

ANITA STAROŃ, ZBIGNIEW WZOREK, MARCIN BANACH*

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE PRODUKTÓW SPALANIA MĄCZKI MIĘSNO-KOSTNEJ

SORPTIVE PROPERTIES OF MEAT-BONE MEAL BURNING PRODUCTS

Streszczenie

W artykule przedstawiono sposób utylizacji mączki mięsno-kostnej oraz wyniki badań otrzymanych popiołów pod kątem ich późniejszego zastosowania jako sorbenta do usuwania z roztworów jonów metali ciężkich. Zbadano właściwości fizyczne popiołów mające wpływ na ich zdolności sorpcyjne: powierzchnię właściwą, objętość i rozmiar porów, uziarnienie materiału, porowatość międzyziarnową oraz teksturę badanego materiału.

Słowa kluczowe: mączka-mięsno kostna, sorpcja, hydroksyapatyt, popiół, powierzchnia właściwa

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 remove heavy metals ions from the solutions. Physical properties of ashes that have influence on sorptive ability, were examined: specific surface, volume and size of pores, grain-size distribution of material, intergranular porosity. The texture of the material was observed.

Keywords: meat-bone meal, sorption, hydroxyapatite, ash, specific surface

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

1. Wstęp

Niejadalne produkty zwierzęce zawierające białko i tłuszcz (m.in. skóry, sierść, pióra, rogi, kopyta, racice, krew, zwroty mięsa i jego przetwory) przetwarzane są na mączkę mięsno-kostną (MMK). Proces ten polega na wstępnym gotowaniu materiału, a następnie wyekstrahowaniu tłuszczu. Pozostałość składająca się z mięsa oraz kości poddawana jest sterylizacji. Produktem jest mączka mięsno-kostna [1]. Proces sterylizacji przebiega w temperaturze około 133°C i w minimalnym czasie 30 minut [2–4]. Pojawienie się u bydła choroby BSE (Bovine Spongiform Encephalopathy) tzw. choroby szalonych krów, spowodowało wprowadzenie zakazu stosowania mączek pochodzenia zwierzęcego do celów paszowych oraz ulepszenia gleby. Przyczyną choroby było skarmianie bydła paszą produkowaną ze zwierząt tego samego gatunku, zawierającą chorobotwórcze priony. Problemy związane z zagospodarowaniem odpadów z przemysłu mięsnego przyczyniły się do wzrostu kosztów ich utylizacji, które w całości pokrywają zakłady mięsne.

Jednym z możliwych rozwiązań jest przetworzenie odpadów na mączkę, a następnie wykorzystanie jej do celów energetycznych. Z ekonomicznego punktu widzenia rozwiązanie to jest korzystne ze względu na wysoką wartość ciepła spalania MMK wynoszącą około 18,5 MJ/kg i porównywalną z wysokiej klasy węglem energetycznym [5]. Powstający popiół może znaleźć zastosowanie jako alternatywne źródło fosforu lub sorbent do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych [6]. W ostatnim czasie obserwuje się tendencje do poszukiwania alternatywnych surowców wykorzystywanych w procesach biosorpcji. Przeprowadzone badania wykazały, iż biomasa (np. łupiny orzecha włoskiego, algi, grzyby, porosty czy kopaliny towarzyszące pokładom złóż węgla brunatnych) może być z powodzeniem stosowana jako sorbent [7–11]. Dane literaturowe nie podają mechanizmu, według którego następują procesy sorpcyjne na biomasie. Można przypuszczać, iż oprócz procesu adsorpcji fizycznej i chemicznej główną rolę odgrywa wymiana jonowa między powierzchnią sorbenta a jonami metalu pochodzącymi z roztworu. O właściwościach sorpcyjnych danego materiału decyduje jego porowatość, a co za tym idzie powierzchnia właściwa. Adsorbenty o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej charakteryzują się z reguły dużą porowatością. Porowatość powoduje zwiększenie chłonności sorpcyjnej. Pory mogą różnić się między sobą rozmiarem (od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów) i kształtem [12–14].

