(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 02.03.2022 Patentblatt 2022/09

(21) Anmeldenummer: 20193452.8

(22) Anmeldetag: 28.08.2020

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC): F23K 1/00 (2006.01) F23J 1/02 (2006.01) F23N 1/00 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): F23K 1/00; F23J 1/02; F23J 9/00; F23N 1/00; F23J 2215/20; F23J 2215/30; F23J 2700/002; F23J 2900/01009; F23K 2201/501; F23N 2221/10; F23N 2223/40; F23N 2223/44; F23N 2239/02

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

- (71) Anmelder: RWE Generation NL B.V. 4931 NC Geertruidenberg (NL)
- (72) Erfinder:
 - Schmitt, Manuel 45141 Essen (DE)

- Kappler, Uta 45141 Essen (DE)
- Wiermans, Vera Velsgoed 59 (DE)
- (74) Vertreter: Keenway Patentanwälte Neumann Heine Taruttis PartG mbB Postfach 10 33 63 40024 Düsseldorf (DE)

Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

(54) BETRIEB EINES KRAFTWERKS MIT ZUMINDEST TEILWEISE SUBSTITUTBRENNSTOFFEN

(57) Das vorliegende Verfahren zum Betreiben eines Kraftwerkes 31 ermöglicht es, eine Modellzusammensetzung 2, 23, 24, 25, 26 mit mindestens einem biogenen Substitutbrennstoff im Hinblick auf das vorliegende Verschmutzungsrisiko 14 zu untersuchen, bevor die Modellzusammensetzung 2, 23, 24, 25, 26 als Brennstoff 1 dem

Feuerraum 32 des Kraftwerkes 31 zugeführt werden kann. So kann die Verschmutzung des Feuerraums 32 verhindert werden und trotzdem ein grundsätzlich auf die Verfeuerung beispielsweise von Steinkohle ausgelegtes Kraftwerk 31 mit einem hohen Anteil biogener Brennstoffe von 80 Gew.-% und mehr betrieben werden.

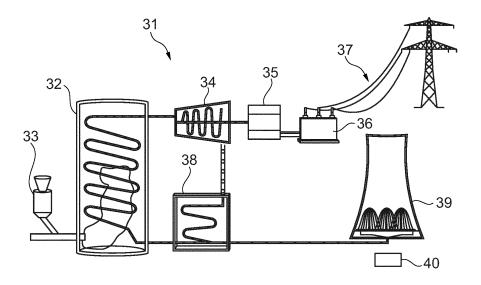


Fig. 5

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Betreiben eines Kraftwerks mit zumindest teilweise Substitutbrennstoffen, insbesondere mit zumindest teilweise biogenen Brennstoffen unter Vermeidung beziehungsweise Reduzierung der Verschmutzung und gegebenenfalls Verschlackung eines Feuerraums des Kraftwerks.

[0002] Vermehrt wird in Kraftwerken, insbesondere in Kohlekraftwerken, Biomasse als biogener Zusatzbrennstoff zugesetzt. Es ist bekannt, dass dabei Schlacke anfallen kann und sich die Menge und Eigenschaften der entstehenden Schlacke ändert. Dies kann dazu führen, dass sich die Reinigungsintervalle des entsprechenden Feuerraums des Kraftwerks verkürzen und somit die mögliche Betriebszeit des Kraftwerks reduziert wird. Dies kann sogar zu einer Beschädigung des Kraftwerks führen. Um dies zu vermeiden, ist es beispielsweise bekannt, einen Zusatzstoff mit zu verbrennen, der die Entstehung und die Zusammensetzung der Schlacke entsprechend ändert. Dies ist jedoch kostenintensiv.

[0003] Hiervon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme zumindest teilweise zu überwinden

[0004] Die Aufgabe wird gelöst mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche. Die abhängigen Ansprüche sind auf vorteilhafte Weiterbildungen gerichtet.

[0005] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Betreiben eines Kraftwerks mit einem Feuerraum mit einem Brennstoff, bei dem der Brennstoff zumindest teilweise einen ersten Substitutbrennstoff, insbesondere mindestens einen ersten biogenen Substitutbrennstoff, umfasst, bei dem der Brennstoff in einer bestimmten Menge pro Zeiteinheit und in einer Zusammensetzung dem Feuerraum zur Verfeuerung zugeführt wird, wird die Zusammensetzung bestimmt, in dem

- a) eine Modellzusammensetzung aus einem oder mehreren Substitutbrennstoffen gebildet wird, wobei die Modellzusammensetzung die Art und den Anteil des oder der Substitutbrennstoffe umfasst;
- b) für jeden Substitutbrennstoff der Modellzusammensetzung Teilaschezusammensetzungen und Teilascheanteile bereitgestellt und daraus für die Modellzusammensetzung eine Gesamtaschezusammensetzung und ein Gesamtascheanteil bestimmt wird;
- c) bei dem anhand eines thermodynamischen Modells anhand der Gesamtaschezusammensetzung eine Modellschlackenzusammensetzung für unterschiedliche Temperaturen bestimmt wird;
- d) bei dem eine Viskosität der Modellschlackenzusammensetzung bestimmt wird;
- e) bei dem basierend auf der Viskosität, dem Gesamtascheanteil und der Gesamtaschezusammensetzung ein Verschmutzungsrisiko bestimmt wird;

f) bei dem einer Zusammensetzung des Brennstoffs die Modellzusammensetzung zugewiesen wird, wenn das Verschmutzungsrisiko unter einem vorgebbaren Verschmutzungsgrenzwert liegt und der Feuerraum mit der Zusammensetzung des Brennstoffs befüllt wird; und

g) bei dem das Verschmutzungsrisiko nach den Schritten a) bis e) für eine geänderte Modellzusammensetzung bestimmt wird, wenn das Verschmutzungsrisiko über dem Verschmutzungsgrenzwert liegt.

[0006] Das Kraftwerk kann dabei sowohl eine Rostfeuerung als auch eine Staubfeuerung oder Wirbelschichtfeuerung umfassen, jeweils mit einem entsprechend angepassten Feuerraum. Bevorzugt ist eine Staubfeuerung. Das Kraftwerk ist dabei bevorzugt grundsätzlich zur Verfeuerung von Kohle, wie Steinkohle oder Braunkohle, ausgelegt. Der Ascheabzug kann dabei trocken oder als Schmelze erfolgen. Unter einer Verschmutzung des Feuerraums wird dabei insbesondere eine Verschlackung, also eine Verschmutzung mit schmelzenden Anteilen, aber auch eine Verschmutzung mit trockenen Anteilen verstanden.

