

Szanowni Państwo!



W 35(50) numerze Biuletynu Galwanotechnika prezentujemy między innymi wybrane referaty wygłoszone na XXVIII Krajowej Konferencji Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego oraz Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Mechaniki Precyzyjnej (15-17 maja 2019 r.)

i streszczenia prac nagrodzonych w Konkursie im. prof. Tadeusza Żaka na najlepsze prace magisterskie i doktorskie z dziedziny galwanotechniki wykonane w 2018 roku.

Przeglądając treść bieżącego Biuletynu warto podkreślić wysoki poziom prezentowanych prac badawczych oraz osiągnięcie szeregu nowatorskich rozwiązań w dziedzinie elektrochemicznej obróbki powierzchni. Opracowano nowe rozwiązanie wytwarzania hybrydowych warstw tlenkowo-polimerowych na powierzchni stopów tytanu do zastosowań w chirurgii implantacyjnej. Badano mikrostrukturę, skład i odporność korozyjną biogodnych metali poddanych plazmowej obróbce elektrolitycznej.

W zakresie technologii związanych z ochroną środowiska zaprezentowano stosowane na skalę przemysłową technologie odzysku cennych metali takich jak nikiel i miedź z roztworów pogalwanicznych przeznaczonych do utylizacji. W skali badawczej opracowano metodę elektrodializy do odzysku jonów niklu i cynku z odpadowych roztworów po obróbce galwanotechnicznej.

Przedstawiono nowatorskie rozwiązania technologiczne i modyfikacje technologii obróbki powierzchni przystosowane do produkcji nowoczesnych elementów dla konstrukcji lotniczych.

Zachęcamy członków PTG do aktywnego działania w ramach naszego stowarzyszenia, popularyzowania swoich osiągnięć na naszych konferencjach i seminariach, a także do udziału w organizowanych co roku szkoleniach z zakresu galwanotechniki.

Piotr Tomassi

Redaktor Naczelny
dr inż. Piotr Tomassi
tomassi@imp.edu.pl

Rada Programowa Biuletynu
dr Zofia Buczko – przewodnicząca
dr inż. Andrzej Królikowski
dr inż. Sławomir Safarzyński
01-796 Warszawa, ul. Duchnicka 3
tel. 22 560 25 93, fax: 22 663 43 32

Opracowanie graficzne Maria T. Gurowska
Oficyna Wydawnicza „Polski Jubiler”

Skład i łamanie Nadiya Ivanets

Druk: Sowa – Druk na życzenie
www.sowadruk.pl
tel. 22 431 81 40

Spis treści

Zofia Buczko	
Aktualności	2
Wspomnienia - Janusz Łabędź	3
Wojciech Borówka	
Efektywne procesy zagospodarowania odpadów powstających w przemyśle galwanotechnicznym na przykładzie procesu odzysku niklu z odpadowych kąpeli galwanicznych w układzie zintegrowanym elektrodializa-elektroliza	4
Filip T. Tużnik, Franciszek S. Tużnik	
Odpadowe substancje zawierające N, P, K, Mg, S oraz mikroelementy Fe, Cu, Zn, Al, Sn, Cr jako dodatki pokarmowe do kwalifikowanych nawozów	10
Maciej Janiak	
Technologie Galwaniczne dla Lotnictwa. „Trochę inna Galwanotechnika”	13
Katarzyna Leśniak, Alicja Kazek-Kęsik	
Hybrydowe warstwy tlenkowo-polimerowe utworzone na powierzchni wybranych stopów tytanu do zastosowań w chirurgii implantacyjnej	17
Maciej Sowa	
Badania mikrostruktury, składu chemicznego i odporności korozyjnej biogodnych metali poddanych plazmowej obróbce elektrolitycznej	20
Dorota Babilas, Piotr Dydo	
Zastosowanie elektrodializy do odzysku jonów niklu i cynku z odpadowych roztworów przemysłu galwanotechnicznego	23

ISSN 2084-1078

Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne
01-796 Warszawa, ul. Duchnicka 3
tel. 22 560 26 20

Prezes PTG
mgr inż. Anna Gajewska-Midziałek
Instytut Mechaniki Precyzyjnej
01-796 Warszawa, ul. Duchnicka 3
tel. 22 560 26 20, fax: 22 663 43 32
e-mail: anna.gajewska@imp.edu.pl

Sekretarz Generalny PTG
dr inż. Katarzyna Szmigielska
Instytut Mechaniki Precyzyjnej
01-796 Warszawa, ul. Duchnicka 3
tel. 22 560 25 62, fax: 22 663 43 32
e-mail: kszmig@imp.edu.pl

Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne
Credit Agricole nr 40 1940 1076 3025 1429 0000 0000

Aktualności

Zofia Buczko



XVII Międzynarodowa Konferencja Galwanotechniczna PTG i Instytutu Mechaniki Precyzyjnej odbyła się 5 października 2018 r. pod hasłem przewodnim: „**Innowacje w galwanotechnice**”. Miejszem tego spotkania było Centrum Wystawieniczo-Konferencyjne EXPO XXI w Warszawie przy ul. Prądzyńskiego

12/14. Program konferencji obejmował prezentacje prac dyplomowych nagrodzonych w konkursie im. prof. Tadeusza Żaka za rok 2017, których streszczenia zamieszczone były w poprzednim numerze Biuletynu Galwanotechnika.

