

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245964 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440564**

(22) Data zgłoszenia: **2022.03.04**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.09.11 BUP 37/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.11.12 WUP 46/2024**

(51) MKP:

C10L 9/10 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**GRAŻYNA ŻAK, Kraków, PL
MICHAŁ WOJTASIK, Kraków, PL
JAROSŁAW MARKOWSKI, Kraków, PL
ROBERT WOJTOWICZ, Sosnowiec, PL
MATEUSZ RATAJ, Kraków, PL
TADEUSZ KWIŁOSZ, Krosno, PL
STEFAN PTAK, Gorlice, PL**

(74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Anna Dorskoczyńska-Groyecka,
Kraków, PL**

(54) Tytuł:

**Kompozycja dodatków ograniczających poziom emisji toksycznych składników spalin
do paliw z biomasy**

PL 245964 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja dodatków ograniczających poziom emisji toksycznych składników spalin emitowanych w procesie spalania, poddanych procesowi granulacji lub aglomeracji, stosowana do paliw z biomasy.

STAN TECHNIKI

Począwszy od drugiej połowy lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, na całym świecie wprowadzane są i systematycznie zastrzane przepisy ograniczające wielkość emisji szkodliwych składników spalin do atmosfery. Wielkość emisji oraz rodzaj emitowanych składników spalin z obiektów energetycznych wykorzystujących biomasę zależy głównie od składu paliwa, stosowanego procesu spalania i metody oczyszczania gazów wylotowych. Emisję toksycznych składników spalin można również ograniczać wykorzystując do tego celu substancje dozowane do paliwa na etapie jego wytwarzania.

W opisie patentowym US 8048243 przedstawiono skład uniwersalnego dodatku do paliw kopalnych takich jak węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny, a nawet do drewna i węgla drzewnego, którego zastosowanie obniża emisję tlenków siarki, tlenków azotu oraz tlenku węgla. Dodatek składa się z azotanu sodu w ilości 12–18% mas., nadmanganianu potasu 0,2–0,4% mas., węglanu sodu 0,5–1,5% mas., dwutlenku krzemu 40–65% mas., tlenku żelaza(II) 3–5% mas., tlenku magnezu 2–5% mas., tlenku potasu 0,3–0,8% mas., tlenku glinu 20–24% mas. oraz tlenku żelaza(III) 2,6–5,3% mas.

W celu obniżenia emisji tlenku węgla, sadzy i cząstek stałych z procesu spalania biomasy stosuje się m.in. odpowiednie dodatki do paliwa, których zadaniem jest katalizowanie procesu spalania. Autorzy prac (B. S. H. Kassmann, C. Andersson, J. Carlsson, U. Björklund, "Decreased emissions of CO and NOx by injection of ammonium sulphate into the combustion chamber," Stockholm, 2005 oraz T. Streibel, F. Mühlberger, R. Geißler, M. Saraji-Bozorgzad, T. Adam, and R. Zimmermann, "Influence of sulphur addition on emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons during biomass combustion," Proc. Combust. Inst., vol. 35, no. 2, pp. 1771–1777, 2015) przedstawili wyniki badań, w których stwierdzają, że dodatek siarczanu amonu wpływa na obniżenie emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tlenków azotu oraz tlenku węgla.

Autorzy badań, których wyniki zamieszczono w artykule (M. Gehrig, M. Wöhler, S. Pelz, J. Steinbrink, and H. Thorwarth, "Kaolin as additive in wood pellet combustion with several mixtures of spruce and short-rotation-coppice willow and its influence on emissions and ashes," Fuel, vol. 235, pp. 610–616, 2019) stwierdzili, że skutecznym środkiem obniżającym emisję tlenku węgla powstającego w procesie spalania paliwa będącego mieszaniną wierzby energetycznej i świerka jest kaolin. Dodatek tego minerału do paliwa obniżał emisję tlenku węgla, w zależności od jego stężenia w paliwie i składu biomasy od 23,8 do 68,4% w stosunku do paliwa bez dodatku.

