

## ZASTOSOWANIE MEMBRAN Z POLIAKRYLONITRYLU DOMIESZKOWANEGO TLENKIEM GRAFENU DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH POWSTAJĄCYCH PODCZAS OBRÓBK METALI

Tomasz Turek<sup>1</sup>, Beata Fryczkowska<sup>1</sup>, Lucyna Przywara<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> 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 tlenkiem grafenu (GO) do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków pogalwanicznych. Membrany otrzymywano metodą inwersji faz z roztworu PAN i GO w N,N-dimetyloformamidzie (DMF). Pozyskane ścieki wstępnie podczyszczano za pomocą flokulanta Magnafloc®336. Następnie w celi ultrafiltracyjnej AMICON prowadzono ultrafiltrację podczyszczonych ścieków, na wytworzonych wcześniej membranach kompozytowych PAN/GO. Badania właściwości fizykochemicznych oraz składu roztworów przed i po procesach zintegrowanego oczyszczania prowadzono za pomocą spektrofotometru UV-Vis oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA). W wyniku prowadzonej flokulacji ze ścieków zostały usunięte fosforany (97%), chlorki (5,2%), siarczany (5,9%) oraz żelazo (82%). Natomiast w trakcie ultrafiltracji całkowicie usunięto aniony fosforanowe (100%) oraz żelazo (91÷92%), cynk (68÷84%), ołów (65–98%) i kadm (~67%).

**Słowa kluczowe:** ścieki galwanizacyjne, flokulacja, ultrafiltracja, membrany kompozytowe PAN/GO.

### APPLICATION OF MEMBRANES FROM POLYACRYLONITRILE DOPED WITH GRAPHENE OXIDE IN PURIFICATION OF INDUSTRIAL WASTEWATER GENERATED DURING PROCESSING OF METALS

#### ABSTRACT

The paper presents the results of research on the use of composite membranes of polyacrylonitrile (PAN) doped with graphene oxide (GO) to remove the contaminations of galvanic wastewater. Membranes were obtained using phase inversion method from PAN and GO solution in N,N-dimethylformamide (DMF). Wastewater was pre-treated with the flocculant Magnafloc®336. Next, ultrafiltration of the treated wastewater was carried out in the ultrafiltration cell AMICON on the PAN/GO composite membranes prepared beforehand. The physicochemical properties and composition of solutions before and after the integrated purification process were analyzed by means of a UV-Vis spectrophotometer and atomic absorption spectrometry (AAS). As a result of flocculation from wastewater, phosphates (97%), chlorides (5,2%), sulfates (5,9%) and iron (82%) have been removed. In addition, as a result of ultrafiltration, a complete removal of phosphate anions (100%) and iron (~91–92%), zinc (68÷84%), lead (65–98%) and cadmium (~67%) was achieved.

**Keywords:** galvanic wastewater, flocculation, ultrafiltration, PAN/GO composite membranes

### WPROWADZENIE

Obróbkę powierzchniową metali przeprowadza się w celu poprawy cech produktu końcowego, polegającą m.in. na przedłużeniu ich trwało-

ści poprzez zwiększenie wytrzymałości na takie czynniki, jak korozja, czy ścieranie. Proces ten obejmuje liczne procesy zarówno mechaniczne, chemiczne oraz elektrochemiczne. Do zakładów powierzchniowej obróbki metali zalicza się: gal-

wanizernie, malarnie przemysłowe, cynkownie zanurzeniowe, zakłady metalizacji natryskowej. Głównymi procesami technologicznymi w galwanizerniach są: mechaniczne i chemiczne przygotowanie powierzchni, trawienie stali i metali nieżelaznych, nakładanie powłok ochronnych, dekoracyjnych i funkcjonalnych: cynkowanie, miedziowanie, kadmowanie, srebrzenie, chromionowanie cynku i mosiądzu w roztworach chromu Cr (VI), chromowanie w roztworach chromu Cr (VI), cynowanie oraz elektropolerowanie stali i aluminium, czernienie stali i usuwanie powłok galwanicznych [Bieliński i in. 2002, Bieliński 2002, Safarzyński 2002].

Większość procesów obróbki powierzchniowej jest prowadzona w środowisku wodnym. Woda jest używana do czterech podstawowych celów, takich jak przygotowywanie kąpiel technologicznych, do uzupełnianie strat objętości kąpiel wskutek parowania, do płukania oraz chłodzenia. Ścieki pochodzące w większości z płukania wyrobów zawierają zarówno składniki kąpiel technologicznych, jak i metale pochodzące z obrabianych powierzchni. Zatem związkami wchodzącymi w skład ścieków mogą być fosforany, azotany (V), azotany (III), siarczany (VI), chlorki, fluorki, żelazo, cynk, miedź, chrom, związki powierzchniowo czynne, oleje mineralne, tłuszcze itp. [Anielak 1998, Stefanowicz 1992]. Skład ścieków zależy od zastosowanych procesów technologicznych i wymaga zastosowania różnorodnych metod oczyszczania.

Powszechnie stosowane procesy zubożenia, prowadzone w celu wytrącenia trudno rozpuszczalnych związków metali (wodorotlenków, siarczków i węglanów) [Grabas 2009] nie zawsze gwarantują spełnienie wymogów przewidzianych przepisami prawa, bowiem na osiąganą skuteczność usuwania jonów metali ciężkich wpływa wiele czynników [Bojanowska 2001, Kochanowski 2003, Bartkiewicz 2010]. Dlatego też konieczne jest zastosowanie drugiego stopnia oczyszczania, którym najczęściej jest proces flokulacji. Flokulacja, to łączenie się zdestabilizowanych cząsteczek w mikroagregaty (mikrokłaczki), po czym w większe agregaty (kłaczki), które następnie sedymentują. Dodatek tzw. flokulantów indukuje formowanie się agregatów. Stosowanymi w tym procesie flokulantami są związki polimerowe pochodzenia naturalnego (skrobia, żelatyna) oraz syntetycznego (poliakrylamidy, kwasy poliakrylowe, tlenek polietylenu, alkohol poliwinylowy i ich pochodne) [Łomotowski 2002].

