

ZASTOSOWANIE MEMBRAN KOMPOZYTOWYCH PAN/PANI DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH POWSTAJĄCYCH PODCZAS OBRÓBKI METALI

Beata Fryczkowska¹, Lucyna Przywara², Tomasz Turek

¹ Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, Bielsko-Biała, e-mail: bfryczkowska@ath.bielsko.pl

² Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, Bielsko-Biała

STRESZCZENIE

W pracy zaprezentowano wyniki badań nad zastosowaniem membran kompozytowych z poliakrylonitrylu (PAN) domieszkowanego polianiliną (PANI) do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych powstających podczas obróbki metali. Pozyskane z przemysłu ścieki wstępnie podczyszczano poprzez zastosowanie flokulanta Magnafloc[®]336, po czym roztwór z nad osadu wprowadzano do celi ultrafiltracyjnej AMICON (Millipore), zaopatrzonej we wcześniej przygotowaną membranę polimerową. Za pomocą spektrofotometru UV-Vis (HACH) oraz absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) oznaczano wskaźniki zanieczyszczenia ścieków przed i po procesach zintegrowanego oczyszczania, celem określenia stopnia usunięcia wybranych jonów ze ścieków. W wyniku prowadzonej flokulacji ze ścieków zostały usunięte fosforany (79%), chlorki (11–14%), siarczany (2–10%) oraz żelazo (36–92%), kobalt (~80%), kadm (~31%) i nikiel (~25%). Natomiast w ciśnieniowym procesie membranowym prawie całkowicie usunięto cynk, miedź i kadm (~100%), żelazo (o kolejne 43–69%) oraz aniony fosforanowe.

Słowa kluczowe: ścieki galwanizerskie, Magnafloc[®]336, proces membranowy, membrany kompozytowe PAN/PANI

APPLICATION OF PAN/PANI COMPOSITE MEMBRANES IN PURIFICATION OF INDUSTRIAL WASTEWATER GENERATED DURING PROCESSING OF METALS

ABSTRACT

The paper presents results of research on the use of composite membranes of polyacrylonitrile (PAN) doped polyaniline (PANI) to remove contaminations of industrial wastewater generated during the processing of metals. Wastewater obtained from industry was pre-treated with the flocculant Magnafloc[®]336, and then the supernatant solution was introduced into the ultrafiltration cell, AMICON (Millipore) equipped in the previously prepared polymer membrane. Using spectrophotometer UV-Vis (HACH) and atomic absorption spectrometry (AAS) pollution indicators was marked before and after the integrated purification process, to determine the degree of removal of selected ions from wastewater. As a result of flocculation from wastewater there have been removed phosphates (79%), chlorides (11–14%), sulfates (2–10%) and iron (36–92%), cobalt (~80%), cadmium (~31%) and nickel (~25%). However, the pressure membrane process almost completely removed zinc, copper and cadmium (~100%), iron (by a further 43–69%) and phosphate anions, which was a little.

Keywords: galvanic wastewater, Magnafloc[®]336, membrane process, PAN / PANI composite membranes

WPROWADZENIE

Przemysł metalowy – huty, stalownie i walcownie, odlewnie i galwanizernie – jest odpowiedzialny za powstawanie szkodliwych odpadów, w tym odpadów ciekłych [Bartkiewicz 2010].

W przedsiębiorstwach tych powstają ścieki przemysłowe, które ze względu na swoją toksyczność należą do najbardziej niebezpiecznych i uciążliwych dla środowiska. W związku z tym prowadzi się regenerację kąpeli galwanizerskich oraz odzysk jonów z wód popłucznych [Gorzka, 1997].

Ścieki galwaniczne mogą zawierać substancje o charakterze kwasowym (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4), zasadowym ($NaOH$, Na_2CO_3), metale lub jony metali (Fe , Cr , Ni , Cu , Zn , Al , Cd i inne) [Anielak 1998, Stefanowicz 1992], dlatego zanim zostaną wprowadzone do urządzeń kanalizacyjnych [Okularczyk 2007] muszą być poddane podczyszczaniu.

Głównym zadaniem oczyszczania ścieków jest usuwanie, przetwarzanie lub zmniejszenie stężenia zawartych w nich zanieczyszczeń do poziomu wymaganego przepisami prawa. Zróżnicowany skład ścieków wynikający ze stosowania różnych procesów technologicznych wymaga zastosowania różnorodnych metod oczyszczania. Najczęściej stosowaną metodą oczyszczania ścieków powstałych podczas obróbki metali jest neutralizacja, która polega na zastosowaniu reakcji chemicznych, w wyniku których zanieczyszczania zostają przekształcone w związki nieszkodliwe dla odbiornika ścieków lub wydzielają się w postaci osadu np. trudno rozpuszczalne związki metali ciężkich [Anielak 1994, Bojanowska i in. 2001]. Innymi stosowanymi metodami oczyszczania tego rodzaju ścieków są wymiana jonowa zachodząca na jonitach, ekstrakcja i sorpcja [Kochanowski i in. 2003, Grabas 2009, Lach i in. 2011].