Celem badań było określenie właściwości sorpcyjnych popiołów powstałych w wyniku spalania mączki mięsno-kostnej w piecu obrotowym w temperaturze 600, 750 i 950°C. Oznaczono skład ziarnowy analizowanego materiału. Wyznaczono porowatość międzyziarnową oraz gęstości nasypową, rzeczywistą i piknometryczną, jak również powierzchnię właściwą popiołów. Zbadano także właściwości fizykochemiczne surowej mączki mięsno-kostnej.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiał do badań

Przedmiot badań stanowiła mączka mięsno-kostna dostarczona z zakładu utylizacji ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego, EKOUTIL, należącego do ZRP FARMUTIL HS S.A. EKOUTIL zaliczany jest do najnowocześniejszych zakładów utylizacyjnych w Europie. Spełnia rygorystyczne wymagania sanitarne dotyczące produktów ubocznych

pochodzenia zwierzęcego zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1774/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 03.10.2002 r. W materiale oznaczono wilgoć oraz przeprowadzono jego analizę termiczną. Mączkę mięsno-kostną spalono w piecu obrotowym [15] w temperaturach 600, 750 oraz 950°C, a powstały popiół poddano kolejnym analizom.

2.2. Metodyka badań

W surowej MMK oznaczono zawartość wilgoci za pomocą wagosuszarki firmy RADWAG WPS 210s w temperaturze 105°C i czasie próbkowania 5 s. Analiza termiczna przeprowadzona została w atmosferze powietrza z wykorzystaniem aparatu SDT 2960 Simultaneous DTA-DTG firmy TA Instruments, w zakresie temperatur 20–1000°C z prędkością nagrzewania 20°C/min. 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. 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_w} w zakresie kątów 2θ 10–60°.

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). Gęstość rzeczywistą w wodzie destylowanej oraz gęstość piknometryczną wyznaczono w stałej temperaturze, z użyciem piknometru o objętości 50 ml. W celu odgazowania próbek zastosowano suszarkę próżniową. Przed oznaczeniem gęstości rzeczywistej materiał został rozdrobniony w moździerz do rozmiaru poniżej 0,063 mm. Gęstość nasypową określono zgodnie z normą PN-C-04532:1980.

Porowatość międzyziarnową materiału wyliczono z odpowiedniej zależności matematycznej pomiędzy gęstościami analizowanego materiału (według wzoru: a) [16].

Porowatość międzyziarnowa:

$$P_n = 1 - \frac{\rho_n}{\rho_{rz}} \quad (a)$$

gdzie:

P_n – porowatość międzyziarnowa,

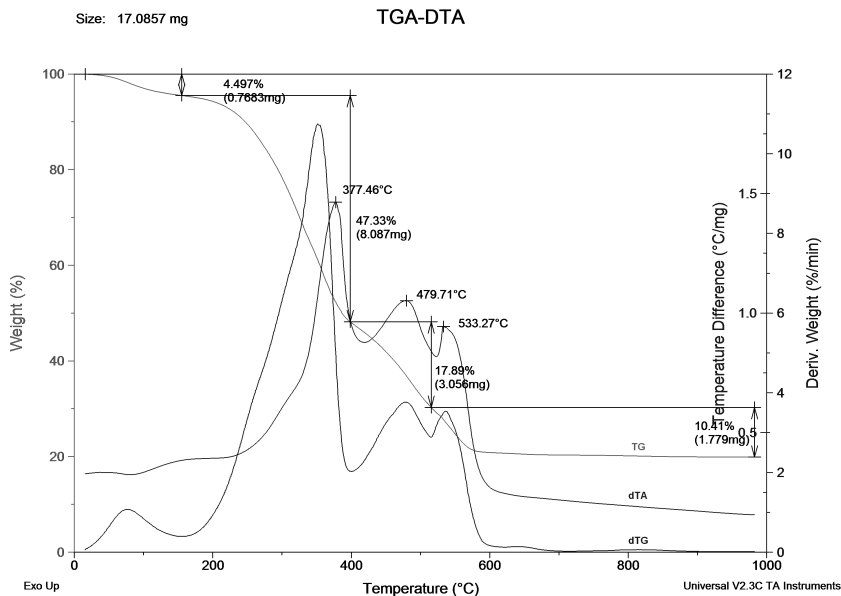
ρ_n – gęstość nasypowa,

ρ_{rz} – gęstość rzeczywista.

