Henryk Karcz, Marcin Kantorek
Politechnika Wrocławska, Katedra Kotłów i Turbin, Wydział Mechaniczno-Energetyczny
Andrzej Kozakiewicz, Krzysztof Folga, Michał Grabowicz
ZBUS-TKW Combustion Głowno

Możliwości wykorzystania mączki mięsno–kostnej jako paliwa w instalacjach energetycznych

Problem wykorzystania mączki mięsno-kostnej powstał z chwilą stwierdzenia występowania bakterii BSE u zwierząt kopytnych i możliwością zarażenia się prionami BSE zarówno zwierząt jak i ludzi. Najefektywniejszym i najbezpieczniejszym sposobem wykorzystania mączek jest ich spalanie w urządzeniach energetycznych produkujących gorącą wodę lub parę wodną.

W chwili obecnej brak jest instalacji do spalania mączek mięsno-kostnych oraz brak jest podstawowych badań nad kinetyką suszenia, pirolizy i spalania mączki w płomieniu.

Przeprowadzone badania nad spalaniem mączek zwierzęcych w doświadczalnych instalacjach „KJ" w *Jezuickiej Strudze SA* i „KJN" w Ostrowitem o mocy 15 i 20 MW wykazały, że proces spalania mączki z wykorzystaniem techniki fluidalnej jest najbardziej efektywnym i pewnym eksploatacyjnie sposobem termicznej utylizacji zarówno pod względem termicznej sprawności spalania jak i zminimalizowania emisji substancji szkodliwych do otoczenia.

Problem zagospodarowania mączki zwierzęcej na cele pozapaszowe powstał z chwilą ukazania się *Ustawy o środkach żywienia zwierząt* z dnia 21 sierpnia 2001 roku oraz dwóch aktów prawnych (rozporządzenie w sprawie wykazu materiałów niskiego i wysokiego ryzyka oraz rozporządzenie w sprawie warunków weterynaryjnych mających zastosowanie do niejadalnych produktów zwierzęcych oraz materiałów niskiego, wysokiego i szczególnego ryzyka), które to przepisy ostatecznie wyeliminowały mączki zwierzęce z żywienia zwierząt gospodarskich. Zmiany te po wejściu w życie od 1 listopada 2003 roku zmusiły producentów mączek do poszukiwania innego sposobu ich wykorzystywania. Powyższe zarządzenia wyeliminowały mączkę jako karmę dla zwierząt i stworzyły natychmiastową konieczność poszukania metody, która w skuteczny sposób wyeliminowała by groźbę zarażenia się prionami BSRE zarówno zwierząt jak i ludzi.

Problem technicznej utylizacji mączki mięsno-kostnej stał się bardzo pilny i wymagający szybkiego wdrożenia technicznego w momencie stwierdzenia BSE u zwierząt kopytnych i odkrycia, że główną przyczyną tej choroby jest karmienie zwierząt produktami pochodzącymi z tego samego gatunku. Jedynym skutecznym sposobem wyeliminowania bakterii BSE z łańcucha zakaźnego jest poddanie mączki wysokotemperaturowemu procesowi spalania w kotłach energetycznych lub specjalnie do tego celu skonstruowanych instalacjach zapewniających wysokotemperaturowy proces termicznej utylizacji. Najefektywniejszym sposobem utylizacji jest proces wysokotemperaturowego spalania przy zachowaniu wymogów emisyjnych takich jak dla odpadów. Tylko w nielicznych instalacjach energetycznych w Polsce podjęto w latach 2001–2007 współspalanie mączek zwierzęcych z paliwami konwencjonalnymi w kotłach fluidalnych, jednak z różnych względów spalanie zostało wstrzymane.

Dwie ostatnie instalacje w *Elektrowni Jaworzno II* i Ciepłowni w Tarnowie zostały wycofane ze względu na niespełnienie wymogów emisyjnych wynikających z przepisów ochrony środowiska. W latach 2003 – 2005 zostały natomiast zbudowane przez *ZBUS-TKW Combustion Głowno* dwie prototypowe instalacje typu „KJ" i „KJN" spalające wyłącznie mączkę zwierzęcą. Powyższe instalacje zbudowane zostały w Zakładach Przetwórstwa Odpadów w Jezuickiej Strudze i Ostrowite o mocy 15 i 20 MW wytwarzające parę wodną na cele technologiczne i spełniające wszelkie normy emisji substancji szkodliwych do otoczenia. Instalacje są chronione patentami i zgłoszeniami patentowymi, których właścicielem jest *ZBUS-TKW Combustion Głowno* [1–15].

Poza tymi instalacjami i uruchamianą obecnie drugą instalacją typu „KJN" w *Jezucka Struga SA*, która w wyniku spalania mączki i tłuszczu zwierzęcego pochodzących głównie z S.R.M. produkować będzie (w kogeneracji) prąd o mocy 5 MW i ciepło w parze wodnej o mocy 21 GJ, brak jest w obecnej chwili w Polsce spalarni specjalizujących się w spalaniu lub współspalaniu mączek zwierzęcych.

Prowadzone obecnie prace badawcze przez *ZBUS-TKW Combustion Głowno* we współpracy z katedrą Kotłów i Turbin Wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Wrocławskiej mają na celu analizę i ocenę procesu termicznego przekształcania mączki zwierzęcej w doświadczalnej instalacji „KJN" obejmującej proces suszenia, pirolizy, spalania gazów pizolitycznych i spalania karbonizatu w złożu fluidalnym. Zastosowana w technologii „KJN" [5–9] technika suszenia i pirolizy w komorze obrotowej oraz spalanie produktów szybkiej pirolizy techniką fluidalną pozwolą na:

- analizę i ocenę fizykochemicznych i kinetycznych właściwości mączek zwierzęcych,

- analizę i ocenę fizykochemicznych i kinetycznych właściwości tłuszczu zwierzęcego,
- ocenę zblokowanej instalacji suszarniczo–pirolityczno–fluidalnej o innowacyjnej technologii zapewniającej ciągłość przekształceń termicznych spalonej substancji,
- określenie skutków ekologicznych termicznego przekształcenia mączki zwierzęcej o określonych właściwościach fizykochemicznych na środowisko,
- określenie sprawności energetycznej termicznego przekształcenia mączki zwierzęcej w suszarniczo – pirolityczno – fluidalnej instalacji „KJN" w zależności od intensywności termicznego przekształcania,
- zidentyfikowanie właściwości fizykochemicznych popiołu celem ustalenia możliwości wykorzystania popiołu, jako surowca do produkcji nawozów fosforowych i potasowych.

Prowadzone prace badawcze oprócz walorów czysto poznawczych mają dużą wartość wdrożeniową w skali technicznej, mają również dać odpowiedź na pytanie, w jakim zakresie można byłoby wykorzystać obecnie działające urządzenia energetyczne, które współpracowałyby lub spalałyby mączkę i tłuszcz zwierzęcy. Chodzi tu o kotły energetyczne, rusztowe, fluidalne, pyłowe oraz spalarnie, piece cementownicze, generatory gazownicze lub samoistne specjalnie do tego celu skonstruowane instalacje energetyczne typu „KJN".

Zastosowanie mączki jako paliwa energetycznego w kotłach energetycznych jest ograniczone poprzez problemy ze składowaniem i koniecznością przygotowania mączki w celu uzyskania odpowiedniej struktury i formy fizycznej do spalania w danym rodzaju paleniska.