Do innych metod oczyszczania tego rodzaju ścieków należą: ekstrakcja, sorpcja, wymiana jonowa [Kochanowski i in. 2003, Grabas 2009, Lach i in. 2011, Radomski 2014] oraz procesy membranowe (dializa dyfuzyjna, elektrodializa mono- i bipolarna), w trakcie których prowadzi się odzysk wartościowych składników [Wiśniewska 1992, Różańska 2007, Gorzka 1997].

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 et al. 2007, Arai et al. 2002, Kim et al. 2002, Huang et al. 2011]. PAN jest polimerem o dobrej stabilności termicznej [Lee et al. 2012] i właściwościach mechanicznych, wysokiej przewodności cieplnej, odporności na promieniowanie UV i odporności chemicznej [Wypych 2012]. PAN jest rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach, dlatego można go łatwo formować z roztworu [Wypych 2012, Iovleva et al. 2001]. Na morfologię membran otrzymywanych tą techniką, a tym samym na jej właściwości, wpływają takie czynniki, jak: stężenie polimeru, rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika i koagulanta oraz czas odparowania rozpuszczalnika [Kim et al. 2002, Lohokare et al. 2012, Wang et al. 2012]. Poliakrylonitryl można łatwo modyfikować nadając temu polimerowi nowe właściwości. Jednym ze sposobów modyfikacji membran PAN jest wprowadzenie cząstek innej substancji, w celu otrzymania membran kompozytowych. Takimi dodatkami do polimerów mogą być nanocząstki, zarówno nieorganiczne, jak i organiczne. Pośród odmian alotropowych węgla wprowadzanych do kompozytów polimerowych najczęściej uwagi poświęca się nanorurkom węglowym, grafenowi i tlenkowi grafenu (GO).

Tlenek grafenu posiada doskonałe właściwości sorpcyjne jonów takich metali, jak: Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni, As(III) i As(V), Pb(II), Au(III), Eu(III) oraz U(VI) [Sitko i in. 2013]. Ponadto GO znajduje coraz szersze zastosowanie w jako składnik w membranach, obok nanorurek węglowych [Goh et al. 2013, Das et al. 2014, Hinds et al. 2004] i grafenu [Mahmoud et al. 2015, Han et al. 2013, Joshi et al. 2015]. Z tlenku grafenu można łatwo otrzymywać cienkie, monowarstwowe filmy, na których można prowadzić odsalanie i oczyszczanie [Mahmoud et al. 2015,

Han et al. 2013, Goh et al. 2015, Nair et al. 2012]] oraz destylację membranową [Bhadra et al. 2016].

Literatura podaje wiele technik otrzymywania membran polimerowych domieszkowanych GO. Cao i współpracownicy [2014] wykorzystali komercyjne membrany z poliakrylonitrylu jako podłoże do elektrospiningu roztworów alginianu sodu, zawierających GO, otrzymując membrany warstwowe. Natomiast Hung i współpracownicy [2014] otrzymywali membranę z poliakrylonitrylu metodą inwersji faz, rozpoczynając z roztworu PAN w N-metylo-2-pirolidynie (NMP), który nakładano na membranę z nanowłókien poliestrowych i koagulowano w wodzie. Na koniec otrzymaną membranę wprowadzano do lejka Büchnera, wlewano suspensję GO w wodzie i stosując podciśnienie otrzymywano membranę warstwową. Metodę „warstwa po warstwie” (layer-by-layer) z częściową hydrolizą PAN opisali Hu i współpracownicy [2014]. Na wstępie otrzymywali membranę z roztworu PAN/DMF metodą inwersji faz, po czym chemicznie modyfikowali polimer za pomocą NaOH. Tak spreparowaną membranę wprowadzano do roztworu polielektrolitu, po czym do zdyspergowanego GO. Czynność powtarzali wielokrotnie, otrzymując wielowarstwowe pokrycie membrany z poliakrylonitrylu. Zhu i współpracownicy [2016] otrzymywali membrany GO/PAN metodą elektrospiningu z roztworu GO/PAN/DMF. Natomiast Zhang i współpracownicy [2017] otrzymywali nanowłókna z roztworu PAN w DMF, po czym modyfikowali chemicznie powierzchnię włókien stosując dietylenotriaminę (DETA). Następnie na tak przygotowaną powierzchnię z nanowłókniny PAN nakładali dyspersję GO w silnie kwaśnym środowisku, po czym zachodziła reakcja chemiczna między GO i PAN.

Celem badań było określenie możliwości oczyszczania ścieków galwanizerskich z zastosowaniem flokulanta Magnafloc 336 oraz ich doczyszczania za pomocą ultrafiltracji, prowadzonej na membranach kompozytowych PAN/GO. Membrany PAN/GO otrzymywano metodą inwersji faz. Jako rozpuszczalnik zastosowano N,N-dimetyloformamid, w którym rozpuszcza się poliakrylonitryl, a tlenek grafenu tworzy trwałe dyspersje. Wytworzone membrany były pracowane 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

PAN (Mw=85.000) – kopolimer (93,9 % acrylonitryl /5,8% akrylan metylu/ 0,3% sulfonian metallilu) zakupiony w firmie GoodFellow. Proszek grafitowy <20 μm zakupiony w firmie Sigma-Aldrich. NaNO<sub>3</sub>, 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N,N-dimetyloformamid (DMF) zakupiono w firmie Avantor Performance Materials Poland S.A. Magnafloc®336 – anionowy poliakrylamid zakupiony w firmie Ciba.