Powierzchnię właściwą oznaczono metodą BET, na podstawie izoterm sorpcji azotu otrzymanych w aparacie firmy Micromeritics model ASAP2020. Strukturę powierzchni obserwowano z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Nikon Eklipse LV100.

2.3. Omówienie wyników

Zawartość wilgoci w surowej mączce mięsno-kostnej wynosiła 4,5%. Ilość tę potwierdzają wyniki analizy termicznej materiału (rys. 1). Utrata masy obserwowana na krzywej TG w temperaturze 150°C związana jest z odparowaniem wody higroskopijnej. Drugi ubytek masy, rozpoczynający się w temperaturze 300°C, wynoszący ponad 47%, jest efektem wypalenia się substancji organicznej. Potwierdza to efekt egzotermiczny na krzywej DTA. Minimalny ubytek masy widoczny powyżej temperatury 600°C związany jest z rozkładem węgla wapnia.

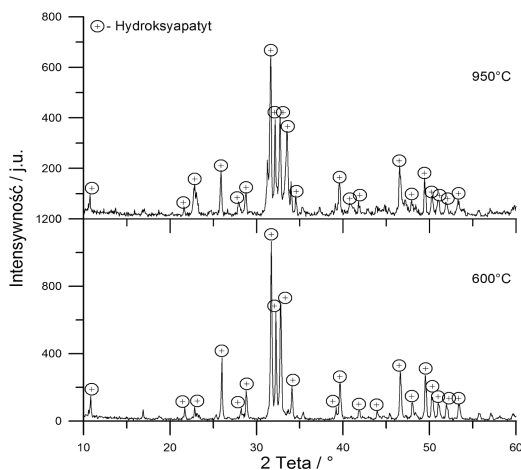


Rys. 1. Analiza termiczna MMK

Fig. 1. Thermal analysis of MBM

Całkowity ubytek masy podczas spalania mączki mięsno-kostnej w poszczególnych temperaturach wynosi średnio 75%.

Analiza rentgenograficzna (rys. 2) popiołów wykazała, że jedyną analizowaną fazą krystaliczną jest hydroksyapatyt.



Rys. 2. Dyfraktogram popiołu po kalcynacji MMK w 600 i 950°C

Fig. 2. Diffractogram of ashes obtained from MBM at 600 i 950°C

Analiza sitowa popiołów wykazała, iż największy udział mają ziarna o wielkości między 0,5 a 2,0 mm (tabela 1).

Tabela 1

Udziały masowe poszczególnych frakcji [%]

Wielkość oczka [mm]	Popiół 600	Popiół 750	Popiół 950
4	7,57	0,87	0,57
2	31,87	20,90	22,80
1	29,60	37,13	37,57
0,5	18,00	27,13	28,53
0,25	7,00	9,20	7,60
0,125	2,40	2,13	1,17
0,063	1,17	0,83	0,47
Mniej niż 0,063	2,13	1,53	0,73

W tabeli 2 przedstawiono wyniki analizy gęstości nasypowej, rzeczywistej i piknometrycznej oraz porowatości międzyziarnowej.

Tabela 2

Rozkład gęstości materiału oraz porowatości międzyziarnowej w zależności od temperatury kalcynacji MMK

Temp. prażenia MMK [°C]	Gęstość nasypowa [kg/dm ³]	Gęstość rzeczywista [g/cm ³]	Gęstość piknometryczna [g/cm ³]	Porowatość międzyziarnowa
600	0,67	3,45	3,01	0,81
750	0,68	3,30	3,13	0,79
950	0,74	3,07	3,12	0,76

Wyniki analizy powierzchni właściwej popiołów określonej metodą BET, objętość porów oraz ich wielkość przedstawia tabela 3.

