

Lucyna PRZYWARA

University of Bielsko-Biala, Department of Environmental Protection and Engineering, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biala, Poland

ORCID / e-mail:

0000-0002-7983-1565 / l.przywara@ath.bielsko.pl

Zastosowanie membran MWCNT/PAN do usuwania metali ciężkich

Słowa kluczowe:

membrany kompozytowe MWCNT/PAN, metale ciężkie, ultrafiltracja

Application of MWCNT/PAN membranes for heavy metals removal

Keywords:

composite membranes MWCNT/PAN, heavy metals, ultrafiltration

Abstract

The paper presents results of research on the production, properties and application of polyacrylonitrile (PAN) based membranes with the addition of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for the removal of heavy metals such as lead, zinc, cobalt and nickel from water and wastewater. The introduction of the MWCNT additive into the PAN matrix slowed down the membrane coagulation process, which resulted in an increase in their mass per unit area, thickness, apparent density and porosity, pore size of the membranes and improved the transport and separation properties.

PAN membranes were obtained using phase inversion method. First, a 12% solution of PAN in DMF was prepared. Membrane-forming solutions containing 0.1, 0.5, and 1.0% of MWCNT respectively were prepared to form MWCNT/PAN composite membranes. Of all the composite membranes MWCNT/PAN obtained, the membrane "1" was characterized by the best properties.

The pure water flux through membrane "1" was 9–12 fold higher than in the unmodified membrane ("0"). Performing structural tests enabled to explain phenomena observed during physicochemical properties tests. When analyzing the SEM photomicrographs (cross-section, bottom layer), it can be reported that the best structural is characterized by membrane "1".

The satisfactory results of transport membrane research encouraged to analyze the separation properties of composite membranes MWCNT/PAN. In order to test the separation properties, water with individual ions and ions in the electroplating wastewater was analyzed in terms of the use of the membranes for heavy metals removal.

The examination of water individual ions was determined by atomic absorption spectrometry showed that only Zn^{2+} and Co^{2+} ions were completely removed (100%) on each of the membranes obtained in the experiment. The degree of heavy metals removal for all the obtained membranes and for subsequent ions was estimated at: 100% (Co^{2+}), 70–100% (Zn^{2+}), 65–100% (Ni^{2+}) and 62–100% (Pb^{2+}) for water and wastewater. The yielded results may indicate the occurrence of competitive reactions leading to preferential removal of metals from the electroplating wastewater.

1. WSTĘP

Mikrozanieczyszczenia obecne w środowisku były przedmiotem badań już od początku lat 80. ubiegłego stulecia. Wówczas wyodrębniono: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, substancje powierzchniowo czynne, chlorowane związki organiczne, a także metale ciężkie i cząstki promieniotwórcze. Mikrozanieczyszczenia występują w środowisku wodnym, ponieważ stosowane powszechnie technologie oczyszczania ścieków nie powodują ich całkowitego usunięcia.

Metale ciężkie do środowiska przedostają się głównie wraz ze ściekami przemysłowymi, które nie poddane procesom podczyszczania bądź oczyszczania są wprowadzane do wód lub kanalizacji miejskiej. Związki te występują przede wszystkim w ściekach przemysłowych i mogą pochodzić z galwanizerni, procesów wydobywczych, procesów produkcji baterii i akumulatorów, produkcji farb i pigmentów, a także z hut szkła. Ścieki te zawierają zwykle związki miedzi (Cu), chromu (Cr), kadmu (Cd) i ołowiu (Pb) oraz niklu (Ni), które nie ulegają biodegradacji i akumulują się w organizmach wodnych, z którymi przechodzą do łańcucha troficznego, stanowiąc zagrożenie dla zdrowia, a nawet życia człowieka [Zhao i in. 2011]. Do usuwania metali ze ścieków przemysłowych stosuje się metody oparte na reakcjach strącania wodorotlenków lub siarczków metali [Aziz i in. 2008, Chen i in. 2009], adsorpcję na różnych materiałach [Li i in. 2016, Singh i in. 2016, Köse i in. 2017], układy zintegrowane, wymianę jonową (na jonitach chelatujących), zateżanie i metody membranowe [Gupta i in. 2016].

Poliakrylonitryl (PAN) znajduje szerokie zastosowanie w technikach membranowych: ultrafiltracji (UF), nanofiltracji (NF), odwróconej osmozie (RO) i perwaporacji (PV) [Mo i in. 2013]. Ponieważ polimer ten jest rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach, to wytwarzanie membran z PAN jest oparte o metodę inwersji faz (wariant mokry). Membrany z hydrofilowego PAN można hydrofobizować poprzez modyfikację fizyczną [Pal i in. 2015] lub chemiczną [Zhang i in. 2016]. Innym sposobem na zmianę właściwości tego polimeru jest wprowadzanie różnych domieszek i otrzymywanie materiałów kompozytowych. Jako modyfikatory PAN mogą być stosowane komponenty nieorganiczne (tlenki metali, nanocząstki metali) oraz węglowe (fulereny, nonorurki, tlenek grafenu, grafen).

