

ANITA STAROŃ, ZBIGNIEW WZOREK, MARCIN BANACH*

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ORAZ SORPCYJNE POPIOŁÓW OTRZYMYWANYCH W WYNIKU SPALENIA MMK

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF ASHES OBTAINED FROM MEAT-BONE MEAL BURNING AS A SORBENT TO REMOVAL METALS IONS FROM THE SOLUTIONS

Streszczenie

W artykule przedstawiono sposób utylizacji mączki mięsno-kostnej oraz wyniki badań otrzymanych popiołów pod kątem ich późniejszego zastosowania jako sorbenta do usuwania ze ścieków jonów metali ciężkich. Zbadano właściwości fizyczne popiołów otrzymanych w temperaturze 600 i 900°C mające wpływ na ich zdolności sorpcyjne: powierzchnię właściwą, objętość i rozmiar porów, uziarnienie materiału oraz strukturę badanego materiału. Określono stopień usunięcia jonów kadmu z roztworu modelowego po ich kontakcie z popiołem.

Słowa kluczowe: mączka-mięsno kostna, MMK, popiół, sorpcja, kadm

Abstract

The paper presents method of utilization of meat bone-meal (MBM) and the results of researches of obtained ashes that can be then used as a sorbent to removal heavy metals ions from the solutions. Physical properties of ashes obtained at 600 and 900°C that have influence on sorptive ability, were examined: specific surface, volume and size of pores, grain-size distribution of material. The structure of the material was observed. The removal degree of cadmium from model solution, that was in contact with the ash, was determined.

Keywords: meat-bone meal, MBM, ash, sorption, cadmium

* Mgr inż. Anita Staroń, dr hab. inż. Zbigniew Wzorek, dr inż. Marcin Banach, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Powstawanie odpadów stałych i ciekłych jest skutkiem rozwoju przemysłu oraz zwiększenia potrzeb wynikających z bytowania człowieka. Odpady stałe składowane są na składowiskach odpadów przemysłowych lub komunalnych, natomiast odpady ciekłe, po usunięciu z nich szkodliwego ładunku, odprowadzane są do wód powierzchniowych.

W przemyśle do oczyszczania ścieków wykorzystuje się wiele metod. Należą do nich m.in: precypitacja, utlenianie i redukcja, wymiana jonowa, filtracja czy metody elektrochemiczne. Pomimo postępu technologicznego, metody te mają znaczące wady. Są nimi niecałkowite usunięcie metalu, wysokie zapotrzebowanie na energię bądź surowce, wymagania dotyczące wyposażenia i zaawansowanych systemów monitorujących lub często powstawanie toksycznych szlamów lub innych produktów ubocznych wymagających utylizacji [1]. Najbardziej popularną metodą oczyszczania ścieków i wymagającą niewielkich nakładów finansowych jest precypitacja. Polega ona na przeprowadzeniu metali do postaci soli trudno rozpuszczalnych, a następnie rozdzieleniu od roztworów macierzystych poprzez dekantację lub filtrację. Precypitacja w wielu przypadkach nie daje zadowalającego efektu i oczyszczone w ten sposób ścieki nie spełniają norm dotyczących dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków przemysłowych. Konieczne jest zastosowanie dodatkowego doczyszczania. Racjonalnym wydaje się być wstępne oczyszczanie ścieków w miejscu ich powstawania („u źródła”) z zastosowaniem technik adsorpcyjnych wykorzystujących niedrogie materiały. Do takich materiałów można zaliczyć naturalne sorbenty, odpady oraz produkty uboczne z rolnictwa i przemysłu, charakteryzujące się wysoką porowatością oraz znaczną pojemnością sorpcyjną w stosunku do metali ciężkich. Zainteresowanie tymi materiałami wzrosło ze względu na ich bezpieczeństwo ekologiczne oraz łatwość w pozyskaniu [2, 3]. Z danych literaturowych wynika, iż biomasa może być z powodzeniem wykorzystywana w procesach sorpcyjnych (łupiny orzechów włoskich, algi, grzyby, porosty, minerały, kora eukaliptusa, pulpa otrzymana w wyniku przetworzenia buraków cukrowych) [4–10]. Zastosowanie procesów biosorpcji w porównaniu z tradycyjnym procesem sorpcyjnym pozwala na zmniejszenie kosztów inwestycyjnych o 20%, kosztów eksploatacyjnych o 36% oraz całkowitych kosztów oczyszczania o 72% [1].