Tabela 3

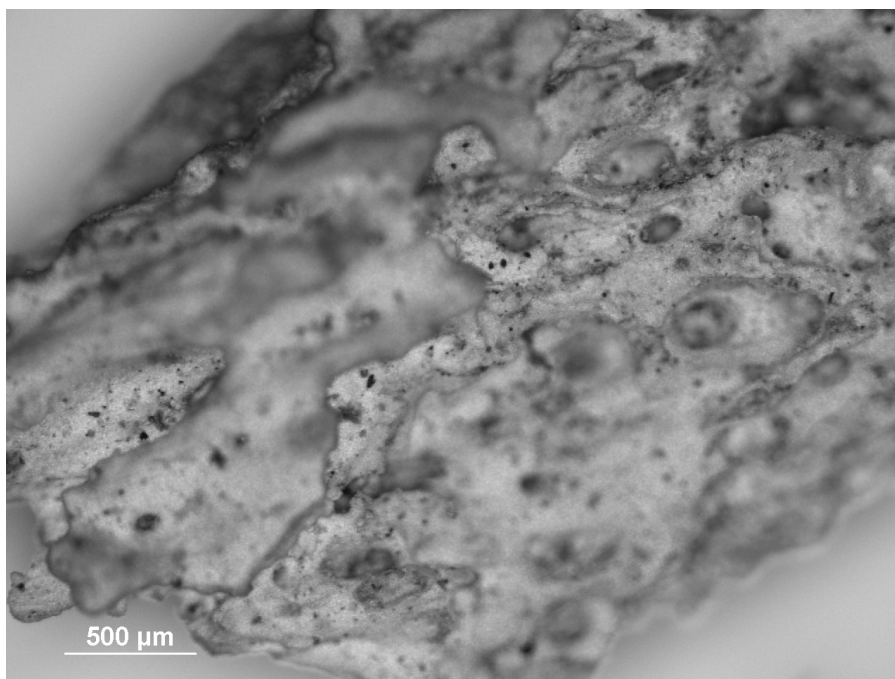
Zestawienie powierzchni właściwej, objętości i rozmiarów porów dla popiołów z kalcynacji w temperaturach 600, 750 i 950°C

Popiół z MMK	600°C	750°C	950°C
Powierzchnia BET [m ² /g]	21,75	7,06	6,99
Średnia objętość porów [cm ³ /g]	0,05	0,02	0,02
Średni rozmiar porów [nm]	11,56	10,15	10,06
Powierzchnia mezoporów [m ² /g]	18,10	6,34	6,38
Powierzchnia mikroporów [m ² /g]	4,99	1,03	0,98

Z danych wynika, iż gęstość nasypowa rośnie wraz z temperaturą kalcynacji, natomiast gęstość rzeczywista maleje ze wzrostem temperatury. Porowatość międzyziarnowa popiołów nie ulega w większym stopniu zmianie. Największą powierzchnię właściwą mają popioły otrzymane w wyniku kalcynacji MMK w 600°C. Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji rozwinięcie powierzchni znacznie maleje. Jest to związane z faktem, iż powyżej 600°C węgiel znajdujący się w próbce ulega całkowitemu wypaleniu oraz następuje spiekanie ziaren materiału, co powoduje zmniejszenie powierzchni porów. Objętość porów oraz ich rozmiar maleją wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji.

Według klasyfikacji Brunauera i współpracowników izotermy adsorpcji dla badanych materiałów są izotermami II typu. Typ II związany jest z adsorpcją fizyczną oraz powstawaniem wielomolekularnej warstwy adsorpcyjnej. Dla każdego badanego materiału stwierdzono obecność pętli histerezy na izotermie. Największa pętla widoczna jest dla popiołu otrzymanego przez spopielenie MMK w 600°C. Materiał ten posiada większą zawartość mikroporów niż popioły z temperatur 750 i 950°C, dla których pętle histerezy są porównywalne. Pojawianie się histerezy najczęściej tłumaczone jest występowaniem zjawiska kondensacji kapilarnej w mikroporach.