Nanorurki węglowe (CNT) to dobrze znane i opisane struktury nadcząsteczkowe, które charakteryzują doskonałe właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne, wynikające z proporcji długości do średnicy, gładkości powierzchni oraz ich hydrofobowości [Kar i in. 2012]. Właściwości te pozwalają na zastosowanie nanorurek w otrzymywaniu unikalnych kompozytów, które znajdują szerokie zastosowanie w technikach oczyszczania wody jako tania adsorbenty oraz membrany do ultrafiltracji (UF) [Majeed i in. 2012], nanofiltracji [Mahdavi i in. 2017], perwaporacji [Panahian i in. 2015]. Do otrzymywania membran domieszkowanych nanorurkami są stosowane: polieterosulfon [Kaminska i in. 2015], estry celulozy [Badawi i in. 2014], polimetakrylan metylu, poliamid, polipropylen [Roy i in. 2014]. W literaturze opisano otrzymywanie membran kompozytowych z poliakrylonitrylu modyfikowanego nanorurkami. Wówczas na membrany kompozytowe z nanowłókien PAN, stanowiących warstwę nośną, naniesiono warstwę nanowłókien z polialkoholu winylowego (PVA) domieszkowanego MWCNT [You i in. 2013].

W pracy zaprezentowano wyniki badań nad otrzymywaniem membran kompozytowych z poliakrylonitrylu domieszkowanego wielościennymi nanorurkami. Badano wpływ ilości wprowadzonego nanododatku na właściwości transportowe i separacyjne. Za pomocą elektrycznej mikroskopii skaningowej (SEM) analizowano, jak nanododatek wpływa na budowę strukturalną wytworzonych membran kompozytowych. W pracy podjęto również badania nad zastosowaniem membran MWCNT/PAN do usuwania wybranych metali ciężkich, takich jak: ołów, cynk, kobalt i nikiel z modelowych roztworów wodnych oraz ścieków galwanizerskich.

2. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

2.1. Odczynniki

Poliakrylonitryl (PAN) ($M_w = 85,000$) – kopolimer o składzie: 93,9% akrylonitryl, 5,8% akrylan metylu, 0,3% sulfonian metallilu – został zakupiony w firmie Goodfellow Cambridge Ltd. Nanorurki (MWCNT) NC7000TM zostały zakupione w firmie Nanocyl Sambreville (Belgia). Związki chemiczne: NaNO_3 , 98% H_2SO_4 , KMnO_4 , 30% H_2O_2 , N,N-dimetyloformamid (DMF), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 były zakupione w firmie Avantor Performance Materials Poland S.A.

2.2. Formowanie membran

Membrany z poliakrylonitrylu otrzymywano metodą inwersji faz. Na wstępie przygotowano 12% wag. roztwór PAN w N,N-dimetyloformamidzie (DMF). Do otrzymywania membran kompozytowych MWCNT/PAN przygotowano roztwory membranotwórcze, zawierające odpowiednie ilości składników (MWCNT, PAN i DMF). W tym celu do rozpuszczalnika (DMF) wprowadzono PAN oraz MWCNT i dokładnie mieszano, aż do uzyskania jednorodnego roztworu. Przygotowane w ten sposób roztwory wylewano na czystą, szklaną płytkę i rozprowadzono za pomocą aplikatora o szerokości szczeliny 0,2 mm. Następnie szybko koagulowano film polimerowy w wodzie destylowanej o temperaturze pokojowej, aż do odklejenia membrany od szkła. Wytracone membrany suszono na powietrzu. Uformowano membrany o następującym składzie (% wag.):

- membrana „0” – MWCNT 0%, PAN 12%, DMF 88%;
- membrana „1” – MWCNT 0,1%, PAN 12%, DMF 87,9%;
- membrana „2” – MWCNT 0,5%, PAN 12%, DMF 87,5%;
- membrana „3” – MWCNT 1%, PAN 12%, DMF 87%.

2.3. Badanie właściwości transportowych

Właściwości transportowe wytworzonych membran zbadano przy użyciu zestawu do ultrafiltracji Millipore Amicon 8400 o pojemności 350 cm³ i średnicy membrany 7,6 cm wyposażonego w zbiornik wyrównawczy o pojemności 800 cm³. W celu określenia w/w właściwości najpierw suche błony (membrany) przez 1 godzinę były zanurzone w wodzie destylowanej, a następnie wpracowywano je przez okres 2 godzin, przepuszczając przez nie wodę destylowaną pod ciśnieniem 0,2 MPa. Testy ultrafiltracji przeprowadzono przy następujących ciśnieniach roboczych: 0,1, 0,15, 0,2 MPa. Strumień permeatu (J_v) obliczono ze wzoru (1)

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

gdzie:

J_v – objęściowy strumień permeatu [$\text{dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$];

V – objętość permeatu [dm^3];

F – powierzchnia membrany [m^2];

s – czas wypływu [h].

2.4. Badanie właściwości separacyjnych

W celu zbadania właściwości separacyjnych otrzymanych w doświadczeniu membran przygotowano roztwory wzorcowe soli: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ i ZnCl_2 o stężeniach 6 mg/dm^3 . Ponadto do badań wykorzystano ścieki przemysłowe, pochodzące z jednej z galwanizerni w województwie śląskim. Ścieki przemysłowe zostały wstępnie podczyszczone flokulantem Magnafloc 336 w sposób opisany we wcześniejszej publikacji [Przywara i Fryczkowska 2017]. Następnie za pomocą AAS oznaczono stężenie wybranych metali (Zn, Co, Ni, Pb). Stężenie jonów wybranych metali w podczyszczonych ściekach galwanizerskich kształtowało się na następujących poziomach:

- cynk – $0,80 \text{ mg/dm}^3$;
- kobalt – $0,09 \text{ mg/dm}^3$;
- nikiel - $0,07 \text{ mg/dm}^3$;
- ołów – $2,51 \text{ mg/dm}^3$.