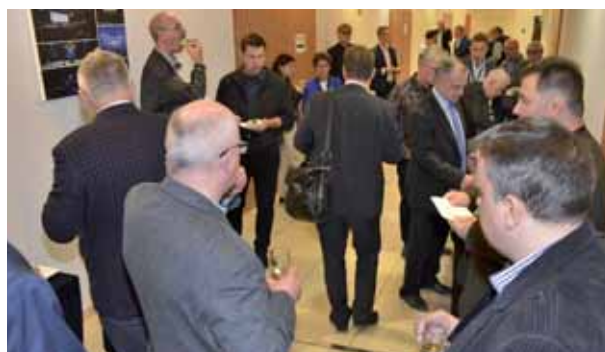
Ciekawe referaty przedstawiły firmy między innymi Harter z Niemiec na temat szybkich, bezpiecznych i energooszczędnych systemów suszenia w galwanizerniach. Chromowanie w bębnoch na bazie związków Cr(III) pod handlową nazwą „HEXA-GONE Revolution” przedstawił Paweł Karniewski z łódzkiej firmy Technologie Galwaniczne. Piotr Szczypiński omówił innowacyjność rozwiązań technologicznych w skali globalnej, stosowanych w firmie Galwan. Karolina Chat i Ewa Rudnik z Akademii Górniczo-Hutniczej wygłosiły komunikat na temat galwanicznych powłok cynkowych o właściwościach hydrofobowych. Pan Jan Olszewski przypomniał, że prace nad nowym wydaniem Poradnika Galwanotechnika są kontynuowane.

Było to spotkanie towarzyszące **Targom Jubilerskim GOLDEXPO**, dla których PTG jest organizacją partnerską a nasza Konferencja imprezą towarzyszącą. Technologie

galwaniczne są stosowane szeroko przez branżę jubilerską i jest to dobra okazja do nawiązywania wzajemnych kontaktów oraz do podziwiania przepięknych wyrobów prezentowanych na stoiskach wystawowych. Również dla PTG organizatorzy Targów przewidzieli stoisko.

Komitet Wykonawczy PTG kontynuuje inicjatywę organizacji **XXVIII Krajowej Konferencji** jako wyjazdowej. Zeszłoroczna, która odbyła się nad Zalewem Sulejowskim pozostała w naszej pamięci jako bardzo udana. Tym razem będzie ona trzydniowa, przy czynnym udziale i zaangażowaniu firmy Nycz Intertrade Sp. z o.o. **Hasłem przewodnim jest „Galwanotechnika a ochrona środowiska”**. **Odbędzie się w dniach od 15 do 17 maja 2019 r. w Hotelu Novum w Niepolomicach koło Krakowa.** W programie jest ogłoszenie werdyktu Kapituły Nagrody im. prof. Tadeusza Żaka za rok 2018, a nagrodzeni laureaci zaprezentują skróty swoich prac dyplomowych:

- mgr inż. Katarzyna Leśniak „Otrzymywanie warstw organiczno-nieorganicznych na powierzchni wybranych stopów tytanu” Politechnika Śląska Gliwice, Wydział Chemiczny, kierujący pracą: dr inż. Kazek-Kęsik, opiekun pracy: mgr inż. Agnieszka Nosol
- dr inż. Dorota Babilas „Badania nad zastosowaniem elektrodializy do odzysku jonów wybranych metali przejściowych z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego” Politechnika Śląska, Gliwice, Wydział Chemiczny, promotor pracy: dr hab. inż. Piotr Dydo, prof. PŚ
- dr inż. Maciej Sowa „Badania nad procesem modyfikacji powierzchni cyrkonu, niobu i tantalu metodą wysokonapięciowego utleniania elektrochemicznego” Politechni-



ka Śląska, Gliwice, Wydział Chemiczny, promotor pracy: dr hab. inż. Wojciech Simka, prof. PŚ.

Oprócz sesji, w trakcie których będzie można wysłuchać prezentowanych referatów naukowych i praktycznych oraz paneli wystawowych, w programie planowane jest zwiedzanie firmy Nycz. Specjalizuje się ona w zagospodarowaniu odpadów, między innymi prowadzi efektywny odzysk metali ze ścieków pogalwanicznych. Planowane jest również zwiedzanie Zamku Królewskiego w Niepołomicach. Branża galwanotechniczna będzie miała znów okazję, żeby się spotkać, nawiązać kontakty, wysłuchać ciekawych referatów, wymienić doświadczeniami i mile spędzić czas.

Komitet Wykonawczy nieustannie planuje ożywienie i dalszy rozwój działalności PTG. W tym celu opracowana została ankieta i rozdana do wypełnienia na jesiennej konferencji w październiku 2018 roku.

Pani Prezes PTG Anna Gajewska-Midziałek przekazała następujące podsumowanie i wnioski. Po przeanalizowaniu

wyników zawartych w 29 ankietach stwierdzono, że działalność Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego została oceniona dobrze. Za najbardziej pożyteczne działania PTG uznano:

- informowanie o nowościach technicznych i technologicznych,
- integrację środowiska, wzajemne poznawanie, kontakty osobiste,
- organizowanie konferencji naukowo-technicznych.

Większość ankietowanych uznała, że brakuje polskiemu środowisku galwanotechnicznemu Poradnika Galwanotechnicznego. Ponadto organizowanie targów dedykowanych branży uznano za konieczne. 15 osób spośród ankietowanych uznało, że składka członka zwyczajnego powinna mieścić się w przedziale od 50 do 100 zł.