Generalnie współspalając mączkę z paliwami konwencjonalnymi, biomasą lub z APE (alternatywne paliwa energetyczne) można uzyskać zadowalające rezultaty zarówno w zakresie termicznej sprawności spalania jak i emisji substancji szkodliwych do atmosfery i gleby oraz zanieczyszczenia i korozji powierzchni ogrzewalnych, w zależności od zakresu udziału mączki w paliwie oraz w zależności od typu kotła energetycznego. Mączka mięsna, aby być podawana transportem pneumatycznym musi być praktycznie całkowicie pozbawiona tłuszczu. W przeciwnym przypadku rurociągi transportujące zaklejają się tracąc zdolności transportowe. Rurociągi muszą być dość często parowane i płukane gorącą wodą w celu usunięcia powstałych narostów. Podawanie nieodtłuszczonej mączki do urządzeń rozdrabniających takich jak młyny węglowe, zgniatacze i kruszarki prowadzi również do oklejania elementów rozdrabniających, tworzenia się narostów w różnych zakamarkach i powstawania zarzewia zapłonu, co w konsekwencji prowadzi do pożarów i wybuchów w młynach i w ruroprzewodach transportujących mieszankę np. pyłu węglowego z pyłem mączki mięsno-kostnej. Podawanie mączki do układów przemiałowych jest również niebezpieczne z powodu niskiej temperatury termicznego rozkładu mączki – temperatura początku rozkładu zaczyna się od około 230º, w wyniku którego powstają gazy pirolityczne zawierające dość znaczne ilości wewnętrznego tlenu organicznego, co prowadzić może do samozapłonu i wybuchu gazu pirolitycznego.

Powyższe zjawiska w istotny sposób zawężają możliwości wykorzystania mączki jako paliwa w pyłowych kotłach energetycznych.

Analiza sposobów termicznej utylizacji mączki zwierzęcej

Analiza różnych metod utylizacji mączki wykazała, że optymalną metodą jest wysokotemperaturowe spalanie mączki w układach energetycznych pozwalających wykorzystać wydzieloną w trakcie utylizacji energię cieplną do produkcji pary wodnej lub gorącej wody.

Jak dotychczas były prowadzone zarówno w Polsce jak i na świecie próby termicznej utylizacji mączki na drodze współspalania ze stałymi paliwami konwencjonalnymi, biomasą lub alternatywnymi paliwami energetycznymi (APE) w energetycznych kotłach rusztowych, w kotłach pyłowych, kotłach fluidalnych lub piecach cementowniczych. Mączki nie można spalać w kotłach pyłowych z uwagi na jej strukturę fizyczną. Skład ziarnowy mączki pochodzący z destruktorów charakteryzuje się bowiem dużą pozostałością na sicie 1000 μm, co w szczególności dotyczy ziaren kości. Mączka z uwagi na swoje własności fizyczne nie może być podana do młynów, gdyż następuje ich systematyczne zarastanie i zaklejenie spowodowane obecnością tłuszczu, którego całkowicie nie można odprowadzić z mączki, systematycznemu zarastaniu ulegają również pyłoprzewody. Próby współspalania mączki w kotłach rusztowych odbywały się przy wykorzystywaniu rusztów łuskowych, rusztów schodkowych i rusztów wirujących.

W trakcie współspalania na rusztach z reguły występowały trudności eksploatacyjne wynikające z nadmiernego obciążenia cieplnego początkowych stref rusztu. Spowodowane jest to strukturą fizyczną mączki, która początkowo występuje w formie sklejonych większych lub mniejszych bryłek, które przy wprowadzeniu w strefę wysokich temperatur ulegają natychmiastowemu rozpadowi na pojedyncze ziarna i prawie eksplozywnemu spalaniu wydzielonych gazów pirolitycznych. Powoduje to bardzo szybki wzrost temperatury i powstanie znacznych obciążeń cieplnych w strefie przedniego sklepienia kotła, które są niekorzystne dla żywotności i eksploatacji kotła, a szczególnie z powodu powstania spieków popiołu, w które zatapiane są ziarna węgla i ziarna mączki.

Bardziej interesujące może być współspalanie mączki w kotłach cyklonowych z ciekłym odprowadzeniem żużla, gdzie struktura ziarnowa mączki nie ma dużego znaczenia. Wówczas można by pominąć etap przemiału – a własności kinetyczne i własności fizyczne popiołu, temperatury mięknięcia i topliwości – sprzyjają odprowadzeniu żużla w stanie ciekłym.

Przeprowadzone dotychczas próby współspalania mączki z węglem lub biomasą w kotłach fluidalnych i w kotłach z ciekłym odprowadzeniem żużla nie wykazały żadnego niepożądanego wpływu na emisję spalin przy zachowaniu właściwej koncentracji tlenu i temperatury w strefie spalania.

Nie istnieją żadne przesłanki do tego, aby pogorszyły się wyniki emisji substancji szkodliwych do atmosfery z urządzeń energetycznych, w których jest współspalana lub spalana samoistnie mączka mięsno-kostna. Dla osiągnięcia tego celu należy jednak zachować odpowiednie warunki termiczne i kinetyczne w komorach spalania, takie jak minimalna temperatura procesu 850ºC, minimalny czas przebywania mączki w strefie reakcji – 2 s i minimalna zawartość tlenu – 6%. Nowe uregulowania prawne w zakresie spalania mączki nie przewidują żadnych obwarowań

w zakresie minimalnych zawartości tlenu w strefie reakcji. Dostarczanie i składowanie mączki z punktu widzenia emisji pyłów do otoczenia jest bezpieczne, ponieważ wykluczone jest pylenie ze względu na fakt, że mączka i zawarty w niej tłuszcz nie są substancją pylistą, a raczej zwartą, lepką, tworzącą strukturę grudkowatą, niekiedy o znacznych rozmiarach. W przypadku małej zawartości tłuszczu mączka posiada strukturę drobnych ziaren, które mogą powodować emisję pyłów podczas transportu lub napełniania zasobników. Należy wówczas stosować szczelne instalacje z odsysaniem powietrza, które powinno być przeznaczone do spalania.

Badania fizykochemiczne i kinetyczne mączki mięsno-kostnej

Badania własności fizykochemicznych mączki ograniczyły się do przeprowadzenia oznaczeń analizy technicznej i elementarnej, gęstości i analizy ziarnowej. Oznaczenia wykonano zgodnie z PN odniesioną do paliw stałych. Przeprowadzono również oznaczenia tych samych parametrów dla karbonizatu otrzymanego w trakcie szybkiej pirolizy maczki w temperaturze 850°C. Wyniki przeprowadzonych oznaczeń przedstawione zostały w tabeli 1. Wyniki oznaczeń własności karbonizatu odniesione zostały do mączki, jako substancji wyjściowej i do karbonizatu, jako substancji samoistnej.

Własności kinetyczne badanych karbonizatów wyznaczono metodą dokładnie opisaną w [16–19].

Badania przeprowadzono dla próbek o uziarnieniu roboczym, pobranych z podajnika technologicznego transportującego mączkę na składowisko. Badano tzw. średnie próbki mączki pochodzące ze zwierząt padłych oraz próbki pochodzące wyłącznie z odpadów kostnych i wyłącznie z odpadów tkanki mięsnej.

Wyniki oznaczeń analizy technicznej badanych próbek w stanie „roboczym" (dostarczonym) przedstawiono w tabeli 2.

Kości oraz tkanka mięsna wchodzące w skład próby „średniej" maczki różnią się między sobą w istotny sposób zawartością wilgoci (W^r) i popiołu (A^r) oraz części lotnych (V^r). Występujące różnice wywierają znaczący wpływ na przebieg procesu suszenia i termicznego rozkładu. W wyniku stwierdzonych różnic, zarówno mechanizm procesu pirolizy jak własności fizykochemiczne i kinetyczne produktów rozkładu różnią się między sobą w bardzo istotny sposób.