Natomiast w artykule (L. S. Bäfver, M. Rönnbäck, B. Leckner, F. Claesson, and C. Tullin, "Particle emission from combustion of oat grain and its potential reduction by addition of limestone or kaolin," Fuel Process. Technol., vol. 90, no. 3, pp. 353–359, 2009) przedstawiono badania nad skutecznością kaolinu i wapienia w redukcji emisji tlenku węgla w procesie spalania ziaren owsa. Dodatek 2% masowych wapienia obniżył emisję w stosunku do czystego ziarna o 40%, natomiast dodatek 2% masowych kaolinu o 66%, a dodatek 4% masowych kaolinu o 69%. Niestety jednocześnie zastosowanie tych minerałów zwiększyło emisję NOx o 5% – 32%, natomiast SOx o 0,8%–19,7%.

Celem niniejszego wynalazku jest uzyskanie kompozycji dodatków ograniczających poziom emisji do atmosfery toksycznych składników spalin emitowanych w procesie spalania, poddanych procesowi granulacji lub aglomeracji, paliw z biomasy, która to kompozycja charakteryzuje się wysoką skutecznością ograniczania emisji organicznych związków węgla oraz CO.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie właściwości posiada zgodna z niniejszym wynalazkiem kompozycja dodatków ograniczających poziom emisji toksycznych składników spalin przeznaczona do stosowania do poddanych procesowi granulacji lub aglomeracji, paliw z biomasy.

ISTOTA WYNALAZKU

Kompozycja dodatków ograniczających a poziom emisji toksycznych składników spalin przeznaczona do stosowania do paliw z biomasy poddawanych procesowi granulacji lub aglomeracji, według niniejszego wynalazku, zawierająca tlenek wapnia oraz tlenek żelaza(III), charakteryzuje się tym, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji:

I. od 24,0 do 26,0% (m/m) tlenku wapnia,
oraz

II. od 74,0 do 76,0% (m/m) tlenku żelaza(III).

Dla potrzeb niniejszego wynalazku jako granulację lub aglomerację należy rozumieć procesy zagęszczania lub kompaktowania m.in. peletowanie oraz brykietowanie.

Okazało się w trakcie badań, że zastosowane w powyższej kompozycji dodatki wykazują synergizm działania ograniczając emisję CO od 35% do prawie 95% w stosunku do paliwa bazowego oraz od prawie 18% do prawie 75% w stosunku do paliwa zawierającego tlenek żelaza(III) stosowany indywidualnie oraz organicznych związków węgla od 45% do ponad 99% w stosunku do paliwa bazowego oraz od 47% do ponad 94% w stosunku do paliwa zawierającego tlenek żelaza(III) stosowany indywidualnie.

Niniejszy wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania ilustrujących skuteczność działania kompozycji dodatków w próbach testowych, nie można ich zatem traktować za ograniczenie istoty wynalazku, ponieważ mają one jedynie ilustracyjny charakter.

PRZYKŁADY

Przykład 1 – przykład porównawczy

Odważono 5000 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1 oraz 5000 g miska o właściwościach z tabeli 2, następnie dokładnie wymieszano komponenty, a mieszaninę poddano granulacji lub aglomeracji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Tabela 1. Charakterystyka trocin z drewna drzew iglastych zastosowanych do badań

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość wilgoci całkowitej	%	11,2
Zawartość popiołu	%	0,3
Ciepło spalania	kJ/kg	18918
Wartość opałowa	kJ/kg	16560
Zawartość węgla pierwiastkowego	%	46,7
Zawartość wodoru	%	5,65

Tabela 2. Charakterystyka miska zastosowanego do badań

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość wilgoci całkowitej	%	11,9
Zawartość popiołu	%	1,2
Ciepło spalania	kJ/kg	18252
Wartość opałowa	kJ/kg	15731
Zawartość węgla pierwiastkowego	%	45,4
Zawartość wodoru	%	5,17