Następnie do celi ultrafiltracyjnej zaopatrzonej w badaną membranę i element mieszający (mieszanie roztworu nadawy zapobiega powstawaniu foulingu) wprowadzono po 200 cm^3 kolejnych roztworów wzorcowych metali i ścieków galwanizerskich. Proces ten prowadzono przy ciśnieniu roboczym $0,2 \text{ MPa}$ i odbierano po 20 cm^3 permeatu, mierząc równocześnie czas wypływu permeatu ze zbiornika badawczego. Strumień permeatu (J_v) obliczono ze wzoru (1), przyjmując, że w tym przypadku V , to objętość permeatu (konkretnego roztworu badanego). Następnie za pomocą wzoru (2) obliczono współczynnik retencji:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

gdzie:

R – współczynnik retencji [%];

C_p – stężenie jonu metalu w permeacie [mg/dm^3];

C_f – stężenie jonu metalu w nadawie [mg/dm^3].

2.5. Metody analityczne

Morfologie powierzchni membran i ich przekroje były obserwowane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 5500 LV JOEL. Wszystkie próbki zostały pokryte warstwą złota w powlekarce próżniowej JOEL JFC przy $3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$. Analizę składu ilościowego poszczególnych jonów metali w permeacie prowadzono z wykorzystaniem absorpcyjnego spektrometru atomowego – Perkins-Elmer Atomic Absorption Spectrometry Analyst 100 spectrometer.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

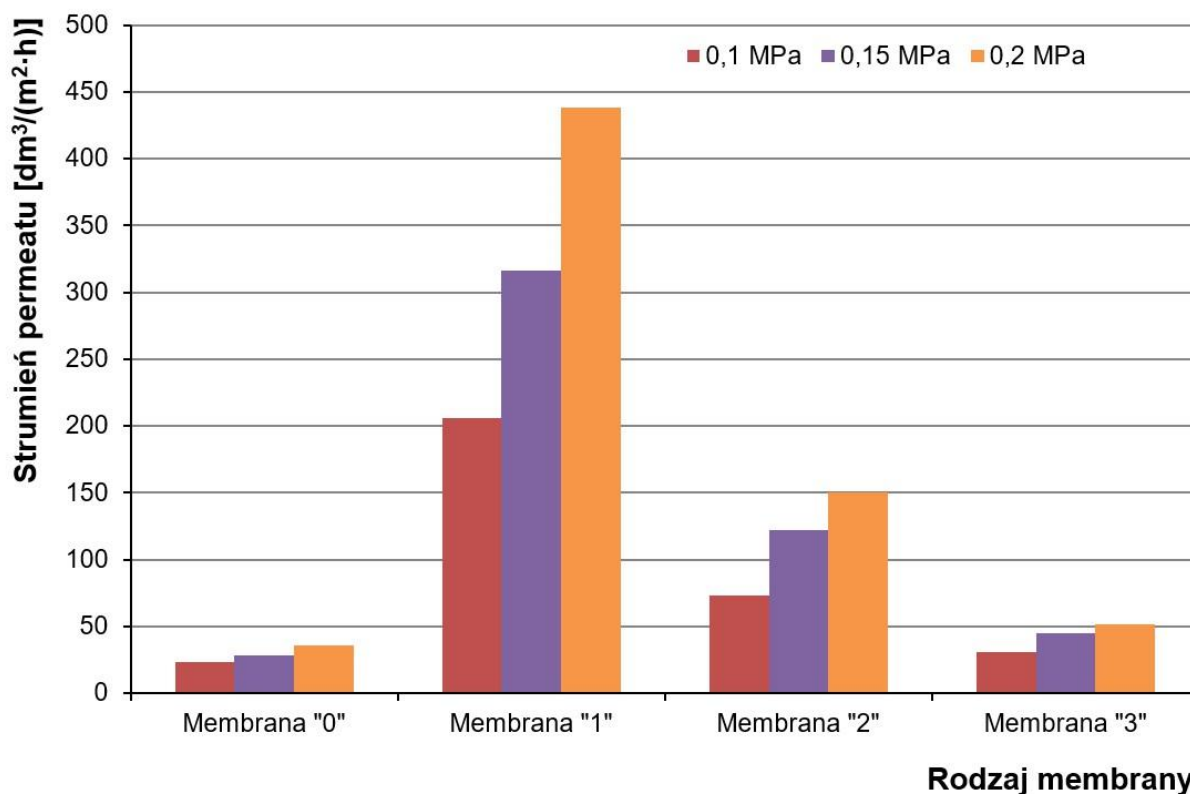
3.1. Charakterystyka membran

W wyniku doświadczenia otrzymano membrany z poliakrylonitrylu („0”) oraz membrany kompozytowe („1”, „2” i „3”), które różniły się kolorem w zależności od ilości domieszki MWCNT. Warstwa naskórkowa membrany „0” była koloru białego, natomiast pozostałe membrany kompozytowe MWCNT/PAN charakteryzowały się odcieniem szarości – od najmniej intensywnego dla membrany „1” do najbardziej intensywnego dla membrany „3”, co wynikało z udziału (zawartości) MWCNT w przygotowanych membranach kompozytowych. Również parametry fizykochemiczne, takie jak: masa powierzchniowa, grubość, gęstość, kąt

zwilżania, porowatość czy właściwości sorpcyjne otrzymanych w doświadczeniu membran z czystego PAN oraz membran kompozytowych MWCNT/PAN, miały wartości zbliżone do wartości opisanych przez Przywarę i in. [2018].