Separacja cząstek stałych poprzez sedymentację (cząstki o średnicach od $100\mu m$) lub agregację (cząstki o średnicach poniżej $1\mu m$) również jest procesem oczyszczania ścieków. Agregacja cząstek może opierać się na dwóch odmiennych zjawiskach koagulacji i flokulacji. Koagulacja jest to proces polegający na łączeniu pojedynczych cząstek fazy stałej w agregaty, co prowadzi do wytrącenia się ich w formie osadu (roztwory $Ca(OH)_2$, $NaCl$, $FeCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$) [Biłozor 2000]. Powszechniej stosowanym i znacznie bardziej wydajnym sposobem agregacji cząstek i przyspieszania ich sedymentacji jest flokulacja. Flokulacja jest to proces tworzenia agregatów z cząstek fazy stałej na drodze oddziaływania i wiązania ich powierzchni związku polimerowego. Jako flokulanty stosuje się związki polimerowe zarówno pochodzenia naturalnego (np. skrobia, żelatyna), jak i syntetyczne (poliakrylamidy, kwasy poliakrylowe, tlenek polietylenu, kwasy poliakrylowe, tlenek polietylenu, alkohol poliwinylowy i ich pochodne) [Łomotowski 2002]. Końcowym etapem oczyszczania ścieków przemysłowych mogą być takie procesy membranowe, jak dializa dyfuzyjna, elektrodializa monopolarna i bipolarna, w trakcie któ-

rych można odzyskiwać wartościowe składniki [Wiśniewska 1992, Różańska 2007].

Jednym z polimerów stosowanych do wytwarzania membran jest poliakrylonitryl. PAN jest niedrogim i popularnym polimerem inżynierskim, który znajduje szerokie zastosowanie w technikach membranowych: ultrafiltracji (UF), nanofiltracji (NF), odwróconej osmozie (RO) i perwaporacji (PV) [Mori 2007, Arai 2002, Kim 2002, Huang 2011]. Polimer ten jest rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach, więc można go łatwo formować z roztworu, a wytworzone membrany charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną. Wadą PAN jest gromadzenie się ładunku elektrycznego na jego powierzchni, dlatego wzbogacenie poliakrylonitrylu polimerem przewodzącym prąd może wpłynąć na zmniejszenie niekorzystnego zjawiska foulingu. Takim polimerem przewodzącym jest otrzymana na przełomie 1974–1975 roku przez J. Langerę polianilina (PANI). Charakteryzuje się ona dobrymi właściwościami elektrycznymi, stabilnością chemiczną oraz termiczną, dzięki czemu znajduje zastosowanie w bateriach, kondensatorach, powłokach antykorozyjnych oraz antystatycznych [Nastase 2006, Ćirić-Marjanović 2013, Bhadra 2009].

Membrany z poliakrylonitrylu domieszkowanego polianiliną można otrzymywać metodą inwersji faz. Jiang i współ. [2005] opisują technikę, w której sprotonowaną polianilinę rozpuszczano i mieszano z roztworem PAN w dimetylosulfotlenku (DMSO), po czym wylewano film i suszono w podwyższonej temperaturze ($60^\circ C$). Natomiast zespół Fan'a [2010] otrzymywał roztwór PAN+anilina/DMSO, a następnie prowadził polimeryzację polianiliny, po czym koagulował membranę. Arica i in. [2010] opisali technikę otrzymywania membrany z poliakrylonitrylu, którą zanurzano w roztworze do polimeryzacji PANI.

Celem badań było określenie możliwości oczyszczania ścieków galwanizerskich z zastosowaniem flokulanta Magnafloc 336 oraz ich doczyszczania za pomocą membran kompozytowych PAN/PANI. Membrany kompozytowe PAN/PANI otrzymywano metodą inwersji faz. Do przygotowania roztworu polimerów zastosowano wspólny dla poliakrylonitrylu oraz polianiliny rozpuszczalnik, jakim był N,N-dimetyloformamid. Wytworzone membrany były wpracowane przez 2 godziny pod ciśnieniem $0,2 MPa$, po czym badano ich właściwości transportowe oraz separacyjne dla roztworów ścieków po procesie flokulacji.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Odczynniki

Poliakrylonitryl-wyprodukowany przez firmę Zoltek. Polianilina ($M_w=50.000$) i kwas kamforosulfonowy (CSA) zakupiono w firmie SIGMA-Aldrich. N,N-Dimetyloformamid (DMF) zakupiony w firmie Avantor Performance Materials Poland S.A. Magnafloc®336 – anionowy poliakrylamid zakupiony w firmie Ciba.