### Otrzymywanie tlenku grafenu

Tlenek grafenu został otrzymany według zmodyfikowanej metody Hummersa [1958]. Sposób otrzymywania GO został opisany we wcześniejszym naszym artykule [Fryczkowska i in. 2015]. Otrzymany proszek GO zdyspergowano w DMF, wykorzystując do tego celu łąźnię ultradźwiękową. W wyniku doświadczenia otrzymano mieszaninę o stężeniu 3,7% GO/DMF.

### Formowanie membran z PAN

Membrany z poliakrylonitrylu otrzymywano metodą inwersji faz. Na wstępie przygotowano 12% wag. roztwór PAN w N,N-dimetyloformamidzie (DMF). Następnie roztwór PAN wlewano na czystą, szklaną płytkę i rozprowadzano za pomocą aplikatora o szerokości szczeliny 0,2mm. Na koniec szybko koagulowano film polimerowy w wodzie destylowanej o temperaturze pokojowej, aż do odklejenia membrany od szkła. Wytrącone membrany (membrana „0”) suszono na powietrzu.

### Formowanie membran kompozytowych PAN/GO

Przygotowano roztwory zawierające 12% wag. PAN w roztworze GO/DMF, zawierające odpowiednio: 0,1; 0,5 i 1,0% wag. GO w roztworze PAN/DMF. W tym celu odmierzono odpowiednie ilości 3,7% dyspersji GO/DMF, po czym dodano obliczone ilości DMF i dokładnie wymieszano. Następnie wprowadzono 12g PAN i mieszano, aż do rozpuszczenia polimeru. Tuż przed formowaniem membran roztwór GO/PAN krótko sonifikowano, Następnie dobrze zdyspergowany roztwór GO/PAN wlewano na czystą, szklaną płytkę

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

Typ membrany	Membrana 0	Membrana A	Membrana B	Membrana C
Skład chemiczny	PAN (100 % wag)	PAN/GO (99,2:0,8) % wag.	PAN/GO (96:4) % wag.	PAN/GO (92,3:7,7) % wag.
Jednostkowy strumień permeatu [dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h] dla ciśnienia 0,2 MPa	408,22	196,13	123,12	31,08

i rozprowadzano za pomocą aplikatora o szerokości szczeliny 0,2 mm. Na koniec szybko koagulowano w wodzie destylowanej o temperaturze pokojowej, aż do odklejenia membrany od szkła. Wytrącone membrany suszono na powietrzu.

### Ścieki galwanizerskie

Do badań wykorzystano ścieki pogalwaniczne wstępnie podczyszczone, pochodzące z galwanizerni zlokalizowanej w województwie śląskim, których charakterystykę zamieszczono w Tabeli 2. Proces podczyszczania realizowany był na terenie galwanizerni i polegał na neutralizacji ścieków do wartości pH na poziomie 9 oraz napowietrzaniu przez dwie godziny.

### Metody badań

Odczyn oraz przewodność roztworu badano za pomocą laboratoryjnego pH/konduktometru typ CPC 511 firmy Elmetron. Chlorki, siarczany, fosforany, żelazo oznaczano przy użyciu gotowych testów kuwetowych firmy Hach na spektrofotometrze HACH model DR4000 (zgodnie z obowiązującymi normami). Oznaczenia zawartości jonów metali ciężkich wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z wykorzystaniem spektrometru AAS firmy Perkin–Elmer Model Analyst 100.

Membrany kompozytowe PAN/GO badano przy zastosowaniu celi ultrafiltracyjnej AMICON 8400 firmy Millipore o pojemności 350cm<sup>3</sup> i średnicy 7,6 cm, przystosowanej do pracy z mem-

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

Oznaczenie	Jednostka	Wartość
pH		7,44
Przewodność	μS/cm	1521
Fosforany	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	1,8
Siarczany	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	85,0
Chlorki	mg Cl <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	1920
Żelazo	mg Fe/dm <sup>3</sup>	5,7

branami płaskimi. Cella ultrafiltracyjna została zaopatrzona w element mieszający, mieszadło magnetyczne oraz dodatkowy zbiornik wyrównawczy o pojemności 800 cm<sup>3</sup>. Urządzenie pracowało w układzie jednokierunkowym (dead-end), w którym nadawa podawana była prostopadle do powierzchni membrany.

### WYNIKI BADAŃ

#### Flokulacja ścieków przemysłowych

Do procesu flokulacji ścieków wstępnie podczyszczonych zastosowano flokulant Magnafloc 336 w ilości 2 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> ścieków. W celu dokładnego rozprowadzenia flokulantu zastosowano szybkie mieszanie w ciągu 1 minuty, a następnie wolne mieszanie przez 30 minut. Następnie próbę pozostawiono do opadnięcia wytworzonego osadu przez kolejne 30 minut. Sposób prowadzenia procesu flokulacji był zgodny z wcześniej opisaną procedurą [Fryczkowska i in. 2017]. Po procesie sedymentacji z cieczy nadosadowej pobrano próby do analiz. Badanymi parametrami były wskaźniki: pH, przewodność, siarczany, chlorki, fosforany, żelazo, cynk, kadm i ołów. Wyniki analiz zestawiono w Tabeli 3.

#### Proces ultrafiltracji

Zbadano właściwości transportowe otrzymanych membran kompozytowych PAN/GO. W tym celu suche membrany zanurzano w wodzie destylowanej na 30 minut, po czym wpracowano je za pomocą wody destylowanej przez 2 godziny pod ciśnieniem 0,2MPa. Następnie dla tego samego ciśnienia prowadzono badania właściwości transportowych. Strumień permeatu ( $J_v$ ) obliczono ze wzoru (1) (tab. 1):

$$J_v = \frac{V}{F \times s} \quad (1)$$

gdzie:  $J_v$  – objętościowy strumień permeatu (dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h),

**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	pH	Przewodnictwo [μS/cm]	Siarczany [mg/dm <sup>3</sup> ]	Chlorki [mg/dm <sup>3</sup> ]	Fosforany [mg/dm <sup>3</sup> ]	Fe [mg/dm <sup>3</sup> ]	Zn* [mg/dm <sup>3</sup> ]	Cd* [mg/dm <sup>3</sup> ]	Pb* [mg/dm <sup>3</sup> ]
Ścieki surowe	7,44	1521	85	1920	1,8	5,7	0,5	0,02	1,71
Ścieki po flokulacji	7,38	1530	80	1820	0,06	1,02	0,61	0,06	2,07

$V$  – objętość permeatu (dm<sup>3</sup>),

$F$  – powierzchnia membrany (m<sup>2</sup>),

$s$  – czas wypływu (h).

