

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245967 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440568**

(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 5/44** (2006.01)

**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  
MACIEJ BASIURA, Bystra Podhalańska, PL  
DELFINA ROGOWSKA, Kraków, PL**

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

(54) Tytuł:

**Granulat trocin z drewna drzew iglastych uszlachetniony kompozycją dodatków**

**PL 245967 B1**

## Opis wynalazku

### DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest granulaty trocin z drewna drzew iglastych uszlachetniony kompozycją dodatków, ograniczającą poziom emisji toksycznych składników spalin, stosowany jako paliwo.

### STAN TECHNIKI

Począwszy od drugiej połowy lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, na całym świecie wprowadzane są i systematycznie zaostrzane 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 opisie patentowym PL 231237 przedstawiono dodatek do paliw stałych, w tym brykietów, pelletów i drewna, ograniczający powstawanie sadzy i związków toksycznych występujących w sadzy, w skład którego wchodzi: 30-60% mas. tlenku żelaza(II) i (III), 10-30% mas. azotanu(V) potasu, azotanu(V) sodu, azotanu(V) amonu lub mieszaniny tych azotanów, 5-30% mas. nadwęglanu sodu oraz 10% mas. antyzbrylacza, którym jest sproszkowana wypalona glina. Dodatek jest stosowany w ilości 0,05-0,2% mas. spalanego paliwa.

W opisie patentowym EP 0725128 przedstawiono skład dodatku do biopaliw stałych, takich jak trociny, zrębki i różnego typu bioodpady, którego zadaniem jest zmniejszenie emisji cząstek stałych oraz jednocześnie działanie jako lepiszcze w procesie produkcji brykietów lub pelletów. W skład dodatku wchodzi karboksylany metali alkalicznych, pierwiastków ziem rzadkich i metali z 8 grupy układu okresowego pierwiastków, które mają 7 do 22 atomów węgla. Najkorzystniej aby tymi metalami były magnez, wapń i żelazo, a stosunki masowe pomiędzy nimi wynosiły 10-30% mas. magnezu, 40-80% mas. wapnia i 10-30% mas. żelaza. Korzystnie, aby stężenie metali w dodatku wynosiło 10-20% mas. Zaletą dodatku jest jego wartość kaloryczna porównywalna lub nawet wyższa niż samego paliwa, co powoduje, że jego stosowanie, w przeciwieństwie do innych tego typu dodatków nie obniża wartości opałowej uszlachetnionego paliwa.

W zgłoszeniu patentowym US 4588568 przedstawiono metodę pozwalającą na zredukowanie emisji tlenków siarki polegającą na zadozowaniu do spalanego paliwa mieszaniny węglanów alkalicznych i tlenków metali alkalicznych, na przykład mieszaniny węglanu sodu i tlenku magnezu w proporcjach 1 do 2.

Autorzy pracy (Streibel T., Mühlberger F., Geißler R., Saraji-Bozorgzad M., Adam T., Zimmermann R., Influence of sulphur addition on emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons during biomass combustion, Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(2), 1771-1777) przedstawili wyniki badań, w których stwierdzają że dodatek siarczanu amonu wpływa na obniżenie emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tlenku węgla oraz tlenków azotu w trakcie spalania biomasy, a w szczególności kory drzew iglastych.

Autorzy artykułu (Wolf K. J., Smeda A., Müller M., Hilpert K., Investigations on the influence of additives for SO<sub>2</sub> reduction during high alkaline biomass combustion, Energy & fuels, 2005, 19(3), 820-824) wykazali, że dodatek związków wapnia i potasu do biomasy prowadzi do obniżenia emisji tlenków siarki z procesu jej spalania.

Również w artykule (Dragutinovic N., Höfer I., Kaltschmitt M., Effect of additives on thermochemical conversion of solid biofuel blends from wheat straw, corn stover, and corn cob, Biomass Conversion and Biorefinery, 2019, 9(1), 35-54) przedstawiono wyniki badań, które potwierdzają, że dodatek tlenku magnezu i węglanu wapnia obniża emisję związków siarki w trakcie spalania biomasy, na przykładzie słomy pszenicznej i kolb kukurydzy.

Celem niniejszego wynalazku jest uzyskanie innowacyjnego granulatu trocin z drewna drzew iglastych, uszlachetnionego kompozycją dodatków ograniczających poziom emisji do atmosfery toksycznych składników spalin emitowanych w procesie spalania, który będzie charakteryzował się niższym poziomem emisji powstających w procesie jego spalania organicznych związków węgla, CO oraz SO<sub>x</sub> niż granulatu trocin z drewna drzew iglastych nie zawierający kompozycji dodatków.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie właściwości posiada, zgodny z niniejszym wynalazkiem, innowacyjny granulatu trocin z drewna drzew iglastych, uszlachetniony kompozycją dodatków, który charakteryzuje się niższym poziomem emisji powstających w procesie jego spalania organicznych związków węgla, CO oraz SO<sub>x</sub> niż granulatu z drzew iglastych nie zawierający kompozycji dodatków.

#### ISTOTA WYNALAZKU

Granulatu trocin z drewna drzew iglastych, uszlachetniony kompozycją dodatków ograniczającą poziom emisji toksycznych składników spalin, zawierającą tlenek żelaza(III) oraz kaolin, charakteryzuje się tym, że w jego skład wchodzi:

- 99% (*m/m*), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulatu, składnika I, który stanowi trocinę z drewna drzew iglastych,

oraz

- 1% (*m/m*), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulatu, składnika II, który stanowi kompozycją dodatków, która składa się z od 19,0 do 21,0% (*m/m*) kaolinu, i od 79,0 do 81,0% (*m/m*) tlenku żelaza(III),

Dla potrzeb niniejszego wynalazku jako granulatu należy rozumieć produkt poddany procesom zagęszczania lub kompaktowania m.in. pelet oraz brykiet.