3.2. Właściwości transportowe membran

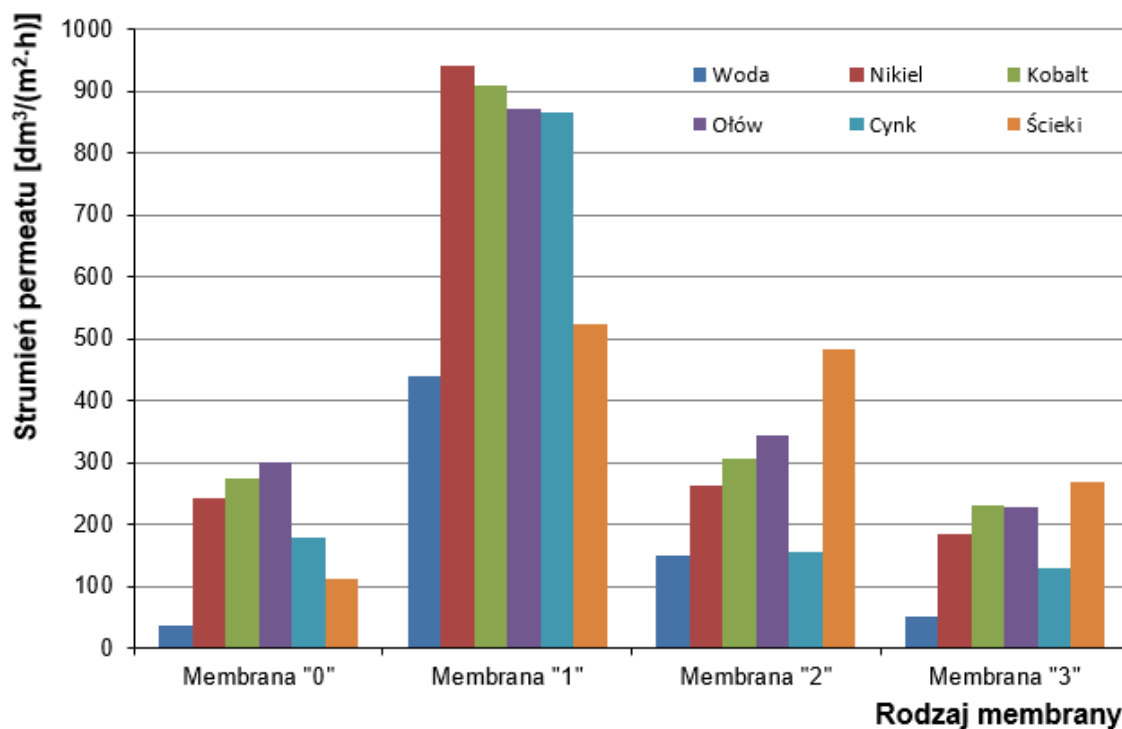
Ważnym parametrem określającym właściwości transportowe membran jest jednostkowy strumień permeatu (Rys. 1). Z przeprowadzonych badań wynika, że niemodyfikowana membrana „0” posiadała właściwości transportowe, które dla kolejnych ciśnień roboczych (0,1, 0,15, 0,2 MPa) wynosiły odpowiednio: 22, 28, 36 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. Otrzymane wyniki potwierdzają zdjęcia SEM (Rys. 4 - A), z których wynika, że membrana ma zwartą budowę. Zastosowanie domieszki MWCNT w ilości 0,1:12 (% wag.) poprawiało przepływ przez modyfikowane membrany średnio 10-krotnie w porównaniu do wartości uzyskanych dla niemodyfikowanej membrany. Membrana „1” charakteryzowała się następującymi wartościami objętościowego strumienia permeatu: 206 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ dla 0,1 MPa, 316 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ dla 0,15 MPa, 437 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ dla 0,2 MPa. Dalsze domieszkowanie PAN powodowało spadek właściwości transportowych, które dla membrany „2” wynosiły: 73, 121, 149 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ dla kolejnych ciśnień roboczych. W przypadku membrany „3” przepływ strumienia wody destylowanej dla kolejnych ciśnień wynosił odpowiednio: 31, 44 i 52 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. Zatem przeprowadzone badania wykazały, że domieszkowanie PAN za pomocą MWCNT prowadzi do otrzymania membran o dobrych właściwościach transportowych, co potwierdzają mikrofotografie SEM przekrojów poprzecznych (Rys. 4 - A). Otrzymane wyniki dla membrany „1” miały nawet wyższe wartości, aniżeli opisywane w publikacjach [Majeed i in. 2012, Dastbaz i in. 2016].



Rys. 1. Wartość jednostkowego strumienia permeatu dla membran pracujących w różnych warunkach ciśnienia roboczego.