[0007] Unter dem Begriff Substitutbrennstoff werden Brennstoffe verstanden, auf die das Kraftwerk nicht ursprünglich ausgelegt ist. Substitutbrennstoffe können biogene Brennstoffe, wie beispielweise Holz oder Pflanzenteile, und nicht biogene Brennstoffe, wie beispielsweise Klärschlamm, Abfall oder Bleicherde, umfassen. Die Modellzusammensetzung ist beispielsweise ein binäres Gemisch, z.B. aus 20 Gew.-% [Gewichts-%] Steinkohle als fossilem Brennstoff und 80 Gew.-% Holz als Biomasse oder biogenem Substitutbrennstoff. Alternativ sind auch ternäre Gemische wie beispielsweise 20 Gew.-% Braunkohle; 60 Gew.-% Holz und 20 Gew.-% Pflanzen möglich. Auch sind Zusammensetzungen rein aus einem oder mehreren biogenen Brennstoffen, beispielsweise 100 Gew.-% eines Holzes oder auch 80 Gew.-% Holz und 20 Gew.-% getrockneter Klärschlamm möglich. Bleicherde als Adsorptionsmittel wird bevorzugt mit verfeuert.

[0008] Der Bereitstellung der Daten in Schritt b) erfolgt bevorzugt durch einen Rückgriff auf eine Datenbank, die insbesondere durch entsprechende Laborversuche erzeugt und gefüllt wird. Die chemischen Zusammensetzungen der Gesamtasche bzw. der jeweiligen Teilaschen werden im Vorfeld ermittelt, bevorzugt über eine Röntgenfluoreszenzanalyse.

[0009] In Schritt c) erfolgt eine Modellierung des Verhaltens der Asche im Feuerraum des Kraftwerkes, wobei ein bestimmtes Temperaturprofil im Feuerraum vorgegeben ist, welches im Rahmen einer kinetischen Modellierung angepasst wird. Hierbei handelt es sich bevorzugt um ein Temperaturprofil, dass an Standard-Temperaturprofile im Feuerraum des Kraftwerkes, beispielsweise bei Verfeuerung des Brennstoffs, für den das Kraftwerk ausgelegt ist, angelehnt ist. So kann beispielsweise beim

20

Betrieb eines auf Steinkohle ausgelegtes Kraftwerk ein in diesem oder allgemein in Steinkohlekraftwerken übliches Temperaturprofil vorgegeben werden. Das thermodynamische Modell basiert auf Funktionen der Gibbs-Energien und deren Minimierung und liefert eine Modellschlackenzusammensetzung für bestimmte Temperaturen. In einem Zwischenschritt ist es auch möglich, mehrere Modellschlackenzusammensetzungen zu erhalten, die zu einer einzigen Modellschlackenzusammensetzung zusammengeführt werden. Dies kann beispielsweise darin begründet sein, dass aus dem thermodynamischen Modell mehrere, grundsätzlich nicht mischbare Modellschlackenzusammensetzungen erhalten werden, die jedoch zu einer einzigen zusammengeführt werden können, da sich bei der Verfeuerung im Feuerraum beide entsprechenden Phasen bilden. Teil der Modellschlackenzusammensetzung ist auch der Aggregatzustand einzelner Aschenanteile bei den gegebenen Temperaturen und daher auch der bei dem Temperaturprofil im Feuerraum schmelzenden Anteil (melt fraction), also beispielsweise einen ein bei einer gewissen Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht vorkommenden (also nur theoretisch nach unendlich langer Reaktionszeit und unter Vernachlässigung kinetischer Effekte) Anteil der Asche, der geschmolzen vorliegt, der Modellzusammensetzung, sowie das zu erwartende Temperaturprofil. Hier kann beispielsweise auf bestehende Modellierungssysteme, die zum Beispiel unter dem Markennamen "FactSage" angeboten werden, zurückgegriffen werden, wobei das thermodynamische Gleichgewicht für komplexe Mehrkomponenten- und/oder Mehrphasen-Systeme nach dem Prinzip der Gibbs-Energie Minimierung berechnet wird und somit Modellschlackenzusammensetzung erhalten wird, bei der die einzelnen Anteile der Verfeuerungsprodukte der Modellzusammensetzung mit dem jeweiligen Aggregatszustand des jeweiligen Verfeuerungsprodukts erhalten wird. In der Bestimmung werden sowohl die stoffliche Zusammensetzung der Modellzusammensetzung bzw. der Gesamtaschezusammensetzung, als auch Druck und/oder Temperatur im Feuerraum berücksichtigt. Hierbei wird bei der Berechnung der Gesamtenergie für das vorgegebene Stoffsystem, also der Gesamtaschezusammensetzung, auf thermodynamische Datenbanken für Reinstoffe sowie für Mehrkomponentensysteme zurückgegriffen.

[0010] In Schritt d) wird die Viskosität der Modellschlackenzusammensetzung bei dem bestimmten Temperaturprofil bestimmt, da diese einen entscheidenden Einfluss auf die Schlackebildung und/oder-ablagerung im Feuerraum hat. Hierbei wird bevorzugt ein Kalmanovitch bzw. Kalmanovitch-Frank-Viskositätsmodell zugrunde gelegt.

[0011] Schritte) greift hierbei auf den berechneten Viskositätsverlauf zurück und berücksichtigt bevorzugt auch den berechneten Verlauf des schmelzenden Anteils (melt fraction), und/oder ein Auskondensierungsrisiko für Schwefel- und/oder Chlorverbindungen und/oder den Gesamtascheanteil zurück. Die entsprechenden Fakto-

ren werden dabei bevorzugt über Gewichtungsfaktoren gewichtet, die basierend auf historischen Daten angepasst werden.