Membrany kompozytowe PAN/PANI

Przygotowano 1% roztwór PANI w DMF, po czym dodawano do niego poliakrylonitryl w takiej ilości, aby stężenie tego polimeru wynosiło 12% w dimetyloformamidzie (DMF). Z roztworu formowano membrany metodą inwersji faz za pomocą aplikatora o szerokości szczeliny 0,1mm formowano film polimerowy, który następnie koagulowano w trzech różnych kąpielach: a) wodzie (membrana A); b) 0,1M roztworze kwasu kamforosulfonowego (membrana B); c) wodzie, a następnie w 0,1M roztworze kwasu kamforosulfonowego (membrana C) (rys. 1). Membrany z czystego poliakrylonitrylu (membrana 0) otrzymywano z 12% roztworu PAN w DMF w sposób opisany powyżej, a koagulację prowadzono

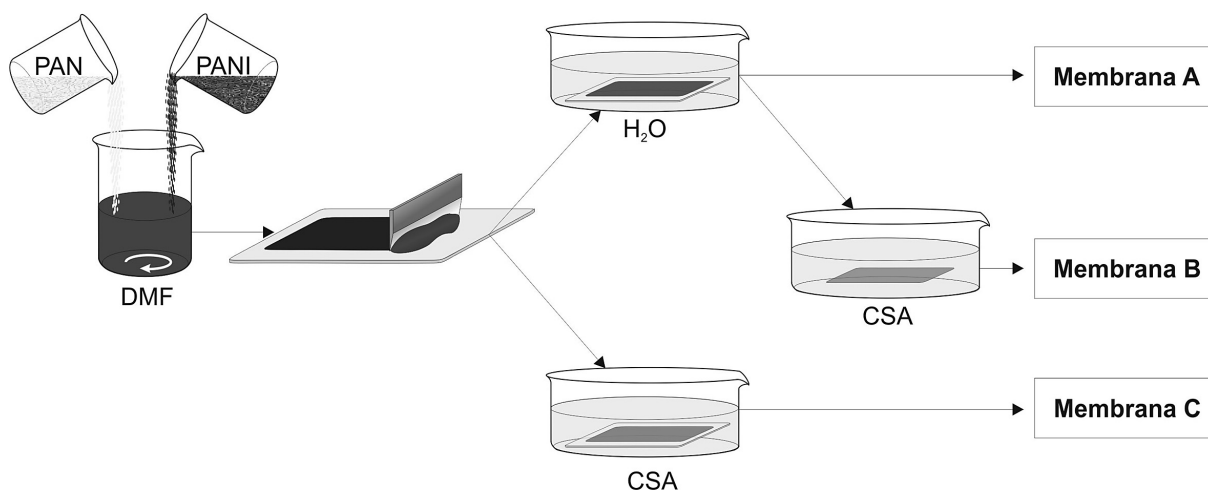
w wodzie. Wytrącone membrany suszono pod obciążeniem na powietrzu.

Ścieki galwanizerskie

Ścieki przemysłowe pochodziły z galwanizerni, a ich skład charakteryzował się znacznym zróżnicowaniem wyjściowych parametrów (tabela 2). Wynikało to ze specyfiki gospodarki wodno-ściekowej galwanizerni. Ścieki powstawały nie tylko podczas wstępnego przygotowania materiału do obróbki powierzchniowej, ale również z procesów trawienia i płukania międzyoperacyjnego.

Metody badań

Odczyn oraz przewodność roztworu badano za pomocą laboratoryjnego pH/konduktometru typ CPC 511 firmy Elmetron. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) oznaczono metodą z dwuchromianem potasu wg PN-74/C-04578.03, PN-ISO 6060:2006. Chlorki, siarczany, fosforany, żelazo oznaczano przy użyciu gotowych testów kuwetowych firmy Hach na spektrofotometrycznym HACH model DR4000 (zgodnie z obowiązującymi normami). Oznaczenia zawartości jonów metali ciężkich wykonano metodą atomowej spektroskopii/spektrometrii absorpcyjnej



Rys. 1. Formowanie membran kompozytowych
Fig. 1. The formation of composite membranes

Tabela 1. Charakterystyka otrzymanych membran
Table 1. Characteristics obtained membranes

Typ membrany	Membrana 0	Membrana A	Membrana B	Membrana C
Skład chemiczny	PAN	PAN/PANI	PAN/PANI	PAN/PANI
Jednostkowy strumień permeatu [$\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$] dla ciśnienia 0,2 MPa	656	354	248	152

Tabela 2. Charakterystyka ścieków galwanizerskich**Table 2.** Characteristics of galvanic wastewater

Oznaczenie	Jednostka	Min.	Max.	Wartość średnia
pH	–	7,60	8,06	7,94
Przewodność	μS/cm	5200	15480	9125
Fosforany	mg PO ₄ ³⁻ /dm ³	0,66	20,00	10,34
Żelazo	mg Fe/dm ³	1,10	21,27	4,80
Siarczany	mg SO ₄ ²⁻ /dm ³	145	2325	916,75
Chlorki	mg Cl/dm ³	1260	4700	3074
ChZT	mg O ₂ /dm ³	230	390	305

z wykorzystaniem spektrometru AAS firmy Perkin–Elmer Model Analyst 100.

