

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245944 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436709**

(22) Data zgłoszenia: **2021.01.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.07.25 BUP 30/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.11.04 WUP 45/2024**

(51) MKP:

C10L 5/44 (2006.01)

C10L 5/46 (2006.01)

C10L 9/10 (2006.01)

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**MICHAŁ WOJTASIK, Kraków, PL
GRAŻYNA ŻAK, Kraków, PL
JAROSŁAW MARKOWSKI, Kraków, PL**

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

(54) Tytuł:

Paliwo ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych

PL 245944 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest paliwo ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych, o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, uszlachetnione kompozycją dodatków.

STAN TECHNIKI

Biopaliwa są paliwami o mniejszej tendencji do tworzenia niebezpiecznych zanieczyszczeń, a ich spalanie ma korzystniejszy bilans dwutlenku węgla od paliw kopalnych. Największą wadą bezpośredniego spalania biomasy jest jej niejednorodność, co w konsekwencji niesie ze sobą wiele problemów natury technologicznej. Znanym powszechnie problemem jest oblepianie popiołami (żużlowanie) elementów kotłów grzewczych zasilanych biomasą co jest konsekwencją specyficznej budowy i właściwości popiołów otrzymanych ze spalania biomasy. Jedną z najbardziej efektywnych metod zapobiegania żużlowaniu popiołami jest stosowanie dodatków mineralnych.

W opisie patentowym CN108148647 opisano został sposób wytwarzania polepszacza do biomasy, dzięki któremu można uniknąć zjawiska topnienia i żużlowania powstającego na wewnętrznej powierzchni zbiornika w procesie spalania. Polepszacz spalania składa się z 50–80 części masowych łusek ryżowych, 20–50 części masowych sproszkowanego diatomitu, 2–5 części masowych tlenku żelaza, 4–10 części masowych wapna palonego i 10–13 części sproszkowanej peryklazy. Polepszacz w postaci granulek jest mieszany z granulowanym paliwem z biomasy w procesie formowania.

W opisach patentowych CN108098144, CN108949287 ujawniono sposób otrzymywania dodatku poprawiającego temperatury topnienia popiołu pochodzącego ze spalania biomasy za pomocą mieszanek zawierających ceramikę. W skład dodatku z dokumentu CN108998144 oprócz ceramiki wchodzi mikroklina, boksyt, węglík krzemu, żelazo gąbczaste i brązowy stopiony tlenek glinu.

Opis zgłoszenia CN106035244 ujawnia skład inhibitora koksowania do paliw z biomasy. Opisany inhibitor koksowania zawiera: 30 do 90% mas. składnika aktywnego na bazie magnezu, 5 do 75% mas. środka spęczniającego, 5 do 20% mas. tlenku glinu, 0,1 do 5% mas. tlenku ceru, 0,1 do 10 mas. procent siarczanu miedzi i 0,1 do 10% mas. chloranu potasu. Produkt ujawniony w opisie wynalazku dodaje się bezpośrednio do paliwa z biomasy w celu wspólnego granulowania.

W opisie patentowym CN105238494 ujawniono dodatek hamujący koksowanie kotła na biomasę. Dodatek przygotowywany jest z 35–65% masowych kaolinu, 30–60% CaO i 5–35% Mg(OH)₂. W przypadku stosowania dodatku udział dodatku stanowi 0,5–2% całkowitej masy paliwa z biomasy. Dodatek można bezpośrednio i równomiernie mieszać z biomasą, a następnie wprowadzać do paleniska za pomocą układu zasilającego kocioł i równomiernie rozpylać w palenisku.

Patent CN102041130 dotyczy sposobu polepszenia temperatur topliwości popiołu z biomasy w paliwie, za pomocą mieszaniny dodatków. Przyjmując masę popiołu w paliwie z biomasy na 100 części, skład mieszaniny jest następujący: 5–20 części mas. kaolinu, 0–15 części mas. kwaśnej gliny, 0–15 części mas. ziemi okrzemkowej, 0–10 części mas. bentonitu, 0–20 części mas. węgla i 0–25 mas. części skały płonnej. Dzięki zastosowaniu mieszaniny uzyskano podwyższenie charakterystycznych temperatur topliwości popiołów o 200–300°C.

W opisie patentowym CN101550374 zastrzeżono skład dodatku do paliw formowanych z biomasy dzięki któremu może skutecznie zwiększyć temperaturę topliwości popiołu pochodzącego z jego spalania. Według wynalazku wytwarza się przez zmieszanie Al₂O₃, Fe₂O₃ i kaolinu.

W opisie patentowym CN108949286 opisano sposób polepszenia temperatury topliwości pochodzącego ze spalania brykietu paliwa z biomasy. Metoda polega na wprowadzeniu do składu brykietu mieszaniny dodatków składającej się z wodorofosforanu dwuamoni, nadtlenu wapnia i katalizatora.