Następnie badano właściwości separacyjne wszystkich otrzymanych membran. W tym celu do celi ultrafiltracyjnej, zaopatrzonej w odpowiednią membranę wprowadzano 250 cm<sup>3</sup> ścieków po procesie flokulacji. Proces ultrafiltracji ścieków galwanizerskich prowadzono po stałym ciśnieniu (0,2 MPa), odbierając 10% permeatu (25 cm<sup>3</sup>). Następnie badano właściwości fizykochemiczne i skład permeatów, które zestawiono w tabeli 4.

Ze wzoru (2) obliczono współczynnik retencji ( $R$ ) każdego składnika, a wyniki zestawiono na rysunkach 2–5.

$$R = \frac{C_p}{C_n} \times 100\% \quad (2)$$

gdzie:  $C_p$  – stężenie składnika w permeacie;

$C_n$  – stężenie składnika w nadawie

## DYSKUSJA WYNIKÓW

Na wstępie prowadzono proces flokulacji ścieków galwanizerskich z zastosowaniem anionowego flokulanta Magnafloc®336. W trakcie procesu obserwowano szybkie strącanie się,

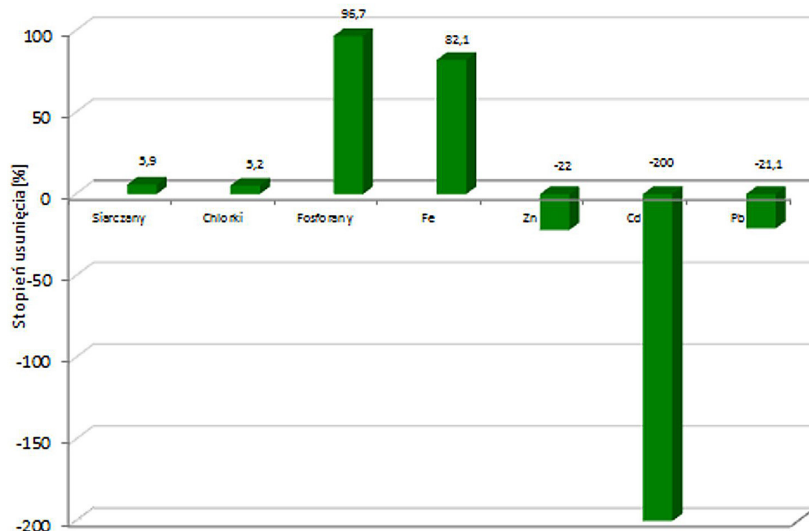
a następnie sedymentację powstałego osadu. Roztwór z nad osadu poddano badaniom składu jakościowego i ilościowego, a wyniki zestawiono na Wykresie 1.

Z przeprowadzonych badań wynika (rys. 1), że proces flokulacji ścieków powoduje prawie całkowity spadek stężenia anionów fosforanowych (~97%) oraz bardzo duże usunięcie żelaza (~82%). Otrzymany wynik stopnia usunięcia wyżej wymienionych jonów jest zbliżony do naszych wcześniejszych badań, prowadzonych na ściekach pogalwanicznych [Fryczkowska i in. 2017]. Natomiast spadek stężenia pozostałych anionów jest niewielki: jonów siarczanowych ~5,9% i chlorkowych wynosi ~5,2%. Obserwuje się również, że w czasie procesu flokulacji mogą mieć miejsce reakcje, w trakcie których usuwanie jednych jonów przesuwa stan równowagowy, czego skutkiem jest zwiększenie stężenia innych jonów w roztworze. W trakcie prowadzonych badań na konkretnych ściekach przemysłowych zaobserwowano wzrost stężenia ołowiu, cynku i kadmu w ściekach po flokulacji. Porównując wartości liczbowe można zauważyć, że na 1dm<sup>3</sup> roztworu przybywa ~0,3g ołowiu, ~0,1g cynku i ~0,04g kadmu (co przypadku Cd stanowi 200% więcej w stosunku do ilości początkowej).

Doczyszczanie ścieków galwanizerskich po procesie flokulacji prowadzono za pomocą ultrafiltracji, prowadzonej na otrzymanych do

**Tabela 4.** Skład i stężenie ścieków przed i po ultrafiltracji (\*badania wykonane na AAS)**Table 4.** Composition and concentration of the wastewater before and after ultrafiltration (\* test carried out on AAS)

Oznaczenie	Membrana „0”	Membrana A	Membrana B	Membrana C
pH	7,57	7,18	7,07	6,90
Przewodnictwo [μS/cm]	1538	1541	1540	1539
Siarczany [mg/dm <sup>3</sup> ]	70	80	80	82,5
Chlorki [mg/dm <sup>3</sup> ]	2030	1810	1950	1930
Fosforany [mg/dm <sup>3</sup> ]	0	0	0	0
Fe [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,08	0,08	0,08	0,09
Zn* [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,123	0,194	0,100	0,101
Cd* [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,02	0,06	0,02	0,02
Pb* [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,72	0,28	0,04	0,164

