



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
 BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl. 3: C 10 L 1/12
 C 10 L 1/14
 C 10 L 10/04



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

623 603

<p>⑳ Gesuchsnummer: 7418/75</p> <p>㉓ Anmeldungsdatum: 09.06.1975</p> <p>㉕ Priorität(en): 13.06.1974 US 479099</p> <p>㉗ Patent erteilt: 15.06.1981</p> <p>㉙ Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1981</p>	<p>㉚ Inhaber: The Perolin Company, Inc., Wilton/CT (US)</p> <p>㉜ Erfinder: James Franklyn Scott, Ridgefield/CT (US)</p> <p>㉞ Vertreter: Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich</p>
---	--

⑤④ **Brennstoff für Gasturbinen.**

⑤⑦ Bei der Verbrennung alkalimetallhaltiger und gegebenenfalls auch vanadiumhaltiger Brennstoffe zum Betrieb von Gasturbinen bei Temperaturen von 760°C und mehr lassen sich Korrosion und Ablagerungen stark herabsetzen, wenn die Verbrennung in Gegenwart von Magnesium- und Siliciumverbindungen erfolgt, die bei der Verbrennungstemperatur SiO₂ und MgO bilden. Die Mengen dieser Verbindungen sind derart bemessen, dass, berechnet auf die bei der Verbrennung entstehenden Oxyde, ein Gewichtsverhältnis SiO₂:MgO von mehr als 2:1 entsteht und das Gewichtsverhältnis von Silicium zu Alkalimetall in den entstehenden Verbrennungsprodukten mehr als 6:1 beträgt. Bei Verwendung vanadiumhaltiger Brennstoffe sollten mindestens 2 Gewichtsteile Magnesium auf jeden Gewichtsteil Vanadium entfallen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Brennstoff für Gasturbinen, die bei Temperaturen von 760°C und mehr arbeiten, auf der Basis eines Brennstoffes mit einem Alkalimetallgehalt von mehr als 2 Gewichtsteilen je Million, dadurch gekennzeichnet, dass er im Gemisch mit einer die Sulfidierung und die Bildung von Turbinenablagerungen unterdrückende Menge an Zusatzbestandteilen vorliegt, die im wesentlichen aus Verbindungen von Silicium und Magnesium bestehen, die bei der Verbrennungstemperatur SiO₂ und MgO bilden und in solchen Mengen vorliegen, dass, berechnet auf das bei der Verbrennung entstehende SiO₂ und MgO ein Gewichtsverhältnis SiO₂:MgO entsteht, das grösser als 2:1 ist, wobei die Menge der dem Brennstoff beigemischten Zusatzbestandteile so bemessen ist, dass das Gewichtsverhältnis von Silicium zu Alkalimetall in dem Brennstoffgemisch mehr als 2:1 beträgt.

2. Brennstoff nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Si zu Alkalimetall im Brennstoffgemisch mehr als 6:1 beträgt.

3. Brennstoff nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Brennstoffbasis einen Vanadiumgehalt von mehr als 2 Gewichtsteilen je Million aufweist und die Zusatzbestandteile in solchen Mengen enthält, dass mindestens 2 Gewichtsteile Magnesium auf jeden Gewichtsteil Vanadium entfallen.

4. Brennstoff nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Brennstoffbasis ein aus Erdöl gewonnenes Material ist.

5. Brennstoff nach Patentanspruch 1, für Gasturbinen, die bei 760°C oder mehr arbeiten, auf der Basis von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit einem Alkalimetallgehalt von mehr als 2 Gewichtsteilen je Million, dadurch gekennzeichnet, dass er im Gemisch mit einer die Sulfidierung und die Bildung von Turbinenablagerungen unterdrückenden Menge von Zusatzbestandteilen vorliegt, die in Kohlenwasserstoffen dispergiert oder gelöst sind und im wesentlichen aus Verbindungen von Silicium und Magnesium bestehen, die bei der Verbrennungstemperatur SiO₂ und MgO bilden, die Magnesiumverbindung aus der Gruppe Magnesiumacetat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfonat, Magnesiumnaphthenat und der Magnesiumsalze von Carbonsäuren höheren Molekulargewichtes und die Siliciumverbindung aus der Gruppe der Kieselsäure-C₁-C₆-alkylester, der Polykieselsäurealkylester und der Silikone ausgewählt ist, und die Verbindungen in solchen Mengenverhältnissen vorliegen, dass berechnet auf das bei der Verbrennung entstehende SiO₂ und MgO ein Gewichtsverhältnis SiO₂:MgO entsteht, das grösser als 2:1 ist, und wobei die Menge des dem Brennstoff beigemischten Zusatzmittels so bemessen ist, dass das Gewichtsverhältnis von Silicium zu Alkalimetall in dem Brennstoff grösser als 2:1 ist.

6. Brennstoff nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumverbindung ein Magnesiumsulfonat ist, das vorzugsweise etwa 12 Gewichtsprozent MgO enthält und die Siliciumverbindung ein Silicon ist, das vorzugsweise etwa 60 Gewichtsprozent SiO₂ enthält.

7. Brennstoff nach Patentanspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Brennstoffbasis aschehaltige flüssige Kohlenwasserstoffe enthält und die Magnesium- und Siliciumverbindungen in solchen Mengen vorliegen, dass sie mindestens 0,05 Gewichtsteile SiO₂ und MgO je Gewichtsteil Asche in den flüssigen Kohlenwasserstoffen entspricht.

8. Verfahren zum Betreiben von Gasturbinen bei Temperaturen von 760°C und mehr mit einem Brennstoff mit einem Alkalimetallgehalt in dem Brennstoffgas von mehr als 2 Gewichtsteilen je Million, oder wobei der Brennstoff unter solchen Bedingungen verbrannt wird, dass in den

Verbrennungsgasen mehr als 2 ppm Alkalimetall auftreten, dadurch gekennzeichnet, dass man den Brennstoff in Gegenwart von Zusatzbestandteilen in die Sulfidierung und die Bildung von Turbinenablagerungen unterdrückenden Mengen verbrennt, wobei die Zusatzbestandteile im wesentlichen aus Verbindungen von Silicium und Magnesium bestehen, die bei den Verbrennungstemperaturen SiO₂ und MgO bilden und in solchen Mengen vorliegen, dass, berechnet auf das bei der Verbrennung entstehende SiO₂ und MgO ein Gewichtsverhältnis SiO₂:MgO entsteht, das grösser als 2:1 ist, und dass die Menge der Zusatzbestandteile so bemessen wird, dass die Menge des Siliciums zu einem Gewichtsverhältnis von Silicium zu Alkalimetall in den Verbrennungsgasen von mehr als 6:1 führt.

9. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Brennstoff einen aschehaltigen Erdölbrennstoff mit einem Vanadiumgehalt von mehr als 2 Gewichtsteilen je Million verwendet und die Menge der Zusatzbestandteile so bemisst, dass mindestens 2 Gewichtsteile Magnesium auf jeden Gewichtsteil Vanadium im Brennstoff entfallen.

10. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Brennstoff ein Erdöldestillat verwendet.

11. Verfahren nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass dem Brennstoff zuerst durch Absetzen bei der Lagerung und/oder Zentrifugieren und/oder Hindurchleiten durch Koaleszierungsfilter das alkalihaltige Wasser im wesentlichen entzogen wird, so dass der vorbehandelte Brennstoff einen Alkalimetallgehalt von nicht mehr als 50 Gewichtsteilen je Million aufweist.

12. Verfahren nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verbrennung des Brennstoffes Alkalimetall in den Verbrennungsgasen in Mengen von mehr als 2 bis 50 Gewichtsteilen je Million auftritt.

13. Zusatzmittel für flüssige Brennstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis zum Betreiben von Gasturbinen bei Temperaturen von 760°C und mehr zur Unterdrückung der Korrosion und der Aschenablagerung, dadurch gekennzeichnet, dass es Quellen für Silicium und Magnesium in solchen Mengen enthält, dass, berechnet auf das bei der Verbrennung entstehende SiO₂ und MgO ein Gewichtsverhältnis SiO₂:MgO entsteht, das grösser als 2:1 ist, wobei die Quelle für Magnesium aus der Gruppe Magnesiumacetat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfonat, Magnesiumnaphthenat und der Magnesiumsalze von Carbonsäuren höheren Molekulargewichtes und die Quelle für Silicium aus der Gruppe der Kieselsäure-C₁-C₆-alkylester, Polykieselsäurealkylester und Silicone ausgewählt ist, und die Quellen für Silicium und Magnesium in Öl dispergierbar oder öllöslich sind.

14. Zusatzmittel nach Patentanspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis SiO₂:MgO 3:1 beträgt.

15. Zusatzmittel nach Patentanspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Quelle für Magnesium ein Magnesiumsulfonat und die Quelle für Silicium ein Silicon ist, wobei das Magnesiumsulfonat vorzugsweise etwa 12 Gewichtsprozent MgO enthält und das Silicon vorzugsweise etwa 60 Gewichtsprozent SiO₂ enthält.

60

Die Erfindung betrifft Brennstoffe für Gasturbinen und Verfahren zum Betreiben von Gasturbinen mit Brennstoffen, insbesondere fossilen Brennstoffen, wie Erdölbrennstoffen und brennbaren Abfallstoffen, die für sich allein oder zusammen mit fossilen Brennstoffen verwendet werden können, sowie Zusatzmittel für flüssige Brennstoffe. Die

Erfindung ist besonders anwendbar auf Brennstoffe und die Verbrennung solcher Brennstoffe zum Betrieb von Gasturbinen für die Krafterzeugung, Antriebssysteme und dergleichen.

Magnesiumhaltige Verbindungen sind als Korrosionsverzögerer bei der Verbrennung von nicht-destillierten Brennstoffen, die Asche oder anorganische Verunreinigungen, besonders metallische Verunreinigungen, enthalten, zum Betrieb von Gasturbinen verwendet worden. Wenn solche aschehaltigen Brennstoffe als Gasturbinentreibstoffe verwendet werden, war es bisher notwendig, diese Brennstoffe vorzubehandeln, um ihren Alkalimetallgehalt auf ein Minimum herabzusetzen, um Verbrennungsgase zu erhalten, die weniger als etwa 1,0 ppm, vorzugsweise weniger als 0,5 ppm, Alkalimetall (Natrium und/oder Kalium) auf Gewichtsbasis enthalten. Der Entzug des Alkalimetalls aus dem Brennstoff und/oder Vermeidung seiner Anwesenheit in den Verbrennungsprodukten bei Verwendung des Brennstoffs zum Betrieb von Gasturbinen unter Zusatz von Magnesiumverbindungen wurde bisher als notwendig angesehen, um die Metallegierungen der Düsen und Schaufeln von Turbinen, die bei Temperaturen von etwa 760°C und mehr arbeiten, gegen Hochtemperaturkorrosion zu schützen.

Obwohl Magnesium im allgemeinen als wirksamer Zusatz zu Gasturbinentreibstoffen angesehen wird, um die Hochtemperaturkorrosion der Gasturbinenschaufeln durch Vanadium, die bei Temperaturen über 760°C eine besondere Bedeutung annimmt, zu vermindern, wird die Wirksamkeit des Magnesiums als Zusatzmittel schon durch geringe Mengen von Alkalimetallen, wie Natrium, in dem Brennstoff oder in den Verbrennungsgasen beeinträchtigt; denn wenn der Brennstoff sowohl Natrium als auch Vanadium enthält, bildet sich eine Asche, die einen hohen Gehalt an korrosiven, niedrigschmelzenden Natriumvanadaten unter Ausschluss von Magnesiumvanadat enthält, da Vanadium selektiv mit Natrium, nicht aber mit Magnesium reagiert. Bisher war es nicht möglich, die Neigung des Natriums zur Bildung von unerwünschten korrosiven Verbindungen in Gegenwart von Vanadium zu unterdrücken. Noch wichtiger ist, dass das Magnesium nicht imstande ist, einen wirksamen Schutz gegen den als Sulfidierung bezeichneten Angriff der Turbinenschaufeln und -düsen durch Natriumsulfat zu bieten, einen Angriff, der sich bei den gegenwärtigen und geplanten höheren Arbeitstemperaturen, die sich aus der ständigen Bemühung ergeben, die Leistung und den Wirkungsgrad von Gasturbinen zu erhöhen, zu einem sehr ernsten und sogar zerstörerischen Problem entwickelt hat. Die Anwesenheit von Alkalimetallen in den Verbrennungsprodukten beeinflusst auch die Natur der Turbinenaschenablagerungen nachteilig, indem sie zu erhöhter Verschmutzung und Verengung der Strömungskanäle für die Verbrennungsgase durch die Turbine führt, so dass die Leistung der Turbine schnell abnimmt und die Notwendigkeit und/oder Häufigkeit des Waschens der Turbine mit Wasser zwecks Entfernung der Ablagerungen und Herstellung der ursprünglichen Leistung erhöht wird.

