahmen der Belagssonden, welche mit Hilfe der Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) erstellt wurden. Wenn auch optisch Unterschiede der auf der Belagssonde abgelagerten Partikel erkennbar sind, so ist doch die Struktur der Partikel sehr ähnlich. In den meisten Fällen handelt es sich um grobe bis feine, meist feste Partikel, Salzschnmelzen sind hier auf den ersten Blick nicht zu erkennen.

[0076] Die erkennbaren Unterschiede sind zum Teil darin begründet, dass die Belagssondenmessung in dem Versuchsreaktor mit einer Brennstoffmischung

von 50% Steinkohle und 50% Holzpellets und in der Wirbelschichtanlage mit einer Brennstoffmischung von 65% Steinkohle und 35% Holzpellets bzw. 75%/25%, jeweils bezogen auf die Feuerungswärmeleistung (FWL), durchgeführt wurden.

[0077] Ausgehend von dem Sedimentationsgefüge wurden die chemischen Daten aus Punkt- und Kleinflächenmessungen der abgelagerten Partikel untersucht.

[0078] Wie in den [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) zu sehen ist, zeigt der Vergleich der Messungen – Versuchsreaktor und Wirbelschichtanlage – für Magnesium, Silizium, Chlor und Natrium, dass bei den Messungen im Betrieb, d. h. im realen Prozess und bei den Messungen an dem Versuchsreaktor, d. h. der Simulation der Prozessführung des realen Prozesses, ähnliche Ergebnisse erzielt werden, so dass diese übertragbar sind.

[0079] Die chemischen Daten aus Punkt- und Kleinflächenmessungen der abgelagerten Partikel von den Belagssondenmessungen im Versuchsreaktor und in der Wirbelschichtanlage stimmen in der Größenordnung gut überein, so dass das Belagsbildungs- und Korrosionspotential gut korrelieren und mit dem vorliegenden Verfahren Rückschlüsse auf das Korrosionspotential eines Brennstoffs in großtechnischen Anlagen anhand von Vorversuchen im Versuchsreaktor und anschließender Auswertung der Belagsbeprobung gezogen werden können.

Bezugszeichenliste

1	Ventilator
2	Regelung der Luftzufuhr
3	Messblenden
4	Primärluftzuführung
5	Sekundärluftzuführung
6	Retorte mit Rost
7	Feuerraum
8	Feuerfest- und Isoliermaterial
9	Rost
10	Höhenverstellung Rostboden
11	Temperaturmessung im Feststoffbett
12	Abgasrohr
13	Messstutzen für Temperatur- und Druckmessung sowie Abgasanalytik
14	Schauglas
15	Trägerkonstruktion
16	1. Quenche
17	Abgasregelung
18	2. Quenche
19	Abgasventilator
20	Kamin

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Korrosionspo-

tentials eines Brennstoffs, **dadurch gekennzeichnet**, dass es die Schritte umfaßt:

- Beschicken eines Versuchsreaktors mit einer Probe des Brennstoffs;
- Durchströmen der Brennstoffschüttung von unten mit einem Reaktionsgas;
- Entzünden des Brennstoffs;
- Einbringen mindestens einer Belagssonde in den Abgasweg des Reaktors;
- Analyse der gemessenen Verfahrensparameter und der Belagssonde: und
- zeitaufgelöste Bewertung des Korrosionspotentials anhand der Messwerte.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Belagssonden an mindestens drei Messpunkten in Feuerraum und/oder Kamin am Ausgang des Feuerraumes des Reaktors eingebracht werden und die Messzeit zwischen 3 s und 45 s beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Messungen mit den Belagssonden über den zeitlichen Verlauf der Verbrennung in regelmäßigen Abständen erfolgen, wobei mindestens zwei Messungen erfolgen.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Brennstoffbett, im Feuerraum und/oder am Eingang und/oder Ausgang zum Kamin gemessen wird, wobei vorzugsweise die Temperaturmesspunkte in Nachbarschaft zu den Messpunkten der Belagssonden liegen.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Abgas chemisch analysiert wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Analyse der Belagssonden mit einer REM-EDX-Analytik erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer REM-EDX-Analytik pro Belagssonde 5–50, bevorzugt 8–30, und besonders bevorzugt 10–20 Punktanalysen vorgenommen werden.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer REM-EDX-Analytik die Messergebnisse unterteilt werden in die Gruppe der Salzschnmelzen, der feinen bzw. verklebten Partikel und der groben Partikel.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Salzschnmelzen, insbesondere Chlorid enthaltende Salzschnmelzen, Indikator eines hohen Korrosionspotentials sind.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem hohen Korrosionspotential prozesstechnische Größen angepasst werden.