[0012] Aus dem Verlauf des schmelzenden Anteils (melt fraction) wird beispielsweise die Temperatur ausgelesen, bei der 90% des Schlackeanteils, der bei 1800°C entstanden ist, erreicht wird. Der Wert dieser Temperatur bestimmt dann das entsprechende Teilrisiko. Ist die Temperatur im Vergleich zu den im Kessel vorherrschenden Temperaturen höher, liegt sie insbesondere bei mindestens 1500°C, insbesondere mehr als 1600°C bedeutet dies, dass die entsprechende Gesamtaschezusammensetzung oder Teilmengen derselben erst bei Temperaturen verschmutzungskritisch schmelzen, die im Kessel nicht erreicht werden, was ein kleines Risiko der Schlackenbildung bedeutet. Entsprechend bedeutet eine niedrige Temperatur ein hohes Risiko der Schlackenbildung. Das Summieren der Teilrisiken ergibt dann letzten Endes das Gesamtrisiko, wobei die Teilrisiken bevorzugt je nach Relevanz gewichtet berücksichtigt werden.

[0013] Schritt f) und g) beruhen auf dem Vergleich des Verschmutzungsrisikos mit dem Verschmutzungsgrenzwert, der einen Zustand beschreibt, in dem die Verschmutzung und insbesondere eine Verschlackung des Feuerraums ein akzeptables Maß überschreitet, in dem also beispielsweise eine aufwändige Reinigung des Feuerraums schnell notwendig wird, beziehungsweise in dem der Abstand zwischen zwei notwendigen Reinigungen zu kurz wird. Der Verschmutzungsgrenzwert kann dabei bevorzugt basierend auf historischen Daten vorgegeben werden. Es ist auch möglich, über den Betrieb des Kraftwerks den Verschmutzungsgrenzwert anzupassen, um beispielsweise die aktuelle Situation im Feuerraum zu berücksichtigen.

[0014] Durch das erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt eine Bewertung der Modellzusammensetzung aus einem oder mehreren Substitutbrennstoffen im Hinblick auf das Ansatzbildungsverhalten im Feuerraum des Kraftwerkes und im Hinblick auf die durch Verfeuerung dieser Modellzusammensetzung entstehende Verschmutzung/Verschlackung, ohne, dass die aktuelle Modellzusammensetzung entsprechend verfeuert werden muss. Die Modellzusammensetzung kann dabei insbesondere aus verfügbaren Substitutbrennstoffen gebildet werden und dann beispielsweise im Hinblick auf die Anteile der Substitutbrennstoffe verändert werden. Die Zusammensetzung des Brennstoffs kann zum einen fossile Brennstoffe in Betracht wie beispielsweise Kohle, insbesondere Braunkohle oder Steinkohle, umfassen zum anderen Substitutbrennstoffe, insbesondere biogene Substitutbrennstoffe, die auch als Biomasse bezeichnet werden, oder andere Substitutbrennstoffe wie beispielweise Klärschlamm, Abfall, Fette, Altreifen, Kunststoffe, Industrie- und Gewerbeabfälle, Tiermehl, Tierfette, Altöl, etc.. Biogene Brennstoffe umfassen insbesondere Holz wie beispielsweise Nutzholz, Restholz, Altholz und Teile oder ähnliches oder Reste davon wie beispielsweise Sä-

gespäne, Sägemehl oder Schleifstaub,, Pflanzen und Teile oder Reste davon. Bevorzugt werden unter einem Substitutbrennstoff auch Koppelprodukte verstanden.

[0015] Kraftwerke werden auf einen bestimmten Brennstoff ausgelegt, so beispielsweise ein Kohlekraftwerk auf die Verfeuerung einer bestimmten Kohle, beispielsweise Braunkohle. Im Rahmen der Energiewende ist es gewünscht, fossile Brennstoffe wie Kohle unter anderem durch biogene Brennstoffe zu ersetzen. Jedoch ist es nicht ohne weiteres möglich, ein auf eine Kohle ausgelegtes Kraftwerk zumindest teilweise mit einem biogenen Brennstoff zu betreiben, da biogene Brennstoffe ein anderes Schlackebildungsverhalten und ein anderes Verbrennungsverhalten aufweisen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht den Schutz des Feuerraums des Kraftwerks durch eine Simulation des Ansatzbildungs- und Schlackebildungsverhaltens der Modellzusammensetzung, die es ermöglicht, Modellzusammensetzungen mit einem hohen Verschmutzungs-/Verschlackungsrisiko gar nicht erst zu verfeuern.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren hat gezeigt, dass es durch eine Variation der Zusammensetzung des Brennstoffs, der im Feuerraum des Kraftwerks verfeuert wird, möglich ist, auch eine vergleichsweise große Menge von biogenen Substitutbrennstoffen zu verfeuern, ohne, dass es zu einer übermäßigen Verschmutzung des Feuerraums kommt und ohne, dass die Zugabe spezieller Additive wie beispielsweise Kaolinit und/oder Flugasche notwendig ist. Überraschender Weise ist so sogar mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Verfeuerung sehr großer Anteile von biogenen Brennstoffen in ursprünglich auf Steinkohle ausgelegten Kraftwerken möglich, in Versuchen wurde eine Zusammensetzung umfassend 80 Gew.-% und mehr biogene Brennstoffe, Rest Steinkohle, in einem Steinkohlekraftwerk verfeuert, ohne, dass die Verschmutzung/Verschlackung im Vergleich zur Verfeuerung von reiner Steinkohle wesentlich anstieg.

[0017] Ein weiteres Problem beim Betrieb von Kraftwerken zumindest teilweise mit Substitutbrennstoffen, für die das Kraftwerk originär nicht ausgelegt war, stellt Korrosion des Feuerraums dar. Korrosion wird insbesondere durch Chlor- und Schwefelverbindungen befördert, die eine so genannte Chlor-Korrosion oder Sulfat-Korrosion bewirken. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt c) weiterhin ein Auskondensierungsrisiko mindestens einer der folgenden Verbindungen: i) Chlorhaltige Verbindungen und b) Schwefelhaltige Verbindungen bestimmt wird und in Schritt f) für die Modellzusammensetzung dieses Auskondensierungsrisiko mit einem vorgebbaren Auskondensierungsgrenzwert verglichen wird, wobei der Zusammensetzung des Brennstoffs die Modellzusammensetzung zugewiesen wird, wenn das Auskondensierungsrisiko unter dem Auskondensierungsgrenzwert liegt und bei dem das Verschmutzungsrisiko nach den Schritten a) bis e) für eine geänderte Modellzusammensetzung bestimmt wird, wenn das Auskondensierungsrisiko über dem Auskondensierungsgrenzwert liegt. Hierbei ist unter der Bestimmung des Verschmutzungsrisikos für eine geänderte Modellzusammensetzung zu verstehen, dass die Verfahrensschritte a) bis e) erneut für eine geänderte Modellzusammensetzung durchgeführt werden.