Bei der Verbrennung von aschehaltigen oder alkalihaltigen Brennstoffen zu einem Verbrennungsgas für den Betrieb von Gasturbinen war es bisher üblich, den Brennstoff, z. B. durch Waschen mit Wasser, vorzubehandeln, um die Alkaliverbindungen und die wasserlöslichen aschebildenden Verbindungen daraus zu entfernen. Anlagen für das Waschen von Brennstoffen mit Wasser erfordern aber viel Raum und tragen erheblich zu den Gesamtanlagekosten bei. So bilden sich z. B. beim Waschen solcher Brennstoffe mit Wasser oft schwer zerstörbare Wasser-in-Öl-Emulsionen. Diese Emulsionen erfordern die Verwendung von Ent-

emulgiermitteln, die gewöhnlich zusammen mit Zentrifugalvorrichtungen oder elektrostatischen Vorrichtungen eingesetzt werden, um das Entfernen der wässrigen Phase, die die aus der Ölphase extrahierten wasserlöslichen Salze

enthält, zu vervollständigen.
Alkalimetall, wie Natrium, braucht nicht nur als Verunreinigung des Brennstoffs in die Verbrennungszone und die Verbrennungsprodukte zu gelangen, sondern tritt auch als Verunreinigung der Verbrennungsluft auf, besonders bei der Verbrennung von Brennstoffen in Anlagen, die sich am oder auf dem Wasser befinden, wie z. B. an Bord von Schiffen oder im Hafen. Alkalimetalle, wie Natrium, können auch in Form von Salzteilchen (NaCl) oder von salzhaltigen Nebeln aus der Luft in die Verbrennungsprodukte gelangen.
Um eine solche Verunreinigung mit Alkalimetallen zu vermeiden, hat man bisher Massnahmen getroffen, um die in der Luft enthaltenen Verunreinigungen durch Koaleszier- oder Filtervorrichtungen daraus zu entfernen. Eine andere mögliche Quelle für Verunreinigung durch Alkalimetalle beim Betrieb von Gasturbinen kann das Wasser sein, das in die primäre Verbrennungszone der Turbine eingespritzt wird, um die Abgabe von Stickoxiden in den Verbrennungsgasen zu vermindern, und dies gilt besonders dann, wenn das zu diesem Zweck verwendete Wasser Alkalisalze in Lösung enthält. Die Entfernung von Alkalimetallen, wie Natrium, und anderen Metallen, um ein praktisch metallfreies Wasser oder ein Wasser von dem gewünschten Reinheitsgrad zu erhalten, erfordert ebenfalls eine besondere Vorbehandlung, wie die Entmineralisierung.

In der A.S.M.E.-Veröffentlichung von E.E. Krull, betitelt «Gas Turbine Liquid Fuel Treatment and Analysis», Veröffentlichung Nr. 74-GT-44, vorgetragen bei der Gasturbinenkonferenz in Zürich, Schweiz, vom 31. März bis 4. April 1974, ist eine Brennstoffbehandlungsanlage einschliesslich des Waschens von Brennstoffen und anderer mit der Auswahl und Behandlung von Brennstoffen für den Betrieb von Gasturbinen zusammenhängender Faktoren beschrieben. Auf diese Veröffentlichung wird hier besonders Bezug genommen.

Wie oben erwähnt, sind die Probleme bereits bekannt, die beim Verbrennen von aschehaltigen Brennstoffen, besonders von natriumhaltigen Brennstoffen, für den Betrieb von Gasturbinen auftreten, und auch die Verwendung von Magnesium als Zusatzmittel zu solchen Brennstoffen zur Verlängerung der Lebensdauer der Gasturbinenschaufeln ist bekannt. Die gegenwärtige Praxis der Verwendung von Magnesium als Zusatzmittel macht es erforderlich, den Natriumgehalt der Brennstoffe auf ein Minimum zu vermindern, um einen wirksamen Schutz gegen die Hochtemperaturkorrosion der Legierungen zu erzielen, aus denen die bei hohen Temperaturen von 760°C oder mehr arbeitenden Turbinenteile, wie Düsen und Schaufeln, gefertigt sind. In allen Fällen, ausser im Falle von Destillatbrennstoffen, wird das Waschen des Brennstoffs zwecks Entfernung des Natriums als wesentlich angesehen, um für Gasturbinen geeignete Treibstoffe zu erhalten, und dieser Umstand hat die Fachwelt bisher in erster Linie davon abgehalten, preisgünstige, aschearme Öle zu verwenden und Gasturbinen in grossem Umfange für die Krafterzeugung auf Gebieten, wie denen der Gebrauchsfahrzeuge, der Fabrikations- und Verarbeitungsindustrie, des Transports usw., einzusetzen. Brennstoffwaschanlagen sind kostspielig und tragen erheblich zu den Installationskosten je kWh von Schweröl verbrennenden Turbinenanlagen bei, indem sie die Kapitalkosten, den Raumbedarf (was für Schiffsanlagen von besonderer Bedeutung ist), die Kompliziertheit der Arbeitsweise und die Arbeitskosten einschliesslich der Lohnkosten erhöhen. Daher würde die Vereinfachung

oder der Verzicht auf solche Waschanlagen einen bedeutenden technischen Fortschritt darstellen und ein Mittel an die Hand geben, um die Konkurrenzfähigkeit der Gasturbine gegenüber dem Dieselmotor und den dämpferzeugenden Systemen, die keine Brennstoffe erfordern, welche hinsichtlich ihres Alkaligehalts so strengen Normanforderungen genügen müssen, wesentlich zu verbessern. Eine Verbesserung des Verfahrens zum Verbrennen von bedeutenden Mengen an Alkalimetall enthaltenden Brennstoffen würde eine zufriedenstellende Arbeitsweise mit Brennstoffen so, wie sie vom Lieferanten kommen, d. h. Brennstoffen, die sowohl Vanadium als auch Natrium enthalten, ermöglichen und eine tiefgreifende Wirkung auf die allgemeine Verwendbarkeit von Gasturbinen haben.

Auch das Erfordernis nach wirksamen Hochtemperaturkorrosionsverzögerern und Aschemodifiziermitteln zur Vermeidung der Schwierigkeit, die sich aus dem Alkaligehalt der Verbrennungsgase ergibt, wird kritisch, besonders weil praktisch aschefreie Brennstoffe, wie Erdöldestillate, knapper und/oder kostspieliger werden, und weil Ascherückstände enthaltende Brennstoffe und Gemische derselben mit Destillatbrennstoffen leichter erhältlich und weniger kostspielig sind. Ferner zeigen die Korrosionswerte, dass bei höheren Gasturbinen-Betriebstemperaturen, z. B. Metalltemperaturen von 925°C, das Magnesium, wenn es in einem Gewichtsverhältnis von Magnesium zu Vanadium von 3:1 verwendet wird, nicht mehr imstande ist, bei Verwendung eines im wesentlichen alkalifreien Brennstoffs den erforderlichen Schutz zu bieten.