Przykład 2 – przykład porównawczy

Odważono 4950 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1, 4950 g miskanta o właściwościach z tabeli 2 oraz 100 g tlenku żelaza(III) o właściwościach z tabeli 3, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Próbkę z wymieszanymi trocinami, miskantem oraz tlenkiem żelaza(III) poddano następnie granulacji lub aglomeracji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Tabela 3. Charakterystyka tlenku żelaza (III) zastosowanego do badań

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość Fe_2O_3	%	96,0
pH (zawiesina 5%), 20°C	-	5
Gęstość	kg/dm^3	5,24
Ciężar nasypowy	kg/dm^3	0,7

Przykład 3

Odważono 4975 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1, 4925 g miskanta o właściwościach z tabeli 2, następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Odważono 75 gramów tlenku żelaza(III) o właściwościach z tabeli 3 oraz 25 g tlenku wapnia o właściwościach z tabeli 4, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Wymieszane trociny z drewna drzew iglastych oraz miskant zmieszano z kompozycją dodatków: tlenku żelaza(III) i tlenku wapnia i dokładnie wymieszano. Otrzymaną próbkę poddano granulacji lub aglomeracji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Tabela 4. Charakterystyka tlenku wapnia zastosowanego do badań

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość CaO	%	92,2
Zawartość MgO	%	2,0
Reaktywność t_{60}	-	1'57"
Ciężar nasypowy	kg/dm^3	0,952

Przykład 4 – przykład porównawczy

Odważono 5000 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1 oraz 5000 g słomy pszenżyta o właściwościach z tabeli 5, następnie dokładnie wymieszano komponenty, a mieszaninę poddano granulacji lub aglomeracji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Tabela 5. Charakterystyka słomy pszenżyta zastosowanej do badań

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość wilgoci całkowitej	%	7,6
Zawartość popiołu	%	4,7
Ciepło spalania	kJ/kg	17794
Wartość opałowa	kJ/kg	16260
Zawartość węgla pierwiastkowego	%	43,2
Zawartość wodoru	%	5,45

Przykład 5 – przykład porównawczy

Odważono 4950 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1, 4950 g słomy pszenżyta o właściwościach z tabeli 5 oraz 100 g tlenku żelaza(III) o właściwościach z tabeli 3, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano.

Próbkę z wymieszanymi trocinami, słomą pszenżyta oraz tlenkiem żelaza (III) poddano następnie granulacji lub aglomeracji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Przykład 6

Odważono 4975 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1, 4925 g słomy pszenżyta o właściwościach z tabeli 5, następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Odważono 75 gramów tlenku żelaza(III) o właściwościach z tabeli 3 oraz 25 g tlenku wapnia o właściwościach z tabeli 4, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Wymieszane trociny z drewna drzew iglastych oraz słomę pszenżyta zmieszano z kompozycją dodatków: tlenku żelaza(III) i tlenku wapnia i dokładnie wymieszano. Otrzymaną próbkę poddano granulacji lub aglomeracji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Przykład 7 – przykład porównawczy

Odważono 5000 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1 oraz 5000 g łusek słonecznika o właściwościach z tabeli 6, następnie dokładnie wymieszano komponenty, a mieszaninę poddano granulacji lub aglomeracji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Tabela 6. Charakterystyka łusek słonecznika zastosowanych do badań

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość wilgoci całkowitej	%	12,6
Zawartość popiołu	%	3,1
Ciepło spalania	kJ/kg	18495
Wartość opałowa	kJ/kg	16092
Zawartość węgla pierwiastkowego	%	46,0
Zawartość wodoru	%	5,22

Przykład 8 – przykład porównawczy

Odważono 4950 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1, 4950 g łusek słonecznika o właściwościach z tabeli 6 oraz 100 g tlenku żelaza (III) o właściwościach z tabeli 3, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Próbkę z wymieszanymi trocinami, łuskami słonecznika oraz tlenkiem żelaza(III) poddano następnie granulacji lub aglomeracji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Przykład 9