Wszystkim osobom, które wypełniły ankietę serdecznie dziękujemy.

Nasze Towarzystwo liczy obecnie 29 członków wspierających oraz 122 członków zwyczajnych. ■

Wspomnienia - Janusz Łabędź

W dn. 23 marca ze smutkiem i w bólu pożegnaliśmy naszego Przyjaciela, Partnera i Pasjonata Galwanotechniki – Janusza Łabędzia. Był wyjątkowym człowiekiem, stąd poniższe wspomnienia będą inne niż zazwyczaj. Zamiast o wykształceniu i drodze naukowej, napiszę o tym, jakim był człowiekiem, partnerem w związku oraz współpracownikiem. Nasza historia znajomości sięga 11 lat. Janusz w roku 2008 zdecydował się dołączyć do zespołu Galvano-Partners, by swoją wiedzą i doświadczeniem wspomóc nas w budowaniu nowej firmy, od zera. Wspólnie postawiliśmy na technologie funkcjonalne, tj. cynki i powoli wówczas rozwijające się stopy cynk-nikiel, by wyspecjalizować się w tym sektorze galwanotechniki, przejmując ponadprzeciętnie kontrolę i prowadzenie nowo wdrażanych procesów w galwanizerniach. Decyzja i obrana strategia były właściwe, gdyż już kilka lat później zdobyliśmy 40 proc. udziału w rynku pokryć stopowych stał się specjalistą, który potrafił zanalizować, zdiagnozować i rozwiązać większość problemów w prowadzeniu elektrolitów oraz wad w nanoszonych powłokach. Kompetencje i szeroka wiedza Janusza pomogła nam również rozwinąć rynek pokryć z metali szlachetnych, by w końcu opracować i stworzyć własną markę technologii galwanicznych, Galvano-Partners Chemicals, produkowanych zagranicą, ale lepiej dopasowanych do potrzeb rynku rodzimego.

Galwanotechnika była jego życiem, pracą i pasją. W wielu firmach zaangażował się w kompleksowy



nadzór i poprawę produkcji, zarówno od strony zachodzących procesów jak i funkcjonowania urządzeń (automatu i jego części składowych). Janusz wykształcił wielu galwanotechników, przekazywał swoją wiedzę galwanizernom, wyszkolił wielu technologów. Swój 'know-how' i cenne doświadczenie przekazywał zawsze bez oporów, nie oczekując na żadne gratyfikacje. Nie potrzebował tego, a uznaniem było samo podziękowanie za pomoc.

Januszu, Twój dorobek nie zostanie zaprzepaszczone. Tak my, Galvano-Partners, jak i Twoi Klienci, wykorzystamy zdobyte dzięki Tobie kompetencje oraz umiejętności analizowania i rozwiązywania problemów do dalszego rozwoju naszych firm.

Nie zapomnimy również o tym, jakim byłeś człowiekiem i partnerem w związku rodzinnym. Zawsze pomocny, uczynny, życzliwy i ugodowy. Elżbieta, życiowa partnerka Janusza, mówi o nim: „był moim przyjacielem, miłością mojego życia. Janusz tęskni za Tobą...”

Za to wszystko co dla nas zrobiłeś, za to kim dla nas byłeś, przyjmij podziękowania, ode mnie, od całego zespołu Galvano-Partners, od niezliczonej liczby galwanizerni, które obsługiwałeś, od wszystkich technologów, których uczyłeś. I choć polska galwanotechnika straciła wielkiego specjalistę, eksperta i profesjonalistę, będziesz nadal żył i będziesz zawsze obecny w naszych myślach oraz naszych sercach.

Krzysztof Józwiak

Prezes Zarządu Galvano-Partners Sp. z o.o. Sp. k.

Efektywne procesy zagospodarowania odpadów powstających w przemyśle galwanotechnicznym na przykładzie procesu odzysku niklu z odpadowych kąpieli galwanicznych w układzie zintegrowanym elektrodializa- elektroliza

Wojciech Borówka*



Gospodarka odpadami przemysłowymi w Polsce prężnie rozwija się na przestrzeni ostatnich

paru lat, szczególnie dotyczy to odpadów powstających w procesach galwanotechnicznych. Znane i powszechnie używane procesy unieszkodliwienia w wielu przykładowych oczyszczalniach ścieków są zastępowane nowoczesnymi i efektywnymi pod względem środowiskowym i ekonomicznym procesami odzysku.

Firma Nycz Intertrade Sp. z o.o. posiadająca od ponad 10 lat Zakład Utylizacji i Odzysku w Niepołomicach k/Krakowa, także ma znaczący wkład w proekologiczne procesy zagospodarowania w/w odpadów.

Firma NYCZ – jak to się zaczęło ?