In der US-PS 3 817 722 sind Zusatzmittel für fossilen Brennstoff und deren Verwendung beschrieben. Diese Zusatzmittel bestehen aus Silicium- und Magnesiumverbindungen, die die Aufgabe haben, die Hochtemperaturkorrosion der den Verbrennungsgasen ausgesetzten Turbinenlegierungen zu bekämpfen und als Modifizierungsmittel für die bei der Verbrennung von aschehaltigen Brennstoffen in den Verbrennungsprodukten entstehende Asche zu wirken, wenn die Brennstoffe ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Vanadium, Alkalimetall, wie Natrium, und Schwefel, enthalten. Insbesondere offenbart die genannte Patentschrift eine bedeutende Hemmung der Korrosion und Ascheablagerung in Brennanlagen für die Verbrennung von fossilen Brennstoffen bei Verwendung von Zusatzmitteln, die Quellen für Silicium und Magnesium in solchen Mengenverhältnissen enthalten, dass das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ grösser als 2:1 ist. Bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Öfen, Dampfkesseln, Dieselmotoren oder beim Betrieb von Gasturbinen ist es erwünscht, dass die Zusatzbestandteile in solchen Mengen vorliegen, dass auf jeden Gewichtsteil Asche in dem Brennstoff mindestens 0,50 Gewichtsteile kombiniertes SiO_2 - und MgO -Äquivalent entfallen. Ferner offenbart die Patentschrift, dass bei der Verbrennung von aschehaltigen Brennstoffen für den Betrieb von Gasturbinen, wenn die Verbrennungsprodukte Vanadium und/oder Alkalimetalle enthalten, die Zusatzbestandteile in solchen Mengenverhältnissen vorliegen sollen, dass mindestens 2 Gewichtsteile Magnesium auf jeden Gewichtsteil Vanadium in dem Brennstoff entfallen, wobei, wie oben angegeben, das $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ -Verhältnis dieser Bestandteile so bemessen ist, dass mindestens 2 Gewichtsteile Silicium auf jeden Gewichtsteil Alkalimetall im Brennstoff und/oder in der bei der Verbrennung hinzutretenden Luft entfallen. In der genannten Patentschrift wird auch erwähnt, dass es beim Betrieb von Gasturbinen wünschenswert und wirtschaftlich durchführbar ist, bei Verwendung von natriumreichen Brennstoffen mit Verhältnissen $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ von 6:1 und mehr zu arbeiten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbesserte Brennstoffe, deren Alkaligehalt, wie z. B. Natriumgehalt, mehr als 2 ppm auf Gewichtsbasis beträgt, insbesondere Brennstoffe für den Betrieb von Gasturbinen, die bis etwa 50 bis 100 ppm Alkalimetall, z. B. Natrium und/oder Kalium, auf Gewichtsbasis enthalten dürfen, ein verbessertes Verfahren zum Betrieb von Gasturbinen, die bei Temperaturen über 760°C, wie z. B. 925°C oder mehr, arbeiten, bei dem die zum Betrieb der Gasturbine dienenden heissen Verbrennungsgase einen Alkaligehalt von über 2 ppm, wie z. B. mehr als etwa 5 ppm, auf Gewichtsbasis, aufweisen, zu erzielen.

Es wurde nun gefunden, dass Brennstoffe mit einem Alkalimetallgehalt (z. B. Natrium und Kalium) von mindestens 2 ppm, z. B. solche, die mehr als 5 ppm Natrium auf Gewichtsbasis enthalten, oder Destillatbrennstoffe, die zwar praktisch frei von Alkalimetallen sind, aber unter solchen Bedingungen verbrannt werden, dass in den Verbrennungsprodukten oder Abgasen Alkalimetalle auftreten, sich vorteilhaft in Gegenwart von Zusatzmitteln verbrennen lassen, die im wesentlichen aus Verbindungen von Silicium und Magnesium bestehen, die bei den Verbrennungstemperaturen SiO_2 und MgO bilden, wobei die Mengenverhältnisse der Verbindungen so bemessen sind, dass berechnet auf das bei der Verbrennung entstehende SiO_2 und MgO , ein Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ entsteht, das grösser als 2:1 ist. Die Menge der bei der Verbrennung anwesenden Zusatzbestandteile ist so bemessen, dass das Gewichtsverhältnis von Silicium zu Alkalimetall in den Brennstoffen grösser als 2:1, insbesondere grösser als 6:1 ist, und dass mindestens 2 Gewichtsteile Magnesium auf jeden Gewichtsteil Vanadium in dem Brennstoff entfallen, falls er Vanadium enthält.

Die Zusatzbestandteile können zu dem Brennstoff vor der Verbrennung zugesetzt oder gesondert in der Verbrennungszone mit dem Brennstoff bei der Verbrennung in Berührung gebracht oder direkt in die Flamme oder die primären heissen Verbrennungsgase eingespritzt werden.

Die Erfindung ist allgemein anwendbar auf aschehaltige Brennstoffe und Brennstoffe, die Alkalimetall in den Verbrennungsprodukten oder Verbrennungsabgasen aufweisen. Zu den Brennstoffen, die erfindungsgemäss verwendet werden können, gehören fossile Kohlenwasserstoffbrennstoffe, wie fossile Erdölbrennstoffe, besonders normalerweise flüssige Erdölbrennstoffe, und zwar Erdöldestillate oder Erdölrückstände. Die normalerweise gasförmigen und flüssigen Destillatbrennstoffe sind im wesentlichen aschefrei und stellen meist störungsfreie Brennstoffe für Gasturbinen dar. Jedoch kann es selbst mit aschefreien Brennstoffen, wie Destillatbrennstoffen, beim Betrieb von Gasturbinen zu Schwierigkeiten kommen, wenn sie unter solchen Bedingungen verbrannt werden, dass die Verbrennungsprodukte Alkalimetalle enthalten, wie z. B., wenn die Brennstoffe mit Salzwasser in Berührung gekommen sind und das Salzwasser ihnen nicht genügend entzogen worden ist, oder wenn solche Brennstoffe z. B. an Bord von Schiffen oder im Hafen verbrannt werden, wo die zur Verbrennung benötigte Luft feine, nahezu mikroskopische Salzteilechen oder salzhaltigen Nebel enthält, oder wenn in die Verbrennungskammer Wasser eingespritzt wird, um die Flammentemperatur und dadurch die NO_x -Abgabe zu senken, wenn dieses Wasser geringe Mengen an aschebildenden Bestandteilen oder Metallen, wie Natrium, enthält. Im Sinne der Erfindung können zum Betrieb von Gasturbinen auch gasförmige Brennstoffe, wie Erdgas, verflüssigte Erdölgase, die normalerweise gasförmigen oder leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffe sowie synthetische flüssige und/oder gasförmige Brennstoffe, z. B. CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 und Gemische der-

selben, die durch Verflüssigung oder durch Vergasung von Feststoffen, wie Kohle, Erdölkoks, brennbaren Abfällen, Erdölrückständen, flüssigen Erdölfraktionen usw., erzeugt worden sind, verwendet werden.