[0018] Das Auskondensierung der Schwefel- und/oder Chlorverbindungen befördert die Korrosion des Feuerraums in einem hohen Maße. Insbesondere kann es zur Auskondensierung auf Wärmetauscherflächen kommen, an denen beispielsweise Aschepartikel anhaften können. Durch die Verhinderung der Verfeuerung einer bestimmten Modellzusammensetzung, wenn das Auskondensierungsrisiko, welches beispielsweise als Schwefel- oder Chlorverhältnis angegeben wird, über bestimmten Grenzwerten liegt, wird eine Schlackebildung im Feuerraum reduziert bzw. verhindert. Hierbei ist das Chlorverhältnis gebildet als Verhältnis der vorhandenen Mengen von Chlor (CI), Kaliumoxid (K2O) und Natriumoxid (Na₂O) zu den vorhandenen Mengen von Siliziumdioxid (SiO₂) und Aluminiumoxid (Al₂O₃). Liegt das Chlorverhältnis bei Werten beispielsweise von mehr als 2,0, bevorzugt sogar mehr als 2,4, so ist mit einem hohen Auskondensierungs- und folgenden Verschmutzungsrisiko zur rechnen. Das Schwefelverhältnis wird als Verhältnis der vorhandenen Mengen von flüchtigem Schwefel (S), Kaliumoxid (K₂O) und Natriumoxid (Na₂O) zu den vorhandenen Mengen von Siliziumdioxid (SiO₂) und Aluminiumoxid (Al₂O₃) gebildet. Liegt das Schwefelverhältnis oberhalb von 1,5, insbesondere bei 1,9 und mehr, ist mit einem hohen Auskondensierungs- und folgenden Verschmutzungsrisiko zur rechnen. Liegt das Chlorverhältnis bei 1,0 oder weniger und/oder das Schwefelverhältnis bei 0,5 oder weniger, so liegt ein geringes Auskondensierungs- und folgendes Verschmutzungsrisiko vor.

[0019] Liegt das Auskondensierungsrisiko oberhalb des Auskondensierungsgrenzwertes, also beispielsweise das Chlorverhältnis bei mehr als 1,5, so wird die Modellzusammensetzung geändert. Hierbei kann sowohl das Auskondensierungsrisiko als auch der Auskondensierungsgrenzwert für jeweils eine Verbindung (z. B. schweflige Säure), für mehrere Schwefelverbindungen oder mehrere Chlorverbindungen als auch für alle erfassten Schwefel- und Chlorverbindungen angegeben werden. Diese Ausgestaltung ermöglicht eine Reduktion des Betriebsrisikos eines ursprünglich für einen anderen Brennstoff ausgelegten Kraftwerkes durch die Zufeuerung mit oder die vollständige Ersetzung des Brennstoffs durch einen oder mehrere, insbesondere zumindest teilweise biogene, Substitutbrennstoffe.

[0020] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung umfassen mindestens 80 Gew.-% der Zusammensetzung mindestens einen biogenen Substitutbrennstoff. Weiterhin bevorzugt ist eine Verfahrensführung, bei dem höchstens 20 Gew.-% der Zusammensetzung einen fossilen Brennstoff umfassen. Besonders bevorzugt ist die Zusammensetzung ausschließlich aus mindestens einem biogenen Substitutbrennstoff gebildet ist. Die erfindungs-

gemäße Verfahrensführung ermöglicht den weitgehenden oder vollständigen Ersatz eines fossilen Brennstoffs, auf den das Kraftwerk ausgelegt ist, durch einen oder mehrere biogene Substitutbrennstoffe.

[0021] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung werden bei der Bildung der Modellzusammensetzung in Schritt a) historische Daten des Verschmutzungsrisikos für frühere Modellzusammensetzungen berücksichtigt. So ist es beispielweise möglich, die Modellzusammensetzung iterativ oder schrittweise zu verändern, in dem der Anteil eines Substitutbrennstoffs schrittweise erhöht oder erniedrigt wird. Vorteilhaft ist es möglich, in einem weiteren Schritt, wenn also beispielsweise durch die Erhöhung oder Erniedrigung im letzten Schritt das Verschmutzungs- und/oder Auskondensierungsrisiko gestiegen und nicht gesunken ist, den Schritt wieder rückgängig zu machen und stattdessen statt einer Erhöhung eine Erniedrigung oder umgekehrt durchzuführen.

[0022] Diese Ausgestaltung ermöglicht eine effiziente Bestimmung einer Modellzusammensetzung, deren Verschmutzungsrisiko und/oder Auskondensierungsrisiko unterhalb der entsprechenden Grenzwerte liegt.

[0023] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung wird die statistische Sicherheit bei der Entscheidung nach den Schritten f) und g) berücksichtigt. Dieses Vorgehen stabilisiert die Modellierung entsprechender Verschmutzungs- und Auskondensierungsrisiken.

[0024] Vorsorglich sei angemerkt, dass die hier verwendeten Zahlwörter ("erste", "zweite", ...) vorrangig (nur) zur Unterscheidung von mehreren gleichartigen Gegenständen, Größen oder Prozessen dienen, also insbesondere keine Abhängigkeit und/oder Reihenfolge dieser Gegenstände, Größen oder Prozesse zueinander zwingend vorgeben. Sollte eine Abhängigkeit und/oder Reihenfolge erforderlich sein, ist dies hier explizit angegeben oder es ergibt sich offensichtlich für den Fachmann beim Studium der konkret beschriebenen Ausgestaltung.