Wśród zanieczyszczeń nieorganicznych w ściekach na szczególną uwagę zasługują metale ciężkie (Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Cr, Ni), które ze względu na swój toksyczny charakter stanowią zagrożeniem dla organizmów żywych, wywołując w nich trwałe uszkodzenia [11].

Kadm jest jednym z najbardziej toksycznych pierwiastków. W wodzie może występować zarówno w postaci wolnych jonów, jak i w uwodnionych jonach kompleksowych, a także chelatach organicznych. Pierwiastek ten jest łatwo pobierany przez rośliny i charakteryzuje się dużą biodostępnością [12, 13].

Artykuł przedstawia próbę wykorzystania popiołów otrzymanych w wyniku spalania mączki mięsno-kostnej (MMK) w temperaturze 600 i 900°C w czasie 30 minut, jako efektywnego oraz przyjaznego dla środowiska sorbentu, służącego do usuwania kadmu ze ścieków.

2. Część doświadczalna

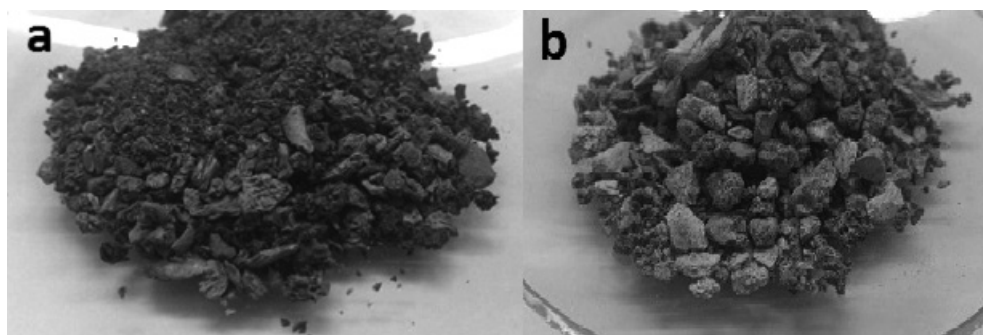
2.1. Metodyka badań

W surowej MMK oznaczono zawartość wilgoci za pomocą wagosuszarki firmy RADWAG WPS 210s w temperaturze 105°C i czasie próbkowania 5 s. Spalanie materiału odbyło się w ćwierćtechnicznym piecu obrotowym. MMK podawano współprądowo, ze stałą prędkością około 2 kg/h za pomocą podajnika wstęgowego. Przy obrotach pieca 1,3 obr./min czas przebywania materiału w piecu wynosił około 30 minut. Dla otrzymanego popiołu określono skład granulometryczny za pomocą zestawu siedmiu sit kontrolnych o średnicy oczek od 0,063 do 4 mm oraz wytrząsarki elektrycznej (zgodnie z normą PN-88/C-97555/01). Powierzchnię właściwą oznaczono metodą BET, na podstawie izoterm sorpcji azotu otrzymanych w aparacie firmy Micromeritics, model ASAP2020. Analizę ilościową pierwiastków, zarówno w roztworach modelowych, jak i po procesie adsorpcji wykonywano na spektrometrze AAnalyst 300 firmy Perkin Elmer. Skład fazowy popiołów badano metodą rentgenograficzną na dyfraktometrze Philips X'Pert firmy Philips wyposażonym w monochromator grafitowy PW 1752/00, z wykorzystaniem promieniowania CuK α . Strukturę powierzchniową obserwowano przy użyciu mikroskopu optycznego Nikon Eklipse LV100.

2.2. Omówienie wyników

Badania przeprowadzono w dwóch etapach. Pierwszy etap obejmował badanie właściwości fizykochemicznych popiołów powstałych w wyniku spalania MMK w ćwierćtechnicznym piecu obrotowym w temperaturze 600 i 900°C oraz czasie 30 minut. Drugi etap polegał na realizacji procesu adsorpcji metodą dynamiczną.