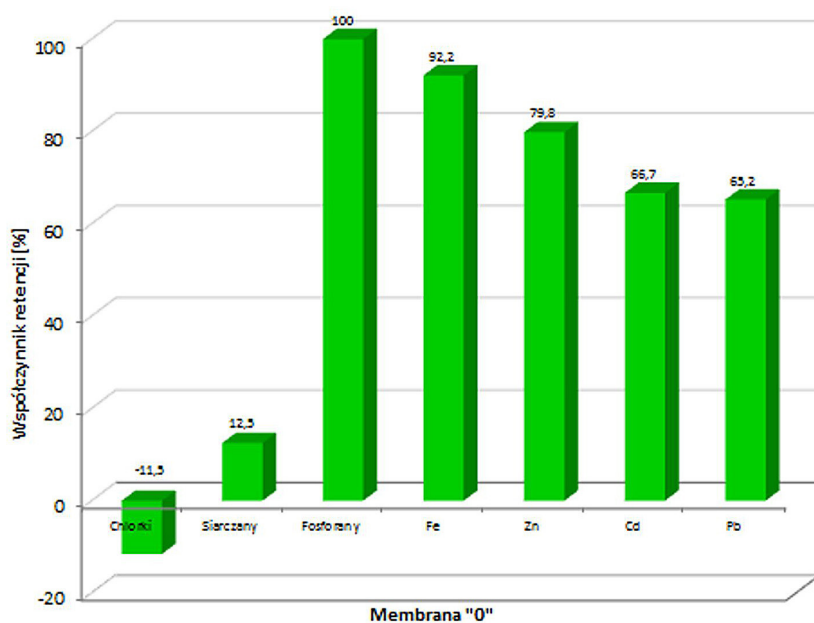


Rys. 1. Skuteczność usuwania jonów po procesie flokulacji  
 Fig. 1. Efficiency of ions removal after processes of flocculation

tego celu, membranach kompozytowych PAN/GO. Badano, jak skład jakościowy membrany wpływa na właściwości separacyjne. Do badań wykorzystano membrany z czystego poliakrylonitrylu (membrana „0”) oraz membrany kompozytowe PAN/GO – membrany A, B, C-, różniące się między sobą ilością domieszki – GO (tab. 1). Otrzymany w procesie permeat ponownie badano określając jego właściwości fizykochemiczne oraz skład jakościowy i ilościowy.

Z rysunku 2 wynika, że ścieki wprowadzone na membranę „0” zostają całkowicie pozbawione

jonów fosforanowych, ponieważ współczynnik retencji wynosi 100%. Ponadto membrana z czystego PAN zatrzymuje jony metali: ~92% żelaza, prawie 80% cynku, 67 i 65% odpowiednio kadmu i ołowiu. Otrzymane wyniki wskazują na dobre właściwości separacyjne membrany „0”, w stosunku do jonów metali ciężkich. Analizując wyniki zawartości pozostałych anionów można zaobserwować usuwanie ~13% siarczanów. Jest to duży stopień usunięcia, gdyż jonów siarczanowych jest 70x więcej od jonów fosforanowych. Natomiast w przypadku anionów chlorkowych



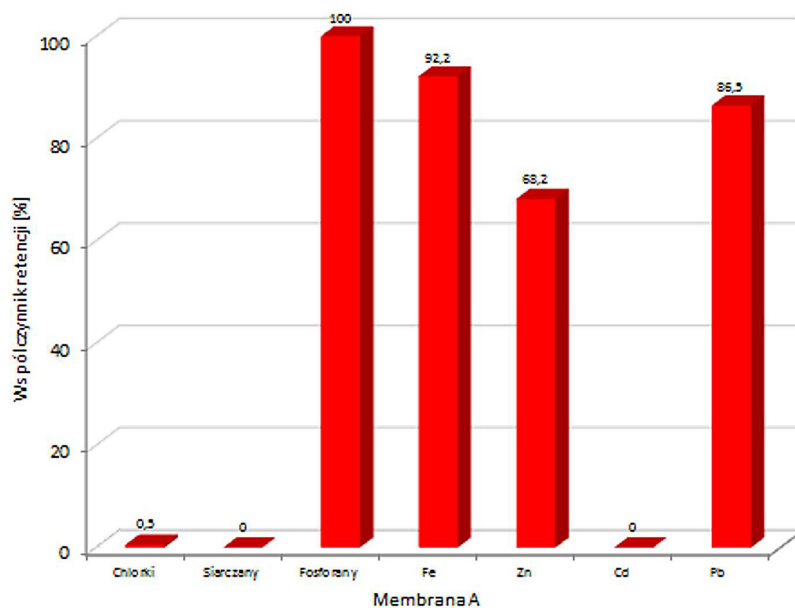
Rys. 2 . Współczynnik retencji jonów na membranie „0”  
 Fig. 2. The retention factor of ions on the membrane “0”

widoczny jest przyrost ich stężenia (~11,5%), który może być skutkiem spadku stężenia kationów w permeacie i powstawania rozpuszczalnych w wodzie związków zawierających chlor.