Celem niniejszego wynalazku jest uzyskanie paliwa ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych, o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, które będzie charakteryzowało się wyższymi temperaturami topliwości popiołów niż paliwo ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych, w którym temperatury topliwości popiołów nie zostały podwyższone.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie właściwości posiada zgodne z niniejszym wynalazkiem paliwo ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych, o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, uszlachetnione kompozycją dodatków, które charakteryzuje się wyższymi temperaturami topliwości popiołów niż paliwo, w którym temperatury topliwości popiołów nie zostały podwyższone.

ISTOTA WYNAŁAZKU

Paliwo ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, uszlachetnione kompozycją dodatków, która zawiera wapno palone oraz haloizyt, charakteryzuje się tym, że suche osady ściekowe oraz makuchy lniane zmieszane w stosunku masowym suchych osadów ściekowych do makuchów lnianych wynoszącym od 1:99 do 1:4, zawierają od 0,5 do 1,5% (m/m) kompozycji wapna palonego oraz haloizytu w przeliczeniu na masę paliwa, w której to kompozycji stosunek masowy wapna palonego do haloizytu wynosi 1:1.

Okazało się w trakcie badań, że uszlachetnienie paliwa ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych kompozycją dodatków pozwala na podwyższenie temperatur topliwości popiołów od około 3 do ponad 24% w stosunku do paliwa ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych nie zawierającego kompozycji dodatków.

Niniejszy wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania od 1 do 13, ilustrujących skład, sposób wytwarzania oraz wyniki prób testowych wyznaczania temperatur topliwości popiołów paliwa ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych, uszlachetnionego kompozycją dodatków, nie można ich zatem traktować za ograniczenie istoty wynalazku, ponieważ mają one jedynie ilustracyjny charakter.

PRZYKŁADY

Przykład 1 – przykład porównawczy

Odważono 148,5 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1 oraz 1,5 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2. Makuchy lniane i suche osady ściekowe wymieszano.

Tabela 1. Charakterystyka makuchów lnianych zastosowanych do badań.

Parametr	Jednostka	Wartość
Wygląd	—	charakterystyczny
Zawartość tłuszczu	%	8,0 – 16,0
Zawartość włókna	%	10,0 – 14,0
Zawartość białka	%	29,0 – 33,0
Wartość opalowa	MJ/kg	17,0 – 25,0

Tabela 2. Charakterystyka suchych osadów ściekowych zastosowanych do badań

Parametr	Jednostka	Wartość
Wygląd	—	ciemnoszary proszek
Zawartość wilgoci	%	11,0
Zawartość popiołu	%	35,1
Wartość opalowa	MJ/kg	12,1

Przykład 2

Odważono 147,7575 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1, 1,4925 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,3750 g wapna palonego o właściwościach z tabeli 3 oraz 0,3750 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano.

Tabela 3. Charakterystyka wapna palonego zastosowanego do badań.

Parametr	Jednostka	Wartość
Zawartość CaO	%	92,2
Zawartość MgO	%	2,0
Pozostałość na sicie >0,2 mm	%	0,7
Pozostałość na sicie >0,09 mm	%	9,1

Tabela 4. Charakterystyka haloizytu zastosowanego do badań

Parametr	Jednostka	Wartość
Zawartość uwodnionego krzemianu glinu	%	>65
Gęstość, 20°C	kg/m ³	2,1
Ziarno	mm	<0,2

Przykład 3

Odważono 147,015 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1, 1,485 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,750 g wapna palonego o właściwościach z tabeli 3 oraz 0,750 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano

Przykład 4

Odważono 146,2725 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1, 1,4775 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,125 g wapna palonego o właściwościach z tabeli 3 oraz 1,125 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano.

Przykład 5 – przykład porównawczy

Odważono 135,0 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1 oraz 15,0 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2. Makuchy lniane i suche osady ściekowe wymieszano.

Przykład 6

Odważono 134,325 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1, 14,925 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,375 g wapna palonego o właściwościach z tabeli 3 oraz 0,375 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano.

Przykład 7

Odważono 133,650 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1, 14,850 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,750 g wapna palonego o właściwościach z tabeli 3 oraz 0,750 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano.

Przykład 8

Odważono 132,975 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1, 14,775 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 1,125 g wapna palonego o właściwościach z tabeli 3 oraz 1,125 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano.

Przykład 9 – przykład porównawczy

Odważono 120,0 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1 oraz 35,0 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2. Makuchy lniane i suche osady ściekowe wymieszano.

Przykład 10

Odważono 119,400 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli L, 29,850 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,375 g wapna palonego o właściwościach z tabeli 3 oraz 0,375 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano.