Surowa mączka mięsno-kostna zawierała 4,5% wilgoci. Ubytek masy podczas jej spalania wyniósł dla temperatur 600 i 900°C kolejno: 73,5 oraz 75,3%. Otrzymany materiał był sypki, a jego barwa zależała od temperatury kalcynacji. W popiele z 600°C znajdował się węgiel, pochodzący z niecałkowitego spalania materii organicznej, o czym świadczy ciemnoszare zabarwienie tego materiału. W wyniku spalania w 900°C otrzymano materiał pozbawiony części organicznej, stąd jego niemal biały kolor (rys. 1). Analiza sitowa popiołu wykazała, iż dominującą frakcją stanowią ziarna o wielkości od 2,0–4,0 mm (31,8%) dla popiołu otrzymanego w temperaturze 600°C oraz 1,0–2,0 mm (37,9%) dla popiołu powstałego w 900°C (tab. 1). W materiale, który poruszał się w piecu w temperaturze 900°C powstało więcej naprężeń wywołanych termicznie. W wyniku gwałtownego chłodzenia popiół ten ulegał rozdrobnieniu, co spowodowało powstanie większej ilości mniejszej frakcji. Powierzchnię właściwą oraz dane dotyczące wielkości powierzchni mezoporów i mikroporów, średniej objętości porów oraz średniego rozmiaru porów dla popiołów zebrano w tabeli 2. Popioły otrzymane w temperaturze 600°C mają większą powierzchnię właściwą od popiołu z 900°C. Może to wynikać z faktu, iż powyżej 600°C węgiel znajdujący się w próbce ulega całkowitemu wypaleniu i następuje spiekanie ziaren materiału. Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji rozwinięcie powierzchni znacznie maleje.



Rys. 1. Popiół otrzymany w wyniku spalania MMK w temperaturze: a – 600°C, b – 900°C

Fig. 1. The ash obtained from burning of MBM at: a – 600°C, b – 900°C

Tabela 1

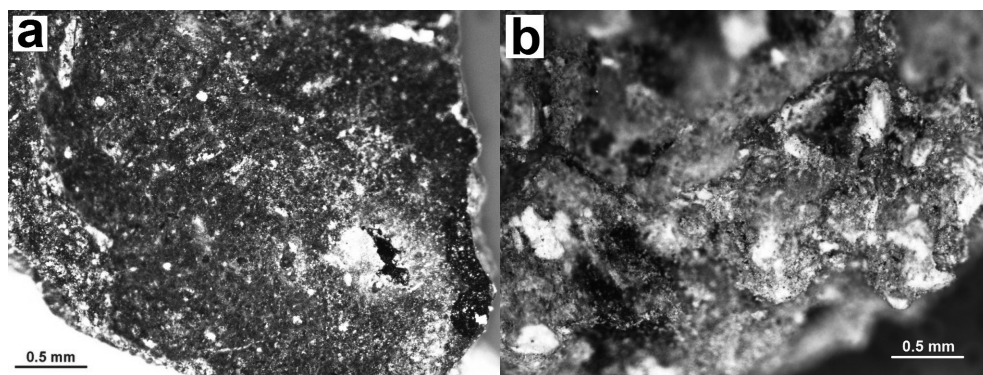
Udziały masowe poszczególnych frakcji ziarnowych [%]

Wielkość oczka [mm]	Popiół 600	Popiół 900
4	7,57	0,77
2	31,87	23,27
1	29,60	37,90
0,5	18,00	23,83
0,25	7,00	9,13
0,125	2,40	2,53
0,063	1,17	0,93
Mniej niż 0,063	2,13	1,37

Tabela 2

Wyniki analizy metodą BET z wykorzystaniem sorpcji azotu dla popiołu otrzymanego z MMK w temperaturze 600 i 900°C [%]

Popiół z MMK	600°C	900°C
Powierzchnia BET [m ² /g]	21,75	5,50
Średnia objętość porów [cm ³ /g]	0,05	0,01
Średni rozmiar porów [nm]	11,56	10,35
Powierzchnia mezoporów [m ² /g]	18,10	4,97
Powierzchnia mikroporów [m ² /g]	4,99	0,79



Rys. 2. Obraz mikroskopowy ziarna po kalcynacji w temperaturze: a – 600°C, b – 900°C

Fig. 2. Microscopic picture of MBM grain after calcination at temperature: a – 600°C, b – 900°C

Na podstawie obserwacji popiołu pod mikroskopem optycznym (rys. 2) stwierdzono, że struktura ziaren jest niejednorodna. Ziarna zbudowane są prawdopodobnie z samej substancji nieorganicznej, jednakże w przypadku popiołu z temperatury 600°C mogą zawierać niewielkie ilości węgla, czego potwierdzeniem jest jego barwa. Ich powierzchnia ma nieregularną budowę oraz posiada makropory.