Fig. 1. Volumetric permeate flux values for membranes working in different working pressure conditions.

Dalsze badania prowadzone były w celu określenia możliwości otrzymanych membran do separacji metali ciężkich. Na wstępie przetestowano każdą z membran na wzorcowym roztworze wodnym, zawierającym jony metali: Zn(II), Ni(II), Co(II) i Pb(II). Następnie do badań wykorzystano ścieki galwanizerskie, w których oznaczono początkowy skład pod kątem takich samych jonów metali, jak w roztworach wzorcowych, tj. Zn(II), Ni(II), Co(II) i Pb(II). Przeprowadzone badania (Rys. 2) jednoznacznie wykazały, że zastosowanie jonów metali lub ich mieszaniny w postaci ścieków powoduje wzrost objętościowego strumienia permeatu.



Rys. 2. Wartość jednostkowego strumienia permeatu dla membran pracujących w środowisku jonów wybranych metali oraz ścieków galwanizerskich (ciśnienie robocze 0,2 MPa).

Fig. 2. Volumetric permeate flux values for membranes working in the ionic environment of selected metals and electroplating wastewater (transmembrane pressure of 0.2 MPa).

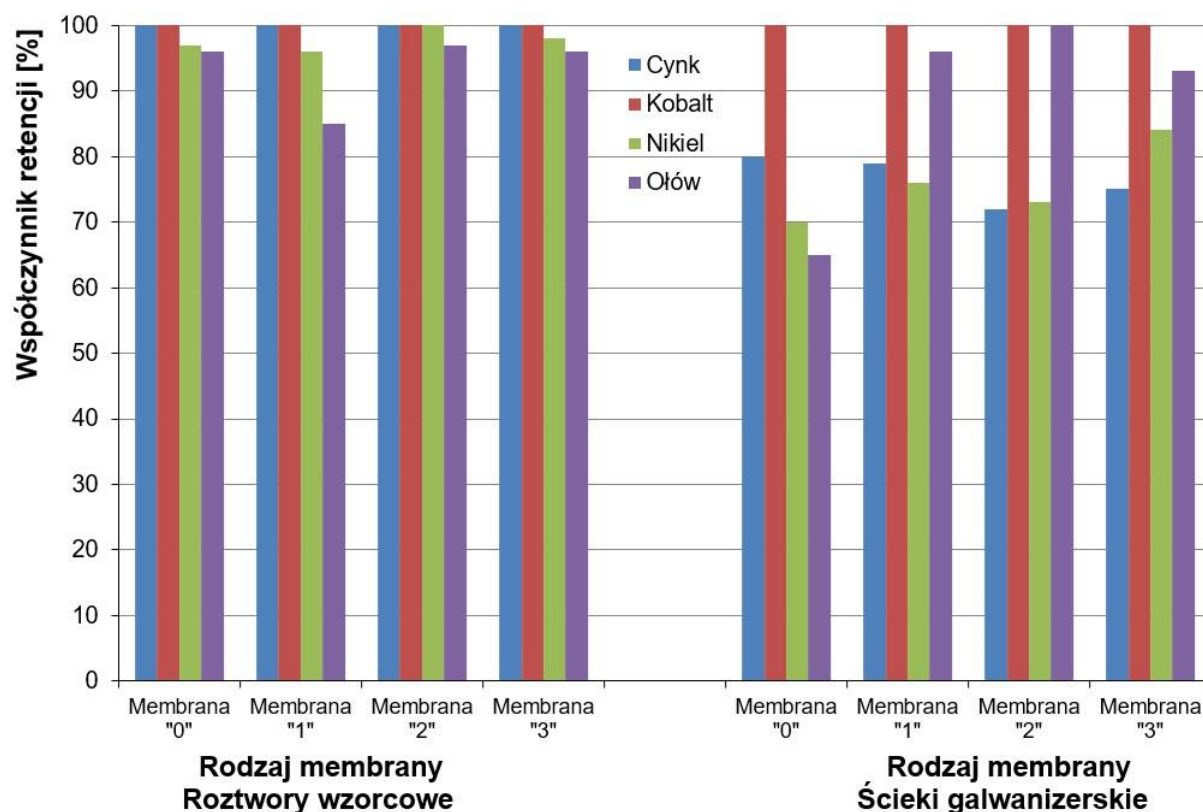
Zaobserwowane zwiększenie przepływu dotyczyło wszystkich rodzajów otrzymanych membran. Dla membrany „0” objętościowy strumień permeatu oznaczony dla pojedynczych metali wzrastał średnio 6-krotnie. Otrzymane wyniki były najwyższe w przypadku badań prowadzonych na roztworach wzorcowych kolejnych jonów metali, a wynosiły: 178 (jony Zn), 240 (jony Ni), 274 (jony Co), 299 (jony Pb) $\text{dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. Natomiast przepływ ścieków galwanizerskich przez membranę „0” spowodował 3-krotny wzrost objętościowego strumienia permeatu, który wynosił ok. $110 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. Membrana kompozytowa „1” charakteryzowała się około 2-krotnym wzrostem przepływu permeatu, który pod wpływem jonów metali wynosił kolejno: $865 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (dla Zn^{2+}), $942 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (dla Ni^{2+}), $909 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (dla Co^{2+}), $869 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (dla Pb^{2+}). Badania strumienia permeatu ścieków galwanizerskich wykazały niewielki wzrost przepływu do wartości $522 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$.