Ziarno popiołu otrzymanego przez kalcynację w temperaturze 750°C obserwowano za pomocą mikroskopu optycznego. Na zdjęciu (rys. 3) widać, że struktura materiału jest pofałdowana i niejednorodna. Na powierzchni rozmieszczone są liczne pory o nierównomiernym kształcie i wielkości.



Rys. 3. Obraz mikroskopowy ziarna po kalcynacji MMK w 750°C

Fig. 3. Microscopic picture of MBM grain after calcination at 750°C

3. Wnioski

Analiza popiołów powstałych w wyniku spalania MMK w temperaturach 600, 750 i 950°C pozwala na potwierdzenie hipotezy o możliwości ich wykorzystania do usuwania z roztworów określonych jonów metali. W skład popiołów wchodzi hydroksyapatyt charakteryzujący się różnym stopniem krystaliczności, zależącym od temperatury prowadzenia procesu spoielenia. Niewielka w stosunku do węgla aktywnych powierzchnia właściwa oraz porowatość popiołów ogranicza jego wykorzystanie jako adsorbenta. Materiał ten może pełnić jednak funkcję sprawnego wymiennicza jonowego.

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

Literatura

- [1] Deydier E., Guilet R., Sarda S., Sharrock P., *Physical and chemical characterization of crude meat and bone meal combustion residue: „waste or raw material?”*, Journal of Hazardous Materials, 2005, B121, 141-148.
- [2] Rozporządzenie (WE) nr 1774/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 3 października 2002 r. ustanawiające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi.
- [3] Olszewski A., *Technologia przetwórstwa mięsa*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2007.
- [4] Wilkosz A., [et al.] *Possibilities of use of bone meal in the chemical industry*, Polish Journal of Chemical Technology, 2004, vol. 6, 3, 39-40.
- [5] Wzorek Z., *Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowania jako substytutu naturalnych surowców fosforowych*, Seria Inżynieria i Technologia chemiczna, Monografia 356, Kraków 2008.
- [6] Kowalski Z., Krupa-Żuczek K., *Modelowe rozwiązania bezodpadowej gospodarki odpadami mięsnymi*, Laboratoria Aparatura Badania, 5/2007, 20-27.
- [7] Sarı A., Tuzen M., *Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (Ceranium virgatum): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, Journal of Hazardous Materials, 2008, 152, 302.
- [8] Kyzioł-Komosińska J., Kukułka L., *Wykorzystanie kopalni towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków*, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze 2008.
- [9] Gala A., Sanak-Rydlowska S., *Sorpcja jonów Pb²⁺ z roztworów wodnych na łupinach orzecha włoskiego*, Przemysł Chemiczny, 2010, 89, 9, 1225.
- [10] 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, vol. 99, Issue 8, 2972.
- [11] Filipiuk D., Fuks L., Majdan M., *Biosorpcja jako metoda usuwania i odzysku metali ciężkich z wodnych ścieków przemysłowych*, Przemysł Chemiczny, 2006, 85/6 417-422.

- [12] P a d e r w s k i M., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
- [13] S a r b a k Z., *Adsorpcja i adsorbenty, Teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000.
- [14] B a n a s z a k J., *Inżynieria materiałów porowatych*, Laboratorium, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2005.
- [15] S t a r o Ń P., K o w a l s k i Z., W z o r e k Z., K r u p a - Ź u c z e k K., *Thermal utilization of mixtures of bone waste*, Polish Journal of Chemical Technology, Issue 4, 1 January, 2010, vol. 12, 26-30.
- [16] K o w a l s k i J.S., *Inżynieria materiałów porowatych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004.