Sorpcję w warunkach dynamicznych przeprowadzono z wykorzystaniem szklanej kolumny wypełnionej 8 g złoża, który stanowił popiół. Od góry, pompą dozującą, podawano ze stałym natężeniem przepływu roztwór modelowy. Wykorzystano roztwór modelowy zawierający kadm w ilości około 1000 mg/dm³. We wstępnej fazie procesu odbierano po 2 ml odcieku, następnie po 10 ml. Przeprowadzono analizę ilościową składników w roztworze wyjściowym oraz określono zmianę stężenia jonów kadmu w próbkach. Stopień usunięcia jonów tego pierwiastka z roztworu wyznaczono z równania (1).

$$\text{Stopień usunięcia} = [(C_0 - C_1)/C_0] \cdot 100\% \quad (1)$$

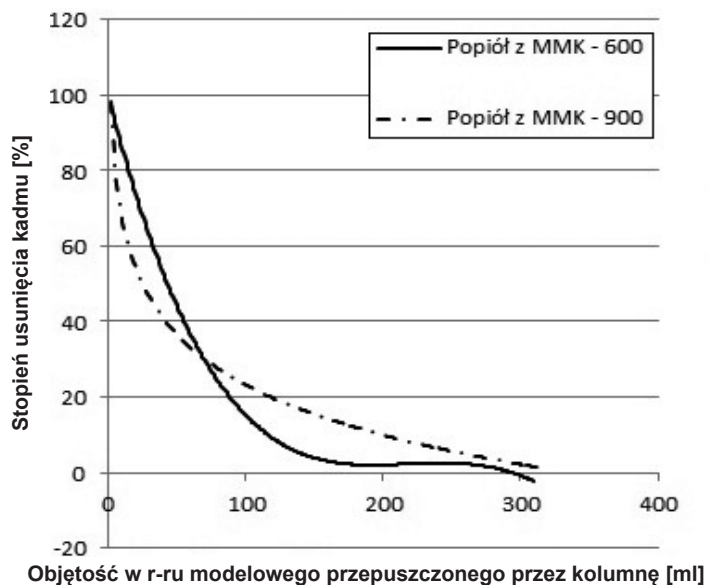
gdzie:

C_0 – stężenie początkowe metalu w roztworze [mg/dm³],

C_1 – stężenie metalu w roztworze po przepuszczeniu przez kolumnę [mg/dm³].

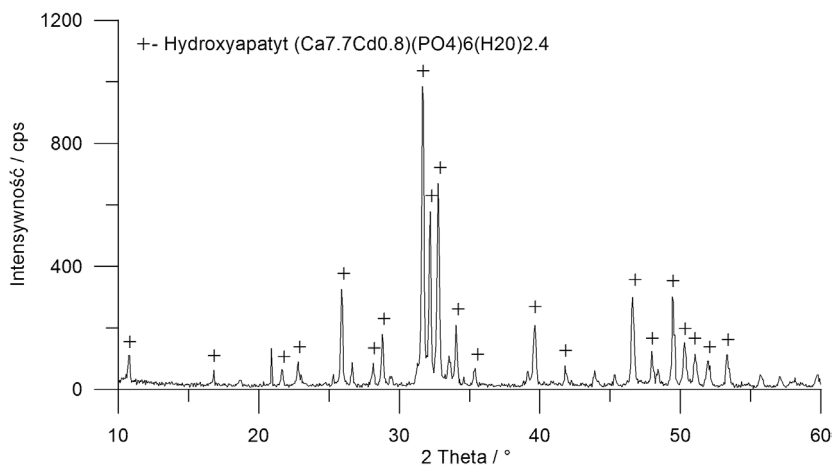
Zależność stopnia usunięcia metalu od sumarycznej objętości roztworu modelowego, jaką przepuszczono przez złożo przedstawiono na wykresie (rys. 3).

Stwierdzono spadek stężenia jonów kadmu po przejściu przez kolumnę. W początkowym etapie procesu możliwe jest całkowite usunięcie tego pierwiastka. Zaobserwowano, iż w przypadku popiołu z temperatury 600°C po przepuszczeniu przez kolumnę około 80 ml roztworu modelowego kadm jest usuwany w większym stopniu niż w przypadku popiołu z 900°, tłumaczone jest to pozostałością węgla w popiele z niższej temperatury, a co za tym idzie większą powierzchnią właściwą sorbentu (tabela 2). Ujemne wartości stopnia usunięcia kadmu wynikają z faktu, iż stężenie tego pierwiastka w roztworze wyjściowym było wyższe niż w roztworze modelowym. Można przypuszczać, że nastąpiło wymywanie kadmu zaadsorbowanego wcześniej na złożu.