Z przeprowadzonych badań można zakładać, że membrana „1” pracowała stabilnie, bez względu na rodzaj przepływających przez nią jonów. Badania właściwości transportowych membrany „2” wykazały, że przepływ cieczy osiągał wartości minimalne dla cynku, a maksymalne dla ścieków galwanicznych na poziomie ok. $500 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. Znacznie niższe wartości objętościowego strumienia permeatu uzyskano dla membrany „3”, który wynosił ok. $110 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ dla jonów cynku, $190 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ dla jonów niklu, po ok. $230 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ dla jonów kobaltu i ołowiu oraz $270 \text{ dm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ dla ścieków galwanicznych.

Analizując otrzymane wyniki (Rys. 2) można zauważyć, że inaczej pracowały membrany pod wpływem roztworów wzorcowych pojedynczych jonów, aniżeli pod wpływem rzeczywistych ścieków galwanizerskich. Na zaobserwowane zjawisko może mieć wpływ skomplikowany skład chemiczny ścieków galwanizerskich, w którym mamy do czynienia z płynnie przesuwającymi się stanami równowagi, które zmieniają się w czasie. W przypadku ścieków galwanizerskich najlepsze wartości przepływu uzyskano dla membran „1” i „2”, nieco niższe dla membrany kompozytowej „3”, a najmniejsze wartości objętościowego strumienia permeatu odnotowano dla membrany niemodyfikowanej („0”).

3.3. Właściwości separacyjne

Badając właściwości transportowe otrzymanych membran przeanalizowano również współczynnik retencji pojedynczych jonów oraz jonów wchodzących w skład ścieków galwanizerskich pod kątem zastosowania membran do usuwania metali ciężkich. Badania właściwości separacyjnych wykazały (Rys. 3), że jony Zn^{2+} oraz Co^{2+} są całkowicie ($R = 100\%$) usuwane na każdej z otrzymanych w doświadczeniu membran, a omawiany wcześniej przepływ przez membrany osiąga duże wartości, co świadczy o braku występowania zjawiska foulingu. Zbliżone wartości współczynnika retencji odnotowano podczas separacji jonów niklu, a wynosiły one kolejno: 97% (membrana „0”), 96% (membrana „1”), 100% (membrana „2”), 98% (membrana „3”). Niewiele niższe wartości współczynnika R oznaczono dla jonów ołowiu dla membrany z czystego PAN (96%), membrany „1” (85%), membrany „2” (97%), membrany „3” (96%). Wysokie wartości współczynnika retencji potwierdzają, że otrzymane w doświadczeniu membrany mogą być z powodzeniem stosowane do usuwania takich metali ciężkich, jak: cynk, nikiel, kobalt i ołów.



Rys. 3. Współczynnik odrzucenia jonów metali.

Fig. 3. Rejection coefficient of metal ions.

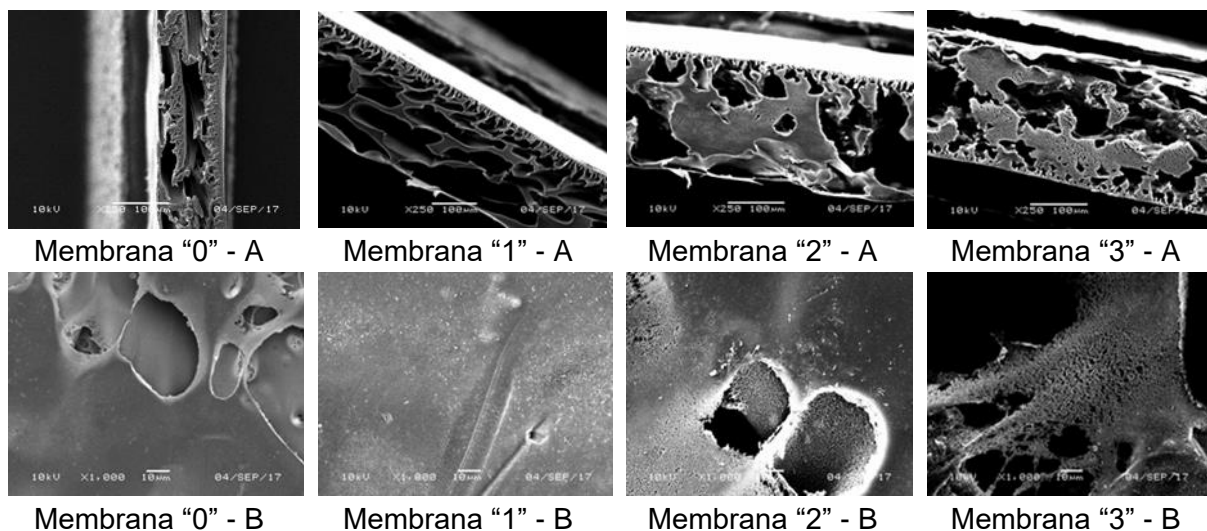
Ścieki przemysłowe, w tym ścieki galwanizerskie, są dużo trudniejszym materiałem badawczym. Pozytywne wyniki uzyskane podczas opisywanych powyżej badań nad usuwaniem metali ciężkich z roztworów wodnych (Rys. 3) skłoniły do zastosowania membran zarówno z czystego PAN, jak i membran kompozytowych MWCNT/PAN do oczyszczania ścieków galwanizerskich. W wyniku prowadzenia ultrafiltracji na przygotowanych membranach zauważono, że jony Co^{2+} są usuwane ze ścieków w 100%. Otrzymany wynik został osiągnięty na każdej z badanych membran, co pokrywa się z wynikami uzyskanymi dla roztworów wzorcowych oraz może być powiązane z małym stężeniem wyjściowym metalu w ściekach ($0,09 \text{ mg/dm}^3$). Analizując kolejne wyniki można zauważyć, że w przypadku usuwania pozostałych jonów w ściekach nie ma podobieństwa do wyników otrzymanych dla pojedynczych jonów. Wysoki stopień usunięcia ze ścieków uzyskano dla jonów Pb^{2+} , jeżeli do badań zastosowano membrany kompozytowe MWCNT/PAN. Współczynnik retencji kształtował się w zakresie od 93% (membrana „3”), do 100% (membrana „2”). Jony ołowiu były najgorzej usuwane na membranie „0”, ponieważ współczynnik R wynosił zaledwie 62%. Otrzymane wyniki są zadowalające ze względu na fakt, że stężenie jonów ołowiu w ściekach galwanizerskich było najwyższe ($2,51 \text{ mg/dm}^3$). Pozostałe jony metali były usuwane również w dużych ilościach. Współczynnik retencji dla jonów cynku, których wyjściowe stężenie to $0,80 \text{ mg/dm}^3$, wynosił 70–79%, natomiast jony niklu, których stężenie wyjściowe wynosiło $0,07 \text{ mg/dm}^3$, były usuwane w 65–83%. Otrzymane wyniki mogą świadczyć o konkurowaniu metali i preferencyjnym ich usuwaniu ze ścieków galwanizerskich.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że otrzymane membrany mogą być z powodzeniem stosowane do usuwania metali ciężkich także ze ścieków galwanizerskich. Stopień usunięcia metali był wysoki, ale zależny od składu jakościowego ścieków, a prowadzenie ultrafiltracji nie pogarszało właściwości transportowych membran.

