

KIVONAT

Csökkentett hamutartalmú szilárd tüzelőanyag és eljárás az előállítására

A találmány tárgya csökkentett hamutartalmú szilárd tüzelőanyag és eljárás az előállítására. A találmány lényege, hogy 1-3 rész (jellemzően 1-1,5 rész) napraforgóolaj kinyerés héjtalanítási anyagáramához 0,5-1 rész (jellemzően 0,5-0,75 rész) biodízel melléktermék glicerin fázist, 0,005-0,01 rész CaCO_3 -ot, valamint 0,5-2,5 rész (jellemzően 0,5-1 rész) mikrokristályos viaszt keverünk ^{nek} 80 °C-on, majd a majdnem megszilárdult elegyet 60-80 °C-on polietilén zsákba töltjük.

helle.

Csökkentett hamutartalmú szilárd tüzelőanyag és eljárás az előállítására

A világot fenntartó, működtető és szabályozó energiarendszer szerves részének tekinthetők a megújuló energiaforrások. A megújuló energiák előállításának és hasznosításának céljai, valamint a társadalmi, gazdasági, természeti- és humán környezeti feltételei és kényszerei egyaránt megkövetelik, hogy a megtermelt biomassza minden lehetséges alkotó elemét hasznosítsuk. Annak ellenére, hogy a növényolajokból előállított üzemanyagok általában elsőbbséget élveznek – elsősorban az árak miatt – a szintézis melléktermékeit is oly módon célszerű hasznosítani, hogy energetikai és gazdaságossági kritériumokat egyaránt ökológiai keretek között szolgálják, különös tekintettel arra a tényre, hogy bármely biomassza is csak korlátok között termelhető meg.

Ökológiai szempontból az kívánatos, hogy a másodlagos komponenst is elsődleges alkalmazási területen tudjuk hasznosítani.

A kutatás-fejlesztési eredményeink és gyakorlati tapasztalataink átfogó elemzése alapján erre teszünk javaslatot, azon egyszerű, de a gyakorlatban mégis meglepő felismerés alapján, hogy a fosszilis és megújuló energia termékeit visszük egységes alkalmazási rendszerbe, gyakorlatban is működőképes kompozícióba.

A napraforgó alapú biodízel gyártás két fontos mellékterméket produkál: a glicerint valamint a napraforgó héjt. Jól ismert alkalmazás a héj eltüzelése biomassza kazánba, a glicerin feldolgozás kozmetikai, illetve gyógyászati minőségű terméké.

Ezen esetekben is keletkezik aktív szénre tapadt szilárd melléktermék. Ezt, miként a nem szabványos üzemanyag komponenseket, a kiülepített, extrahált anyagáramokat is a jelen találmány tárgykörébe tartozóként kezeltük és állítottunk elő olyan tüzelőanyag komponenseket, amelyekre nincs hivatkozás a szakirodalomban.

A glicerin önmagában ugyan elégethető, de a katalizátor maradék nem engedi meg, hogy ezeket az anyagáramokat, alkalmas adalékolás, azaz a csövek korróziójának, lágyulásának, hosszabb távon kilyukadásának megakadályozására hozzáadott speciális és gyakran megfizethetetlen árú komponensek bekeverésével, ipari gőzfejlesztőben hasznosítsuk. Ezért dolgoztuk ki a jelen javaslatot, hogy mezőgazdasági, háztartási



kazánokban hasznosítsuk a 14-17 MJ/kg, azaz barna szénnel egyenértékű melléktermék hőtartalmát.

Globális tervünk, hogy a faapríték, szalma apríték, szárított fűvek mellé (melyek fűtőértéke csak kivételes esetben éri el a 10 MJ/kg szintet) kiegészítő, égéshő javító szilárd halmazállapotú tüzelőanyagot adjunk azzal a céllal, hogy a nem tűzifa termelésre telepített erdőket mentjük a tarolás alól.

A kiválasztott segéd komponensekkel – kiemelten a glicerinnel és annak előfordulási kombinációival –, garantálnunk kell, hogy a végső tüzelőanyag komponens stabil, megbízható összetételű legyen. Különösen előnyös a kompozíció környezetvédelmi szempontból, mert a jó fűtőérték miatt az égés tökéletes, a nagy víztartalmú anyagok égésére nem kell gyújtó anyagáramokat alkalmazni. További előnyös jelleg a kis kén tartalom, az ezzel összefüggő kis kén-oxid emisszió. Méréssel nem, de a szakirodalmi ismeretek alapján igazolhatóan állítjuk, hogy a kompozíció használatával a nitrogén-oxidok termelése is visszaszorítható lesz.