Als Silicium- und Magnesiumbestandteile kann man im Rahmen der Erfindung zahlreiche verschiedene Verbindungen verwenden. Praktisch alle Verbindungen oder Gemische von Verbindungen von Silicium und Magnesium bestehen, können verwendet werden, sofern nur bei den bei der Verbrennung der Brennstoffe auftretenden Temperaturen daraus SiO_2 und MgO entstehen. Das Silicium und das Magnesium können in Form von organischen Verbindungen, anorganischen Verbindungen oder Gemischen solcher Verbindungen zugesetzt werden, und solche Gemische können wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar oder öllöslich oder in Öl dispergierbar oder beides sein. Die Komponenten können einzeln oder gemeinsam dem Brennstoff vor dem Verbrennen zugesetzt werden, oder sie können gesondert von dem Brennstoff der Verbrennungszone zugeführt werden, oder man kann sich einer oder mehrerer dieser Methoden zur Zugabe der Zusatzmittel bedienen, sofern nur die Verbrennung der Brennstoffe in Gegenwart der Zusatzmittel erfolgt.

Als Quellen für Magnesium oder die Magnesiumkomponente können leicht erhältliche Verbindungen, wie Magnesiumsulfat, Magnesiumacetat und Magnesiumchlorid, verwendet werden, die sämtliche wasserlöslich sind. Die leicht erhältlichen wasserunlöslichen Magnesiumverbindungen, wie Magnesiumhydroxid und Magnesiumcarbonat, können ebenfalls verwendet werden, und zwar vorzugsweise in dispergierbarer oder feinteiliger Form. Man kann auch andere Magnesiumverbindungen, wie Talkum, magnesiumhaltige Tone, natürliches oder synthetisches Magnesiumsilicat, welches dann gleichzeitig das Magnesium und das Silicium zur Verfügung stellt, verwenden. Auch organische Magnesiumverbindungen können verwendet werden, wie Magnesiumsalze von organischen Säuren, z. B. von aliphatischen, naphthenischen oder Erdölsulfonsäuren, z. B. Magnesiumerdölsulfonate, Magnesiumnaphthenate, ferner die Magnesiumsalze von Carbonsäuren von hohem Molekulargewicht, wie Magnesiumoleat, Magnesiumcaprylat und dergleichen; alle diese Verbindungen eignen sich als Magnesiumkomponente für das Silicium und Magnesium enthaltende Zusatzmittel gemäss der Erfindung.

Als Quelle für Silicium eignen sich feinteilige anorganische Silicate. Besonders wertvoll sind organische Siliciumverbindungen, besonders die Silicone, die Polysilicone, die niederen Kieselsäurealkylester mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, wie die Tetra-nied.alkylorthosilicate, die gemischten Polykieselsäurealkylester, z. B. Polykieselsäureäthylester. Die geeigneten Siliciumverbindungen stellen das gesamte Silicium oder einen Teil des Siliciums der Zusatzmittel gemäss der Erfindung zur Verfügung, die im wesentlichen aus Verbindungen von Silicium und Magnesium bestehen, die bei den Verbrennungstemperaturen SiO_2 und MgO bilden.

Die Herstellung von wässrigen Lösungen oder wässrigen Dispersionen, die die Zusatzkomponenten gemäss der Erfindung enthalten, kann nach jedem geeigneten und/oder herkömmlichen Verfahren erfolgen. Ebenso kann man Verfahren zur Herstellung von Lösungen oder Suspensionen in organischen Lösungsmitteln anwenden. Wenn ein Zusatzmittel in Destillatbrennstoffen oder sonstigen hochwertigen Erdölbrennstoffen verwendet wird, können die Suspensionen oder Lösungen in verschiedenen leichten Erdölfraktionen, wie Leuchtöl, Destillatöl Nr. 2 und dergleichen, hergestellt werden. Wenn das Zusatzmittel in Brennstoffen von geringerem Gütegrad, wie Erdölrückständen, verwendet werden soll, bedient man sich vorzugsweise eines aromatischen

Lösungsmittels oder einer aromatischen Erdölfraktion, um das gleichmässige Vermischen mit dem Brennstoff zu erleichtern. Geeignete aromatische Lösungsmittel sind die hochsiedenden substituierten Naphthalinverbindungen oder die disubstituierten Benzolverbindungen. Typische geeignete aromatische Lösungsmittel, die im Handel erhältlich sind, sind (1) aromatische Lösungsmittel, die Methyl-naphthalin oder Naphthalinfraktionen ungeachtet des Ursprungs derselben enthalten, d. h. gleichgültig, ob sie aus Kohleteer oder Erdöl gewonnen sind, (2) methylierte Naphthaline, wie Gemische aus α - und β -Methyl-naphthalin, sowie Derivate derselben, und (3) chlorierte Lösungsmittel, wie o-Dichlorbenzol. Auch andere Lösungsmittel sind geeignet.

Die Vorteile der erfindungsgemässen Zusatzmittel können nach verschiedenen Methoden genutzt werden. Eine Hauptmethode ist die Verwendung der Zusatzmittel in mit dem Brennstoff kombinierter oder gemischter Form, wobei man die Quellen für Silicium und Magnesium mechanisch mit dem Brennstoff mischt, oder flüssige Präparate der Zusatzkomponenten in wässriger oder organischer flüssiger Phase, in der die Quellen für Magnesium und Silicium gleichmässig gelöst und/oder dispergiert sind. Solche Zusatzmittel lassen sich leicht so herstellen, dass sie den jeweiligen Anforderungen des zu verbrennenden Brennstoffs und der Verbrennungsanlage genügen.

Es ist jedoch keineswegs notwendig, dass die Quellen für Silicium und Magnesium gleichzeitig zugesetzt werden. Sie können dem Brennstoff oder der Verbrennungszone auch gesondert zugesetzt werden, und wenn ein Brennstoff verwendet wird, der entweder das Magnesium oder das Silicium bereits in ausreichender Menge enthält, kann die Erfindung so durchgeführt werden, dass man das fehlende Silicium bzw. Magnesium in solcher Menge zusetzt, dass das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ im Verbrennungsgas grösser als 2:1 wird.

Wenn der behandelte Brennstoff in grossen Anlagen oder einer Anzahl von kleinen Anlagen verwendet werden soll, kann es auch zweckmässig sein, dass die Zusatzbestandteile dem Brennstoff bereits von dem Lieferanten beigegeben werden.