Okazało się w trakcie badań, że uszlachetnienie innowacyjnego granulatu trocin z drewna drzew iglastych kompozycją dodatków wykazujących synergizm działania pozwala ograniczyć emisję organicznych związków węgla, CO oraz SO<sub>x</sub> pochodzących z jego spalania ponad 20-krotnie w stosunku do granulatu trocin z drewna drzew iglastych nie zawierającego kompozycji dodatków.

Niniejszy wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania od 1 do 5, ilustrujących skład, sposób wytwarzania i skuteczność ograniczania emisji toksycznych składników spalin przez zastosowanie w procesie spalania innowacyjnego granulatu trocin z drewna drzew iglastych uszlachetnionego kompozycją dodatków, gdzie przykłady 1 i 2 to przykłady porównawcze, a przykłady 3 i 4 to przykłady według wynalazku, przy czym nie można ich traktować za ograniczenie istoty wynalazku, ponieważ mają one jedynie ilustracyjny charakter.

#### PRZYKŁADY

Przykład 1 – przykład porównawczy

Odważono 10000 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1, następnie poddano je granulacji 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 w próbce analitycznej	%	4,6
Zawartość wilgoci całkowitej	%	6,9
Zawartość popiołu	%	0,2
Zawartość siarki całkowitej	%	0,02
Ciepło spalania	kJ/kg	20801
Wartość opałowa	kJ/kg	17957
Zawartość węgla pierwiastkowego	%	17,5
Zawartość wodoru	%	5,83

## Przykład 2

Odważono 20 g kaolinu o właściwościach z tabeli 2 i 80 gramów tlenku żelaza(III) o właściwościach z tabeli 3, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Odważono 9900 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1. Do odważonych trocin z drewna drzew iglastych wprowadzono przygotowaną kompozycję kaolinu i tlenku żelaza(III), a następnie dokładnie wymieszano trociny z kompozycją. Otrzymaną próbkę poddano granulacji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

Tabela 2. Charakterystyka kaolinu zastosowanego do badań.

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość SiO <sub>2</sub>	%	51,5
Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	34,5
Gęstość nasypowa,	kg/m <sup>3</sup>	300
Zawartość wilgoci	%	0,8

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

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	96,0
pH (zawiesina 5%), 20°C	-	5
Gęstość	kg/dm <sup>3</sup>	5,24
Ciężar nasypowy	kg/dm <sup>3</sup>	0,7

## Przykład 3 – przykład porównawczy

Odważono 9900 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1 oraz 100 g kaolinu, a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Próbkę trocin z kaolinem poddano następnie granulacji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

## Przykład 4 – przykład porównawczy

Odważono 9900 g trocin z drewna drzew iglastych o właściwościach z tabeli 1 oraz 100 g tlenku żelaza(III), a następnie je połączono i dokładnie wymieszano. Próbkę trocin z tlenkiem żelaza(III) poddano granulacji w urządzeniu peletującym ZLSP-150B firmy Haven Polska Sp. z o.o. z zastosowaniem matrycy o średnicy oczek równej 6 mm.

## Przykład 5

Wykonano testy spalania produktów z przykładów od 1 do 4 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 tlenku siarki(IV) 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) oraz tlenku siarki(IV) 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) oraz tlenku siarki(IV) 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 składów spalin emitowanych w trakcie spalania produktów z przykładów od 1 do 4 zamieszczono w tabeli 4.

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 4. Skład spalin emitowanych w trakcie spalania produktów z przykładów od 1 do 4.

Składnik spalin [jednostka]	Produkt z przykładu 1	Produkt z przykładu 2	Produkt z przykładu 3	Produkt z przykładu 4
CO przeliczone [ppm]	7850	361	2511	3166
SO <sub>2</sub> przeliczone [ppm]	23	1	5	9
organiczne związki węgla przeliczone [mg/m <sup>3</sup> ]	1138	34	141	288

W powyższych przykładach zaprezentowano skład innowacyjnego granulatu trocin z drewna drzew iglastych uszlachetnionego kompozycją dodatków według wynalazku i wykazano skuteczność ograniczania emisji toksycznych składników spalin w procesie spalania innowacyjnego granulatu z drzew iglastych uszlachetnionego kompozycją dodatków w próbach testowych udowadniając jego przemysłową stosowalność.

Emisje toksycznych składników spalin ze spalania innowacyjnego granulatu uszlachetnionego kompozycją dodatków według wynalazku porównano z emisjami pochodzącymi ze spalania granulatu nie zawierającego dodatków oraz granulatów zawierających pojedyncze składniki kompozycji.

### Zastrzeżenie patentowe

- Granulat trocin z drewna drzew iglastych, uszlachetniony kompozycją dodatków ograniczającą poziom emisji toksycznych składników spalin, zawierającą tlenek żelaza(III) oraz kaolin, **znamienny tym**, że w jego skład wchodzi:
  - 99% (*m/m*), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulatu, składnika I, który stanowią trociny z drewna drzew iglastych,
  - oraz
  - 1% (*m/m*), w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnego granulatu, składnika II, który stanowi kompozycją dodatków, która składa się z od 19,0 do 21,0% (*m/m*) kaolinu, i od 79,0 do 81,0% (*m/m*) tlenku żelaza(III).