



(19) österreichisches  
patentamt

(10) **AT 413 106 B 2005-11-15**

(12)

## Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 411/2004

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C10L 10/04**

(22) Anmeldetag: 2004-03-09

(42) Beginn der Patentdauer: 2005-04-15

(45) Ausgabetag: 2005-11-15

(56) Entgegenhaltungen:  
US 4659339A

(73) Patentinhaber:  
ICA CHEMIE AG  
CH-4132 MUTTENZ (CH).

(54) **VERFAHREN ZUM VERHINDERN VON KORROSION UND VERSCHMUTZUNG AN WÄRMETAUSCHEROBERFLÄCHEN SOWIE ADDITIV ZUR DURCHFÜHRUNG DIESES VERFAHRENS**

(57) Bei einem Verfahren zum Verhindern von Hochtemperaturkorrosionen und des Niederschlages von Festteilchen an Wärmetauschoberflächen, wird ein Additiv bestehend aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder sauer aktiviertem Bentonit in Form von Hydrogelen mit 20 bis 90 Gew.%, insbesondere 30 bis 70 Gew.%, H<sub>2</sub>O bei Temperaturen von über 200°C in den Gasstrom eingebracht.

**AT 413 106 B 2005-11-15**

DVR 0078018

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verhindern von Hochtemperaturkorrosionen und des Niederschlages von Festteilchen an Wärmetauscheroberflächen sowie auf ein Additiv zum Reinigen von Rauchgasen und zum Verlängern der Reisezeit von Feuerungsanlagen mit Wärmetauschern.

5 In Müllverbrennungsanlagen sind im Anschluß an die Brennkammer, und insbesondere im Abgasraum bis zum Überhitzer, Korrosionsschäden üblicher Weise auf eine Chlorkorrosion zurückzuführen. Diese Schäden werden durch Metallchloride, die dampfförmig in das Rauchgas gelangen, verursacht und können an Heizflächen der Kessel kondensieren. In der EP 958 335  
10 wird ein Verfahren zum Verhindern derartiger Hochtemperaturkorrosionen beschrieben, bei welchem sauer aktivierter Bentonit in den Gasraum bei Temperaturen über 750°C eingedüst wird. Derartiger sauer aktivierter Bentonit verfügt über Silanolgruppen, welche in der Lage sind aus Salzen die jeweiligen Metalle zu binden, wodurch geschmolzene Gläser entstehen, welche an geneigten Flächen in die Schlacke abfließen können. Der verbleibende trockene Chlorwasserstoff im Fall von Alkalichlorid führt nicht zu weiteren Korrosionen.  
15

Für die Reisezeit einer Müllverbrennungsanlage bzw. von Feuerungsanlagen ist aber auch der jeweilige Verschmutzungsgrad von wesentlicher Bedeutung. Feststoffe können an entsprechend kühleren Teilen kondensieren. Derartige kühlere Teile sind regelmäßig im Fall von Wärmetauschern vorhanden, wobei im Bereich der Überhitzer eine Kondensation bei relativ hohen  
20 Temperaturen erfolgen kann und insbesondere auch bereits Rußteilchen an den Wärmetauscherflächen abgelagert werden. An den relativ heißen Wärmetauscherflächen eines Überhitzers können insbesondere bereits Rußpartikel abgelagert werden, wobei bekannte Verfahren darauf abgezielt haben, eine Gasreinigung dadurch zu bewirken, dass entsprechende Keime für  
25 im Rauchgas vorhandene und bei niedrigen Temperaturen desublimierenden Stoffen ausgebildet werden. Derartige Keime mit überaus kleinen Durchmessern entstehen insbesondere dann, wenn Flüssigkeiten, und insbesondere Wasser, mit in diesen Flüssigkeiten gelösten Additiven eingedüst werden. Bei den entsprechend hohen Temperaturen verdampft Wasser und es entstehen die entsprechenden Keime für die gewünschte Desublimation. Eine Reihe von Partikeln,  
30 und insbesondere Rußpartikeln, fallen aber unabhängig von der Existenz derartiger Keime jeweils an den Kühlflächen aus und müssen in aller Regel mechanisch entfernt werden. Zu diesem Zweck sind Rußbläser bekannt, bei welchen eine Dampfspülung der Oberflächen erfolgt. Dann, wenn zwischen Wärmetauschern nicht hinreichend Platz besteht um Dampfplanten einzuführen, werden auch mechanische Reinigungen in Form eines Kugelregens eingesetzt.  
35 Nachteilig bei derartigen Reinigungsverfahren ist allerdings, dass nicht nur Ruß sondern auch die passivierende Zunderschicht an der Oberfläche der Wärmetauscher zerstört wird und damit der Korrosionsangriff begünstigt wird.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit  
40 welchem mit den gleichen Additiven an beliebigen Stellen einer Verbrennungsanlage bzw. Wärmerückgewinnungsanlage sowohl die Korrosion vermindert werden kann als auch eine entsprechende Reinigungswirkung für abgeschiedene Partikel erzielt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen darin,  
45 dass ein Additiv bestehend aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder sauer aktiviertem Bentonit in Form von Hydrogelen mit 20 bis 90 Gew.%, insbesondere 30 bis 70 Gew.%,  $\text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen von über 200°C in den Gasstrom eingebracht wird. Dadurch, dass die Additive in Form von Hydrogelen mit entsprechend hohem Wassergehalt eingedüst werden, werden gleichzeitig zwei positive Effekte erzielt. Zum einen wird auf diese Weise sichergestellt, dass die eingedüsten Additive  
50 über einen längeren Zeitpunkt relativ kalt bleiben und daher selbst entsprechende Flächen für den Niederschlag von Partikeln bereitstellen. Eine Erwärmung über die Verdampfungstemperatur des in den Hydrogelen gespeicherten Wassers erfolgt erst nach dem Verdampfen des Wassers, sodass über einen relativ großen Zeitraum entsprechend kühle Partikel für die Abscheidung von im Rauchgas enthaltenen Schadstoffen vorhanden sind. Dadurch, dass Hydrogele von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder sauer aktiviertem Bentonit eingesetzt werden, werden wiederum  
55