W celu zachowania podobnych warunków termicznych, badania przeprowadzono dla próbek o jednakowej początkowej grubości, równej 10 mm. Badania prowadzono w atmosferze azotu w przedziale temperatur od 50 do 1200°C. Zważona próbka wprowadzana była do komory o ustalonej temperaturze i przetrzymywana do czasu ustabilizowania swojej masy. Do środka próbki wprowadzany był termoelement, który mierzył temperaturę wnętrza próbki w czasie jej pobytu w komorze. Wydzielona wilgoć i gazy pirolityczne były odprowadzane na zewnątrz komory w taki

Tabela 1

Własności fizykochemiczne mączki mięsno-kostnej i karbonizatu

Lp	Rodzaj oznaczenia	Symbol	Wymiar	Mączka	Karbonizat, odniesienie do mączki	Karbonizat 100%
1	Wilgoć	W^r	%	4,21	–	0,00
2	Popiół	A^r A^d	% %	17,80 18,58	17,80 18,58	73,26 73,26
3	Zawartość części lotnych	V^r V^d	% %	71,50 74,64	71,50 74,64	0,00 0,00
4	Zawartość karbonizatu	K^r K^d	% %	6,49 6,78	6,49 6,78	26,74 26,74
5	Ciepło spalania	Q^r_c Q^d_c	kJ/kg kJ/kg	23977	2201 2299	9069 33915
6	Wartość opałowa	Q^r_i Q^d_i	kJ/kg kJ/kg	22438 23533	2201 2299	9069 33915
Skład elementarny						
7	Węgiel	C^d	%	48,00	3,25	100,00
8	Wodór	H^d	%	7,06	0	6
9	Azot	N^d	%	3,56	0	0
10	Siarka	S^d_c	%	0,10	0	0
11	Tlen	O^d	%	22,70	0	0
12	Teoretyczna ilość powietrza	W^{tr}_p	m^3/kg	5,077	0,107	3,300
13	Gęstość pozorna	d^r_a	g/cm^3	0,627	–	0,193
14	Porowatość	ε	%	27,65	–	88,16

Tabela 2

Wyniki oznaczeń analizy technicznej badanych prób mączki

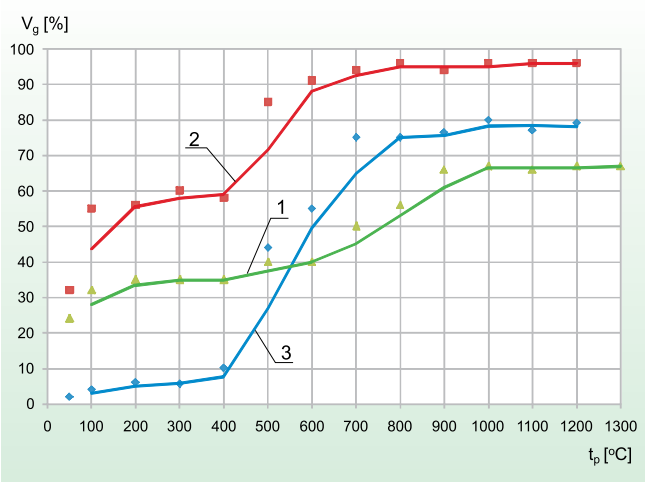
Lp	Rodzaj oznaczenia	Symbol	Wymiar	Próba „średnia”	Tkanka mięsna	Kości
1	Wilgoć	W^r	%	4,21	57,10	34,85
2	Popiół	A^r	%	17,80	0,60	25,58
3	Zawartość części lotnych	V^r	%	71,50	38,13	30,44
4	Zawartość karbonizatu	K^r_v	%	6,49	4,17	9,15
5	Ciepło spalania	Q^v_c	kJ/kg	23977	12850	11935
6	Wartość opałowa	Q^{rl}	kJ/kg	22438	10680	9934
7	Gęstość nasypowa	d^n	kg/m^3	548	657	474

sposób, aby ciśnienie nad badaną próbką było stałe, zbliżone do ciśnienia otoczenia. Szybkość nagrzewu ziaren mączki jest zależna od temperatury komory i zmienia się w przedziale od 2 deg/min do 1,5x10^3 deg/s. Dla temperatur komory powyżej 700°C szybkości nagrzewu są na tyle znaczne, że zmianie ulega mechanizm termicznego rozkładu substancji organicznej mączki. Wskutek tej zmiany w gaz węglowodorowy przechodzi znacznie większa ilość substancji niż to wynika z normy węglowej. Z gazem węglowodorowym wychodzi duża ilość atomów węgla (C), które są wyrywane z siatek krystalicznych, tworząc po alomeracji bezpostaciową formę sadzy.

Pomiar temperatury wewnątrz próbki pozwolił oszacować wpływ tzw. wewnętrznego tlenu zawartego w substancji organicznej na przebieg procesu termicznego rozkładu mączki. W fazie odparowania wilgoci tlen organiczny nie wywiera żadnego wpływu na przebieg procesu i nie stwierdzono jego obecności w odprowadzanej (parze wodnej) wilgoci. Wzrost temperatury wewnątrz próbki zaczęto obserwować w temperaturach komory powyżej 350°C. Wielkość różnicy temperatury pomiędzy temperaturą otoczenia a temperaturą wnętrza próbki rośnie ze wzrostem temperatury komory do wartości tp~1000°C. Powyżej tej temperatury nie obserwuje się już znacznego przyrostu różnicy temperatur, a jedynie przesunięcie maksymalnych wartości w kierunku początku procesu.

Wpływ temperatury komory na ilość wydzielanych gazów „średniej” próby mączki i jej składników kostnych i mięsnych przedstawiony został na rysunku 1. Ilość wydzielonych gazów obejmuje zarówno wilgoć (W^r) jak i części lotne (V^r). Ubytek masy próbki określony został w udziałach masowych, w momencie gdy masa próbki w danej temperaturze komory była ustabilizowana w ciągu 5 minut. Przetrzymywanie próbki w danej temperaturze przez okres 5 minut od momentu stwierdzenia braku spadku masy próbki gwarantowało zakończenie przemian fizykochemicznych w substancji organicznej i nieorganicznej w danej temperaturze. Największa ilość gazów pirolitycznych została wydzielona z mączki pochodzącej z tkanki mięsnej, a najmniejsza z kości. Sumaryczna ilość gazów pirolitycznych i pary wodnej wydzielona z tkanki mięsnej wynosi około 96,32%, z próby „średniej” około 78,95%, a z kości około 67,61%. Najmniejsza ilość karbonizatu pozostała po odgazowaniu mączki z tkanki mięsnej, około 3,08%, z próby „średniej” karbonizatu pozostała około 3,25%, a z kości około 6,81%. Ziarna mączki pochodzącej z tkanki mięsnej ulegają najszybciej przemianom termicznego rozkładu.

Intensywny rozkład substancji organicznej występuje już w temperaturach 450-600°C. W temperaturze około 700°C następuje prawie całkowity termiczny rozkład tkanki mięsnej, który osiąga stałą wartość w temperaturach wyższych od 800°C.



