

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245966 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440567**

(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)

- | | |
|--|---|
| | <p>(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL</p> <p>(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</p> <p>(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Anna Doscoczyńska-Groyecka,
Kraków, PL</p> |
|--|---|

(54) Tytuł:

Kompozycja dodatków ograniczających poziom emisji toksycznych składników spalin

PL 245966 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja dodatków ograniczających poziom emisji toksycznych składników spalin emitowanych w procesie spalania, poddanych procesowi granulacji, trocin z drewna drzew iglastych, stosowana do paliw.

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 SO₂ 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 innowacyjnej kompozycji dodatków ograniczających poziom emisji do atmosfery toksycznych składników spalin emitowanych w procesie spalania, poddanych procesowi granulacji, trocin z drewna drzew iglastych, która to innowacyjna kompozycja charakteryzuje się wysoką skutecznością ograniczania emisji organicznych związków węgla, CO oraz SO_x.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie właściwości posiada zgodna z niniejszym wynalazkiem innowacyjna kompozycja dodatków ograniczających poziom emisji toksycznych składników spalin przeznaczona do stosowania do poddanych procesowi granulacji, trocin z drewna drzew iglastych.

ISTOTA WYNALAZKU

Kompozycja dodatków ograniczających poziom emisji toksycznych składników spalin przeznaczona do stosowania do trocin z drewna drzew iglastych poddawanych procesowi granulacji, stosowana do paliw według niniejszego wynalazku, zawierająca kaolin oraz tlenek żelaza(III), charakteryzuje się tym, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnej kompozycji:

- I. od 19,0 do 21,0% (*m/m*) kaolinu,
oraz
- II. od 79,0 do 81,0% (*m/m*) tlenku żelaza(III).

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

Okazało się w trakcie badań, że zastosowane w powyższej innowacyjnej kompozycji dodatki wykazują synergizm działania ograniczając emisję organicznych związków węgla, CO oraz SO_x, od kilku do nawet 95% skuteczniej niż dodatki stosowane oddzielnie.

Niniejszy wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania i ilustrujących skuteczność działania innowacyjnej 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 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 ± niepewność pomiaru
Zawartość wilgoci w próbce analitycznej	%	4,6±0,3
Zawartość wilgoci całkowitej	%	6,9±0,1
Zawartość popiołu	%	0,2
Zawartość siarki całkowitej	%	0,02
Ciepło spalania	kJ/kg	20801±354
Wartość opałowa	kJ/kg	17957±377
Zawartość węgla pierwiastkowego	%	47,5±2,4
Zawartość wodoru	%	5,83±0,44

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 ₂	%	51,5
Zawartość Al ₂ O ₃	%	34,5
Gęstość nasypowa,	kg/m ³	300
Zawartość wilgoci	%	0,8

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

Nazwa oznaczenia, metoda badania	Jednostka	Wartość
Zawartość Fe ₂ O ₃	%	96,0
pH (zawiesina 5%), 20°C	-	5
Gęstość	kg/dm ³	5,24
Ciężar nasypowy	kg/dm ³	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 kominkowym. 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 ₂ przeliczone [ppm]	23	1	5	9
organiczne związki węglu przeliczone [mg/m ³]	1138	34	141	288

W powyższych przykładach wykazano działanie innowacyjnej kompozycji dodatków według wynalazku ograniczające poziom emisji toksycznych składników spalin emitowanych w procesie spalania trocin z drewna drzew iglastych oraz udowodniono jej przemysłową stosowalność.

Zastrzeżenie patentowe

- Kompozycja dodatków ograniczających poziom emisji toksycznych składników spalin przeznaczona do stosowania do trocin z drewna drzew iglastych poddawanych procesowi granulacji, zawierająca kaolin oraz tlenek żelaza(III), **znamienna tym**, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę innowacyjnej kompozycji:
 - od 19,0 do 21,0% (*m/m*) kaolinu,
 - oraz
 - od 79,0 do 81,0% (*m/m*) tlenku żelaza(III).