[0025] Die Erfindung sowie das technische Umfeld werden nachfolgend anhand der Figuren näher erläutert. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Erfindung durch die gezeigten Ausführungsbeispiele nicht beschränkt werden soll. Insbesondere ist es, soweit nicht explizit anders dargestellt, auch möglich, Teilaspekte der in den Figuren erläuterten Sachverhalte zu extrahieren und mit anderen Bestandteilen und Erkenntnissen aus der vorliegenden Beschreibung und/oder Figuren zu kombinieren. Insbesondere ist darauf hinzuweisen, dass die Figuren und insbesondere die dargestellten Größenverhältnisse nur schematisch sind. Gleiche Bezugszeichen bezeichnen gleiche Gegenstände, so dass ggf. Erläuterungen aus anderen Figuren ergänzend herangezogen werden können. Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Übersicht über das erfindungsgemäße Verfahren;
- Fig. 2 die erreichten Biomasseanteile in einem mit

dem erfindungsgemäßen Verfahren betriebenen Kraftwerk;

- Fig. 3 ein erstes Beispiel eines schmelzenden Anteils der Gesamtaschezusammensetzung für zwei beispielhafte Modellzusammensetzungen;
- Fig. 4 ein zweites Beispiel eines schmelzenden Anteils der Gesamtaschezusammensetzung für zwei beispielhafte Modellzusammensetzungen;
- Fig.5 ein Beispiel eines entsprechenden Kraftwerkes

[0026] Fig. 1 zeigt schematisch eine Übersicht über das erfindungsgemäße Verfahren zum Betreiben eines Kraftwerkes. Das Kraftwerk wird schematisch im Zusammenhang mit Fig. 5 näher beschrieben (siehe unten). Das Kraftwerk ist dabei für einen bestimmten Nennbrennstoff ausgelegt, beispielsweise für die Verfeuerung von Steinkohle. Das Kraftwerk weist einen Feuerraum auf, der mit einem Brennstoff 1 zur Verfeuerung mit einer bestimmten Menge pro Zeiteinheit und in einer Zusammensetzung beschickt wird. In einem ersten Verfahrensschritt wird eine Modellzusammensetzung 2 aus einem oder mehreren Substitutbrennstoffen gebildet. Die Modellzusammensetzung 2 umfasst dabei die Art und den Anteil des oder der Substitutbrennstoffe. Für den oder die Substitutbrennstoffe in der Modellzusammensetzung 2 werden Teilaschezusammensetzungen 3 bereitgestellt und daraus eine Gesamtaschezusammensetzung 4 bestimmt. Weiterhin werden für den oder die Substitutbrennstoffe Ascheanteile angegeben, aus denen ein Gesamtascheanteil 5 der Modellzusammensetzung 2 bestimmt wird. Die Gesamtaschezusammensetzung 4 wird einem thermodynamischen Modell 7 zugeführt, welches auch ein Temperaturprofil 8 des Feuerraums berücksichtigt, In diesem thermodynamischen Modell wird temperaturabhängig eine Modellschlackenzusammensetzung 9 bestimmt, aus der über eine Viskositätsbestimmung 10 eine Viskosität 11 der Modellschlackenzusammensetzung 9 bestimmt wird. Bei der Viskositätsbestimmung 10 wird auf ein Kalmanovitch-Viskositätsmodell zurückgegriffen.

[0027] Gleichzeitig liefert das thermodynamische Modell 7 auch einen schmelzenden Anteil 12, der in diesem Beispiel angibt, bei welcher Temperatur 90% der Asche im geschmolzenen Zustand vorliegen. In einer Gewichtung 13 werden die Viskosität 11 und der geschmolzene Anteil 13 gewichtet, um daraus ein Verschmutzungsrisiko 14 zu bestimmen. Liegt das Verschmutzungsrisiko 14 oberhalb eines vorgebbaren Verschmutzungsgrenzwertes, wird die Modellzusammensetzung 2 verworfen und eine neue Modellzusammensetzung 2 festgelegt (Rücksprung 15). Liegt das Verschmutzungsgrenzwertes, dann wird die Modellzusammensetzung 2 als Zusammensetzung des

40

Brennstoffs 1 verwendet. Dieser Brennstoff 1 kann dann dem Feuerraum des Kraftwerks zur Verfeuerung zugeführt werden. Dies kann unmittelbar erfolgen, es kann auch die Zusammensetzung des Brennstoffs 1 für eine spätere Verfeuerung gespeichert und dann später abgerufen werden.

[0028] Zusätzlich kann aus der Gesamtaschenzusammensetzung 4 ein Auskondensierungsrisiko 16 für Schwefel- und/oder Chlorverbindungen bestimmt werden, beispielsweise in Form von Schwefel- und Chlorverhältnissen 17. Liegen diese über vorgebbaren Grenzwerten wie oben angegeben, wird dies entsprechend in der Gewichtung 13 bei der Bestimmung des Verschmutzungsrisikos 14 gewürdigt. Weiterhin wird der Gesamtaschenanteil 5 bei der Bestimmung des Verschmutzungsrisikos 14 berücksichtigt. Mit steigendem Gesamtaschenanteil 5 steigt das Verschlackunsrisiko 14.

[0029] Zusätzlich erfolgt in diesem Beispiel eine Konfidenzintervallanalyse 18 (confidence level analysis), bei der beispielsweise Einschränkungen 19 der Modellzusammensetzung 2 oder von einem unbekannten Anteil 20 berücksichtigt werden. Die Einschränkungen 19 können beispielsweise eine Korngröße der Modellzusammensetzung 2 umfassen, die beispielsweise eine hohe Inhomogenität der Korngrößen in der Modellzusammensetzung 2 umfassen. Der unbekannte Anteil 20 kann beispielsweise Berücksichtigen, wenn die Zusammensetzung eines oder mehrerer Substitutbrennstoffe nicht genau bekannt ist und einen vorgebbaren Grenzwert nicht überschreitet.

[0030] Fig. 2 zeigt die Zusammensetzung eines binären Brennstoffs, mit dem ein auf Steinkohle ausgelegte Kraftwerk betrieben wurde. Hier ist auf der Ordinate der Anteil A eines biogenen Brennstoffs - hier Holz - in Gewichts-% angegeben. Der Rest der Zusammensetzung des Brennstoffs besteht aus Steinkohle. Als punktierte Kurve gezeigt ist ein Anteil 21 an biogenem Substitutbrennstoff. Ein Anteil 21 von 80% bedeutet also, dass der Feuerraum des Kraftwerks mit 80 Gew.-% Holz und 20 Gew.-% Steinkohle zur Verfeuerung beschickt wurden. Auf der Abszisse ist die Zeit t aufgetragen. Die gesamte Abszizze umfasst dabei 8 Monate. Zu sehen sind auch Wartungsintervalle 22, in denen keine Verfeuerung stattfand. Wie Die einzelnen Anteile 21 waren dabei Teil einer Modellzusammensetzung 2, die wie oben dargelegt analysiert wurde. Es zeigt sich, dass überraschender Weise ein auf Steinkohle ausgelegtes Kraftwerk mit hohen Anteilen 21 an biogenem Substitutbrennstoff betrieben werden kann, ohne, dass es zu einer nennenswerten Verschmutzung des Feuerraums kommt.