Firma Nycz Intertrade Sp. z o.o. z siedzibą w Krakowie istnieje od 1990 roku, a swoją działalność rozpoczęła od sprzedaży detalicznej i hurtowej art. metalowych, śrub, narzędzi i elektronarzędzi. W 2004r. firma NYCZ rozpoczęła działalność w Strefie Przemysłowej w Niepołomicach, przy ul. Grabskiej 15a, tworząc oddział firmy oddalony ok. 20 km od centrali w Krakowie. Jako pierwsza w Niepołomicach w 2005r. powstała galwanizernia z półautomatyczną linią i własną przyzakładową oczyszczalnią ścieków. W 2006 r. dobudowana została druga hala produkcyjną wraz z całkowicie zautomatyzowaną linią galwaniczną. Kolejną ważną inwestycją i jak się potem okazało kluczową w działalności firmy była budowa w Niepołomicach oczyszczalni ścieków i odpadów

przemysłowych połączoną z zakładem odzysku surowców chemicznych i nowoczesnym laboratorium fizykochemicznym (Rys. 1-3.). Inwestycja była realizowana w latach 2006-2008 w ramach Projektu pod tytułem: „Modernizacja i Rozbudowa Oczyszczalni Ścieków Przemysłowych wraz z Budową Zakładu Odzysku Surowców Chemicznych”. Projekt był współfinansowany przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Zakończenie inwestycji odbyło się w sierpniu 2008r., a po uzyskaniu Decyzji Pozwolenie Zintegrowane wydanego przez Marszałka Województwa Małopolskiego 16 października 2008r. SW.II.JD.7673-30/08 nastąpił pełny rozruch instalacji.



Rys. 2. Hala Oczyszczalni – instalacja do utylizacji odpadów chromowych Cr+6 i Cr+3



Rys. 1. Hala Oczyszczalni – instalacja do utylizacji odpadów i ścieków alkaliczno-kwaśnych



Rys. 3. Hala Odzysku – instalacja do odzysku soli metali

Zakład Utylizacji i Odzysku w Niepołomicach

Od ponad 10 lat prowadzimy w Niepołomicach nowoczesny kompleks instalacji przeznaczonych do usługowego zagospodarowania odpadów przemysłowych pochodzących z różnorodnych gałęzi przemysłu.

Usługi prowadzimy w zakresie:

- 1) Utylizacji ścieków i odpadów przemysłowych
- 2) Odzysku metali i soli metali z odpadów przemysłowych
- 3) Transportu odpadów przemysłowych, w tym ADR
- 4) Analiz fizyko-chemicznych we własnym laboratorium

Procesy unieszkodliwienia i odzysku odpadów wymagają ciągłej weryfikacji i poprawy w celu zwiększenia ich efektywności jednocześnie przy zachowaniu czynnika ekonomicznego na obecnym lub lepszym poziomie. Posiadanie w tym zakresie doświadczenia oraz wykwalifikowanej kadry specjalistów pozwoliło nam na poprawę dotychczas prowadzonych procesów w zakresie ich szybkości oraz efektywniejszego wykorzystania odpadów o różnych właściwościach w łączonych procesach, głównie unieszkodliwienia. Natomiast przy procesach odzysku sprawa okazała się bardziej skomplikowana i wymagała podjęcia współpracy z innymi jednostkami naukowo-badawczymi, w tym uczelniami technicznymi. Jednym z takich projektów zakończonych sukcesem był projekt realizowany w ramach programu GEKON, którego celem było opracowanie efektywnej ekonomicznie metody odzysku metalicznego niklu z niebezpiecznych pogalwanicznych odpadów przemysłowych.

Odzysk metali kolorowych z odpadów pogalwanicznych

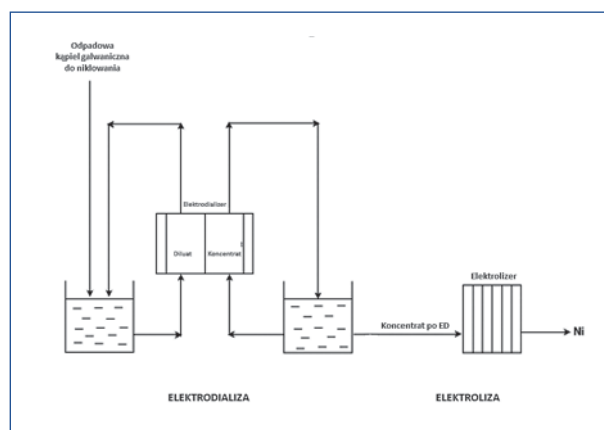
Procesy odzysku mają dla nas szczególne znaczenie. Jesteśmy jedną z nielicznych firm prowadzących od ponad 10 lat elektrolityczny odzysk miedzi z odpadowych kąpieli pogalwanicznych (Rys. 4-5.) i jedyną firmą w Polsce prowadzącą od 2017r. elektrolityczny odzysk niklu także z odpadów ciekłych przemysłu galwanotechnicznego.



Rys. 4. Procesy odzysku Cu na drodze elektrolizy – elektrolizery



Rys. 5. Katody Cu - po procesie odzysku



Rys. 6. Schemat procesu - Układ elektrodializa – elektroliza

Proces odzysku metalicznego. O ile odzysk miedzi na drodze elektrolizy jest powszechnie znany i stosunkowo prosty technologicznie, to ten sam proces w przypadku niklu jest o wiele bardziej skomplikowany i wymagał współpracy z innymi jednostkami badawczo-rozwojowymi (Politechnika Śląska) oraz nakładu sporych środków finansowych.

Projekt o nazwie „Odzysk niklu z odpadowych kąpieli galwanicznych w układzie zintegrowanym elektrodializa – elektroliza” został zrealizowany w ramach programu Gekon w okresie 1/05/2015-30/04/2017. Dofinansowanie projektu odbyło się ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki wodnej. W ramach projektu dobrano optymalne warunki odzysku niklu w układzie elektrodializa-elektroliza, wykazano efektywność badanej technologii w skali laboratoryjnej oraz zweryfikowano efektywność proponowanej technologii w skali pilotowej (Rys. 6).