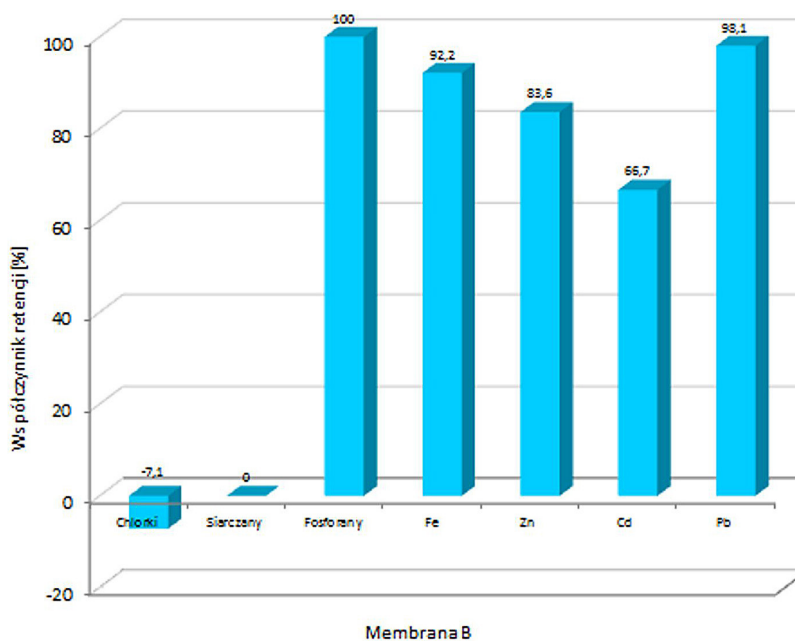
Zastosowanie membrany A (rys. 3), która jest kompozytem PAN z 0,8% wag. dodatkiem GO, do oczyszczania ścieków, powoduje całkowite usunięcie jonów fosforanowych oraz 92% żelaza z badanego roztworu, podobnie, jak to było w przypadku membrany „0”. Obserwuje się rów-

nież, że dodatek niewielkiej ilości GO w membranie ułatwia skuteczne zatrzymywanie ołowiu (~87%) oraz prawie 68% cynku na membranie. Natomiast w przypadku pozostałych jonów nie obserwuje się obniżenia ich stężenia w permeacie.

W przypadku ultrafiltracji prowadzonej na membranie kompozytowej B (rys. 4), zawierającej w swoim składzie 4% wag. dodatek GO do matrycy PAN, obserwuje się największe w porównaniu z pozostałymi, wartości współczynnika



Rys. 3. Współczynnik retencji jonów na membranie kompozytowej A  
 Fig.3 The retention factor of ions on the composite membrane A



Rys. 4. Współczynnik retencji jonów na membranie kompozytowej B  
 Fig. 4. The retention factor of ions on the composite membrane B

retencji metali: ~98% ołowiu ~92% żelaza, ~84% cynku oraz ~67% kadmu. Wyniki ten wskazują na bardzo dobre właściwości separacyjne membrany B w stosunku do jonów metali ciężkich. Wartości stopnia zatrzymania anionów fosforanowych na membranie są na tym samym, wysokim poziomie, jak w przypadku membrany „0” oraz A. Natomiast membrana B zastosowana do oczyszczania ścieków pogalwanizerskich nie zatrzymuje jonów siarczanowych, które przechodzą do permeatu. Natomiast stężenie jonów chlorkowych w roztworze po procesie ultrafiltracji się podnosi o ~7%.

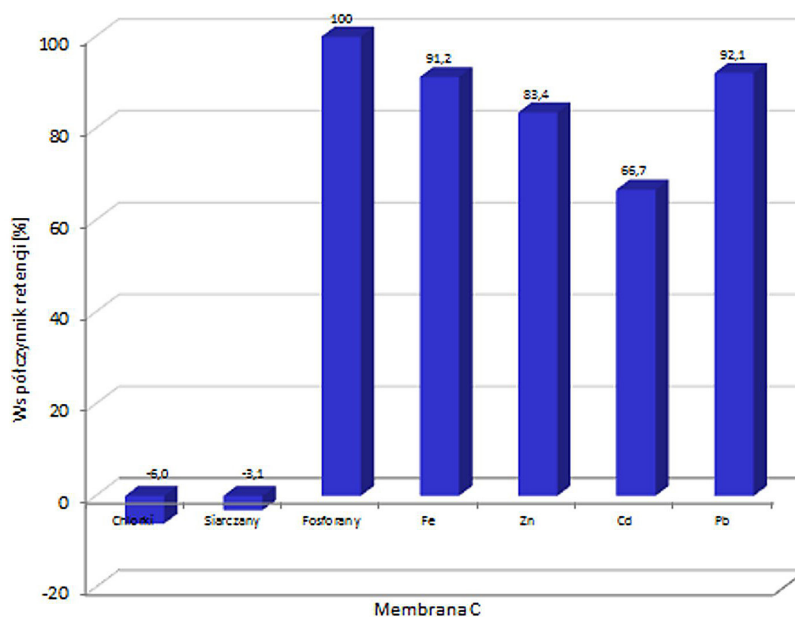
Badając właściwości i skład permeatu, który był odebrany z membrany C (rys. 5), można zaobserwować niewielkie spadki współczynnika retencji dla poszczególnych metali obecnych w ściekach. Ponadto po procesie membranowym wzrasta stężenie jonów chlorkowych (~6%) i siarczanowych (~3%). Natomiast stopień usunięcia jonów fosforanowych jest na stałym poziomie (100%). Otrzymane wyniki mogą świadczyć o tym, że domieszka GO w ilości 7,7% wag. w matrycy PAN jest za wysokim stężeniem, który pogarsza właściwości separacyjne membrany C.

Analizując rysunek 6 można zaobserwować, że zastosowanie dwustopniowego (flokulacja + ultrafiltracja) oczyszczania ścieków pogalwanicznych pozwala w prosty sposób usunąć uciążliwe dla środowiska zanieczyszczenia. Proces

flokulacji w przypadku konkretnych, badanych w naszym eksperymencie ścieków prowadzi do usunięcia fosforanów (~97%) i żelaza (~82%). Negatywnym zjawiskiem może być wzrost stężenia pozostałych metali ciężkich obecnych w ściekach: cynku (wzrost o 22%), ołowiu (wzrost o 21%) i kadmu (wzrost o 200%). Jednak zastosowanie drugiego stopnia doczyszczania w procesie membranowym prowadzi do ich skutecznego usuwania z roztworu: cynku (68–84%), ołowiu (87–98%) i kadmu (67%). Proces ultrafiltracji na membranie „0” (z czystego PAN) oraz membranach kompozytowych PAN/GO prowadzi do niewielkiego wzrostu stężenia anionów w ściekach: chlorków (0,5–11,5%) i siarczanów (0–6%).