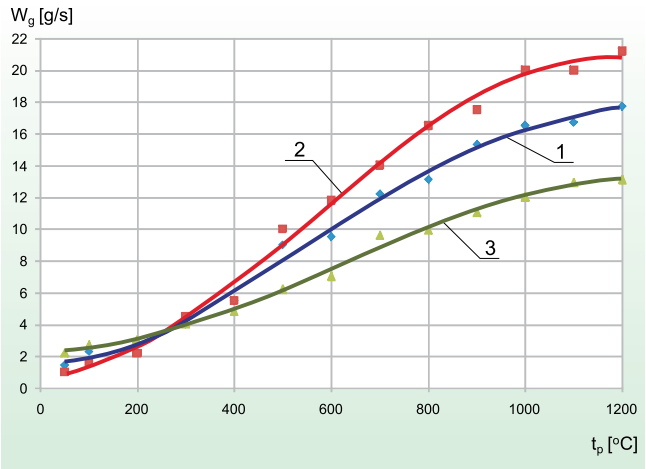
Rys. 1. Ilość wydzielonych gazów pirolitycznych w zależności od temperatury komory i składnika mączki

1– próba „średnia”, 2– tkanka mięsna, 3– kości

Zupełnie inny przebieg termicznego rozkładu obserwuje się w przypadku mączki pochodzącej z kości. Do temperatury 800-900°C obserwuje się powolny wzrost intensywności termicznego rozkładu substancji organicznej kości. W temperaturach 850-950°C ilość wydzielonych gazów pirolitycznych rośnie dość intensywnie, przyjmując ustaloną wartość dla temperatur większych od 1000°C. W wyższych temperaturach otoczenia termiczny rozkład substancji organicznej mączki z kości nie powoduje wzrostu ilości wydzielonych gazów pirolitycznych. W karbonizacie powstaje stała ilość atomów węgla organicznego impregnowana substancją nieorganiczną popiołu. Szybkość wydzielania gazów pirolitycznych i pary wodnej jest zależna od rodzaju badanej próbki i od temperatury komory.

Rysunk 2 przedstawia zależność szybkości wydzielania gazu z badanej próbki w zależności od temperatury komory. Określone szybkości (W_g) odnoszą się do złoża stacjonarnego o średnicy 2 cm i wysokości 1 cm. Przeprowadzone pomiary miały głównie na celu pokazanie różnic, jakie występują w czasie termicznej obróbki substancji tkanki mięsnej i kości, głównych składników mączki zwierzęcej.

Szybkość odparowania wilgoci badanych prób jest do siebie zbliżona. Do temperatur około 300°C najwyższą szybkość wydzielania pary wodnej i różnego rodzaju niezwiązanych chemicznie gazów posiadają ziarna kości. Powyżej temperatury 300°C rozpoczyna się proces termicznego rozkładu substancji organicznej. Szybkość wydzielania gazów znacznie wzrasta ze wzrostem temperatury ośrodka komory. Najwyższa szybkość termicznego rozkładu jest charakterystyczna dla ziaren tkanki mięsnej. Szybkość termicznego rozkładu ziaren kości jest prawie dwukrotnie mniejsza.



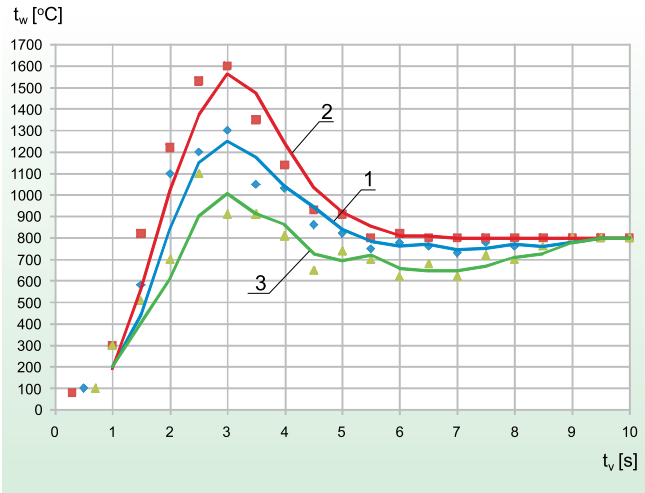
Rys. 2. Zależność szybkości wydzielania gazów pirolitycznych od temperatury i rodzaju składnika mączki

1– próba średnia", 2– tkanka mięsna, 3– kości

Pomiar temperatury wewnątrz badanej próbki miał na celu dostarczenie danych umożliwiających oszacowanie ciepła rozkładu substancji organicznej mączki. Pomiar temperatury otoczenia komory (t_p) oraz pomiar temperatury wnętrza próbki (t_w) pozwalają określić wpływ reakcji chemicznych przebiegających z udziałem tlenu organicznego (O_2) oraz gazów palnych zawierających wodór (H_2) i węgiel (C) organiczny, na ilość wydzielonej energii cieplnej w trakcie procesu pirolizy. Pomiar wnętrza próbki pozwala określić mechanizm termicznego rozkładu, jako mechanizm egzotermiczny – przy nadwyżce $t_w>t_p$ – lub mechanizm endotermiczny – przy nadwyżce $t_p>t_w$. Powyższe pomiary służą do oszacowania tzw. ciepła rozkładu substancji organicznej w procesie pirolizy.

Rysunek 3 przedstawia charakter zmian temperatury wnętrza próbki w trakcie pirolizy w temperaturze komory t_p=800°C. Przedstawione wyniki pokazują charakter zmian mechanizmu termicznego rozkładu zachodzącego w substancji tkanki mięsnej, kości i próby „średniej". Wzrost temperatury wnętrza próbki powyżej 800°C świadczy o przebiegu procesu spalania przy udziale tlenu organicznego, spadek temperatury wnętrza (t_w) poniżej temperatury otoczenia t_p=800°C świadczy o przebiegu reakcji endotermicznych, głównie w substancji mineralnej kości.

Najwyższą wartość temperatury wewnątrz próbki (t_w) stwierdzono dla tkanki mięsnej. Dodatnie wartości temperatury wnętrza próbki w stosunku do temperatury otoczenia utrzymują się w całym okresie procesu pirolizy. Świadczy to o przebiegu egzotermicznych reakcji utleniania wodoru i innych gazów palnych w czasie termicznego rozkładu. Przebieg temperatur wnętrza próbki (t_w) w czasie pirolizy ziaren kości świadczy o przebiegu reakcji egzotermicznych w pierwszej fazie procesu, gdzie w reakcjach bierze udział tlen organiczny i przebiegu reakcji endotermicznych w drugiej części procesu, gdzie występuje rozkład substancji mineralnej kości po wyczerpaniu tlenu organicznego. Przebieg mechanizmu pirolizy ziaren próby „średniej" jest zależny od udziału w próbce tkanki mięsnej i kości i ma charakter pośredni między oboma składnikami.



Rys. 3. Zależność temperatury wnętrza próbki (t_w) od czasu nagrzewu i rodzaju składnika mączki

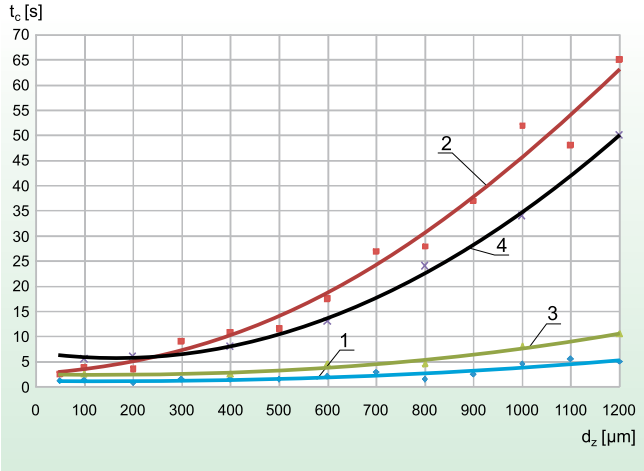
1 – próba „średnia", 2 – tkanka mięsna, 3 – kości

Rysunek 4 przedstawia zależność całkowitego czasu wypalania ziaren mączki w zależności od wielkości ziarna w temperaturze komory t_p = 800°C.

Dla porównania przedstawiono całkowity czas wypalania ziaren węgla brunatnego i antracytu.