Membrany kompozytowe PAN/PANI badano przy zastosowaniu celi ultrafiltracyjnej AMICON 8400 (Millipore) o pojemności 350 cm³, przystosowanej do pracy z membranami płaskimi. Powierzchnia robocza membrany wynosiła 45,4 cm². Cella ultrafiltracyjna została zaopatrzona w element mieszający, mieszadło magnetyczne oraz dodatkowy zbiornik wyrównawczy o pojemności 800 cm³. Urządzenie pracuje w układzie jednokierunkowym (dead-end), w którym nadawa podawana jest prostopadle do powierzchni membrany.

WYNIKI BADAŃ

Flokulacja ścieków przemysłowych

Wytypowane do badań surowe ścieki przemysłowe (tabela 3) były w postaci zawiesiny, która powstaje w trakcie wstępnej neutralizacji (pH poniżej 9). Podczas neutralizacji prowadzonej

za pomocą mleka wapiennego zachodzą reakcje chemiczne z udziałem kationów metali, a powstające związki tworzą zawiesinę.

Do badań zastosowano anionowy flokulant Magnafloc[®]336, który przebadano w celu określenia odpowiedniej dawki. W tym celu wykonano próby dla 0,1% roztworu flokulanta, który dodawano do ścieków galwanizerskich w następujących ilościach: 0,2 cm³/dm³; 0,4 cm³/dm³; 1,0 cm³/dm³ i 2,0 cm³/dm³ ścieków. Badania prowadzono na sześciu różnych szarżach ścieków (tabela 2). W wyniku tych badań najlepsze rezultaty usunięcia zanieczyszczeń uzyskano dla dawki 2 cm³ 0,1% roztworu Magnafloc[®]336/dm³ ścieków.

Do zlewki zawierającej podczyszczone ścieki galwanizerskie wprowadzano flokulant Magnafloc[®]336 w wyznaczonej dawce (2 cm³/dm³ ścieków), po czym zawartość szybko mieszano przez 1 minutę, a następnie przez kolejne 30 minut mieszano bardzo wolno. Taki sposób prowadzenia procesu mieszania powoduje dobre zdyspergowanie flokulanta w ściekach, co zapewnia równo-

Tabela 3. Skład i stężenie ścieków przed i po procesie flokulacji (* badania wykonane na AAS)**Table 3.** The composition and concentration of the wastewater before and after the flocculation (* test carried out on AAS)

Oznaczenie	Ścieki 1			Ścieki 2		
	Surowe	Po flokulacji	Stopień usunięcia [%]	Surowe	Po flokulacji	Stopień usunięcia [%]
pH	8,06	7,69	-	7,84	7,78	-
Przewodnictwo [μS/cm]	11800	11980	-	15480	15470	-
Siarczany [mg/dm ³]	2325	2280	1,9	1020	920	9,8
Chlorki [mg/dm ³]	3262	2900	11,1	4700	4000	14,9
Fosforany [mg/dm ³]	2,35	0,5	78,7	0,8	0,8	0
Fe [mg/dm ³]	21,27	1,61	92,4	1,1	0,7	36,4
Cr [mg/dm ³]	0,9	0,6	33,3	-	-	-
Zn* [mg/dm ³]	2,8	2,5	10,7	0,045	0,045	0
Cu* [mg/dm ³]	-	-	-	0,078	0,069	11,5
Ni* [mg/dm ³]	0,04	0,04	0	0,317	0,238	24,9
Co* [mg/dm ³]	0,5	0,1	80	0,001	0,001	0
Cd* [mg/dm ³]	-	-	-	0,016	0,011	31,3

mierną adsorpcję w całej objętości i powstawanie drobnych kłaczków, które w dalszej kolejności tworzą większe aglomeraty. Po zakończeniu mieszania zawieszinę odstawiono do sedymentacji na kolejne 30 minut. Po rozdzieleniu faz roztwór z nad osadu zdekantowano i zbadano jego właściwości fizykochemiczne oraz skład, a wyniki zestawiono w tabeli 3.

Proces ultrafiltracji

Następnie badano właściwości separacyjne wszystkich otrzymanych membran. W tym celu do celi ultrafiltracyjnej, zaopatrzonej w odpowiednią membranę wprowadzano 200 cm³ ścieków po flokacji.

Proces ultrafiltracji ścieków galwanizerskich prowadzono po stałym ciśnieniu (0,2 MPa), odbierając 10% permeatu (20 cm³). Następnie badano właściwości fizykochemiczne i skład permeatów, które zestawiono w tabeli 4.

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Jednym z celów prowadzonych badań było określenie możliwości oczyszczania ścieków galwanizerskich z zastosowaniem flokulanta Magnafloc[®]336. Na wstępie przeprowadzono proces flokulacji, w trakcie którego obserwowano szybkie strącanie się i sedymentację powstałego osadu. Powstały roztwór poddano badaniom z celu określenia stopnia stężeń poszczególnych składników ścieków przemysłowych, a wyniki zestawiono na rysunku 2.