Przykład 11

Odważono 118,800 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1, 29,700 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,750 g wapna palonego o właściwościach z tabeli 3 oraz 0,750 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano.

Przykład 12

Odważono 118,200 g makuchów lnianych o właściwościach z tabeli 1, 29,550 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 1,125 g wapna palonego o właściwościach z tabeli 3 oraz 1,125 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano.

Przykład 13

Produkty z przykładów od 1 do 12 spopielono w temperaturze 550°C w piecu do spopielania model AAF 11/7 (Carbolite Gero, UK) wg metody PN-EN 14775:2009. Z otrzymanego popiołu uformowano kapsułki w kształcie walca o średnicy 5 mm i wysokości 7,5 mm, a następnie postępując wg metody CEN/TS 15370-1 ogrzewano kapsułki w piecu model CAF G5 firmy Carbolite Gero do temperatury 1500°C z prędkością grzania wynoszącą 7°C. W trakcie stapiania kapsułek rejestrowano zdjęcia co 10°C.

Na podstawie analizy kształtu kapsułek ze zdjęć wyznaczono cztery charakterystyczne temperatury topliwości popiołów: temperaturę skurczu (SST), temperaturę deformacji (DT), temperaturę półkuli (HT) oraz temperaturę płynięcia (FT). Pomiary topliwości popiołów wykonano w dwóch atmosferach: w utleniającej – gazem roboczym było powietrze i redukującej – gazem roboczym była równowagowa mieszanina tlenku węgla i dwutlenku węgla. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 5 (pomiar w atmosferze redukującej) oraz tabeli 6 (pomiar w atmosferze utleniającej).

Tabela 5. Charakterystyczne temperatury topliwości popiołów wg CEN/TS 15370-1, pomiar w atmosferze redukującej

Badana próbka	Charakterystyczne temperatury topliwości [°C]			
	<i>SST</i>	<i>DT</i>	<i>HT</i>	<i>FT</i>
Produkt z przykładu 1 (przykład porównawczy)	810	830	1080	1190
Produkt z przykładu 2	890	950	1170	1250
Produkt z przykładu 3	950	1000	1200	1270
Produkt z przykładu 4	970	1030	1210	1280
Produkt z przykładu 5 (przykład porównawczy)	860	890	1120	1200
Produkt z przykładu 6	890	950	1200	1250
Produkt z przykładu 7	970	1050	1200	1290
Produkt z przykładu 8	990	1070	1230	1310
Produkt z przykładu 9 (przykład porównawczy)	880	930	1160	1200
Produkt z przykładu 10	920	1000	1200	1260
Produkt z przykładu 11	1000	1070	1270	1330
Produkt z przykładu 12	1020	1090	1310	1350

Tabela 6. Charakterystyczne temperatury topliwości popiołów wg CEN/TS 15370-1, pomiar w atmosferze utleniającej

Badana próbka	Charakterystyczne temperatury topliwości [°C]			
	<i>SST</i>	<i>DT</i>	<i>HT</i>	<i>FT</i>
Produkt z przykładu 1 (przykład porównawczy)	830	840	1080	1200
Produkt z przykładu 2	890	930	1150	1240
Produkt z przykładu 3	960	1010	1190	1280
Produkt z przykładu 4	1000	1040	1220	1300
Produkt z przykładu 5 (przykład porównawczy)	840	870	1100	1220
Produkt z przykładu 6	870	940	1210	1230
Produkt z przykładu 7	960	1030	1200	1290
Produkt z przykładu 8	980	1050	1220	1320
Produkt z przykładu 9 (przykład porównawczy)	870	910	1150	1240
Produkt z przykładu 10	930	1010	1230	1250
Produkt z przykładu 11	1020	1050	1280	1300
Produkt z przykładu 12	1060	1080	1310	1330

W powyższych przykładach zaprezentowano skład paliwa ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych, o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, według wynalazku, i wykazano skuteczność podwyższania temperatur topliwości popiołów w próbach testowych udowadniając jego przemysłową stosowalność.

Wyniki testów temperatur topliwości popiołów paliwa ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych, o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, według wynalazku, porównano z wynikami testów paliwa ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych nie zawierającego dodatków.

Zastrzeżenie patentowe

1. Paliwo ze zmieszanych makuchów lnianych i suchych osadów ściekowych, o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, uszlachetnione kompozycją dodatków zawierającą wapno palone oraz ha luizyt, **znamiennie tym**, że suche osady ściekowe oraz makuchy lniane zmieszane w stosunku masowym suchych osadów ściekowych do makuchów lnianych wynoszącym od 1:99 do 1:4, zawierają od 0,5 do 1,5% (m/m) kompozycji wapna palonego oraz haloizytu w przeliczeniu na masę paliwa, w której to kompozycji stosunek masowy wapna palonego do haloizytu wynosi 1:1.