3.4. Budowa strukturalna

Za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) przeanalizowano, w jaki sposób nanododatek MWCNT wpływa na budowę strukturalną wytworzonych membran kompozytowych. Zastosowanie powyższych technik potwierdziło wysoki stopień zdyspergowania modyfikatora w matrycy polimerowej. Elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM) pozwoliła na obserwację struktury warstwy nośnej oraz przekrojów poprzecznych membran z czystego poliakrylonitrylu (membrana „0”) i membran kompozytowych MWCNT/PAN.

Zaobserwowano (Rys. 4 - A), że wszystkie otrzymane membrany mają budowę asymetryczną. Membrana „0” ma grubość około $110 \mu\text{m}$ i jest zbudowana z wyraźnej warstwy naskórkowej o grubości $10 \mu\text{m}$ i warstwy nośnej. Natomiast warstwa nośna (Rys. 4 - B) zbudowana jest z dużych komórek, których ścianki mają strukturę porowatą. Morfologia przekroju potwierdza omawiane wcześniej właściwości transportowe (Rys. 1). W przypadku membran kompozytowych MWCNT/PAN na zdjęciach przekrojów poprzecznych (Rys. 4 - A) obserwuje się, że dodatek modyfikatora do PAN powoduje dwukrotny wzrost grubości membran. Grubość membrany „1” wynosi $220 \mu\text{m}$, a naskórek stanowi około 1,2% całej membrany, czyli około $3\text{--}4 \mu\text{m}$. Na zdjęciu przekroju poprzecznego można zauważyć, że warstwa nośna jest zbudowana z dużej ilości komórek otoczonych cienkimi warstwami polimeru o bardzo drobnej, porowatej strukturze. Taka budowa membrany „1” pozwala na uzyskanie bardzo dobrych właściwości transportowych (Rys. 1). Natomiast grubość membran „2” i „3” jest podobna do membrany „1” i wynosi około $200\text{--}210 \mu\text{m}$. Uzyskane wartości są zbliżone do wartości opisanych przez Przywarę i in. [2018].



Rys. 4. Obrazy (SEM) membran PAN i kompozytowych (A – przekrój poprzeczny, B – warstwa nośna).
Fig. 4. Images (SEM) of PAN and MWCNT/PAN composite membranes (A – cross-section, B – bottom layer).

Na zdjęciach przekrojów poprzecznych membran kompozytowych MWCNT/PAN (Rys. 4 - A) można zaobserwować, że wraz ze wzrostem ilości nanorurek w matrycy polimerowej zmniejsza się ilość występujących w warstwie naskórkowej komór. Ponadto warstwy polimeru, okalającego komory, tworzą widoczne porowate struktury. Struktura warstwy nośnej (Rys. 4 - B) jest trójwymiarowa, bogatsza w zagłębienia, otwory i pory, których przybywa wraz z ilością domieszki MWCNT w matrycy z PAN.