Z przeprowadzonych badań wynika, że proces flokulacji ścieków 1 powoduje wyraźny spadek stężenia anionów fosforanowych (~79%) oraz metali, w kolejności: żelazo (~92%), kobalt (80%) i chrom (~33%). Spadek stężenia pozostałych składników ścieków jest niewielki i dla jonów chlorkowych wynosi 11%, natomiast dla cynku ~10%. Natomiast w przypadku ścieków 2 najwyższy spadek stężenia obserwuje się dla metali: żelaza (~36%), kadmu (~31%), niklu (~25%), miedzi (~12%) oraz spadek stężenia jonów chlorkowych i siarczanowych (10%).

Flokulant Magnafloc[®]336 jest anionowym poliakrylamidem, dlatego jak badania wykazały stosunkowo łatwo wiąże jony metali w ściekach galwanizerskich, usuwając je trwale z roztworu, zarówno w ściekach 1, jak i 2. Substancja ta nadaje się doskonale do usuwania żelaza i kobaltu ze ścieków pochodzących z przemysłu metalowego. Otrzymane wyniki korespondują z danymi literaturowymi na temat zawartości metali ciężkich w ściekach przemysłowych [Grabas 2009].

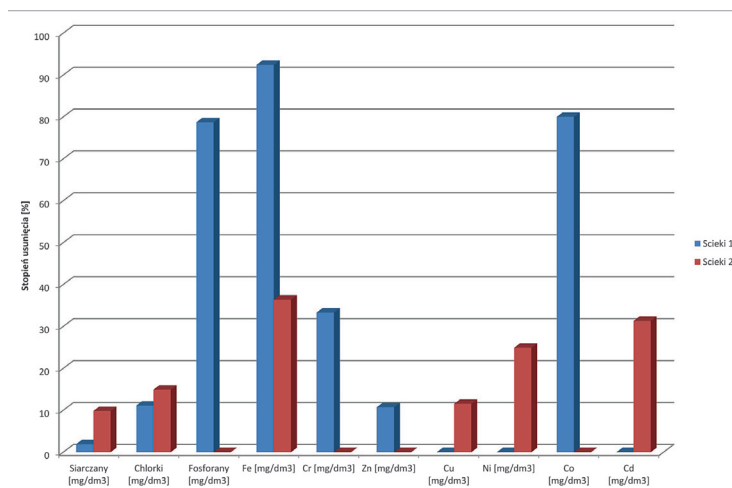
Kolejnym celem badań było zastosowanie membran kompozytowych PAN/PANI do doczyszczania ścieków galwanizerskich po procesie flokulacji. Badano właściwości separacyjne różnych membran, począwszy od membrany z czystego poliakrylonitrylu (membrana 0), poprzez membrany kompozytowe PAN/PANI, otrzymane trzema różnymi sposobami koagulacji (membrana A, B, C). Wyniki badań permeatów obejmowały właściwości fizykochemiczne, takie jak pH i przewodnictwo skład chemiczny. Zaobserwowano, że każda z badanych membran separuje poszczególne składniki mieszaniny w swoisty sobie sposób.

Tabela 4. Skład i stężenie ścieków przed i po procesie ultrafiltracji (* badania wykonane na AAS)

Table 4. Composition and concentration of the wastewater before and after ultrafiltration

(* test carried out on AAS)

Oznaczenie	ŚCIEKI 1				ŚCIEKI 2			
	Rodzaj membrany				Rodzaj membrany			
	0	A	B	C	0	A	B	C
pH	7,75	7,72	7,55	7,62	6,8	7,06	7,14	7,06
Przewodnictwo [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	11890	11870	11950	11970	14840	14780	14740	14840
Siarczany [$\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$]	2000	1750	1700	1850	660	860	880	920
Chlorki [$\text{mg Cl}/\text{dm}^3$]	2600	2775	2625	2800	2920	3490	4000	4000
Fosforany [$\text{mg PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$]	0,2	0,3	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
Fe [$\text{mg Fe}/\text{dm}^3$]	0,7	0,5	0,7	1,2	0,4	0,4	0,4	0,4
Cr [$\text{mg Cr}/\text{dm}^3$]	0	0,4	0,4	0,6	-	-	-	-
Zn* [$\text{mg Zn}/\text{dm}^3$]	2,0	2,2	2,5	2,1	0	0	0	0,045
Cu* [$\text{mg Cu}/\text{dm}^3$]	-	-	-	-	0,012	0	0,022	0,069
Co* [$\text{mg Co}/\text{dm}^3$]	0,1	0,1	0,1	0,2	0,001	0	0	0
Cd* [$\text{mg Cd}/\text{dm}^3$]	-	-	-	-	0,004	0	0,002	0,002



Rys. 2. Skuteczność usuwania jonów po procesie flokulacji
 Fig. 2. Efficiency of ions removal after processes of flocculation

Ze wzoru (1) obliczono współczynnik retencji (R) każdego składnika, a wyniki badań zestawiono na rysunkach 3–6.