Pierwszym etapem procesu jest elektrodializa (Rys. 7). Proces ten musi być poprzedzony filtracją roztworu na filtrach workowych. Na instalację elektrodializy składają się naprzemiennie ułożone membrany kationo-wymienne i aniono-wymienne, oddzielone przekładkami. Przestrzenie między membranami napełniane są koncentra-



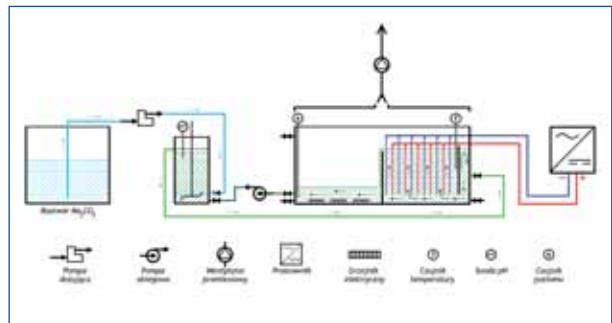
Rys. 7. Zbiorniki elektrodializera z instalacją sterująco-kontrolną



Rys. 8. Stosy membranowe

tem (roztwór o dużym stężeniu soli) i diluatom (roztwór o małym stężeniu soli). Pod wpływem przyłożonego do układu prądu elektrycznego jony soli z diluatu przechodzą do koncentratu. Przepływ prądu elektrycznego przez stos membranowy jest możliwy dzięki dwóm elektrodom umieszczonym na obu końcach stosu membranowego (Rys.8). Elektrody zanurzone są w wypełniającym przestrzeń przyelektrodowe płynie elektrodowym, który po pomiarze ciśnienia przepływa przez mierniki pH, temperatury oraz przewodności elektrycznej. Przepływ koncentratu, diluatu oraz płynu elektrodowego odbywa się poprzez trzy zamknięte obiegi. W każdym z trzech obiegów przetwornik elektroniczny dokonuje pomiarów ciśnienia. Dwa zbiorniki diluatu – przeznaczone są do sprawnego przeprowadzenia cyklu pracy elektrodializera: praca elektrodializera przy normalnej polaryzacji (diluat 1) i praca elektrodializera przy odwróconej polaryzacji (diluat 2). Dodatkowe zbiorniki przeznaczone są na roztwory myjące – roztwory myjące służą do płukania regeneracyjnego. Proces elektrodializy pozwala także na zateżnienie roztworów, a co za tym idzie wykorzystanie do procesu odzysku również płuczek zawierających małe ilości Ni, które po zateżnieniu nadają się do odzysku, a do tej pory mogły być tylko utylizowane.

Drugim etapem procesu jest elektroliza (Rys. 9.). Głównym urządzeniem przeznaczonym do procesu odzysku niklu z dostarczanego elektrolitu wg. zadanych parametrów jest elektrolizer (Rys.10). Nikiel odkłada się na katodach niklowych (lub stalowych - w zależności od wymaganej przez odbiorców czystości produktu) umieszczonych wewnątrz wanny. Parametry procesu oraz cały proces sterowany jest z komputera. Elektrolit poddawany elektrolizie musi posiadać odpowiednie, minimalne stężenie Ni potwierdzone oznaczeniem w przykładowym laboratorium. W procesie kluczowym elementem był do-



Rys. 9. Schemat instalacji do elektrolizy



Rys. 10. Instalacja elektrolizera



Rys. 11. Anody tytanowe pokryte platyną



Rys. 12. Katody Ni – pokryte platyną



Rys. 13. Skruber

bór materiałów z których wykonane są katody i anody. Największą efektywność osiągnięto przy zastosowaniu katod z arkuszy blachy niklowej (opcjonalnie stalowej), a anod z tytanu pokrytego platyną (Rys.11). Odzyskany elektrolitycznie nikiel odkłada się na katodach (Rys.12)

Bardzo ważnym elementem instalacji jest skruber – aparat absorpcyjny do pochłaniania oparów pochodzących z procesu elektrolitycznego odzysku niklu, które są bardzo intensywne ze względu na prowadzenie procesu elektrolizy w podwyższonej temperaturze (Rys.13).

Odpady, oznaczane są odpowiednimi kodami wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014r. w sprawie katalogu odpadów. Te, które mogą powstawać w galwanizerniach, nadające się do procesów odzysku, z kodami i ich klasyfikacją w nawiasach, podano poniżej:

- zużyte kąpiele galwaniczne i inne roztwory soli (np. 11 01 98* – Inne odpady zawierające substancje niebezpieczne, 11 01 05* – Kwasy trawiące, 11 01 06* – Odpady zawierające kwasy inne niż wymienione w 11 01 05, 06 03 13* – Sole i roztwory zawierające metale ciężkie, 06 03 14 – Sole i roztwory inne niż wymienione w 06 03 11 i 06 03 13, 06 04 05* – Odpady zawierające inne metale ciężkie)
- krystaliczne sole metali np. Cu/Ni (11 01 98* – Inne odpady zawierające substancje niebezpieczne) – (Rys. 14)

W innych przemysłach/branżach (walcownie, huty, rafinerie) także wytwarzane są odpady nadające się do odzysku – są to:



Rys. 14. Odpady do odzysku - krystaliczny siarczan miedzi



Rys. 15. Odpady do odzysku – katalizatory Ni



Rys. 16. Odpady do odzysku – Pył Zn

- zużyte katalizatory np. Cu/Ni/Zn/Co/Mo (16 08 02* - Zużyte katalizatory zawierające niebezpieczne metale przejściowe lub ich niebezpieczne związki, 16 08 03 – Zużyte katalizatory zawierające metale przejściowe lub ich związki inne niż wymienione w 16 08 02, 16 08 07* – Zużyte katalizatory zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi) – (Rys. 15)
- zendry walcownicze np Cu (10 06 99 – Inne niewymienione odpady) i pyły Cu/Zn/Ni (10 08 15* – Pyły z gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne, 10 08 16 - Pyły z gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 08 15) – (Rys. 16),

Utylizacja ścieków i odpadów przemysłowych

Ze względu na prowadzoną wcześniej przez naszą firmę własną galwanizernię szczególnie specjalizujemy się w procesach zagospodarowania odpadów pogałwanicznych. Duża ilość odpadów powstających w wyniku procesów galwanotechnicznych ze względu na swój skład chemiczny musi być poddana procesowi unieszkodliwienia – w przypadku naszej instalacji to proces D9.

Odpady z procesów galwanotechnicznych unieszkodliwiane przez firmę NYCZ:

- ścieki i odpady kwaśne i alkaliczne (11 01 05* – Kwasy trawiące, 11 01 06* – Odpady zawierające kwasy inne niż wymienione w 11 01 05, 11 01 07* – Alkalia trawiące)
- ścieki i odpady chromowe Cr+6 i Cr+3 (11 01 11* – Wody popłuczne zawierające substancje niebezpieczne, 11 01 98* – Inne odpady zawierające substancje niebezpieczne)
- zużyte odpadowe roztwory technologiczne (11 01 11* – Wody popłuczne zawierające substancje niebezpieczne, 11 01 12 – Wody popłuczne inne niż wymienione w 11 01 11)
- kwasy i alkalia trawiące (11 01 05* – Kwasy trawiące, 11 01 07* – Alkalia trawiące)
- roztwory z fosforanowania (11 01 08* – Osady i szlamy z fosforanowania)
- zużyte kąpiele i szlamy pogałwaniczne (11 01 05* – Kwasy trawiące, 11 01 09* – Szlamy i osady po filtracyjnych zawierające substancje niebezpieczne, 11 01 98* – Inne odpady zawierające substancje niebezpieczne)
- przeterminowane odczynniki i preparaty chemiczne (16 05 06* – Chemikalia laboratoryjne i analityczne (np. odczynniki chemiczne) zawierające substancje niebezpieczne, w tym mieszaniny chemikaliów laboratoryjnych i analitycznych, 16 05 07* – Zużyte nieorganiczne chemikalia zawierające substancje niebezpieczne (np. przeterminowane odczynniki chemiczne), 16 05 08* – Zużyte organiczne chemikalia



Rys. 17. Laboratorium Fizyko-Chemiczne

zawierające substancje niebezpieczne (np. przeterminowane odczynniki chemiczne) i 16 05 09 – Zużyte chemikalia inne niż wymienione w 16 05 06, 16 05 07 lub 16 05 08)

Laboratorium fizyko-chemiczne

Nasza firma posiada własne, nowoczesne laboratorium fizyko-chemiczne. Laboratorium głównie wykorzystywane jest do prowadzenia kontroli jakości przyjmowanych ścieków i odpadów, parametrów ścieków wyjściowych, prowadzenia prób technologicznych i indywidualną wyceną kosztów utylizacji odpadów i ścieków klientów (Rys.17).

Oferujemy szeroki zakres usług dla klientów zewnętrznych:

- **Analiza ścieków** temperatura, oznaczenie pH, przewodnictwo, zawiesina łatwo opadająca, zawiesina ogólna, ChZT, BZT5, tlen rozpuszczony, azot amonowy, azot Klejdahla, azotyny, azotany, fosforany, siarczany, chlorki, bromki, fluorki, żelazo, cynk, nikiel, kadm, miedź, ołów, cyna, chrom ogólny, chrom na szóstym stopniu utlenienia, chrom na trzecim stopniu utlenienia, fenol, substancje ekstrahujące się eterem naftowym, detergenty kationowe, detergenty anionowe, detergenty niejonowe, tłuszcze ekstrahujące się eterem naftowym
- **Analiza jakościowa każdego rodzaju materiału** analiza rentgenowska (pierwiastki pomiędzy sodem, a uranem)
- **Analiza węgla** wilgoć całkowita, zawartość siarki, zawartość cząstek lotnych, zawartość popiołu, kaloryczność
- **Analiza składu kąpeli galwanicznych** kąpiel cynkowa, kąpiel niklowa, kąpiel chromowa, kąpiel cynowa, kąpiele trawiące

Laboratorium wyposażone jest w wysokiej klasy najnowocześniejszy sprzęt analityczny, co daje ogromne możliwości badawcze.