4. WNIOSKI

W pracy dokonano charakterystyki membran kompozytowych wytworzonych z poliakrylonitrylu domieszkowanego wielościennymi nanorurkami (MWCNT/PAN) oraz określono ich możliwość zastosowania do usuwania jonów metali z roztworów wzorcowych oraz ścieków przemysłowych, powstających podczas obróbki metali. Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Właściwości transportowe membran kompozytowych MWCNT/PAN cechowały się wyższymi wartościami w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla membrany z czystego PAN, np. membrana „1” cechowała się właściwościami transportowymi, które dla ciśnienia roboczego 0,2 MPa wynosiły odpowiednio: dla wody destylowanej $430 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, dla pojedynczych jonów metali ciężkich $865\text{--}940 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, dla ścieków galwanizerskich $520 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.
2. Badania właściwości separacyjnych wykazały, że stopień usunięcia jonów metali z wykorzystaniem wszystkich badanych membran był wysoki i dla kolejnych jonów wynosił odpowiednio: 100% (Co^{2+}), 70–100% (Zn^{2+}), 65–100% (Ni^{2+}), 62–100% (Pb^{2+}), zarówno dla roztworów wzorcowych, jak i ścieków z obróbki metali.
3. Otrzymane membrany kompozytowe mogą służyć do separacji jonów metali ciężkich, a tym samym mogą znaleźć zastosowanie w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych.

LITERATURA

- Aziz H.A., Adlan M.N., Ariffin K.S. 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology*, 99, 1578–1583.
- Badawi N.E., Ramadan A.R., Esawi A.M.K, El-Morsi M. 2014. Novel carbon nanotube-cellulose acetate nanocomposite membranes for water filtration applications. *Desalination*, 344, 79–85.
- Chen Q., Luo Z., Hills C., Xue G., Tyrer M. 2009. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Research*, 43, 2605–2614.
- Dastbaz Z., Pakizeh M., Namvar-Mahboub M. 2016. The effect of functionalized MWCNT and SDS on the characteristic and performance of PAN ultrafiltration membrane. *Desalination and Water Treatment*, 3994, 1–11.
- Gupta V.K., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R., Makhlof A.S.H., Goodarzi M., Garshasbi A. 2016. Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46, 93–118.
- Kaminska G, Bohdziewicz J., Calvo J.I., Pradanos P., Palacio L., Hernandez A. 2015. Fabrication and characterization of polyethersulfone nanocomposite membranes for the removal of endocrine disrupting micropollutants from wastewater. Mechanisms and performance. *Journal of Membrane Science*, 493, 66–79.
- Kar S., Bindal R.C., Tewari P.K. 2012. Carbon nanotube membranes for desalination and water purification: Challenges and opportunities. *Nano Today*, 7, 385–389.
- Köse B., Erentürk S. 2017. Removal of Pb(II) from water by carbonized walnut shell: characterization of adsorbent, adsorption capacity, kinetic, thermodynamic and isotherm studies. *Desalination and Water Treatment*, 60, 301–309.
- Li M., Zhang Z., Li R., Wang J.J., Ali A. 2016. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 876–884.
- Majeed S., Fierro D., Buhr K., Wind J., Du B., Boschetti-de-Fierro A., Abetz V. 2012. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) mixed polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 403, 101–109.
- Mahdavi M.R., Delnavaz M., Vatanpour V., Farahbakhsh J. 2017. Effect of blending polypyrrole coated multiwalled carbon nanotube on desalination performance and antifouling property of thin film nanocomposite nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 184, 119–127.
- Mo Y., Yang M., Lu Z., Huang F. 2013. Preparation and tribological performance of chemically-modified reduced graphene oxide/polyacrylonitrile composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 54, 153–158.
- Pal D., Neogi S., De S. 2015. Surface modification of polyacrylonitrile co-polymer membranes using pulsed direct current nitrogen plasma. *Thin Solid Films*, 597, 171–182.
- Panahian S., Raisi A., Aroujalian A. 2015. Multilayer mixed matrix membranes containing modified-MWCNTs for dehydration of alcohol by pervaporation process. *Desalination*, 355, 45–55.
- Przywara L., Fryczkowska B. 2017. The effect of the type of admixture on the properties of polyacrylonitrile membranes modified with nanotubes, graphene oxide and graphene. *Journal of Ecological Engineering*, 18, 72–81.
- Przywara L., Fryczkowska B., Biniaś D., Ślusarczyk C., Fabia J., Janicki J. 2018. Properties and the applications of polyacrylonitrile membranes with the addition of nanotubes for heavy metals removal. *Desalination and Water Treatment*, 117, 21–31.
- Roy S., Bhadra M., Mitra S. 2014. Enhanced desalination via functionalized carbon nanotube immobilized membrane in direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 136, 58–65.
- Singh K., Gautam M., Chandra B., Kumar A. 2016. Removal of Pb(II) from its aqueous solution by activated carbon derived from Balam Khira (*Kigelia Africana*). *Desalination and Water Treatment*, 57, 24487–24497.
- You H., Li X., Yang Y., Wang B., Li Z., Wang X., Zhu M., Hsiao B.S. 2013. High flux low pressure thin film nanocomposite ultrafiltration membranes based on nanofibrous substrates. *Separation and Purification Technology*, 108, 143–151.
- Zhang F., Gao S., Zhu Y., Jin J. 2016. Alkaline-induced superhydrophilic/underwater superoleophobic polyacrylonitrile membranes with ultralow oil-adhesion for high-efficient oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 513, 67–73.