$$R = (1 - C_p / C_n) \times 100\% \quad (1)$$

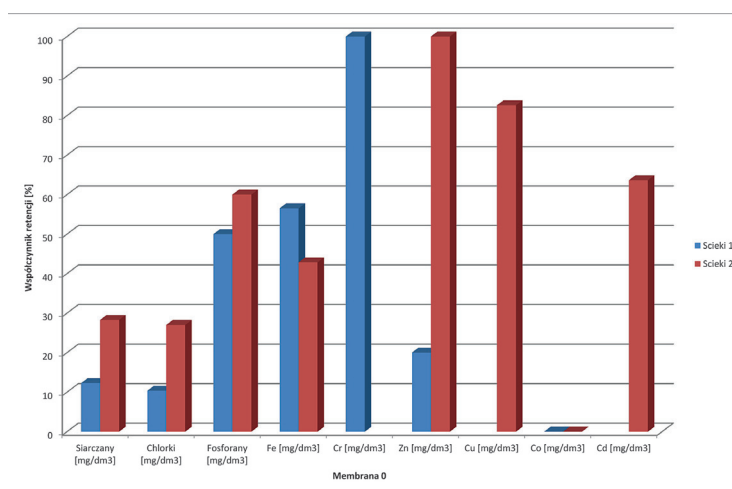
gdzie: C_p – stężenie składnika w permeacie;
 C_n – stężenie składnika w nadawie

Z rysunku 3 wynika, że membrana 0 zatrzymuje aniony, co w przypadku siarczanów oraz chlorków daje blisko 30% usunięcia. Natomiast dla pozostałej w roztworze niewielkiej ilości fosforanów stopień ich usunięcia w procesie membranowym wynosi 50–60%. Taki wynik może być konsekwencją natury membrany z poliakrylonitrylu, która sama w sobie ma ładunek ujemny, czyli nie sprzyja transportowi cząstek tak samo naładowanych. W przypadku tej membrany obserwuje się całkowite usunięcie chromu i cyn-

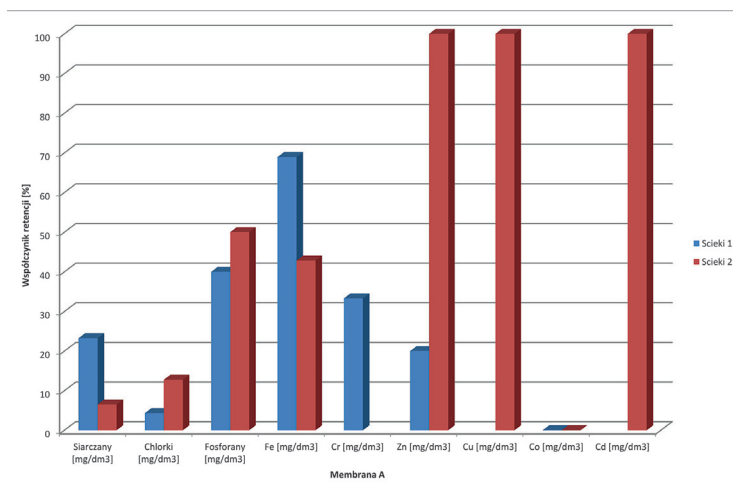
ku oraz niewiele niższe miedzi (83%) i kadmu (64%), a także dalsze usuwanie żelaza (43–57%) z pozostałości ścieków.

Zastosowanie membrany A, która jest kompozytem poliakrylonitrylu z niesprotonowaną (nieprzewodzącą) formą polianiliny skutkuje spadkiem usuwania anionów, ponieważ membrana nie posiada ujemnego ładunku elektrostatycznego. Zaletą takiego stanu może być wysoka skuteczność usuwania metali ze ścieków galwanizerskich: 100% dla cynku, miedzi i kadmu.

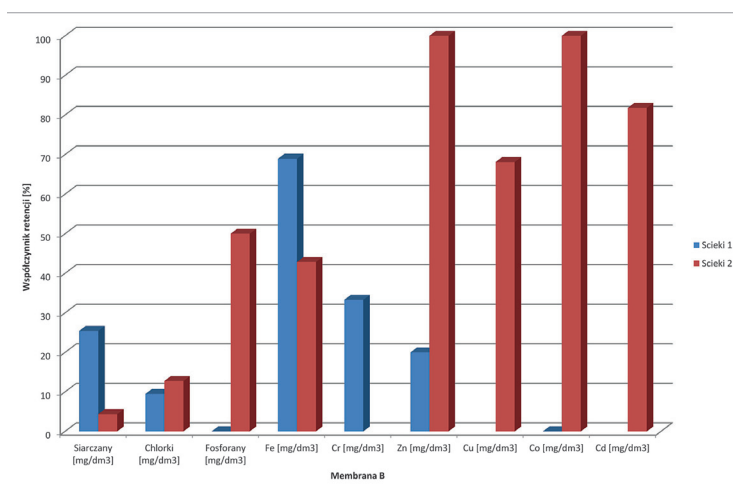
Membrana B była otrzymywana w taki sam sposób, jak membrana A, z tą różnicą, że ostatnim etapie wprowadzono kwas (CSA-kwas kamforo metali (kadm, miedź, cynk) spadek ich stężenia po procesie membranowym jest duży, a nawet dochodzi do całkowitego usunięcia tych zanieczyszczeń. Ponadto dzięki zastosowaniu proce-