[0031] Fig. 3 und 4 zeigen verschiedene Verläufe des schmelzenden Anteils MF (melt fraction) in Gewichts-% gegen die Temperatur T in Grad Celsius im Feuerraum des Kraftwerks. Hierbei ist der gezeigte schmelzende Anteil MF bezogen auf die Gesamtmenge an der zugeführten Menge der Gesamtaschezusammensetzung. Differenzen zu 100% ergeben sich beispielsweise durch die Verdampfung einiger Verbindungen bzw. Bestandteile

im Brennstoff oder auch durch Fehler bei der Bestimmung der Teilaschezusammensetzungen. In Fig. 3 sind Daten für eine erste Modellzusammensetzung 23 und eine zweite Modellzusammensetzung 24 gezeigt. Die erste Modellzusammensetzung 23 besteht hier zu 5 Gew.-% aus Steinkohle und zu 95 Gew.-% aus Bagasse. Unter dem Begriff Bagasse werden hier die faserigen und gemahlenen Überreste verstanden, die bei der Zuckerfabrikation nach dem Auspressen von Zuckerrohr oder bei der Gewinnung von Sirup aus Zuckerhirse entstehen. Die zweite Modellzusammensetzung 24 besteht aus 5 Gew.-% Steinkohle und 95 Gew.-% Holz. Fig. 4 zeigt die Verläufe des schmelzenden Anteils MF für eine dritte Modellzusammensetzung 25 aus 80 Gew.-% Bagasse und 20 Gew.-% Steinkohle und eine vierte Modellzusammensetzung 26 aus 80 Gew.-% Holz und 20 Gew.-% Steinkohle. Weiterhin gezeigt sind die jeweiligen Grenztemperaturen für die jeweiligen Modellzusammensetzungen, bei denen der Wert des schmelzenden Anteils MF 90 % des erreichten Maximalwertes erreicht. Dies sind die erste Grenztemperatur 27 für die erste Modellzusammensetzung 23, die zweite Grenztemperatur 28 für die zweite Modellzusammensetzung 24, die dritte Grenztemperatur 29 für die dritte Modellzusammensetzung 25 und die viert Grenztemperatur 30 für die vierte Modellzusammensetzung 26. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass die zweite Grenztemperatur 28 höher als die erste Grenztemperatur 27 liegt, so dass das Verschmutzungsrisiko für die erste Modellzusammensetzung 23 größer ist als für die zweite Modellzusammensetzung 24. Aus Fig. 4 ist ersichtlich, dass die vierte Grenztemperatur 30 oberhalb der dritten Grenztemperatur 29 liegt, so dass das Verschmutzungsrisiko für die vierte Modellzusammensetzung 26 kleiner ist als für die dritte Modellzusammensetzung 25. Vergleicht man die vierte Grenztemperatur 30 mit der zweiten Grenztemperatur 28, so zeigt sich, dass das Verschmutzungsrisiko bei der vierten Modellzusammensetzung 36 kleiner ist als bei der zweiten Modellzusammensetzung 24 usw.

[0032] Fig. 5 zeigt sehr schematisch ein Kraftwerk 31 mit Feuerraum 32, der über eine Brennstoffzugabe 33 mit dem Brennstoff 1 versorgt wird. Der Feuerraum 32 ist ein Kessel einer Staubfeuerung. Das im Feuerraum 32 verdampfte Wasser wird über eine Turbine 34 entspannt, die einen Generator 35 zur Stromerzeugung antreibt, der über einen Transformator 46 den Strom an ein Stromnetz 37 abgibt. Das Wasser wird über einen Kondensator 38 und einen Kühlturm 39 gekühlt, das verdampfte Wasser aus einem Wasserreservoir 40 ergänzt. [0033] Das vorliegende Verfahren zum Betreiben eines Kraftwerkes 31 ermöglicht es, eine Modellzusammensetzung 2, 23, 24, 25, 26 mit mindestens einem biogenen Substitutbrennstoff im Hinblick auf das vorliegende Verschmutzungsrisiko 14 zu untersuchen, bevor die Modellzusammensetzung 2, 23, 24, 25, 26 als Brennstoff 1 dem Feuerraum 32 des Kraftwerkes 31 zugeführt werden kann. So kann die Verschmutzung des Feuerraums 32 verhindert werden und trotzdem ein grundsätz-

5

lich auf die Verfeuerung beispielsweise von Steinkohle ausgelegtes Kraftwerk 31 mit einem hohen Anteil biogener Brennstoffe von 80 Gew.-% und mehr betrieben werden

Bezugszeichenliste

[0034]

1	Brennstoff	10
2	Modellzusammensetzung	
3	Teilaschezusammensetzung	
4	Gesamtaschezusammensetzung	
5	Gesamtascheanteil	
7	thermodynamisches Modell	15
8	Temperaturprofil	
9	Modellschlackenzusammensetzung	
10	Viskositätsbestimmung	
11	Modellschlackenviskosität	
12	Schmelzender Anteil	20
13	Gewichtung	
14	Verschmutzungsrisiko	
15	Rücksprung	
16	Auskondensierungsrisiko	
17	Schwefel- und Chlorverhältnis	25
18	Konfidenzintervallanalyse	
19	Einschränkung	
20	unbekannter Anteil	
21	Anteil biogener Brennstoffe	
22	Wartungsintervall	30
23	erste Modellzusammensetzung	
24	zweite Modellzusammensetzung	
25	dritte Modellzusammensetzung	
26	vierte Modellzusammensetzung	
27	erste Grenztemperatur	35
28	zweite Grenztemperatur	
29	dritte Grenztemperatur	
30	vierte Grenztemperatur	
31	Kraftwerk	
32	Feuerraum	40
33	Brennstoffzugabe	
34	Turbine	
35	Generator	
36	Transformator	
37	Stromnetz	45
38	Kondensator	
39	Kühlturm	
40	Wasserreservoir	
Α	Anteil	50
MF	schmelzender Anteil	
t	Zeit	
T	Temperatur	