W skład wyposażenia wchodzi m. in.:

- spektrometr absorpcji atomowej AAS
- chromatograf jonowy z kolumną anionową i kationową
- spektrometr rentgenowski XRF
- spektrofotometr
- kalorymetr
- ekstraktor do oznaczania tłuszczów
- aparat do destylacji z parą wodną
- zestaw do oznaczania BZT5
- mineralizator wielostanowiskowy do mineralizacji na mokro
- mineralizator mikrofalowy
- piec mufłowy
- łaźnie wodne
- wieloparametrowy miernik laboratoryjny pH, tlenu, przewodnictwa
- wieloparametrowy przenośny miernik pH, tlenu, przewodnictwa
- homogenizator



Rys. 18. Własne cysterny do przewozu odpadów niebezpiecznych (w tym ADR)

Transport odpadów

Posiadamy własną flotę aut ciężarowych (w tym trzy cysterny o ładowności 24Mg i 26Mg), oferujemy usługi transportowe na wszystkich trasach krajowych w zakresie przewozu odpadów płynnych oraz materiałów płynnych niebezpiecznych w kl. 3-9 wg. ADR, a także materiałów neutralnych (Rys. 18).

Posiadamy specjalistyczny sprzęt do świadczenia w/w usług oraz załogę o wysokich kwalifikacjach w zakresie obsługi cystern drogowych.

Bardzo dużą uwagę przywiązujemy do jakości świadczonych usług, co naszym zdaniem ma decydujący wpływ na trwałą i dobrą współpracę ze zleceniodawcami. Poszerzając krąg solidnych klientów pragniemy wyrazić chęć współpracy z Państwem, gwarantując wysoką jakość usług, profesjonalne, w pełni sprawne i niezawodne działanie, które możemy potwierdzić rekomendacjami jakie otrzymujemy od stałych klientów.

Czyszczenia instalacji, zbiorników, wanien

Zajmujemy się profesjonalnym czyszczeniem zbiorników magazynowych naziemnych i podziemnych, wanien procesowych, reaktorów, dekanterów i innych zbiorników, w których znajdują się pozostałości stałe, ciekłe lub półpłynne (forma szlamu) z przechowywania odpadów pogalwanicznych, żrących i niebezpiecznych dla środowiska (Rys. 19). Czyszczenia w zależności od możliwości technicznych oraz właściwości fizyko-chemicznych wydobywanego medium (odpadu) wykonywane są:

- mechanicznie, przy użyciu cysterny wysokociśnieniowej – czyszczenie polega na użyciu strumienia wody pod dużym ciśnieniem (> 100 bar), wydobywanie odpadu odbywa się poprzez jego zassanie na cysternę próżniową,
- ręcznie, odbywające się poprzez wejście pracowników w miejsce czyszczenia, usuwanie zanieczyszczeń przy użyciu myjek ciśnieniowych typu „KARCHER”, młotów pneumatycznych lub innych narzędzi ręcznych.

Wytwórcą odpadów powstałych w wyniku czyszczenia jest firma NYCZ INTERTRADE Sp. z o.o. – zgodnie z posiadaną decyzją Marszałka Województwa Małopolskiego z dnia 23 lutego 2011r., znak: SR.III.7243.3.2011.



Rys. 19. Czyszczenie zbiornika podziemnego

LB zezwalającą na świadczenie usług w zakresie czyszczenia separatorów, zbiorników magazynowych, cystern oraz pojemników. Odpady powstałe w wyniku czyszczenia są zagospodarowane w ramach wykonywanej usługi przez naszą firmę.

Współpraca:

Wszystkie firmy zainteresowane współpracą z naszą instalacją w zakresie odbioru, utylizacji lub odzysku odpadów prosimy o kontakt z naszymi specjalistami w zakresie gospodarki odpadami. Warto być pewnym, że odpad powstający w Państwa firmie może być prawidłowo zagospodarowany, a jeśli to możliwe poddany procesom odzysku, a nie tylko utylizacji.

KONTAKT:

Nycz Intertrade Sp. z o.o.
ul. Płk. Dąbka 8c, 30-732 Kraków
Zakład Utylizacji i Odzysku
ul. Grabska 15A, 32-005 Niepołomice

Sekretariat:

tel./fax. (+4812) 281 11 61 tel./fax. (+4812) 281 02 46
e-mail: oddzial@nycz.pl www: www.ekonycz.pl

* Kierownik Działu Gospodarki Odpadami

Odpadowe substancje zawierające N, P, K, Mg, S oraz mikroelementy Fe, Cu, Zn, Al, Sn, Cr jako dodatki pokarmowe do kwalifikowanych nawozów

Filip T. Tużnik, Franciszek S. Tużnik*

Wprowadzenie

Jak wszyscy wiedzą, rośliny potrzebują jeść w okresie wegetacji, tzn. w tej część roku, gdy roślinność może się rozwijać ze względu na dostateczną ilość wilgoci i ciepła. Wegetacja, to czas wzrostu i wzmożonej aktywności roślin, przy dostatecznej ilości ciepła i wilgoci, przy średniej temperaturze powietrza co najmniej 5°C. W Polsce, jest to okres ok. 200 dni od wiosny do jesieni.

Składniki pokarmowe dla roślin, to przede wszystkim substancje zawierające pierwiastki biogenne, takie jak: azot, fosfor, potas, magnez, siarka i inne, jak również wszelkiego rodzaju mikroelementy w skład których wchodzi takie pierwiastki jak: żelazo, miedź, cynk, glin, cyna, chrom, krzem i inne.

W zależności od rodzaju rośliny, rodzaju gleby, średnich warunków pogodowych dla regionu oraz wymagań stosowanych dla roślin pastewnych, spożywczych lub ozdobnych istotnym jest określony stosunek poszczególnych składników względem siebie: N : P : K : Mg : S, jak i zawartości określonych mikroelementów.