11. Verwendung einer Belagssonde nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Belagssonde ein Drahtgeflecht ist.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Drähte des Drahtgeflechts einen Durchmesser von 20 µm bis 30 µm aufweisen.

13. Verwendung nach Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Belagssonde mittels REM-EDX analysiert wird.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer REM-EDX-Analytik pro Belagssonde 5–50, bevorzugt 8–30, und besonders bevorzugt 10–20 Punktanalysen vorgenommen werden.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

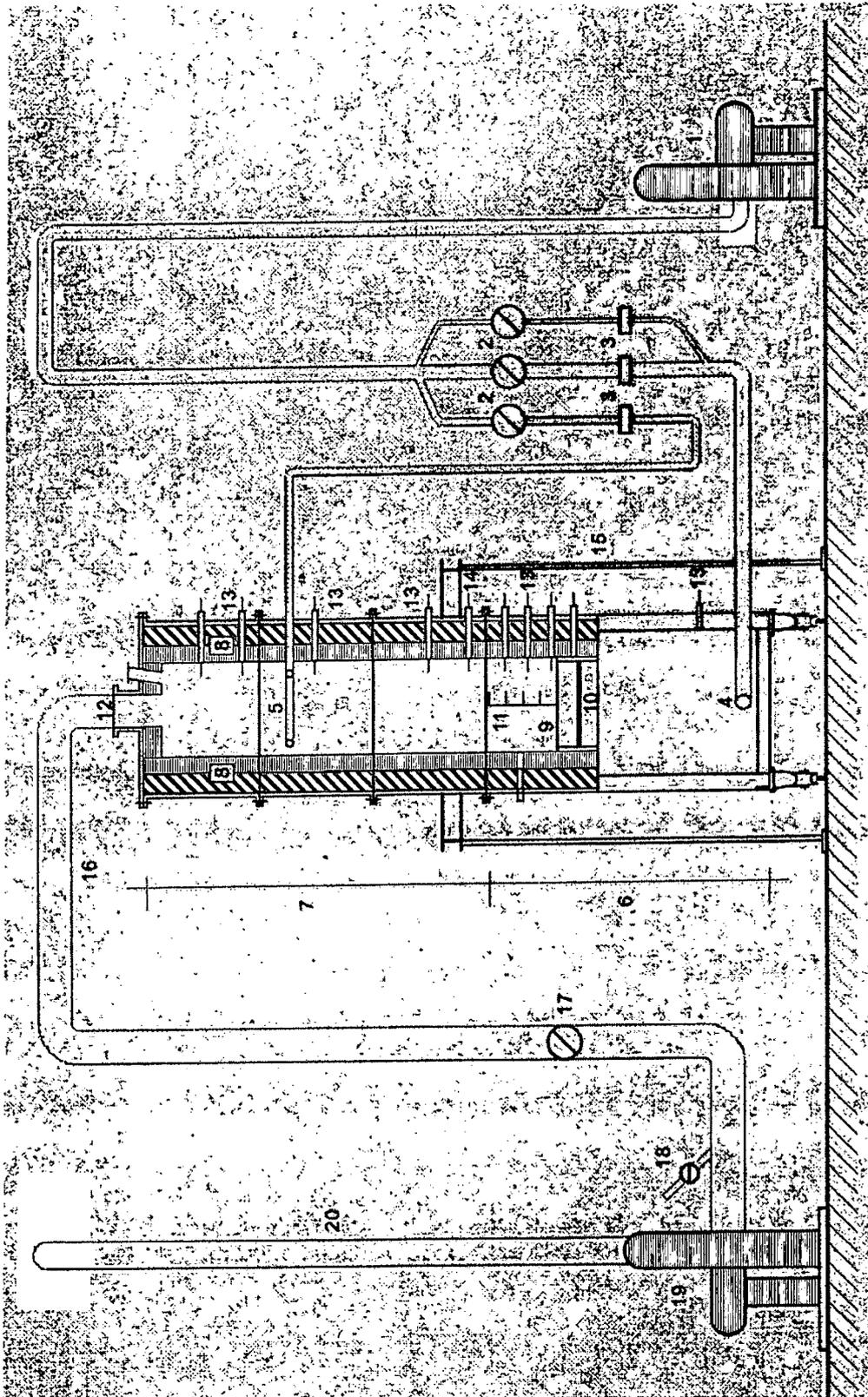


FIG. 2a

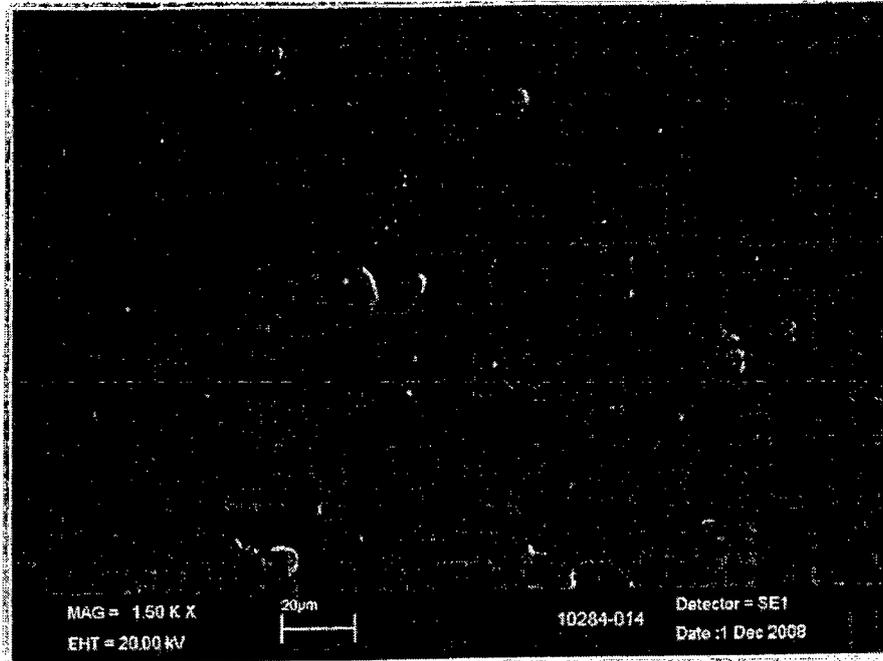


FIG. 2b

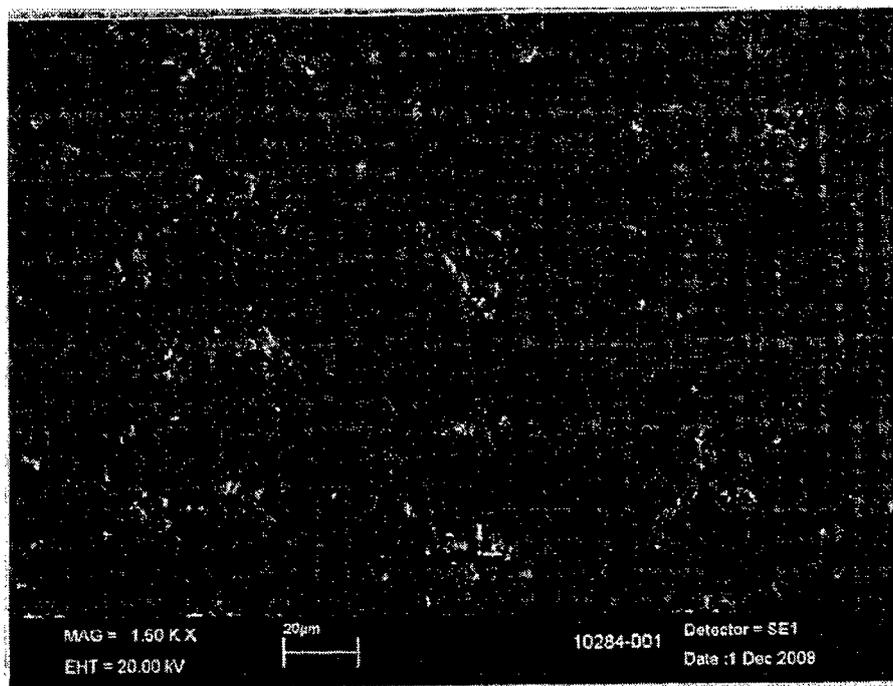


FIG. 3a

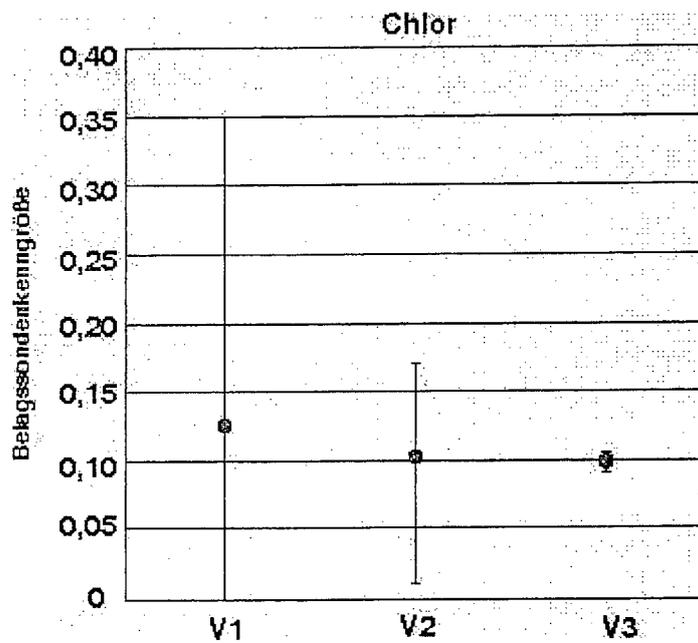
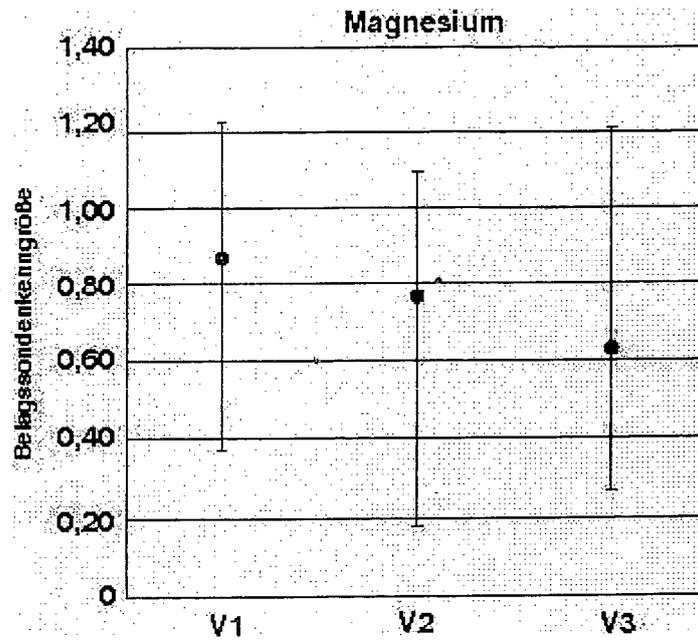


FIG. 3b