Die Methoden der Anwendung der Erfindung können je nach der Art der Verbrennungsvorrichtung etwas variieren, d. h., sie können davon abhängen, ob die Turbine direkt mit flüssigem oder gasförmigem Brennstoff gespeist wird, ob sie zusammen mit einem unter Druck stehenden Dampfkessel derart betrieben wird, dass die Verbrennung in dem Kessel unter Druck erfolgt und die Verbrennungsabgase mit oder ohne vorherige zusätzliche Verbrennung der Turbine zugeführt werden, oder ob Wasser eingespritzt wird. Im Sinne der Erfindung liegen die Zusatzkomponenten zweckmässig in solchen Mengen vor, dass in dem Brennstoff oder in den der Turbine zugeführten Verbrennungsgasen mindestens 2 Gewichtsteile Magnesium und 2 Gewichtsteile Silicium auf jeden Gewichtsteil Vanadium und Natrium entfallen. Dieses Verhältnis kann auf 3 Gewichtsteile und gegebenenfalls noch mehr erhöht werden, da jede derartige Erhöhung in der Menge der Zusatzkomponenten die Modifizierung der Asche und die Bekämpfung der Korrosion weiter verbessert. Vom praktischen Gesichtspunkt richtet sich die obere Grenze für die Menge der Zusatzkomponenten nach wirtschaftlichen Erwägungen unter Berücksichtigung der Kosten des Zusatzmittels, der Brennstoffkosten, der Brennstoffqualität, d. h. des Aschegehalts und der Zusammensetzung, und des angestrebten Grades der Unterdrückung der Korrosion und Verschmutzung der heissen Turbinenteile.

Wenn die Zusatzmittel unabhängig von dem Brennstoff in die Verbrennungszone eingeführt werden, soll die Dosierung ebenso bemessen werden, wie wenn sie direkt dem Brennstoff beigemischt werden.

Der Betrieb von Gasturbinen stellt ein besonderes Problem dar, weil hierbei bedeutend höhere Metalltemperaturen auftreten als in anderen Verbrennungsvorrichtungen zur Kraft-erzeugung. Wenn bei der Verbrennung von Brennstoff in Gas-turbinen Vanadium und Alkalimetalle in den Verbrennungs-produkten enthalten sind, sollen die Zusatzkomponenten in solchen Mengen vorliegen, dass mindestens 2 Gewichtsteile und vorzugsweise etwa 3 Gewichtsteile Magnesium auf jeden Gewichtsteil Vanadium in dem Brennstoff oder den Verbrennungsgasen entfallen, und das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ soll so bemessen werden, dass in dem Brennstoff und in der bei der Verbrennung hinzutretenden Luft und/oder in dem in die Verbrennungszone eingespritzten Wasser mehr als 6 Gewichtsteile Silicium auf jeden Gewichtsteil Alkalimetall entfallen. Bei auf dem Festland weit entfernt vom Meer befindlichen Anlagen ist es unwahrscheinlich, dass sich Alkali-metall in der Verbrennungsluft befindet. Andererseits kann bei Gasturbinen zum Antrieb von Schiffen oder bei auf dem Lande in der Nähe von Salzwasser befindlichen Anlagen die Menge des als Salzsprühnebel in der Verbrennungsluft ent-haltenen Alkalimetalls beträchtlich zu der Menge des in den Verbrennungsprodukten enthaltenen Alkalimetalls bei-tragen. Wie bereits erwähnt, führt die Verbindung von Schwefel, der immer in Spuren in Erdölbrennstoffen ent-halten ist, und Alkalimetall zu einer zerstörenden Sulfidie-rungskorrosion, wenn Gasturbinen mit solchen Brennstoffen bei Temperaturen im Bereich von 760 bis 925 °C oder mehr betrieben werden. Die Sulfidierung, die auch als Heisskorro-sion bezeichnet wird, führt zu einer ausserordentlich starken Verschlechterung der der Einwirkung heisser Gase ausge-setzten Legierungen, die für die Düsen und Schaufeln von Gasturbinen verwendet werden, infolge des chemischen Angriffs durch Na_2SO_4 , das sich entweder in der Flamme bildet oder anderweitig in den Verbrennungsgasen ent-halten ist, auf die Legierungsmetalle, wie Chrom und Nickel, der zum Ausfallen von rundkörnigen Metallsulfiden, vor-wiegend Chromsulfid, führt, wodurch das Metall an Chrom verarmt und die Oxydationsbeständigkeit dieser Legierungen zerstört wird. Ferner ist auch die Erkenntnis wichtig, dass diese sulfidische Korrosion unabhängig von der Anwesen-heit von Vanadiumverbindungen in dem Brennstoff ist und zu der durch die niedrigschmelzenden Vanadate verursachten Korrosion in keinerlei Beziehung steht. Die beschleunigte Oxidation und die starke Abblätterung, die durch die Sulfi-dierung verursacht werden, können zum Versagen solcher Gasturbinenlegierungen schon nach kurzer Betriebsdauer von wenigen tausend Stunden führen.

In der A.S.M.E.-Veröffentlichung von C.T. Sims, Nr. 70-GT-24, vorgetragen auf der Gasturbinenkonferenz in Brüssel, Belgien, vom 24. bis 28. Mai 1970, ist der morpho-logische Mechanismus der Sulfidierungskorrosion von Nickel-legierungen in Gasturbinen beschrieben. Auf diese Veröffent-lichung wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Um diese zerstörende Sulfidierung von Turbinenlegierungen zu ver-mindern oder zu verhindern, ist es erforderlich, Zusatzkompo-nenten gemäss der Erfindung, zweckmässig mit einem er-höhten Verhältnis von SiO_2 zu MgO , so zur Verfügung zu stellen, dass das Gewichtsverhältnis $\text{Si}:\text{Na}$ grösser als 6:1 ist. Wenn die Zusatzmittel gemäss der Erfindung in Dosierungen und $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ -Verhältnissen entsprechend oder proportional der Menge von Vanadium und Alkalimetall in den Verbrennungsprodukten angewandt werden, kann man den Alkaligehalt der Verbrennungsprodukte wesentlich, z. B. bis über 20 oder sogar 50 ppm Alkalimetall auf Gewichts-basis oder noch höher steigen lassen, ohne dass dies eine besonders schädliche Wirkung hat. Hierdurch können beträcht-liche Einsparungen erzielt werden, da die Notwendigkeit, das Alkalimetall praktisch vollständig aus dem Brennstoff

und/oder der Verbrennungsluft sowie aus dem zur Vermin-derung des Stickoxidgehaltes der Verbrennungsprodukte eingespritzten Wasser zu entfernen, die beträchtlich zu den Kosten beiträgt, vermindert oder beseitigt wird.

5 Durch die Verwendung der Kombination von Magnesium und Silicium in den Zusatzmitteln gemäss der Erfindung wird nicht nur das ernste Problem der Sulfidierungskorrosion in bei hohen Temperaturen arbeitenden Gasturbinen be-hoben, selbst wenn man die für diesen Zweck empfohlenen 10 Brennstoffe von hohem Gütegrad verwendet, sondern die Zusätze ermöglichen auch die Verwendung von Brennstoffen von erheblich geringerer Qualität für den Betrieb von Gas-turbinen bei hohen Temperaturen.