Najkrótszy całkowity czas wypalania (T_c) posiadają ziarna karbonizatu pochodzącego z tkanki mięsnej. Czas ten jest prawie dwukrotnie krótszy od czasu wypalania karbonizatu węgla brunatnego, który charakteryzuje się największą reakcyjnością wśród węgli kopalnych. Czas wypalania małych ziaren karbonizatu pochodzącego z kości jest prawie 3-krotnie dłuższy od czasu wypalania ziaren karboniztu mięsnego, a ziaren dużych (większych od 1000 μm) jest prawie 10-krotnie dłuższy. Czas wypalania ziaren karbonizatu pochodzącego z kości w przypadku ziaren mniejszych od 400 μm jest krótszy od czasu wypalania ziaren antracytu, a w przypadku ziaren większych jest prawie o 20% dłuższy. Ziarna karbonizatu pochodzącego z kości charakteryzują się mniejszą reakcyjnością niż ziarna karbonizatu antracytu. Ziarna tkanki mięsnej i ziarna kości posiadają zupełnie odmienne własności kinetyczne. Ziarna próby „średniej" tworzą mieszankę, której proces spalania jest bardzo wydłużony w czasie i przebiega w bardzo odmiennych warunkach temperaturowych. Z technicznego punku widzenia trudno jest znaleźć technologię spalania, w której pogodzony byłby wymóg jednoczesnego spalania obu składników w tym samym czasie i w tej samej przestrzeni reakcyjnej. Ziarna karbonizatu kości dla całkowitego wypalenia wymagają utrzymania dodatniego bilansu ciepła ze strony otoczenia, szczególnie w końcowej fazie spalania i długiego czasu na całkowite utlenienie atomów węgla „zatopionych" w substancji mineralnej. Należy przy tym zwracać uwagę na fakt, aby nie przekroczyć temperatury mięknięcia

popiołu, która powoduje powstanie spieków i powstanie niedopału w postaci „zatopionych” w spiekach atomach węgla.



Rys. 4. Całkowity czas wypalania ziaren karbonizatu w zależności od wielkości ziarna i rodzaju substancji palnej

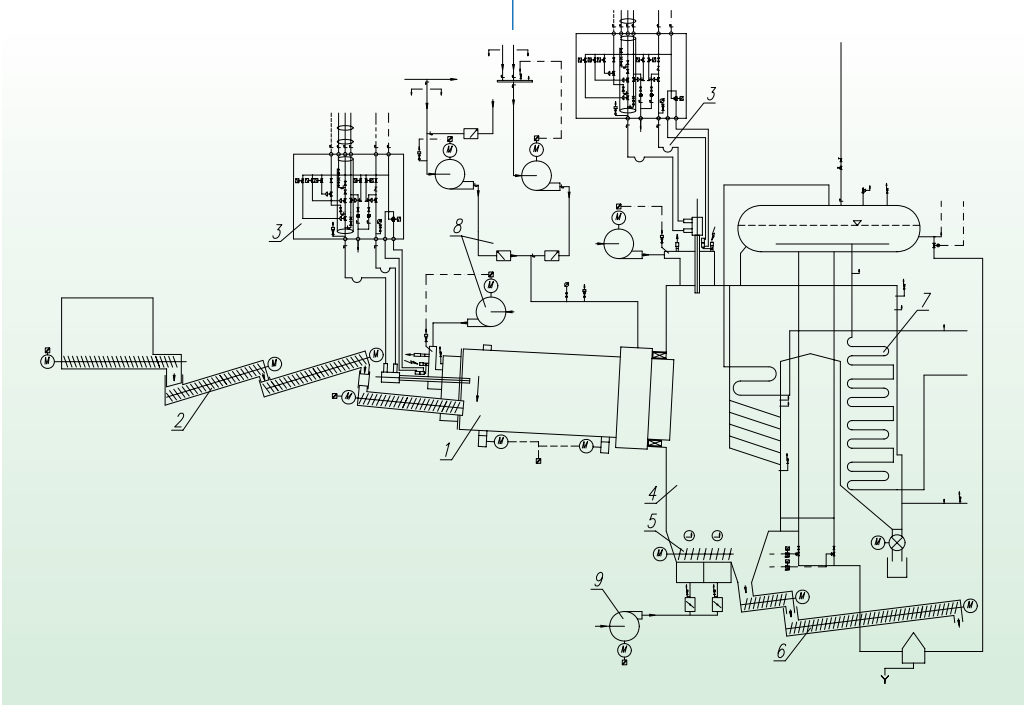
1 – karbonizat z tkanki mięsnej, 2 – karbonizat kości, 3 – karbonizat węgla brunatnego, 4 – karbonizat antracytu

Zupełnie odmienny charakter spalania posiadają ziarna tkanki mięsnej. Prawie cała substancja organiczna przechodzi w początkowej fazie w gaz pirolityczny, który ulega natychmiastowemu zapłonowi i spalaniu w przestrzeni komory, płomieniem gazowym z bardzo wysoką koncentracją wydzielonego ciepła. Temperatura w strefie płomienia gazowego rzędu 1500–1700°C jest o kilkaset stopni większa od dopuszczalnej temperatury (około 850°C) wypalania ziaren kości.

Odmienne własności fizykochemiczne i kinetyczne obu składników mączki narzucają taką technologię spalania, która zapewnia jednoczesny przebieg początkowych faz suszenia i pirolizy w atmosferze redukcyjnej oraz zapewni proces spalania gazów pirolitycznych i karbonizatu z tkanki mięsnej oraz karbonizatu z kości w odrębnych przestrzeniach i w różnym czasie. Warunki te spełnia technologia „KJN”, w której proces suszenia i pirolizy odbywa się w atmosferze redukcyjnej w komorze obrotowej, a proces spalania produktów pirolizy odbywa się w komorze fluidalnej bezpośrednio połączonej z komorą obrotową. Proces spalania gazów pirolitycznych i karbonizatu mięsnego przebiega w górnej części komory fluidalnej, a karbonizat z kości ulega spaleniu w złożu fluidalnym utworzonym w dolnej części komory. Technologia „KJN” w pełni realizuje stawiane wymogi odnośnie do optymalizacji procesu spalania i minimalizacji emisji substancji szkodliwych do otoczenia.

Proces suszenia i pirolizy mączki w piecu obrotowym

Proces pirolizy najogólniej pojęty, jest to proces termicznego rozkładu substancji organicznej paliwa przebiegający w atmosferze redukcyjnej-beztlenowej. Taki proces jest realizowany w komorze obrotowej (rys. 5). Mączka mięsno-kostna jest podawana do komory obrotowej, w której znajdują się jedynie gazy spalinowe pochodzące ze spalania paliwa ciekłego lub gazu w palniku zainstalowanym w płycie czołowej komory. Spalanie paliwa ciekłego lub gazowego odbywa się w warunkach stechiometrycznych lub podstechiometrycznych, stąd w komorze obrotowej w strefie suszenia i pirolizy



Rys. 5. Schemat instalacji do spalania mączki mięsno-kostnej

1– komora obrotowa, 2– układ przygotowania i podawania mączki, 3– układ paliwa rozpałkowo-podtrzymującego, 4– fluidalna komora spalania, 5– złoże fluidalnego, 6– układ odprowadzania popiołu, 7– kocioł odzysknicowy, 8– układ powietrza zasilającego komorę spalania, 9– układ gazu fluidyzacyjnego

występuje atmosfera redukcyjna o temperaturze 1000–1300°C. Proces suszenia i pirolizy maczki przebiega więc w strefie wysokich temperatur przy zerowej zawartości tlenu, w warunkach udaru cieplnego. Proces szybkiej pirolizy przebiega jednak przy udziale tlenu organicznego.