Odważono 4975 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1, 4925 g łusek słonecznika o właściwościach z tabeli 6, następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Odważono 75 gramów tlenku żelaza(III) o właściwościach z tabeli 3 oraz 25 g tlenku wapnia o właściwościach z tabeli 4, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Wymieszane trociny z drewna drzew iglastych oraz łuski słonecznika zmieszano z kompozycją dodatków: tlenku żelaza(III) i tlenku wapnia i dokładnie wymieszano. Otrzymałą próbkę poddano granulacji lub aglomeracji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Przykład 10

Wykonano testy spalania produktów z przykładów od 1 do 9 w piecu kominkowym na pelet model AIRPELL 8 firmy Defro o nominalnej mocy cieplnej 8 kW.

W trakcie testów wykonano pomiary zawartości w spalinach: tlenku węgla(II) oraz organicznych związków węgla. Spaliny przeznaczone do analizy zawartości substancji szkodliwych pobierano z króćców zamontowanych w odcinku pomiarowym łączącym ogrzewacz z przewodem kominowym. Do badania zawartości tlenku węgla(II) wykorzystano analizator gazu model MRU ECU 3000, natomiast do badania zawartości organicznych związków węgla wykorzystano analizator gazu model Thermo-FID TG. Pomiar tlenku węgla(II) realizowano zgodnie z normą PN-EN 14785:2009 (Ogrzewacze pomieszczeń opalane peletami – Wymagania i metody badań). Pomiar organicznych związków węgla realizowano zgodnie z normą PN-EN 303-5:2012 (Kotły grzewcze. Część 5: Kotły grzewcze na paliwa stałe z ręcznym i automatycznym zasypem paliwa o mocy nominalnej do 500 kW – Terminologia, wymagania, badania i oznakowanie). Oznaczone wyniki średnich 25-minutowych zawartości CO oraz organicznych związków węgla emitowanych w trakcie spalania produktów z przykładów od 1 do 9 zamieszczono w tabeli 7.

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 14785:2009 oraz ROZPORZĄDZENIA KOMISJI (UE) 2015/1185 z dnia 24 kwietnia 2015 r. w sprawie wykonania dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE w odniesieniu do wymogów dotyczących miejscowych ogrzewaczy pomieszczeń na paliwo stałe zmierzone wartości substancji w spalinach przeliczono na 13% zawartości tlenu.

Tabela 7. Zawartości CO oraz organicznych związków węgla emitowanych w trakcie spalania produktów z przykładów od 1 do 9

Składnik spalin [jednostka]	CO przeliczone [ppm]	OGC przeliczone [mg/m ³]
Produkt z przykładu 1 (porównawczy)	2555,0	167,5
Produkt z przykładu 2 (porównawczy)	157,0	4,6
Produkt z przykładu 3	129,0	0,8
Produkt z przykładu 4 (porównawczy)	2031,4	191,8
Produkt z przykładu 5 (porównawczy)	2148,0	200,1
Produkt z przykładu 6	1312,0	104,9
Produkt z przykładu 7 (porównawczy)	8600,1	367,1
Produkt z przykładu 8 (porównawczy)	4523,0	138,9
Produkt z przykładu 9	1143,0	8,0

W powyższych przykładach wykazano działanie kompozycji dodatków według wynalazku ograniczające poziom emisji CO oraz organicznych związków węgla emitowanych w procesie spalania poddanych procesowi granulacji lub aglomeracji, paliw z biomasy oraz udowodniono jej przemysłową stosowalność.

Zastrzeżenie patentowe

1. Kompozycja dodatków ograniczających poziom emisji toksycznych składników spalin przeznaczona do stosowania do paliw z biomasy poddawanych procesowi granulacji lub aglomeracji, zawierająca tlenek wapnia oraz tlenek żelaza(III), **znamienna tym**, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji:
 - I. od 24,0 do 26,0% (*m/m*) tlenku wapnia,
oraz
 - II. od 74,0 do 76,0% (*m/m*) tlenku żelaza(III).