A jelen kompozícióról csak hamutartalom és égési tulajdonságokat közölünk, a know how alkalmazásához szükség lesz még az emisszió mérések eredményeinek feljegyzésére is.

A javasolt tüzelőanyag kezelése egyszerű, mert a folyamatos fázist képező mikrokristályos paraffin termék 60-70 °C-on megszilárdul, magába zárja, az amúgy is diszkrét fázisként bekevert glicerint és a Pickering emulzió stabilizáló szereként alkalmazott napraforgó héj darálékot.

Meglepő felismerésünk azon alapszik, hogy az emulziót stabilizáló szilárd anyag felülete preferenciálisan kapcsolódik az alkán molekulákhoz és azokat a külső, folyamatos glicerinnel fázisban diszperz állapotban oszlatja el. Kolloidkémiai technikával érjük el, hogy a diszperz rendszer megforduljon és a viasz folyamatos fázist képezzen. Különösen kedvező, hogy a kompozícióhoz nem adagolunk drága felületaktív anyagot, hanem azokat a komponenseket alkalmazzuk, amelyek a glicerinnel anyagáramban dúsulnak fel. A glicerinnel fázis víztartalma kedvező a nitrogén-oxid képződés kémijának befagyasztása miatt.



Schrader (U.S. Pat. No. 4,333,738) és Tutupalli et al. (U.S. Pat. No. 6,136,054) alkalmaz viaszt, hogy a tűzifa égéshőjét növeljék. Az USPTO Patent Application 20060021276 a viasz bekeverés hátrányaként értékeli, hogy ennek tökéletlen égése miatt illékony szénhidrogének képződnek. Mérési programunkban azonban meglepődve figyeltük meg, hogy a korlátozott tökéletlen égés nem hogy hátrány lenne, sőt előnyös is, mert a részlegesen elgázosított szénhidrogének fenntartották a glicerines fázis égését, a visszamaradó hamu mennyisége csökkent.

Egyéb szabadalmi szakirodalmi hivatkozások a hulladék anyagok tüzelőanyag komponenskénti használatára, a tüzelőfa kompozíciók előállítására vonatkoznak:

1. Fűrészpor, kávéhéj (U.S. Pat. No. 6,113,662). A viasz bekeverés hátrányaként kiemelik, hogy a korom képződése és lerakódása miatt sem esztétikai, sem égési tulajdonságok miatt nem tartják jó választásnak a viasz alkalmazását. Mindezek ellenére 40-50 % viasz bekeverésének védelmére fogalmazták meg szabadalmukat.
2. Viaszos karton erősítésű faapríték tüzelő kompozícióban – U.S. Patent 6136054 – kompozícióban a viasz szerepe, hogy erősítse a papír rostjait, hogy kellő szilárdságú legyen. A viasztartalom 40-65%.
3. Hivatkozik a fenti szabadalom a rizshéj, hulladék papír (U.S. Pat. No. 3,297,419) alkalmazására, mint papírgyári melléktermék hasznosításban az utóbbi szerepének növelésére az előbbi kiváltása céljából.
4. Mogyoróhéj (U.S. Pat. No. 4,040,796), miként a kávéhéj, rizshéj, mogyoróhéj analóg a napraforgó héj bekeverési filozófiánkkal, azonban ezekben a szabadalmakban sem egységes rendszerszemlélet, sem a szénhidrogénipari termékek célszerű alkalmazása nem jellemző, sem az, hogy diszperz rendszer stabilizálására alkalmaznák a viaszt, csupán kötőanyagként, az útépítő bitumenek analógiájára.

Javasolt tüzelőanyag megoldásunk, kompozíciónk szobahőmérsékleten megdermedő víz (glicerin anyagáram) az olajban (mikrokristályos paraffin elegy) emulzió, amit a napraforgóhéj stabilizál (Pickering emulzió), a diszkrét fázisban oldott felületaktív anyagok segítségével. Nyilvánvaló, hogy az ásványi olaj eredetű viasz komponens helyettesíthető egyéb állati- és növényi eredetű viasszal, viasz hulladékkal, azzal jellemezve, hogy a viasz dermedéspontja legalább 70 °C legyen.



Előnyösen megvalósítható az eljárás ismert emulgeálási technikát követő formába öntés és hűtés műveletével. A kompozíció tovább fejleszthető oly módon, hogy az emulziót polietilén hulladék formákban öntjük, majd a kompozíció megszilárdulása után a műanyag burkot borzoljuk. A kompozíció szükség szerint elkészíthető használt zsiradék, használt megújuló energia alapú olajok (pl. pataolaj) gélesítésével, a gél szerkezetet alkalmazva a folytonos fázisként, ebben az esetben azonban a tüzelőanyag kompozíciót (hulladék) polietilén (polialkán/alkán) tasakokba kell önteni.