Tlen organiczny powstaje w trakcie reakcji termicznego rozkładu, powodując egzotermiczne reakcje utleniania, w pierwszej kolejności wodoru organicznego i lekkich frakcji węglowodorowych. Udział tlenu „wewnętrznego" w reakcjach utleniania powoduje wzrost temperatury w strefie reakcji i daje dodany efekt cieplny w fazie pirolizy mączki. Proces spalania paliw konwencjonalnych, biomasy, odpadów komunalnych, odpadów zwierzęcych czy mączki mięsno-kostnej można prowadzić w komorze spalania, która posiada chłodzenie wodne lub gazowe, lub posiada izolację termowytrzymałą o odpowiedniej grubości. Takich warunków nie można stworzyć w komorze obrotowej, która stanowi jedno z urządzeń ciągu technologicznego „KJN" do termicznej utylizacji mączki (rys. 5). Komora obrotowa musi jedynie zapewnić warunki dla procesu suszenia i pirolizy mączki. Komora obrotowa wykonana jest z wewnętrznej wymurówki, która składa się z zewnętrznej warstwy betonu żaroodpornego i z warstwy wewnętrznej termoizolacyjnej. Na zewnątrz wymurówka ograniczona jest płaszczem blaszanym. Stosowane obecnie betony żaroodporne wytrzymują teoretycznie temperatury rzędu 1350–1400°C, a betony i materiały termoizolacyjne temperatury ok. 1100–1200°C. Przekroczenie podanych zakresów temperaturowych kończy się z reguły popsuciem wymurówki i doprowadzeniem do stanu awaryjnego komory obrotowej. Grubość betonu żaroodpornego przyjmowana jest przeważnie 15–20 cm, a grubość warstwy termoizolacyjnej również w granicach 15–20 cm. Przy wewnętrznej temperaturze ok. 1100°C i sumarycznej grubości wymurówki 30 cm, temperatura zewnętrzna płaszcza komory wynosi ok. 60–65°C, co nie przekracza tzw. bhpowskiej temperatury, która wynosi 65°C. Ciężar wymurówki przy średnicy płaszcza komory 3000 mm i długości 10 000 mm wynosi około 36 000 kg.

Wzrost temperatury wewnątrz komory do temperatury około 1400°C zmusza do zastosowania wymurówki z kształtek szamotowych. Przy grubości 30 cm wymurówka komory waży około 60 000 kg, a temperatura zewnętrznej ścianki płaszcza komory wynosi ok. 240–260°C. Zastosowanie materiałów termoizolacyjnych o bardzo wysokiej wytrzymałości termicznej, z jednej strony prawie podwaja ciężar komory obrotowej, a z drugiej strony powoduje znaczne przekroczenie dopuszczalnych temperatur zewnętrznego płaszcza komory. Należy tu również zaznaczyć, że teoretyczne temperatury spalania stałych paliw konwencjonalnych, biomasy i APE (alternatywne paliwa energetyczne) są z reguły większe od temperatury 1400°C i znajdują się w przedziale 1500–1700°C. Spalanie w komorze obrotowej doprowadziłoby w konsekwencji do znacznych, praktycznie nierozwiązalnych technicznie problemów konstrukcyjnych, eksploatacyjnych i bhp. Problemy eksploatacyjne i bezpieczeństwa dla obsługi oraz trwałość i niezawodność elektroniki w przypadku umieszczenia komory obrotowej w zamkniętym pomieszczeniu kotłowni byłyby szczególnie trudne do rozwiązania. Proces spalania mączki w komorze obrotowej jest niemożliwy również z tego powodu, że metalowego płaszcza komory nie można zastąpić powierzchnią ogrzewalną wykonaną z rur, przez które przepływałaby woda lub para wodna.

Proces termicznej utylizacji mączki może przebiegać przy równoczesnym nakładaniu się procesu suszenia, pirolizy i spalania tylko wówczas, gdy komora spalania ograniczona jest ścianami z rurowych powierzchni ogrzewalnych chłodzonych wodą lub parą wodną.

Proces spalania karbonizatu i cząstek kości w złożu fluidalnym

Technologia złoża fluidalnego to znana od wielu lat metoda wywodząca się z przemysłu cementowniczego, zastosowana w przemyśle energetycznym, jako rozwiązanie umożliwiające spalanie gorszych gatunków paliw konwencjonalnych i paliw odpadowych (alternatywnych paliw energetycznych, APE) nie nadających się do tradycyjnych palenisk kotłów energetycznych. Warstwa fluidalna posiada doskonałe własności wymieszania zawartości złoża, utrzymania ciężkich frakcji paliwowych aż do ich całkowitego wypalenia oraz daje możliwość wprowadzenia sorbentów wiążących zawartą w paliwie siarkę i inne związki chemiczne, które stanowią zagrożenie dla środowiska. Złoże fluidalne daje również możliwość kontroli szybkości procesu spalania, a więc intensywności wydzielania ciepła, którego miarą jest między innymi temperatura złoża, poprzez podawanie do złoża gazu fluidyzacyjnego stanowiącego mieszankę spalin pobieranych za wentylatorem wyciągowym oraz powietrza pobieranego z otoczenia lub z podgrzewacza kotłowego. Ponieważ szybkość spalania fazy stałej jest funkcją koncentracji tlenu w gazie fluidyzacyjnym, można tak ustalić proporcje pomiędzy spalinami a powietrzem, aby koncentracja tlenu w złożu pozwalała uzyskać temperaturę złoża, mniejszą od temperatury mięknięcia popiołu. Złoże fluidalne jest szczególnie przydatne do wypalania cząstek kości pochodzących z mączki mięsno-kostnej. Struktura ziarnowa mączki, a zwłaszcza kości charakteryzuje się dużym rozrzutem wymiarowym z przewagą ziaren o wymiarach powyżej 1mm.

Inną cechą substancji kości jest ich niska szybkość spalania, kilkukrotnie niższa od szybkości spalania ziaren karbonizatu pochodzącego z tkanki miękkiej mączki. Złoże fluidalne jest w tym przypadku idealnym rozwiązaniem problemu całkowitego spalania ziaren kości w temperaturach 750–850°C, niższych od temperatury mięknięcia popiołu (ok. 825°C). Utrzymanie niskiego zakresu temperaturowego 750–850°C w złożu (który wynika z zawartości Ca, P, K i Na w substancji mineralnej kości) możliwe jest dzięki dobraniu odpowiedniej koncentracji O_2 w gazie fluidyzacyjnym, który stanowi mieszaninę powietrza i spalin. Uzyskany ze złoża popiół nie zawiera wówczas w ogóle cząstek węgla organicznego ani śladów niespalonych ziaren kości, lecz stanowi cenny surowiec do produkcji nawozów, zawierający duże ilości fosforu, potasu i wapnia.

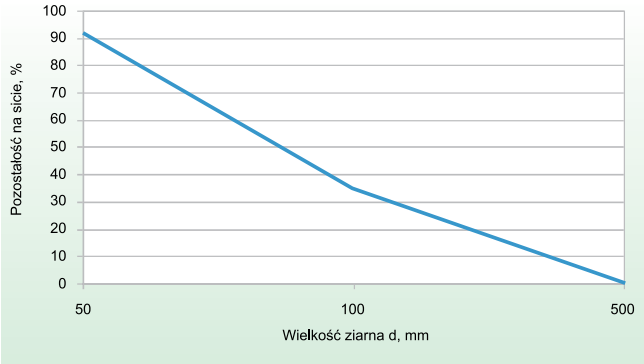
Gaz fluidyzacyjny przepływający przez złoże, które stanowi mieszaninę materiału inertnego, karbonizatu i kości powoduje wypalanie substancji palnej zawartej w karbonizacie i kościach. Gaz fluidyzacyjny nie rozcieńcza gazów powstałych ze spalania w górnej części komory gazów pirolitycznych, lecz stanowi element technologiczny, który umożliwia powstanie złoża fluidalnego. Gaz fluidyzacyjny przepływając przez warstwę materiału złoża z prędkością większą od tzw. prędkości krytycznej,

charakterystycznej dla ziarnistości materiału inertnego, ziarnistości karbonizatu i kości powoduje, że warstwa zaczyna fluidyzować i pojawiają się pęcherze gazowe. Nad górną granicą warstwy znajduje się przestrzeń separacji, do której przepływają najdrobniejsze frakcje.