Rys. 3. Zależność stopnia usunięcia kadmu od objętości roztworu modelowego, jaką przepuszczono przez złożę dla popiołów otrzymanych w temperaturze 600 i 900°C

Fig. 3. The relationship between the degree of removal of cadmium and volume of solution model, which was passed through the ashes obtained at temperature 600 and 900°C



Rys. 4. Widmo XRD popiołu (w temp. 900°C) po sorpcji kadmu

Fig. 4. Diffractogram of ash (obtained at 900°C) after cadmium sorption

Wyznaczono ilość kadmu zatrzymanego w kolumnie, a następnie przeliczono na jeden gram sorbentu. Chłonność sorpcyjna popiołu otrzymanego w temperaturze 600°C wyniosła

7,2 mgCd/g popiołu natomiast z 900°C 8,1 mgCd/g popiołu. Niewielki wzrost chłonności sorpcyjnej w przypadku materiału z wyższej temperatury można tłumaczyć jego składem. Materiał jest pozbawiony części organicznej, a jedyny jego składnik stanowi hydroksyapatyt, co potwierdzono analizą rentgenograficzną. Budowa hydroksyapatytu pozwala na wymianę jonów wapnia z jonami dwuwartościowymi.

W popiele, przez który przepuszczano roztwór zawierający kadm, zidentyfikowano ten pierwiastek (rys. 4). Można przypuszczać, iż podczas badanego procesu zachodzi wymiana jonowa.

3. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych stwierdzono, że niezależnie od temperatury spopielenia MMK popioły posiadają niewielkie zdolności sorpcyjne wynikające ze składu sorbentu. Jego głównym składnikiem jest hydroksyapatyt posiadający zdolność wymiany jonów wapnia z innymi jonami. Na podstawie otrzymanych wyników można podejrzewać iż usuwanie kadmu z roztworu odbywa się na drodze wymiany jonowej. W dalszych badaniach należy potwierdzić mechanizm sorpcji tego metalu.

Praca naukowa finansowana jest ze środków na lata 2009-2012 jako projekt badawczy 1850/B/H03/2009/36

Literatura

- [1] Malkoc E., Nughoglu Y., Dundar M., *Adsorption of chromium (VI) on pomace-an olive industry waste: Batch and column studies*, Journal of Hazardous Materials B138, 2006, 142-151.
- [2] Willner J., Pacholewska M., *Zastosowanie naturalnych mineralów-bentonitów do sorpcji metali ciężkich ze ścieków przemysłowych*, Rudy i metale nieżelazne, 4/2006, 186-191.
- [3] Staroń A., Wzorek Z., Banach M., *Ashes obtained after burning of MBM-physical and sorptive properties*, Czasopismo Techniczne, z. 1-Ch, 2011, 183-192.
- [4] Sarı A., Tuzen M., *Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (Ceramium virgatum): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, Journal of Hazardous Materials, 2008, 152, 302.
- [5] Kyzioł-Komosińska J., Kukułka L., *Wykorzystanie kopalintowarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków*, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze 2008.
- [6] Gala A., Sanak-Rydlowska S., *Sorpcja jonów Pb²⁺ z roztworów wodnych na lupinach orzecha włoskiego*, Przemysł Chemiczny, 89 (9), 2010, 1225.
- [7] Uluozlu O.D., Sarı A., Tuzen M., Soylak M., *Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (Parmelina tiliaceae) biomass*, Bioresource Technology, Volume 99, Issue 8, 2972.

- [8] Filipiuk D., Fuks L.M., *Biosorpcja jako metoda usuwania i odzysku metali ciężkich z wodnych ścieków przemysłowych*, Przemysł Chemiczny, 85/6, 2006, 417-422.
- [9] Acar F.N., Malkoc E., *The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis**, Bioresour Technol., 94(1), 2004, 13-15.
- [10] Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P., *Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent. Kinetic and equilibrium studies*, Environmental science & technology. Volume 36, 2002, 2067-2073.
- [11] Legutko M., Piątkowska M., Stechman M., *Zastosowanie aktywnego bentonitu do usuwania metali ciężkich ze ścieków i wód odpadowych*, Chemik, 10/2007, 491-495.
- [12] Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Barczak M., *Selektywne usuwanie jonów metali ciężkich z wód oraz ścieków przemysłowych poprzez wymianę jonową*, Przemysł Chemiczny, 85/3, 2006, 232-241.
- [13] Kyzioł-Komosińska J., Kukułka L., *Wykorzystanie kopaliny towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków*, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze 2008.