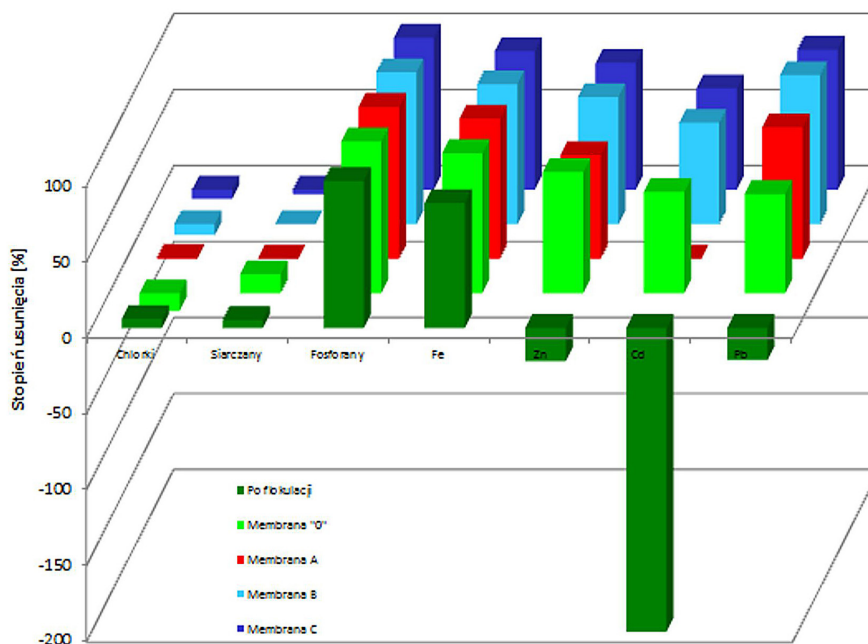
## WNIOSKI

Ścieki przemysłowe należą do odpadów najtrudniejszych do oczyszczania i utylizacji. Szczególnie uciążliwe ścieki zawierają jony metali ciężkich, takich jak: Fe, Zn, Mn, Cu, Fe, Ni, Co i Cr. Mogą one pochodzić z różnych gałęzi przemysłu metalowego, w tym galwanizerni. Trudnym zadaniem stojącym przed takimi przedsiębiorstwami jest takie przygotowanie ścieków poprodukcyjnych, aby można je było bezpiecznie wprowadzić do kanalizacji. Dodatkową trudnością jest zmienne skład ścieków, wynikających z jednostkowych



Rys. 5. Współczynnik retencji jonów na membranie kompozytowej C  
Fig. 5. The retention factor of ions on the composite membrane C





**Rys. 6.** Stopień usunięcia zanieczyszczeń w ściekach galwanizacyjnych po procesie flokulacji oraz ultrafiltracji  
**Fig. 6.** The degree of removal of pollutants in galvanic wastewater after flocculation and ultrafiltration processes

operacji. W związku z tym konieczne jest stosowanie niestandardowych technik oczyszczania, łączących metody fizyczne z chemicznymi.

W niniejszej pracy zaproponowano dwustopniowy proces oczyszczania ścieków pogalwanicznych. Pierwszy etap polegał na flokulacji z zastosowaniem komercyjnego, anionowego poliakrylamidu Magnafloc®336, po czym prowadzono ultrafiltrację ścieków na otrzymanych w doświadczeniu membranach kompozytowych z poliakrylonitrylu domieszkowanego tlenkiem grafenu. Przeprowadzone badania dowiodły, że w trakcie flokulacji, w bardzo dużym stopniu, usuwane są ze ścieków jony fosforanowe i żelazowe. Natomiast wprowadzenie podczyszczonych ścieków na membrany z PAN usuwa pozostałe ilości wyżej wymienionych anionów. W przypadku ultrafiltracji prowadzonej na membranach kompozytowych PAN/GO w dużej części usuwane są kationy metali (cynku, kadmu i ołowiu), które pojawiły się w roztworze po flokulacji (w wyniku zmiany składu i stężenia ścieków). Stopień usunięcia poszczególnych składników ścieków jest różny i zależy od składu jakościowego zastosowanych membran. Najlepsze wyniki otrzymano dla membrany B, w której stężenie GO nie przekraczało 4%. Zatem zintegrowanie dwóch procesów: flokulacji i ultrafiltracji prowadzi do oczyszczenia ścieków pogalwanicznych z żelaza, cynku, kadmu i ołowiu oraz jonów fosforanowych. Obserwowa-

ne w trakcie badań niekorzystne zjawiska mogą wynikać z bardzo skomplikowanego składu ścieków pogalwanicznych, które oprócz badanych jonów mogą zawierać związki organiczne, takie jak tłuszcze i surfaktanty, które utrudniają analizę jakościową i ilościową. Ponadto substancje te mogą wchodzić w reakcje chemiczne z kationami i anionami, powodując ich maskowanie np. poprzez tworzenie związków kompleksowych.

## Podziękowania

Podziękowania dla Pani mgr inż. Marty Sieradzkiej za zsyntezowanie tlenku grafenu.