W celu zapewnienia dobrej fluidyzacji złoża w szerokim zakresie obciążeń, co jest warunkiem niedopuszczenia do spiekania się cząstek złoża przyjęto że prędkość przepływu gazu fluidyzacyjnego – w odniesieniu do przekroju poprzecznego złoża fluidalnego (dna sitowego) będzie zawierać się w przedziale od 1 do 4 m/s, a najkorzystniej powinna wynosić 3 – 4 m/s, przy pełnym obciążeniu instalacji. Takie prędkości gazu zapewniają wynoszenie cząstek złoża na parę metrów w górę i zapobiegają tworzeniu się spieków przy temperaturze złoża ok. 850°C oraz zapewnią „tonięcie" ziaren karbonizatu i kości w złożu. Aby utrzymać odpowiednie prędkości fluidyzacji w całym zakresie przewidywanych zmian obciążenia cieplnego instalacji nie zwiększając nadmiernie ilości powietrza pod ruszt fluidyzacyjny, co powodowałoby zbyt szybkie spalanie karbonizatu i podnoszeniu temperatury w złożu, konieczne jest zastosowanie recyrkulacji spalin z za wentylatora ciągu.

Powyższe zabiegi mają na celu utrzymanie takich parametrów technologicznych złoża, aby złoże funkcjonowało prawidłowo, było całkowite wypalenie karbonizatu i kości oraz aby nie tworzyły się spieki. Pęcherzykowe stacjonarne złoże jest optymalnym rozwiązaniem dla proponowanej instalacji o wydajności 2-5 t/h mączki mięsno-kostnej. Proces spalania mączki przebiega optymalnie pod względem termicznej sprawności spalania i minimalnej emisji substancji szkodliwych do atmosfery (NO_x), gdy temperatura w całej objętości złoża aż do jego górnego poziomu wynosi około 850–900°C. Podstawowym parametrem decydującym o utrzymaniu wyrównanego profilu temperatury jest uziarnienie złoża. Mączka mięsna zawiera stosunkowo mało popiołu, z czego znaczna część na skutek bardzo małej gęstości pozornej unoszona jest z gazami spalinowymi do komory kotła odzysknicowego.

Aby wytworzyć właściwe złoże fluidalne materiał inertny musi być do komory fluidalnej dostarczany okresowo. Ilość i częstotliwość dostarczania materiału inertnego do komory musi być określona w sposób eksperymentalny w trakcie optymalnej pracy instalacji. Materiał inertny może stanowić piasek kwarcowy lub znacznie tańszy żużel kotłowy odpowiednio rozdrobniony. Wymagana ziarnistość materiału inertnego określona analogicznie jak dla fluidalnych kotłów spalających węgiel kamienny lub brunatny podana została na rysunku 6.



Rys. 6. Charakterystyka uziarnienia materiału inertnego złoża

Prawidłowość dobranej ziarnistości materiału inertnego zostanie zweryfikowana doświadczalnie w czasie pracy paleniska. Dobór uziarnienia będzie bowiem decydował o rozkładzie ciśnień i temperatur w złożu oraz o lotności materiału inertnego w komorze. Strumień unoszonego materiału inertnego odbiera ciepło z dolnej części złoża, gdzie spalany jest karbonizat i kości i przenosi je do górnej części komory fluidalnej, gdzie ciepło przekazuje powierzchni ogrzewalnej parownika. Strumień unoszonego materiału inertnego pozwala utrzymać wyrównaną temperaturę wzdłuż wysokości komory fluidalnej. Właściwości popiołu ze spalonej substancji karbonizatu i kości mają podstawowy wpływ na kształtowanie się rozkładu ziarnowego materiału tworzącego złoże fluidalne, a tym samym decydują o strumieniu unoszonego materiału złoża, tj.: popiołu, kości i karbonizatu.

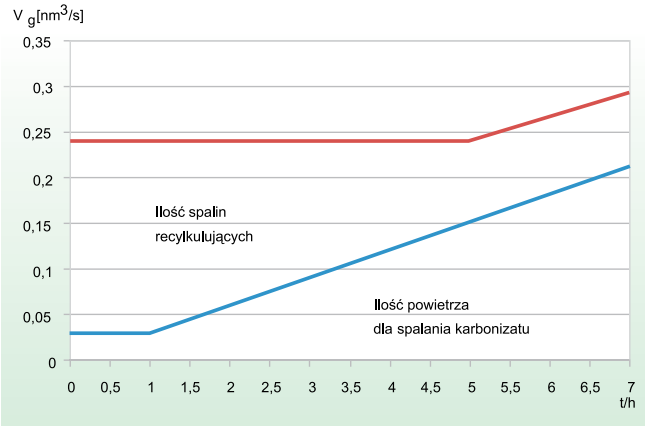
Struktura ziarnowa materiału inertnego złoża, w przypadku spalania mączki techniką „KJN" nie ma wpływu na strukturę ziarnową karbonizatu i kości podawanych do złoża. Struktura ziarnowa karbonizatu i kości jest bowiem formowana w fazie suszenia i szybkiej pirolizy w komorze obrotowej. O zachowaniu się ziaren karbonizatu w złożu fluidalnym nie decyduje bowiem rozmiar cząstek, lecz gęstość właściwa (pozorna) substancji karbonizatu. Przeciętna gęstość pozorna karbonizatu pochodzącego z szybkiej pirolizy tkanki mięsnej waha się od 0,1 do 0,29 g/cm^3 w zależności od warunków temperaturowych pirolizy i rozmiarów ziaren mączki. Powstały karbonizat ma strukturę bardzo podobną do cząstek sadzy. Nie obserwuje się struktur zbliżonych do ziaren, lecz do płatków o rozwiniętej kłaczkowatej powierzchni. Taka struktura fizyczna karbonizatu jest główną przyczyną jego wysokiej reakcyjności w stosunku do tlenu. Szybkość spalania karbonizatu jest wielokrotnie większa od szybkości spalania kości. Jest to jedna z głównych przyczyn znacznej przewagi ziaren kości w paliwie złoża. Prowadzone badania wykazały, że ziarna karbonizatu unoszone są przez gaz fluidyzacyjny i spalają się w górnej części złoża, a ziarna kości jako znacznie cięższe przebywają głównie w dolnej części złoża. W miarę wypalania przenoszą się stopniowo do części środkowej, gdzie ulegają całkowitemu spaleniu.

W przeciwieństwie do złoża fluidalnego, w którym spala się węgiel o uziarnieniu uzależnionym od uziarnienia materiału inertnego, o charakterze złoża w przypadku spalania mączki mięsno-kostnej decyduje przede wszystkim uziarnienie materiału inertnego i składnika mączki, jakim są ziarna kości. W przypadku zbyt niskiego uziarnienia kości trzeba się liczyć z dużym unoszeniem drobnych frakcji kości z komory fluidalnej do powierzchni ogrzewalnych kotła odzysknicowego, co powoduje zwiększenie zawartości części palnych w lotnym popiele i konieczność ciągłego uzupełnienia materiału inertnego w złożu. Biorąc pod uwagę szybkość wypalania cząstek karbonizatu ($K_s^c \sim 10^5$ g/cm^{2}s) wysokość fluidalnej komory paleniskowej powinna zapewnić czas pobytu cząstek gazu (ziarna karbonizatu poruszają się z prędkością gazu) około 2–3 s, przy prędkości gazu odniesionego do przekroju poprzecznego komory paleniskowej ok. 2 m/s.