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben eines Kraftwerks (31) mit

einem Feuerraum (32) mit einem Brennstoff (1), bei dem der Brennstoff (1) zumindest teilweise einen ersten Substitutbrennstoff umfasst,

bei dem der Brennstoff (1) in einer bestimmten Menge pro Zeiteinheit und in einer Zusammensetzung dem Feuerraum (32) zur Verfeuerung zugeführt wird, bei dem die Zusammensetzung bestimmt wird, in dem

a) eine Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) aus einem oder mehreren Substitutbrennstoffen gebildet wird, wobei die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) die Art und den Anteil des oder der Substitutbrennstoffe umfasst;

b) für jeden Substitutbrennstoff der Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) Teilaschezusammensetzungen (3) und Teilascheanteile bereitgestellt und daraus für die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) eine Gesamtaschezusammensetzung (4) und ein Gesamtascheanteil bestimmt wird;

c) bei dem anhand eines thermodynamischen Modells (7) anhand der Gesamtaschezusammensetzung (4) eine Modellschlackenzusammensetzung (9) für unterschiedliche Temperaturen bestimmt wird;

d) bei dem eine Viskosität (11) der Modellschlackenzusammensetzung (9) bestimmt wird;

e) bei dem basierend auf der Viskosität (11), dem Gesamtascheanteil und der Gesamtaschezusammensetzung ein Verschmutzungsrisiko (14) bestimmt wird;

f) bei dem einer Zusammensetzung des Brennstoffs (1) die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) zugewiesen wird, wenn das Verschmutzungsrisiko (14) unter einem vorgebbaren Verschmutzungsgrenzwert liegt und der Feuerraum (32) mit der Zusammensetzung des Brennstoffs (1) befüllt wird; und

g) bei dem das Verschmutzungsrisiko nach den Schritten a) bis e) für eine geänderte Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) bestimmt wird, wenn das Verschmutzungsrisiko (14) über dem Verschmutzungsgrenzwert liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem in Schritt c) weiterhin ein Auskondensierungsrisiko (16) mindestens einer der folgenden Verbindungen: i) Chlorhaltige Verbindungen und b) Schwefelhaltige Verbindungen bestimmt wird und in Schritt f) für die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) dieses Auskondensierungsrisiko (16) mit einem vorgebbaren Auskondensierungsgrenzwert verglichen wird, wobei der Zusammensetzung des Brennstoffs (1) die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) zugewiesen wird, wenn das Auskondensierungsrisiko (16) unter dem Auskondensierungsgrenzwert liegt

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

und bei dem das Verschmutzungsrisiko (14) nach den Schritten a) bis e) für eine geänderte Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) bestimmt wird, wenn das Auskondensierungsrisiko (16) über dem Auskondensierungsgrenzwert liegt.

- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem mindestens 80 Gew.-% der Zusammensetzung mindestens einen biogenen Substitutbrennstoff umfassen.
- 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem höchstens 20 Gew.-% der Zusammensetzung einen fossilen Brennstoff umfassen.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Zusammensetzung ausschließlich aus mindestens einem biogenen Substitutbrennstoff gebildet ist.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei der Bildung der Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) in Schritt a) historische Daten des Verschmutzungsrisikos (14) für frühere Modellzusammensetzungen (2, 23, 24, 25, 26) berücksichtigt werden.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die statistische Sicherheit bei der Entscheidung nach den Schritten f) und g) berücksichtigt wird.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

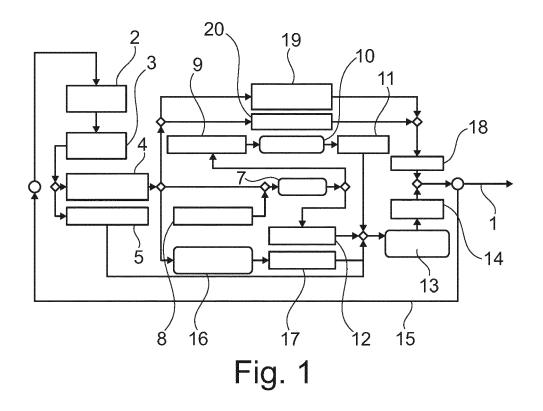
- Verfahren zum Betreiben eines Kraftwerks (31) mit einem Feuerraum (32) mit einem Brennstoff (1), bei dem der Brennstoff (1) zumindest teilweise einen ersten Substitutbrennstoff umfasst, bei dem der Brennstoff (1) in einer bestimmten Menge pro Zeiteinheit und in einer Zusammensetzung dem Feuerraum (32) zur Verfeuerung zugeführt wird, bei dem die Zusammensetzung bestimmt wird, in dem
 - a) eine Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) aus einem oder mehreren Substitutbrennstoffen gebildet wird, wobei die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) die Art und den Anteil des oder der Substitutbrennstoffe umfasst;
 - b) für jeden Substitutbrennstoff der Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) Teilaschezusammensetzungen (3) und Teilascheanteile bereitgestellt und daraus für die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) eine Gesamtaschezusammensetzung (4) und ein Gesamta-

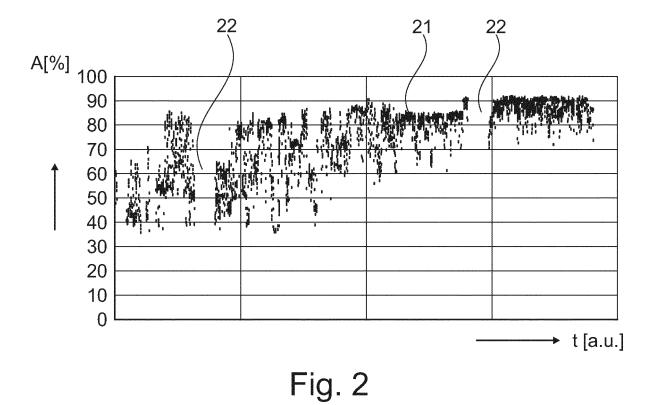
scheanteil bestimmt wird:

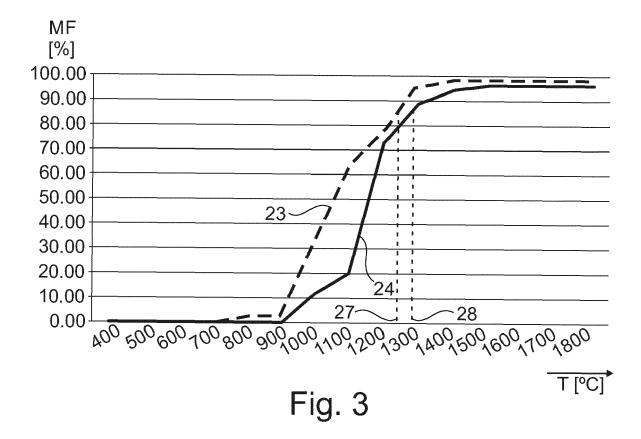
- c) bei dem anhand eines thermodynamischen Modells (7) anhand der Gesamtaschezusammensetzung (4) eine Modellschlackenzusammensetzung (9) für unterschiedliche Temperaturen bestimmt wird:
- d) bei dem eine Viskosität (11) der Modellschlackenzusammensetzung (9) bestimmt wird;
- e) bei dem basierend auf der Viskosität (11), dem Gesamtascheanteil und der Gesamtaschezusammensetzung ein Verschmutzungsrisiko (14) bestimmt wird;
- f) bei dem einer Zusammensetzung des Brennstoffs (1) die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) zugewiesen wird, wenn das Verschmutzungsrisiko (14) unter einem vorgebbaren Verschmutzungsgrenzwert liegt und der Feuerraum (32) mit der Zusammensetzung des Brennstoffs (1) befüllt wird; und
- g) bei dem das Verschmutzungsrisiko nach den Schritten a) bis e) für eine geänderte Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) bestimmt wird, wenn das Verschmutzungsrisiko (14) über dem Verschmutzungsgrenzwert liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1, bei dem in Schritt c) weiterhin ein Auskondensierungsrisiko (16) mindestens einer der folgenden Verbindungen: i) Chlorhaltige Verbindungen und ii) Schwefelhaltige Verbindungen bestimmt wird und in Schritt f) für die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) dieses Auskondensierungsrisiko (16) mit einem vorgebbaren Auskondensierungsgrenzwert verglichen wird, wobei der Zusammensetzung des Brennstoffs (1) die Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) zugewiesen wird, wenn das Auskondensierungsrisiko (16) unter dem Auskondensierungsgrenzwert liegt und bei dem das Verschmutzungsrisiko (14) nach den Schritten a) bis e) für eine geänderte Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) bestimmt wird, wenn das Auskondensierungsrisiko (16) über dem Auskondensierungsgrenzwert liegt.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem mindestens 80 Gew.-% der Zusammensetzung mindestens einen biogenen Substitutbrennstoff umfassen.
 - 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem höchstens 20 Gew.-% der Zusammensetzung einen fossilen Brennstoff umfassen.
 - Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Zusammensetzung ausschließlich aus mindestens einem biogenen Substitutbrennstoff gebildet ist.
 - 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-

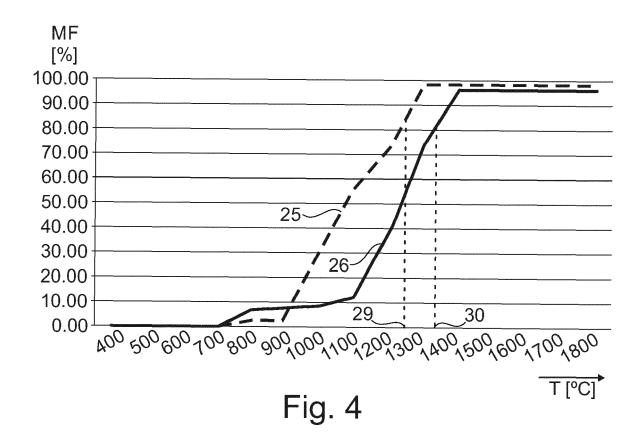
che, bei dem bei der Bildung der Modellzusammensetzung (2, 23, 24, 25, 26) in Schritt a) historische Daten des Verschmutzungsrisikos (14) für frühere Modellzusammensetzungen (2, 23, 24, 25, 26) berücksichtigt werden.

 Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die statistische Sicherheit bei der Entscheidung nach den Schritten f) und g) berücksichtigt wird.









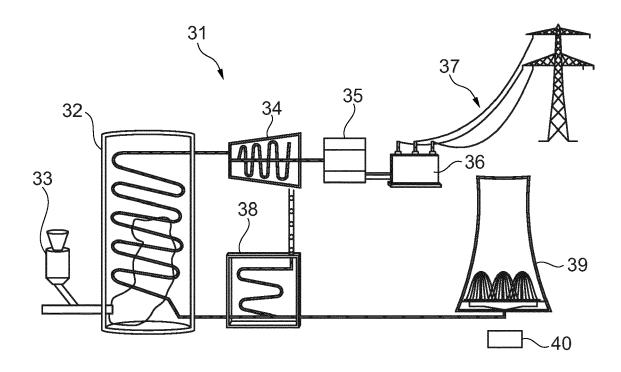


Fig. 5



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 20 19 3452

5

10		
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebliche	nents mit Angabe, soweit erforderl en Teile		rifft pruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 2012/174836 A1 (AL) 12. Juli 2012 (* Absätze [0015] - [0060] - [0074] * * Abbildungen 1-3 *	[0021], [0044],	ET 1		INV. F23K1/00 F23J1/02 F23J9/00 F23N1/00
A	ET AL) 10. Februar	BALDREY KENNETH E [U 2011 (2011-02-10) [0158]; Abbildungen	-		
A	LTD [KR]) 14. Juli	HYUN DAI HEAVY IND (2015 (2015-07-14) [0036]; Abbildung 1			
					RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) F23K F23J F23N C10J
Der vo		rde für alle Patentansprüche erste			
	Recherchenort Minchon	Abschlußdatum der Recherch		Vac	Prüfer
	München	22. Januar 20			l, Paul
X : von l Y : von l ande A : tech O : nich	NTEGORIE DER GENANNTEN DOKU besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung ren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung ichenliteratur	E: älteres Pa nach dem mit einer D: in der Ann oorie L: aus andere	tentdokument, Anmeldedatum neldung angefü en Gründen and er gleichen Pate	das jedoc veröffent hrtes Dok jeführtes	dicht worden ist Sument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EP 3 961 099 A1

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 20 19 3452

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten

Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-01-2021

	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 2012174836 A1	12-07-2012	CN 102575848 A DE 112010003963 T5 JP 2011080727 A KR 20120061964 A US 2012174836 A1 WO 2011043351 A1	11-07-2012 22-11-2012 21-04-2011 13-06-2012 12-07-2012 14-04-2011
	US 2011030592 A1	10-02-2011	KEINE	
	KR 101536525 B1	14-07-2015	KEINE	
EPO FORM P0461				

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82