A gyakorlati alkalmazás legfontosabb műveletei, technológiai paraméterei:

1. A napraforgó héjat alkalmas őrlő berendezéssel 0,1 mm-nél kisebb szemcsékre nyírjuk, esetleg kalapácsos malomban őrljük.
2. Meggyőződünk arról, hogy a glicerin fázis nem tartalmaz 0,5 %-nál több metanolt (headspace GC elemzés). Ha tartalmaz, akkor a jelen javaslat szerinti tüzelőanyagban nem használható!
3. Felmelegítjük a glicerinfázist $t = 80^{\circ}\text{C}$ -ra, folyamatos keverés mellett beadagolunk 8-32 %, előnyösen 14-23% 0,1 mm-nél kisebb szemcsékre aprított napraforgó héjat.
4. Intenzív keverés mellett a glicerinfázishoz, mennyiségéhez képest 65 % viaszt adagolunk, $t = 80^{\circ}\text{C}$ -on. Feljegyezzük az emulzió megfordulásának hőmérsékletét. Ha ez a viasz olvadáspontjánál melegebb, akkor addig növeljük a viasz részarányát, amíg az emulzió megfordulásának hőmérséklete legalább 5°C -kal melegebb, mint a viasz olvadáspontja. Szükség szerint növeljük a keverés hőmérsékletét, figyelve arra, hogy ne érjük el a víz forráspontját, mert ebben az esetben a rendszer feleslegesen felhabozhat, kispriccelhet.
5. A megfordított, azaz víz az olajban típusú emulziót vagy formákba, vagy kiöntő tasakba öntjük és hagyjuk lehűlni.
6. Az így elkészített tüzelőanyagot kézi és/vagy automatikus adagolású kazánokban tüzeljük el.
7. A tüzelőanyag kellő körültekintéssel alkalmas nyílt színi tűzrakásra is. A kellő körültekintés azt jelenti, hogy egy-két pelletnyit adunk a jellemzően fa tüzelőanyag közé, hogy a szúnyogokat és egyéb bogarakat, rovarokat távol tartsuk.



Megoldási változatok a napraforgóhéj-glicerinnel tüzelőanyag előállítására:

I.

250 g napraforgó sajtolás előkészítése során a héjtalanítás műveletében nyert napraforgó héjat őrle berendezésben megőröltük, a kapott anyagot 0,1 mm szitaméreten (maradéktalanul) átszűrtük.

Visszaforraló hűtő alatt 2 l-es 3 nyakú lombikba bemértük 300 g metanolmentesített nyers glicerint (pH=12,8, metanoltartalom=0,3%, zsírtartalom (ide számoltuk a szappantartalmat is): 18%, glicerintartalom: 68%, a maradék vízben oldott KOH). Az anyagot 80°C-ra melegítettük, majd hozzáadtuk a 100 g átszitált napraforgó héj őrleményt. Az elegyet 10 percig kevertük.

A forró elegyhez állandó keverés mellett 75 g mikrokristályos viaszt adtunk. A beadagolás időtartama 3 perc volt.

A keverést további 15 percig folytattuk. Érzékeltük, hogy a sötét glicerinnel fázis diszperz fázissá ment át, a külső folyamatos fázis szerepét a viasz töltötte be.

A 80°C-os elegyet 30 mm átmérőjű papír dudába öntöttük, hagytuk lehűlni.

3 óra után a papírdudát melegítő pisztollyal felmelegítettük, hogy a viasz henger kicsússzon belőle.

A kicsúszott viaszhengerből 2 cm-es darabokat vágunk és hamutartalom meghatározó porcelán csészében begyújtottuk, elégettük. A szilárd tüzelőanyag nem spriccelve, egyenletesen elégett, 750-782 °C-os láng hőmérséklet mellett (infravörös hőmérővel mérve). A visszamaradt hamu mennyisége 5,2 % volt.

II.

200 g mikrokristályos paraffingyártási petrolátum olajat kevertünk visszaforraló hűtő alatt 2 l-es 3 nyakú lombikban az I. példa szerinti 300 g metanolmentesített nyers glicerinnel és 15 g CaCO₃-tal 105 °C-on. Enyhe széndioxid felszabadulás mellett az

elegy viszkozitása a keverő lelassulása, illetve a nagyobb fordulatra keverés igénye alapján érzékelhetően megnőtt.

A részlegesen begélesedett elegyhez hozzáadtunk 120 g átszitált napraforgó héj őrleményt, valamint 50 g viaszt. Az elegyet 10 percig kevertük. A 80°C-os elegyet 30 mm átmérőjű papír dudába öntöttük, hagytuk lehűlni. 2 óra után a papírdudát melegítő pisztollyal felmelegítettük, hogy a viaszhenger kicsússzon belőle.