## LITERATURA

1. Anielak A. M. 1998. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, 275–289.
2. 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
3. Bartkiewicz B., Umiejewska K. 2010. Oczyszczanie ścieków przemysłowych. Wydawnictwo Naukowe PWN.
4. Bhadra M., Roy S., and Mitra S. 2016. Desalination across a graphene oxide membrane via direct contact

- membrane distillation. *Desalination*, 378, 37–43.
5. Bieliński J. 2002. Niektóre problemy i trendy współczesnej galwanotechniki. *Biuletyn Galwanotechnika*, 3(18), 4–5.
  6. Bieliński J., Bielińska A. 2002: Nowe materiały i technologie galwanotechniki. *Ochrona przed Korozją*, 4, 91–93.
  7. 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.
  8. Cao K. et al. 2014. Enhanced water permeation through sodium alginate membranes by incorporating graphene oxides. *Journal of Membrane Science*, 469, 272–283.
  9. Das R., Ali M. E., Hamid S. B. A, Ramakrishna S., and Chowdhury Z. Z. 2014. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination*, 336, 97–109.
  10. Fryczkowska B. Przywara L., Turek T. 2017. Zastosowanie membran kompozytowych PAN/PANI do oczyszczania ścieków przemysłowych powstających podczas obróbki metali. *Inżynieria Ekologiczna*, 18(2), 21–29.
  11. Fryczkowska B., Sieradzka M., Sarna E., Fryczkowski R., and Janicki J. 2015. Influence of a graphene oxide additive and the conditions of membrane formation on the morphology and separative properties of poly(vinylidene fluoride) membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 46
  12. Goh K., Setiawan L., Wei L., Jiang W., Wang R., and Chen Y. 2013. Fabrication of novel functionalized multi-walled carbon nanotube immobilized hollow fiber membranes for enhanced performance in forward osmosis proces. *Journal of Membrane Science*, 446, 244–254.
  13. Goh P. S. and Ismail A. F. 2015. Graphene-based nanomaterial: The state-of-the-art material for cutting edge desalination technology. *Desalination*, 356, 115–128.
  14. Gorzka Z., Józwiak A. 1997. Zastosowanie metody wymiany jonowej do odzysku metali ciężkich z wód popłuczynowych i regeneracji kąpeli galwanizacyjnych. *II Kongres Technologii Chemicznej*, 1205–1209.
  15. Grabas K., 2009. Usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i wód nadosadowych ze stawu „Kowary” (powiat jeleniogórski). *Ochrona Środowiska*, 31(2), 49–54.
  16. Han Y., Xu Z., and Gao C. 2013. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification. *Advanced Functional Materials*, 23(29), 3693–3700.
  17. Hinds B. J., Chopra N., Rantell T., Andrews R., Gavalas V., and Bachas L. G. 2004. Aligned multi-walled carbon nanotube membranes. *Science (New York, N.Y.)*, 303(5654), 62–65.
  18. Hu M. and Mi B. 2014. Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction. *Journal of Membrane Science*, 469, 80–87.
  19. 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.
  20. Hummers W. S. and Offeman R. E. 1958 Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339.
  21. Hung W.-S. et al. 2014. Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide. *Carbon*, 68, 670–677.
  22. Iovleva M. M., Smirnova V. N., and Budnitskii G. A. 2001. The solubility of polyacrylonitrile. *Fibre Chemistry*, 33(4), 262–264.
  23. Joshi R. K., Alwarappan S., Yoshimura M., Sahajwalla V., and Nishina Y. 2015. Graphene oxide: the new membrane material. *Applied Materials Today*, 1(1), 1–12.
  24. 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.
  25. Kochanowski A., Witek E., Siniarska B., Bortel E., 2003. Utylizacja ścieków pogalwanicznych z zastosowaniem materiałów polimerowych i mineralnych. *Przem. Chem*, 82, 38–39.
  26. 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.
  27. Lee S., Kim j., Ku B.-C., Kim J., and Joh H.-I. 2012. Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization. *Advances in Chemical Engineering and Science*, vol. 2(2), 275–282.
  28. Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S., and Kharul U. 2011. Poly(acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: Optimization of preparation parameters. *Desalination*, 282, 46–53.
  29. Łomotowski J., Szpindor A. 2002. Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków, *Arkady*, Warszawa
  30. Mahmoud K. A., Mansoor B., Mansour A., and Khraisheh M. 2015. Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. *Desalination*, 356, 208–225.
  31. Mori S., Suzuki M., Tran T. D. 2007. Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane. *Thin Solid Films*, 515, 4148–4152.

32. Nair R. R., Wu H. A., Jayaram P. N., Grigorieva I. V., and Geim A. K. 2012. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science*, 335(6067), 442–444.
33. Radomski P., Piatkowski M., Bogdał D. 2014. Zastosowanie chitozanu oraz jego modyfikowanych pochodnych do usuwania śladowych ilości metali ciężkich ze ścieków przemysłowych. *Chemik*, 68(1), 39.
34. Różańska A., Wiśniewski J. 2007. Ekonomiczne aspekty odzyskiwania kwasów i soli metali ze ścieków przemysłowych. *Ochrona Środowiska*, 2, 43–47.
35. Safarzyński S. 2002. Stan polskiej galwanotechniki. *Poradnik Galwanotechnika*, Rozdz.33, 765–775.
36. Sitko R., Zawisza B., and Malicka E. 2013. Graphene as a new sorbent in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 51, 33–43.
37. Stefanowicz T. 1992. Otrzymywanie i odzysk metali oraz innych surowców ze ścieków i odpadów pogałwanicznych. *Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Poznańskiej*, 10, 146–153, 166–177.
38. Wang P., Wang Z., and Wu Z. 2012. Insights into the effect of preparation variables on morphology and performance of polyacrylonitrile membranes using Plackett–Burman design experiments. *Chemical Engineering Journal*, 193–194, 50–58.
39. Wiśniewska G., Wiśniewski J. 1992. Odzysk metali ze ścieków galwanizerskich technikami membranowymi. *Ochrona Środowiska*, 1(45), 33–38.
40. Wypych G. 2012. *Handbook of Polymers*.
41. Zhang J. et al. 2017. Graphene oxide/polyacrylonitrile fiber hierarchical-structured membrane for ultra-fast microfiltration of oil-water emulsion. *Chemical Engineering Journal*, 307, 643–649.
42. Zhu J. et al. 2016. Highly porous polyacrylonitrile/graphene oxide membrane separator exhibiting excellent anti-self-discharge feature for high-performance lithium–sulfur batteries. *Carbon*, 101, 272–280.