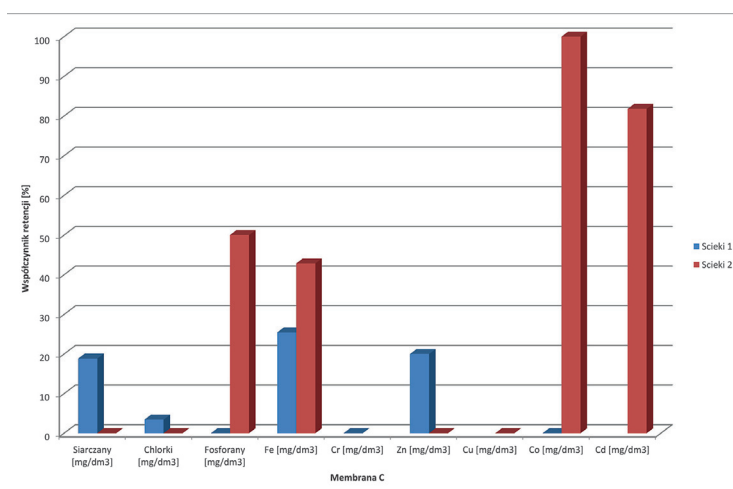
Rys. 3. Stopień usunięcia jonów na membranie 0
 Fig. 3. The retention factor of ions on the membrane 0



Rys. 4. Stopień usunięcia jonów na membranie A
Fig. 4 The retention factor of ions on the membrane A



Rys. 5. Stopień usunięcia jonów na membranie B
Fig. 5. The retention factor of ions on the membrane B



Rys. 6. Stopień usunięcia jonów na membranie C
Fig. 6. The retention factor of ions on the membrane C

su membranowego możliwe się usunięcie o dodatkowe 27% siarczanów, 23% chlorków i 10% fosforanów (które w większości są usuwane przez flokulant).

Z zestawienia w tabeli 5 wynika, że membrana 0, która została otrzymana z czystego poliakrylonitrylu zatrzymuje aniony, które nie zostały usunięte w procesie flokulacji: dodatkowe 30% jonów siarczanowych i chlorkowych oraz 50% jonów fosforanowych. Jest to zjawisko korzystne, ponieważ w trakcie procesu membranowego są usuwane te jony, które nie zostały usunięte w procesie flokulacji ścieków.

PODUMOWANIE

Ścieki przemysłowe z wytwarzania powłok galwanicznych należą do szczególnie uciążliwych i niebezpiecznych dla środowiska ze względu na zawartość jonów metali ciężkich takich jak: Zn, Mn, Cu, Fe, Ni, Co, Cr oraz jonów chlorkowych, siarczanowych, fosforanowych. Ze względu na specyficzny skład ścieków, wynikający ze stosowanych procesów technologicznych, znaczną ilość kąpieli technologicznych zawierających szereg związków o właściwościach kompleksotwórczych celem ich skutecznego oczyszczenia konieczne jest stosowanie niestandardowych rozwiązań np. układów zintegrowanych kojarzących jednostkowe procesy fizykochemiczne.

Zaproponowany w artykule układ dwuetapowego oczyszczenia ścieków powstających podczas obróbki metali składał się z procesu flokulacji, prowadzonego z wykorzystaniem pre-

paratu o nazwie Magnafloc®336, który adsorbował głównie metale oraz ciśnieniowego procesu membranowego, w którym zastosowano wytworzone specjalnie do tego celu membrany na bazie poliakrylonitrylu, domieszkowanego polianiliną. Badania dowiodły, że w procesie membranowym są usuwane głównie metale w dużych ilościach, praktycznie niezależne od zastosowanej membrany. Najciekawsze wyniki oczyszczania ścieków uzyskano dla membrany z czystego poliakrylonitrylu, ponieważ obserwowano na niej zatrzymywanie anionów, które nie zostały usunięte podczas procesu flokulacji.

Skuteczność procesów stosowanych w technologiach usuwania metali ciężkich ze ścieków przemysłowych jest zróżnicowana, a rozpiętość wyników świadczy o wpływie wielu czynników na ich przebieg.

LITERATURA

1. Bartkiewicz B., Umiejewska K. 2010. Oczyszczanie ścieków przemysłowych. Wydawnictwo Naukowe PWN.
2. Anielak A. M. 1998. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, 275–289.
3. Stefanowicz T. 1992. Otrzymywanie i odzysk metali oraz innych surowców ze ścieków i odpadów pogalwanicznych. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Poznańskiej, 10, 146–153, 166–177.
4. Okularczyk M. 2007. Zagospodarowanie odpadów w galwanizerni. Recykling odpadów, 6, 78.
5. Anielak A. 1994. Oczyszczanie ścieków pogalwanicznych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 7, 218–220.