W celu zapewnienia dobrej fluidyzacji złoża w zakresie obciążeń od 1 do 5 t/h mączki, co jest warunkiem niedopuszczenia do spiekania się cząstek złoża, przyjęto, że prędkość gazu fluidyzacyjnego – powietrze i spaliny recyrkulacyjne – odniesiona do przekroju rusztu fluidyzacyjnego i temperatury w złożu około 850°C będzie wynosić około 3 m/s przy pełnym obciążeniu instalacji. Przy tym należy

ograniczyć ilość powietrza w gazie fluidyzacyjnym do takiej ilości, aby ograniczyć szybkość spalania karbonizatu od takiego poziomu, aby nie powstała zbyt wysoka temperatura w złożu, większa od temperatury mięknięcia popiołu. W tym celu należy zastosować fluidyzację złoża mieszanką o ilości powietrza nie większej jak ilość stechiometryczna w odniesieniu do karbonizatu mięsnego i kości. Ilość powietrza stechiometrycznego niezbędnego do spalania karbonizatu określono w wyniuk badań laboratoryjnych procesu pirolizy mączki mięsno-kostnej w temperaturze 850°C.

Ilość powietrza i spalin recyrkulacyjnych podawanych pod ruszt fluidalny w zależności od ilości podawanej mączki przedstawiono na rysunku 7. Przepływ gazu fluidyzacyjnego z prędkością od 1,5 do 2 m/s przez złoże fluidalne zapewni wynoszenie cząstek karbonizatu w górę złoża oraz ułatwi „tonięcie" cząstek karbonizatu w złożu. Zmiana koncentracji tlenu w gazie fluidyzacyjnym od 6 do 16% umożliwia utrzymanie temperatury w złożu na poziomie około 850°C, co zapobiega tworzeniu się spieków, kraterów i wadliwej pracy złoża.



Rys. 7. Skład gazu fluidyzacyjnego w zależności od ilości spalonej mączki

Wnioski

1. Technologia fluidalnego spalania mączki mięsno-kostnej w instalacji „KJN" spełnia wymogi optymalnej termicznej utylizacji zgodnie z Unijnymi Dyrektywami ze względu na maksymalną sprawność spalania i minimalną emisję substancji szkodliwych do otoczenia
2. W spalinach opuszczających układ nie ma substancji szkodliwych dla atmosfery. Gazy spalinowe składają się wyłącznie z CO_2, H_2O, N_2, O_2 i śladowych ilości CO ($\leqslant$ 20 ppm)
3. Popiół odprowadzany z paleniska fluidalnego nie zawiera żadnych substancji palnych oraz substancji szkodliwych dla gleby poza związkami wapnia i fosforu, które stanowią substancję mineralną materiału wsadowego. Emisja pyłów do atmosfery jest niska i jest mniejsza od 10 mg/um^3.
4. Instalacja zapewnia wszelkie niezbędne pomiary określające przebieg procesu utylizacji, jest w pełni wyposażona w aparaturę kontrolno-pomiarową. AKPiA posiada niezbędne systemy sterowania. Instalacja wyposażona jest w układ grafiki oraz rejestracji i archiwizacji danych, które pozwalają na przeprowadzenie dowolnej analizy pracy instalacji i przebiegu eksploatacji. Proces uruchomienia, pracy i wyłączania instalacji jest zautomatyzowany i przebiega według określonego algorytmu.

LITERATURA

Projektowana instalacja jest chroniona następującymi patentami i zgłoszeniami patentowymi, których właścicielem jest *ZBUS-TKW Combustion Sp. z o.o.*:

[1] Karcz H., Wosik W.: Patent nr 162314 z dnia 19.02.1990 r. pt. „Sposób chłodzenia i czyszczenia głowicy palnika olejowego dwuczynnikowego, układ do chłodzenia, czyszczenia głowicy palnika olejowego dwuczynnikowego"

[2] Karcz H.: Patent nr 181624 z dnia 18.01.1997 r. pt. „Układ zapłonu ciężkich paliw płynnych w komorze spalania kotła energetycznego"

[3] Karcz H.: Patent nr 175529 z dnia 05.11.1994 r. pt. „Sposób i układ automatycznego sterowania pracą gazodynamicznych palników mazutowych, rozpałkowo-podtrzymujących w kotłach energetycznych"

[4] Karcz H., Kopeć A., Ziona J.: Patent nr 165780 z dnia 18.02.1990 r. pt. „Węzeł armatury przypalnikowej do współpracy z palnikiem mazutowym rozpałkowym, zwłaszcza do rozpalania kotłów energetycznych"

[5] Karcz H., Zembrowski M., Tracz B., Ładogórski P., Garncarz T., Jodkowski W., Borowik Zb., Wosik W.: Patent nr 164172 z dnia 01.10.1990 r. pt. „Palnik do spalania paliwa ciekłego"

[6] Karcz H., Andryjowicz Cz., Butmankiewicz T., Sikorki Wł..: Zgłoszenie patentowe P351001 z dnia 03.12.2001 r. pt. „Sposób i skrzynia doprowadzenia powietrza do procesu spalania w komorach spalania kotłów energetycznych lub przemysłowych pieców technologicznych"

[7] Karcz H.: Patent nr 351191 z dnia 14.12.2001 r. pt. „Zespół dozoru płomienia"

[8] Karcz H, Butmankiewicz T., Sikorski Wł.: Zgłoszenie patentowe P360207 z dnia 19.05.2003 r. pt. „Sposób i instalacja do spalania odpadów zwierzęcych"

[9] Karcz H.; Butmankiewicz T.: Zgłoszenie patentowe P362586 z dnia 02.10.2003 r. pt. „Sposób i urządzenia do termicznej utylizacji odpadów organicznych"

[10] Karcz H., Butmankiewicz T., Andryjowicz Cz.: Zgłoszenie patentowe P362326 z dnia 22.09.2003 r. pt. „Sposób i układ spalania osadów pościelowych i innych odpadów komunalnych w układach energetycznych"

[11] Karcz H.; Jodkowski W.; Butmankiewicz T.: Zgłoszenie patentowe P363891 z dnia 05.12.2003 r. pt. „Sposób i układ spalania mączki organicznej i osadów pościekowych w kotłach energetycznych"

[12] Karcz H.; Butmankiewicz T.: Zgłoszenie patentowe P368330 z dnia 02.06.2004 r. pt „Sposób termicznej utylizacji odpadów zwierzęcych i organicznych"

[13] Karcz H.; Butmankiewicz T.: Wzór użytkowy 114966 z dnia 29.07.2004 r. pt. „Dno sistowe kotła fluidalnego"

[14] Karcz H.; Butmankiewicz T.: Zgłoszenie patentowe P370751 z dnia 18.10.2004 r. pt. „Instalacja i sposób odwadniania i suszenia osadów ściekowych"

[15] Karcz H.; Butmankiewicz T.; Nunberg J.; Jodkowski W.: Zgłoszenie patentowe P372523 z dnia 02.03.2005 r. pt. „Sposób i instalacja termicznej utylizacji toksycznych produktów odpadowych"

[16] Karcz H., Zembrzuski M.: Kinetyczne charakterystyki paliw stałych w świetle ich fizykochemicznych własności. *Archiwum Energetyki* 1974, nr 3, s. 135-151

[17] Karcz H., Zembrzuski M., Rybak W.: Wpływ budowy strukturalnej węgla na proces spalania ziaren pyłu węglowego. *Energetyka* 1978, nr 13, s. 473-475

[18] Zembrzuski M, Karcz H.: O fenomenologicznych badaniach nad spalaniem węgla. *Archiwum Termodynamiki i Spalania* 1979, nr 1, Vol 10, s. 5-17

[19] Karcz H., Zembrzuski M.: Laboratoryjne badania kinetycznych charakterystyk odmian petrograficznych węgla brunatnego. *Chemia Stosowana* 1975, t. 19, nr 2, s. 197-206