Die Zusätze und Brennstoffe gemäss der Erfindung können 15 ausserdem noch andere Zusatzbestandteile enthalten, die an sich bekannte günstige Wirkungen auf die betreffenden Brennstoffe ausüben. So können sie z. B. geringe Mengen von Mangan, Barium oder Eisen, die zur Verbesserung der Verbrennung und/oder zur Unterdrückung der Rauchbildung 20 verwendet werden, sowie Bor als Biocid und andere Stoffe, wie Emulgiermittel oder Entemulgiermittel, enthalten, wenn dies in Anbetracht der Natur des zu verwendeten Brennstoffs angezeigt erscheint. Sofern nur die Zusatzmittel und/oder die mit ihnen versetzten Brennstoffe Quellen für Magnesium 25 und Silicium enthalten und/oder man dafür sorgt, dass in dem Verbrennungsprodukt oder in der heissen Verbrennungs-zone SiO_2 und MgO in den hier vorgeschriebenen Mengen-verhältnissen und Mengen anwesend sind, fallen diese Zusatz-mittel und die mit ihnen versetzten Brennstoffe in den Rahmen 30 der Erfindung.

Durch Anwendung der Erfindung, d. h. durch Einverleiben der Zusatzmittel in alkalihaltige Brennstoffe oder durch Verbrennen der Brennstoffe in Gegenwart der Zusatzmittel, die im wesentlichen aus Verbindungen von Silicium und 35 Magnesium in solchen Mengen bestehen, dass man in den Verbrennungsprodukten ein Gewichtsverhältnis von Silicium zu Alkalimetall von mehr als 6:1, vorzugsweise mehr als 10:1, erhält, wird das Erfordernis, den Brennstoff zum Entzug von Alkalimetall mit Wasser zu waschen, vermieden oder 40 wenigstens vermindert. Im Sinne der Erfindung würde es möglich sein, Brennstoffe unter Bedingungen zu verbrennen, unter denen ein hoher Alkaligehalt, z. B. bis etwa 20 bis 100 ppm Na, in den Verbrennungsprodukten auftritt, ohne dass es zu übermässiger Korrosion oder Verschmutzung 45 der Turbinenschaufeln kommt, wenn die Verbrennungs-produkte zum Antrieb einer Gasturbine verwendet werden. Zur Zeit setzen die ASTM-Normen für Gasturbinentreib-stoffe Grenzen von 5 ppm Natrium und 2 ppm Vanadium für GT1-, GT2- und GT3-Treibstoffe, die zum Verbrennen 50 ohne Zusätze zur Bekämpfung der Korrosion oder Asche-ablagerung bestimmt sind. Obwohl diese Treibstoffnormen von den Turbinenherstellern festgesetzt worden sind, hat die technische Erfahrung gezeigt, dass die Brennstoffe, selbst wenn sie diese verhältnismässig geringen und früher 55 für unschädlich gehaltenen Mengen an Verunreinigungen ent-halten, völlig unannehmbar sind und zur schnellen Zerstörung von Turbinenschaufeln in Turbinen führen, die bei Metall-temperaturen von 760 °C und mehr betrieben werden. Durch Verwendung der Brennstoffe und Verbrennung der Brenn-stoffe gemäss der Erfindung werden diese Schwierigkeiten 60 behoben.

Ferner entfällt bei Anwendung der Erfindung die Not-wendigkeit, natriumhaltige Brennstoffe mit Wasser zu waschen, um ihnen den Alkaligehalt praktisch zu entziehen. Die Er-findung ermöglicht die Anwendung eines verhältnismässig einfachen Verfahrens, bei dem eine kurze, ausreichende Verweilzeit des Brennstoffs auf Lager vorgesehen ist, damit 65 sich das von dem Brennstoff mitgerissene Wasser absetzen

und im wesentlichen abtrennen kann. Ein solches Verfahren ermöglicht das Entfernen eines wesentlichen Teiles von Seewasser oder wässrigen Salzlösungen, die gewöhnlich von dem Brennstoff mitgerissen werden, und führt, wenn der Brennstoff im Bedarfsfalle filtriert oder zentrifugiert wird, zum Entzug einer hohen und schwankenden Konzentration von Natrium, wodurch der Natriumgehalt solcher Brennstoffe auf etwa 10 bis 20 ppm vermindert wird, einen Bereich, der im Rahmen der Erfindung leicht zugelassen werden kann. Bei Anwendung der Erfindung ist es auch möglich, höhere Natriumgehalte in den in die Turbine eintretenden Verbrennungsprodukten zuzulassen, die durch den Gehalt der Verbrennungsluft an Seesalz verursacht werden, oder, falls Wasser eingespritzt wird, ein Wasser von geringerem Reinheitsgrad zu verwenden, ohne zu der Massnahme kostspieliger Vorbehandlungen, wie Entmineralisierung, zu greifen, um dem Wasser vor seiner Verwendung in der Turbine die metallischen Verunreinigungen im wesentlichen zu entziehen, sofern nur der Natriumgehalt in den heissen Verbrennungsprodukten ein Maximum von etwa 20 bis 50 ppm nicht überschreitet. Gemäss der Erfindung braucht der Natriumgehalt des Brennstoffs oder der in die Turbine eintretenden Verbrennungsprodukte nicht auf eine zu vernachlässigende Höhe vermindert zu werden, wenn nur bei der Verbrennung des Brennstoffs die Zusatzkomponenten gemäss der Erfindung anwesend sind. Diese Feststellung ist von beträchtlichem technischem Wert.

Es wurden Versuche durchgeführt, um den Wert der Erfindung nachzuweisen; insbesondere wurde eine Kombination der erfindungsgemässen Bestandteile zu einem natriumreichen Brennstoff zugesetzt. Mit einer Spezialausrüstung wurde eine Anzahl von Versuchen an Metallproben durchgeführt, um die Bedingungen nachzuahmen, denen Gasturbinenschaufeln in der Praxis ausgesetzt sind. Diese

Spezialausrüstung ist in der Veröffentlichung Nr. 70-WA/CD-2, einer A.S.M.E.-Veröffentlichung, vorgetragen auf der jährlichen Versammlung der American Society of Mechanical Engineers in New York vom 30. November bis 3. Dezember 1970, betitelt «Laboratory Procedures for Evaluating High-Temperature Corrosion Resistance of Gas Turbine Alloys», beschrieben und abgebildet. Die zu untersuchenden Metallproben bestanden aus «Udimet 500», einer Nickellegierung, die Co, Cr, Al und Ti enthält, und aus einer Kobaltlegierung X-45, die Cu, Ni und W enthält, und die sämtlich in der genannten Arbeit beschrieben sind.