A kicsúszott viaszhengerből 2 cm-es darabokat vágunk és hamutartalom meghatározó porcelán csészében begyújtottuk, elégettük. A szilárd tüzelőanyag nem spriccelve, egyenletesen elégett, közel 800 °C-os láng hőmérséklet mellett (infravörös hőmérővel mérve). A visszamaradt hamu mennyisége 8,6 % volt.

III.

A II. példa szilárd anyagát feldaraboltuk és 250 g-nyi mennyiséget 1000 ml-es főzőpohárban mágneses keverővel 90 °C-on kevertük, majd az elegyhez 30 g 0,1 mm-nél kisebb szemcséjű fűrészport adtunk.

A forró elegyet 25 mm átmérőjű polietilén zsákba öntöttük. 150 mm hosszú tüzelőanyag formákat alakítottunk ki, a zsákok végeit elcsavarva. Az elcsavart hurkákat víz alatt lehűtöttük, majd a hideg hurkák felületét felborzoltuk és 2 cm-es karikákra vágtuk.

A porcelán csészében a láng hőmérséklet közel 750 °C-os volt, a visszamaradt hamutartalom (775 °C-os tömegállandóságig izzítva) 9,3 % volt.

IV.

A II. példa szilárd anyagát feldaraboltuk és 20 g-nyi mennyiséget 600 ml-es főzőpohárban mágneses keverővel 85 °C-on kevertük, majd az elegyhez 25 g szénport adtunk.



A forró elegyet 25 mm átmérőjű polietilén zsákba öntöttük. 150 mm hosszú tüzelőanyag formákat alakítottunk ki, a zsákok végeit elcsavarva. Az elcsavart hurkákat víz alatt lehűtöttük, majd a hideg hurkák felületét felborzoltuk és 2 cm-es karikákra vágtuk.

A porcelán csészében a legnagyobb mért láng hőmérséklet 837 °C-os volt, a visszamaradt hamutartalom (775 °C-os tömegállandóságig izzítva) 9,7 % volt.



Szabadalmi igénypontok:

1. Csökkentett hamutartalmú szilárd tüzelőanyag azzal jellemezve, hogy 1-3 rész (jellemzően 1-1,5 rész) napraforgóolaj kinyerés héjtalanítási anyagáramához 0,5-1 rész (jellemzően 0,5-0,75 rész) biodízel melléktermék glicerín fázist, 0,005-0,01 rész CaCO_3 -ot, valamint 0,5-2,5 rész (jellemzően 0,5-1 rész) mikrokristályos viaszt keverünk $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on, majd a majdnem megszilárdult elegyet $60\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ -on polietilén zsákba töltjük.
2. Az 1. pont szerinti eljárás és szilárd tüzelőanyag azzal jellemezve, hogy a mikrokristályos viasz helyett CaCO_3 -tal, vagy egyéb szervesetlen gélképző anyaggal gélesített szénhidrogént, jellemzően vákuum könnyű frakciót, nem szabványos biodízelt illetve makrokristályos viaszt, vagy gacs/petrolátum olajat használunk, azzal jellemezve, hogy jellemzően, de nem kizárólagosan a zsírfőzésben a biodízel glicerinfázis szappan komponenseit is hasznosítjuk.
3. Az 1. pont szerinti eljárás és szilárd tüzelőanyag azzal jellemezve, hogy a zsák átmérője 1-100, jellemzően 5-8 mm.
4. Az 1. pont szerinti eljárás és szilárd tüzelőanyag azzal jellemezve, hogy a zsák anyagát a lehűtés után árral meglyuggatunk, annak érdekében, hogy a tűzre helyezés után a mikrokristályos viasz megolvadva a zsákból kifolyjon és a szilárd tüzelő komponenst begyűjtsa.
5. Az 1. pontban megfogalmazott összetételhez tetszőlegesen 1-3 rész brikettgyártási, szénszállítási, petrolkocsz hulladék por komponenseket keverünk a zsákba töltés előtt.
6. Az 1. pontban megfogalmazott összetételhez tetszőlegesen 1-3 rész fűrészpor, illetve apróra darabolt asztalosipari hulladék komponenst keverünk a zsákba töltés előtt.
7. Az 1. pontban megfogalmazott összetételhez, nyílt téri alkalmazáshoz ismert szúnyogirtó komponenst keverünk gyártói útmutató szerinti mennyiségben.
8. Az 1. pontban megfogalmazott összetételhez, tetszőleges mennyiségben keverünk sajtolásban 7-20, jellemzően 7-15 % olajtartalmú olajpogácsát, illetve fűrészporral kevert finomítási mellékterméket legfeljebb 0,2-0,3 részben.