

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245945 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436710**

(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:
**GRAŻYNA ŻAK, Kraków, PL
MICHAŁ WOJTASIK, Kraków, PL
JAROSŁAW MARKOWSKI, Kraków, PL**
- (74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka,
Kraków, PL**
-

(54) Tytuł:

Biopaliwo ze zmieszanych makuchów rzepakowych i suchych osadów ściekowych

PL 245945 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest. biopaliwo ze zmieszanych makuchów rzepakowych 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 opisany 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 CN108998144, 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, węgiel krzemu, żelazo gąbczaste i brązowy stopiony tlenek glinu.

Opis zgłoszenia CN106635244 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 popiołu pochodzącego ze spalania brykietu paliwa z biomasy. Metoda polega na wprowadzeniu do składu brykietu mieszaniny dodatków składającej się z wodorofosforanu dwuamONU, nadtlenu wapnia i katalizatora.

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

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie właściwości posiada zgodne z niniejszym wynalazkiem biopaliwo ze zmieszanych makuchów rzepakowych i suchych osadów ściekowych, o podwyższonych tem-

peraturach topliwości popiołów, uszlachetnione kompozycją dodatków, które charakteryzuje się wyższymi temperaturami topliwości popiołów niż biopaliwo, w którym temperatury topliwości popiołów nie zostały podwyższone.

ISTOTA WYNAŁAZKU

Biopaliwo ze zmieszanych makuchów rzepakowych i suchych osadów ściekowych o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, uszlachetnione kompozycją dodatków, która zawiera węglan magnezu oraz haloizyt, charakteryzuje się tym, że suche osady ściekowe oraz makuchy rzepakowe zmieszane w stosunku masowym suchych osadów ściekowych do makuchów rzepakowych wynoszącym od 1:99 do 1:4, zawierają od 0,5 do 1,5% (m/m) kompozycji węglanu magnezu oraz haloizytu w przeliczeniu na masę biopaliwa, w której to kompozycji stosunek masowy węglanu magnezu do haloizytu wynosi 1:1.

Okazało się w trakcie badań, że uszlachetnienie biopaliwa ze zmieszanych makuchów rzepakowych i suchych osadów ściekowych kompozycją dodatków pozwala na podwyższenie temperatur topliwości popiołów od około 1 do ponad 20% w stosunku do biopaliwa ze zmieszanych makuchów rzepakowych 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 biopaliwa ze zmieszanych makuchów rzepakowych 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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1 oraz 1,5 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2. Makuchy rzepakowe i suche osady ściekowe wymieszano.

Tabela 1. Charakterystyka makuchów rzepakowych zastosowanych do badań

Parametr	Jednostka	Wartość
Wygląd	—	charakterystyczny
Zawartość tłuszczu	%	7,5 – 15,0
Zawartość włókna	%	13,0 – 17,0
Zawartość białka	%	28,0 – 34,0
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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1, 1,4925 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,3750 g węgla magnezu o właściwościach z tabeli 3 oraz 0,3750 g haloizytu o właściwościach z tabeli 4. Wszystkie komponenty i dodatki wymieszano.

Tabela 3. Charakterystyka węgla magnezu zastosowanego do badań

Parametr	Jednostka	Wartość
Zawartość Mg	%	24,0
Substancje rozpuszczalne w wodzie	%	<1,0
Gęstość	kg/dm ³	2,16
Pozostałość na sicie >0,09 mm	kg/dm ³	0,290

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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1, 1,485 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,750 g węgla magnezu 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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1, 1,4775 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 1,125 g węgla magnezu 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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1 oraz 15,0 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2. Makuchy rzepakowe i suche osady ściekowe wymieszano.

Przykład 6

Odważono 134,325 g makuchów rzepakowych o właściwościach z tabeli 1, 14,925 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,375 g węgla magnezu 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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1, 14,850 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,750 g węgla magnezu 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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1, 14,775 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 1,125 g węgla magnezu 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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1 oraz 35,0 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2. Makuchy rzepakowe i suche osady ściekowe wymieszano.

Przykład 10

Odważono 119,400 g makuchów rzepakowych o właściwościach z tabeli 1, 29,850 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,375 g węgla magnezu 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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1, 29,700 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 0,750 g węgla magnezu 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 rzepakowych o właściwościach z tabeli 1, 29,550 g suchych osadów ściekowych o właściwościach z tabeli 2, 1,125 g węgla magnezu 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 spopieleno w temperaturze 550°C w piecu do spopielenia 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 15870-1 ogrzewano kapsułki w piecu model CAE 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). Pomiaru 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)	870	980	1190	1200
Produkt z przykładu 2	910	990	1230	1290
Produkt z przykładu 3	950	1030	1280	1340
Produkt z przykładu 4	990	1050	1280	1360
Produkt z przykładu 5 (przykład porównawczy)	930	1000	1200	1230
Produkt z przykładu 6	970	1020	1210	1330
Produkt z przykładu 7	1010	1110	1270	1380
Produkt z przykładu 8	1070	1150	1300	1400
Produkt z przykładu 9 (przykład porównawczy)	980	1020	1200	1230
Produkt z przykładu 10	1020	1100	1290	1400
Produkt z przykładu 11	1060	1160	1350	1440
Produkt z przykładu 12	1100	1230	1390	1470

Tabela 6. Charakterystyka makuchów rzepakowych zastosowanych do badań

Badana próbka	Charakterystyczne temperatury topliwości [°C]			
	<i>SST</i>	<i>DT</i>	<i>HT</i>	<i>FT</i>
Produkt z przykładu 1 (przykład porównawczy)	880	980	1200	1220
Produkt z przykładu 2	930	980	1210	1300
Produkt z przykładu 3	950	1040	1270	1340
Produkt z przykładu 4	980	1070	1320	1360
Produkt z przykładu 5 (przykład porównawczy)	930	1000	1180	1220
Produkt z przykładu 6	950	1000	1210	1310
Produkt z przykładu 7	1000	1080	1290	1360
Produkt z przykładu 8	1020	1120	1330	1400
Produkt z przykładu 9 (przykład porównawczy)	960	1010	1210	1240
Produkt z przykładu 10	1030	1100	1280	1370
Produkt z przykładu 11	1050	1140	1320	1400
Produkt z przykładu 12	1080	1210	1350	1410

W powyższych przykładach zaprezentowano skład biopaliwa ze zmieszanych makuchów rzepakowych 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 biopaliwa ze zmieszanych makuchów rzepakowych i suchych osadów ściekowych, o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, według wynalazku, porównano z wynikami testów biopaliwa ze zmieszanych makuchów rzepakowych i suchych osadów ściekowych nie zawierającego dodatków.

Zastrzeżenie patentowe

1. Biopaliwo ze zmieszanych makuchów rzepakowych i suchych osadów ściekowych, o podwyższonych temperaturach topliwości popiołów, uszlachetnione kompozycją dodatków zawierającą węglan magnezu oraz haloizyt, **znamiennie tym**, że suche osady ściekowe oraz makuchy rzepakowe zmieszano w stosunku masowym suchych osadów ściekowych do makuchów rzepakowych wynoszącym od 1:99 do 1:4, zawierają od 0,5 do 1,5% (m/m) kompozycji węglanu magnezu oraz haloizytu w przeliczeniu na masę biopaliwa, w której to kompozycji stosunek masowy węglanu magnezu do haloizytu wynosi 1:1.