Tabela 5. Stopień usunięcia zanieczyszczeń w ściekach galwanizacyjnych po procesie flokulacji oraz procesie membranowym

Table 5. The degree of removal of pollutants in galvaic wastewater after process of flocculation and membrane process

Wyszczególnienie	Stopień usunięcia po flokulacji [%]	Stopień usunięcia po procesie membranowym [%]			
		Membrana 0	Membrana A	Membrana B	Membrana C
Siarczany	1,98÷9,8	12,28÷28,26	6,5÷23,25	4,35÷25,44	0÷18,86
Chlorki	11,1÷14,9	10,34÷27	4,31÷12,75	9,48÷12,75	0÷3,45
Fosforany	0÷78,7	50÷60	40÷50	0÷50	0÷50
Fe	36,4÷92,4	42,86÷56,52	42,86÷68,94	42,86÷68,94	25,47÷42,86
Cr	0÷33,3	100	33,3	33,3	0
Zn	0÷10,7	20÷100	20÷100	100	0÷20
Cu	11,5	82,6	100	68,12	0÷100
Ni	0÷24,9	-	-	-	-
Co	0÷80	0	0	100	0÷100
Cd	31,3	63,64	100	81,8	81,8

6. Bojanowska I., Śniegocka A., Ormińska M., Dembińska K., 2001. Oczyszczanie ścieków i zagospodarowanie odpadów stałych pochodzących z chemicznej obróbki powierzchni metali. *Chemia i Inż. Ekol*, 8, (2–3), 279–287.
7. Kochanowski A., Witek E., Siniarska B., Bortel E., 2003. Utylizacja ścieków pogalwanicznych z zastosowaniem materiałów polimerowych i mineralnych. *Przem. Chem*, 82, 38–39.
8. Grabas K., 2009. Usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i wód nadosadowych ze stawu „Kowary” (powiat jeleniogórski). *Ochrona Środowiska*, 31, 2, 49–54.
9. Lach J., Okoniewska E., Ociepa E. 2011. Wpływ jonów metali ciężkich na adsorpcję Cr (VI) z roztworów wodnych na węglach aktywnych wg-12 i f-300. *Nauka Przyroda Technika*, 5, 4.
10. Biłozor S., Nawrocki J. 2000. Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN.
11. Wiśniewska G., Wiśniewski J. 1992. Odzysk metali ze ścieków galwanizerskich technikami membranowymi. *Ochrona Środowiska*, 1(45), 33–38.
12. Różańska A., Wiśniewski J. 2007. Ekonomiczne aspekty odzyskiwania kwasów i soli metali ze ścieków przemysłowych. *Ochrona Środowiska*, 2, 43–47.
13. Gorzka Z., Józwiak A. 1997. Zastosowanie metody wymiany jonowej do odzysku metali ciężkich z wód popłuczynowych i regeneracji kąpeli galwanizerskich. II Kongres Technologii Chemicznej, 1205–1209
14. Łomotowski J, Szpindor A. 2002. Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków, Arkady, Warszawa
15. Mori S., Suzuki M., Tran T. D. 2007. Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane. *Thin Solid Films*, 515, 4148–4152
16. Arai J., Haraya K., Idemoto Y., Ikegami T., Kitamoto D., Koura N., Nagata M., Negishi H., Nouzaki K., Yanagishita H. 2002. Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment. *Desalination*, 144, 53–59
17. Kim I.-C., Lee K.-H., Yun H.-G. 2002. Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment proces. *J. Membr. Sci.*, 199, 75–84
18. Huang S.-H, Lai J.-Y., Lee K.-R., Suen M.-C., Tsai H.-A., Ye Y.-L. 2011. Characterization and pervaporation dehydration of heat-treatment PAN hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.*, 368, 254–263
19. Nastase C., Nastase F., Stamatin I., Vulpe S. 2006. PAN–PAni nanocomposites obtained in thermo-centrifugal fields. *Thin Solid Films*, 495, 113–117
20. Ciric-Marjanovic G. 2013. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Metals* 177, 1–47
21. Bhadra S., Khastgir D., Lee J.H., Singha N.K. 2009. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.*, 34, 783–810
22. Jiang J. M., Li G., Pan W., Yang S.L. 2005. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal*, 41, 2127–2133
23. Fan Q., Pan D., Qin Z., Tang Y., Zhai G., Zhang Y. 2010. Conductive composite films composed of polyaniline thin layers on microporous polyacrylonitrile surfaces. *Thin Solid Films*, 519, 169–173
24. Arica M.Y., Bayramoglu G., Metin A.U. 2010. Surface modification of polyacrylonitrile film by anchoring conductive polyaniline and determination of uricase adsorption capacity and activity. *Applied Surface Science*, 256, 6710–6716