die Hydroxi- bzw. Silanolgruppen bereitgestellt, welche die Abbindung von Metallionen aus Metallsalzen ermöglichen. Es können somit aus dampfförmigen Metallchloriden, und insbesondere Alkalichloriden, jeweils die Alkali- über die Silanolgruppen bzw. die Hydroxigruppen abge-  
bunden werden, wobei dieser Mechanismus bei entsprechend höheren Temperaturen zum  
5 Tragen kommt. Bei entsprechend tieferen Temperaturen würden derartige Teilchen bereits desublimieren und sich an der Oberfläche der entsprechend kühlen eingedüsten Additive anlagern.

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass das Additiv bei einem  
10 Wassergehalt von über 50 Gew.% gepumpt und bei einer Temperatur über 500°C eingedüst wird. Auf diese Weise wird eine explosionsartige Verdampfung erzielt, welche beispielsweise dann, wenn das Eindüsen unterhalb des Überhitzers erfolgt, durch entsprechende Druckwellen eine mechanische Reinigung der Wärmetauscheroberflächen gewährleistet und somit nach Art eines Rußblägers wirksam wird. Hydrogele mit geringerem Wassergehalt als 50 Gew.% sind in  
15 der Regel rieselfähig und können unmittelbar mit Trägergasen oder Wasserdampf eingedüst werden. Insgesamt lässt sich somit mit dem gleichen Additiv je nach dem Ort des Einblasen oder Eindüsen eine unterschiedliche Wirkung gewährleisten, wobei diese Wirkung vom Verhindern von Hochtemperaturkorrosionen über die Bereitstellung entsprechender Oberflächen für das Kondensieren von Teilchen bis zum Reinigen von Oberflächen reicht, an welchen bereits Feststoffteilchen, wie beispielsweise Ruß, abgelagert wurde.

Das erfindungsgemäße Additiv zum Reinigen von Rauchgasen und zum Verlängern der Reisezeit von Feuerungsanlagen mit Wärmetauschern ist erfindungsgemäß im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv als Hydrogel mit 20 bis 90 Gew.% Wasser vorliegt. Besonders bevorzugt ist hierbei eine Ausbildung, bei welcher das Gel bei einem Wassergehalt von 20  
25 bis 50 Gew.% eine BET-Zahl von > 400 und eine max. Korngröße von 60 µm sowie ein Porenvolumen von > 0,75 cm<sup>3</sup>/g aufweist.

Um insbesondere auch bei hohen Temperaturen eine entsprechende Anzahl an Silanolgruppen bereitstellen zu können und auf diese Weise der Hochtemperaturkorrosion zu begegnen, ist mit  
30 Vorteil das Additiv so ausgebildet, dass das Gel wenigstens 50 Gew.% eines amorphen SiO<sub>2</sub>-Hydrates enthält.

Insgesamt wird ein makroporöses Sorbens bereitgestellt, welches eine hinreichend große Oberfläche darbietet um den überwiegenden Teil von kondensierenden oder sich an Wärmetauscherflächen ablagernden Stoffen aus dem Gasstrom zu eliminieren und sicher in die entsprechende Gasreinigung zu transportieren. Die entsprechende Gasreinigung kann entsprechend weniger aufwändig sein und beispielsweise von einem Filter, insbesondere Elektrofilter, gebildet  
35 werden.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Verhindern von Hochtemperaturkorrosionen und des Niederschlages von  
45 Festteilchen an Wärmetauscheroberflächen, *dadurch gekennzeichnet*, dass ein Additiv bestehend aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder sauer aktiviertem Bentonit in Form von Hydrogelen mit 20 bis 90 Gew.%, insbesondere 30 bis 70 Gew.%, H<sub>2</sub>O bei Temperaturen von über 200°C in den Gasstrom eingebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Additiv bei einem Wassergehalt von über 50 Gew.% gepumpt und bei einer Temperatur über 500°C eingedüst wird.

3. Additiv zum Reinigen von Rauchgasen und zum Verlängern der Reisezeit von Feuerungsanlagen mit Wärmetauschern, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Additiv als Hydrogel mit  
55 20 bis 90 Gew.% Wasser vorliegt.

4. Additiv nach Anspruch 1, 2 oder 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Gel bei einem Wassergehalt von 20 bis 50 Gew.% eine BET-Zahl von  $> 400$  und eine max. Korngröße von  $60\ \mu\text{m}$  sowie ein Porenvolumen von  $> 0,75\ \text{cm}^3/\text{g}$  aufweist.
5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Gel wenigstens 50 Gew.% eines amorphen  $\text{SiO}_2$ -Hydrates enthält.

## Keine Zeichnung

10

15

20

25

30

35

40

45

50