Bei den Versuchen wurde als Brennstoff ein Heizöl verwendet, das verschiedene Mengen an Natrium im Bereich von 1,5 bis 20 ppm und verschiedene Mengen an Vanadium im Bereich von 2 bis 20 ppm enthielt. Die erfindungsgemässen Zusatzbestandteile wurden in solchen Mengen beigegeben, dass sich verschiedene Gewichtsverhältnisse von Magnesium zu Vanadium und von Silicium zu Natrium ergaben. Die Zusatzkomponenten, die im wesentlichen aus Verbindungen von Silicium und Magnesium bestanden, die bei der Verbrennungstemperatur SiO_2 und MgO bilden, wurden in Form eines 12 Gewichtsprozent MgO enthaltenden Magnesiumsulfonats und eines 60 Gewichtsprozent SiO_2 enthaltenden Siliconpolymerisats zugesetzt, die beide in einer oberhalb 232°C siedenden aromatischen Erdölfraction gelöst waren. Die Zusätze wurden dem Brennstoff in solchen Mengen beigegeben, dass die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Verhältnisse Mg:V und $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ erhalten wurden. In der Tabelle wird auch über die Ergebnisse der Versuche berichtet. Die Versuche wurden für eine Zeitdauer von etwa 150 Stunden bei einer Verbrennungsgastemperatur von 870°C und einem Druck von etwa 3 at durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Tabelle.

Brennstoffzusammensetzung			Verhältnis der Zusätze		Gewichtsverlust durch Korrosion, mg/cm^2		
V, ppm	Na, ppm	Verhältnis Na:V	Mg:V	$\text{SiO}_2:\text{MgO}$	U500	X-45	Sulfidierung
0	0	—	0	0	5,5 +	8 +	keine
2	2	1,0	0	0	13	13	keine
20*	1,5	0,075	3	0	4,5	10,6	keine
20	20	1,0	0	0	äusserst stark		sehr stark
20	20	1,0	3	0	nicht bestimmt		unannehmbar
20	20	1,0	6	3	7,6	17,5	keine

* Versuchstemperatur 815°C .

+ Oxidation.

Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich, dass bei 870°C schon eine geringe Menge Asche in dem Brennstoff, wie 2 ppm Vanadium und 2 ppm Natrium, zu einem erheblichen Anstieg der Korrosion, ausgedrückt als Gewichtsverlust der Legierungsproben, im Vergleich zu demjenigen Gewichtsverlust führt, der auftritt, wenn man einen aschefreien Destillatbrennstoff unter den gleichen Versuchsbedingungen verbrennt, wobei nur eine normale Hochtemperaturoxidation auftritt. Wenn einem vanadiumreichen Brennstoff ein Magnesiumzusatz in einem Gewichtsverhältnis Mg:V von 3:1 beigegeben wird, wird die Vanadiumkorrosion bei 815°C bei einer minimalen Natriumkonzentration in dem Brennstoff unterdrückt. Bei hoher Natriumkonzentration in dem Brennstoff kommt es aber zu einer schnellen Zerstörung der Legierungsmetalle trotz der Anwesenheit von Magnesium in dem normalerweise bisher empfohlenen Gewichtsverhältnis Mg:V von 3:1. Im Gegensatz zu der Wirkungslosigkeit, die der Magnesiumzusatz für sich allein zeigt, verhindert die erfindungsgemässe Zusatzkombination bei Verwendung eines Brennstoffs, der

20 ppm Vanadium und 20 ppm Natrium enthält und mithin ein Gewichtsverhältnis Na:V von 1 aufweist, unter gleichen Bedingungen den Angriff durch Sulfidierung vollständig und vermindert den Gewichtsverlust der Legierungsproben auf einen Wert, der sich demjenigen für einen aschefreien Brennstoff annähert, wobei im Falle der Nickellegierung U500 sogar die Korrosionsgeschwindigkeit gegenüber einem Brennstoff, der 2 ppm Vanadium und 2 ppm Natrium enthält, herabgesetzt wird. Frühere Versuche hatten gezeigt, dass ein Gehalt von je 2 ppm an Vanadium und Natrium die höchstzulässige Konzentration an diesen Metallen in einem Brennstoff darstellt, der ohne Zusatz für den Betrieb von Turbinen bei hohen Temperaturen verwendet werden soll. Der bedeutendste Vorteil, der sich aus dem Zusatzmittel gemäss der Erfindung ergibt, ist die Unterdrückung der Sulfidierung, die sich bei einem Brennstoff mit einem Natriumgehalt von 20 ppm zeigt, der 20mal so hoch ist wie der maximale Natriumgehalt von 1 ppm, den die Normvorschriften der meisten Turbinenhersteller zulassen, um die Sulfidierung der Metalllegierungen

in den Düsen und Schaufeln von bei Temperaturen von 760°C und mehr betriebenen Turbinen zu vermeiden.

Die Versuchsergebnisse der Tabelle zeigen, dass der Brennstoff bei Verwendung der besonderen Zusatzkombination gemäss der Erfindung hohe Gehalte an Alkalimetallen, wie Natrium, aufweisen kann, die viel höher sind, als es bisher für zulässig gehalten wurde, sofern nur der Brennstoff in Gegenwart der besonderen Zusatzkombination gemäss der Erfindung verbrannt wird, wodurch der zerstörende Sulfidierungsangriff und die übermässige Korrosion der Turbinenschaufeln vermieden wird.

Nachstehend sind Zusammensetzungen von Zusatzmitteln gemäss der Erfindung angegeben. Ein Zusatzmittel besteht zu etwa 54 Gewichtsprozent aus einer Erdölkohlenwasserstofffraktion, wie einer aromatischen Erdölfraktion, zu etwa 25 Gewichtsprozent aus einer oder mehreren organischen Siliciumverbindungen, wie einem Silicon, und zu etwa 21 Gewichtsprozent aus einer oder mehreren organischen Magne-

siumverbindungen, wie dem Magnesiumsalz einer Erdölsulfonsäure, in einem Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ von 6:1 bei einem Gesamtmetalloxidgehalt von etwa 17,5 Gewichtsprozent. Diese Zusammensetzung eignet sich als Zusatzmittel für die Verbrennung eines normalerweise flüssigen Destillatbrennstoffs, wie eines normalerweise flüssigen Erdöldestillatbrennstoffs, für den Betrieb von Gasturbinen. Eine andere Zusammensetzung, die sich für die Verbrennung von vanadiumhaltigen Brennstoffen, wie vanadiumhaltigen flüssigen Erdöltreibstoffen für Gasturbinen, eignet, besteht im Sinne der Erfindung zu 34 Gewichtsprozent aus einer flüssigen Kohlenwasserstoff- oder Erdölfraktion, zu 25 Gewichtsprozent aus einer oder mehreren organischen Siliciumverbindungen und zu 41 Gewichtsprozent aus einer oder mehreren organischen Magnesiumverbindungen bei einem Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ von 3:1 und einer Gesamtmetalloxidkonzentration von etwa 20 Gewichtsprozent.