Nawozy i nawożenie

Jakość, ilość oraz sposób nawożenia, jak również rodzaje nawozów są określone przepisami państwowymi i UE (patrz podstawowe akty prawne: 1-12). Produkowane nawozy (a Polska jest jednym z największych producentów) są zwykle substancjami, które bardzo szybko się rozpuszczają w glebie, w szczególności w okresach deszczowych, w takcie roztopów i przy dużym nawod-

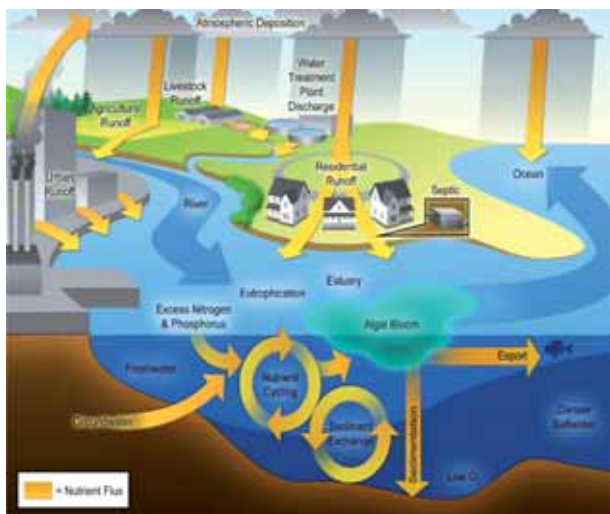
nienu gleby. Powoduje to eutrofizację odbiorników wodnych. (13)

Eutrofizacja jest skutkiem ingerencji człowieka w środowisko naturalne. Wzrost przyrostu ludności spowodował zwiększone zapotrzebowanie na produkty rolne, co doprowadziło do powstania rolnictwa przemysłowego, opartego m.in. na stosowaniu znacznych ilości nawozów sztucznych. Niestety chemizacja rolnictwa nastawiona na maksymalną wydajność i maksymalny zysk przyczyniła się również do znacznej degradacji surowców mineralnych i w konsekwencji do powstawania braku dostępności do tanich źródeł pierwiastków biogenych, w szczególności fosforu (P).

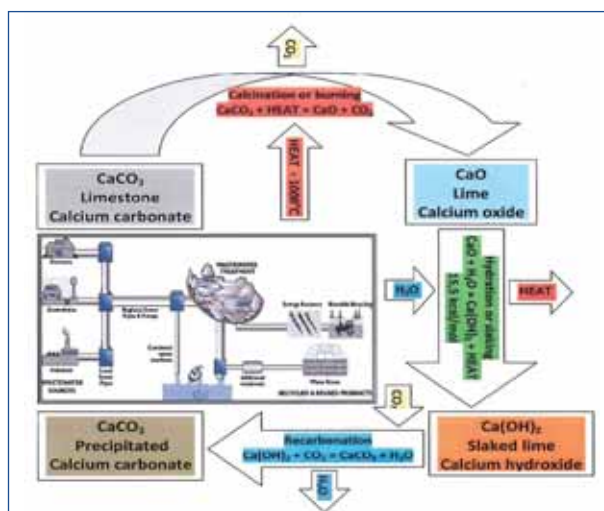
Istotą nawozów otrzymywanych Metodą ORTWED jest ich hydrofobowość, dzięki czemu nawet, przy dużych ulewnych deszczach i obfitych roztopach, nie rozpuszczają się gwałtownie przechodząc do gleby, a następnie do odbiorników wodnych (rowy melioracyjne, strumienie, rzeki, jeziora, morze) tak jak to pokazano na rys. 1, tylko pracują przez cały okres wegetacji rośliny powoli oddając substancje pokarmowe i mineralne do gleby.

Zmniejsza to zapotrzebowanie na te składniki, a więc konieczność większego nawożenia gleby, a jednocześnie zabezpiecza przed nadmierną eutrofizacją odbiorników wodnych. Zawartość wapna w nawozach powoduje odkwaszanie gleby.

Wysoko reaktywne wapno palone CaO, zastosowane w Metodzie ORTWED pozwala na przetworzenie wstępnie odwodnionego osadu z komunalnych oczyszczalni



Rys. 1. Eutrofizacja spowodowana nadmierną ilością pierwiastków biogenych w ciekach wodnych



Rys. 2. Diagram przebiegu procesów w przyrodzie, w których występuje pierwiastek Ca

ścieków, z oczyszczalni z przemysłu rolno-spożywcze- go, pofermentu z biogazowni i bioelektrowni rolniczych, w stały, sterylny, hydrofobowy i suchy wapienno-organiczno-mineralny granulat nawozowy o wymaganym przez rolników, do wybranej gleby i uprawy roślinnej, stosunku składników pokarmowych dla roślin N:P:K:Mg:S.

Cykl wapna (Rys. 2) jest jednym z najbardziej znanych cykli chemicznych w przyrodzie (14). Jak widać zawartość Ca(OH)_2 w nawozie, powstałego w wyniku reakcji egzotermicznej CaO z uwodnionym osadem powoduje po nawożeniu, pobór ditlenku węgla (CO_2) z powietrza, a więc zmniejszenie jego zawartości w powietrzu, jako gazu cieplarnianego, a jednocześnie wyzwala się pewna ilość wody i podwyższa pH, dzięki powstającemu CaCO_3 . Z przedstawionego diagramu widać, że prawie każda czynność, tudzież potrzeby fizjologiczne zrealizowane przez człowieka, powodują wyzwalamie się ditlenku węgla do powietrza.

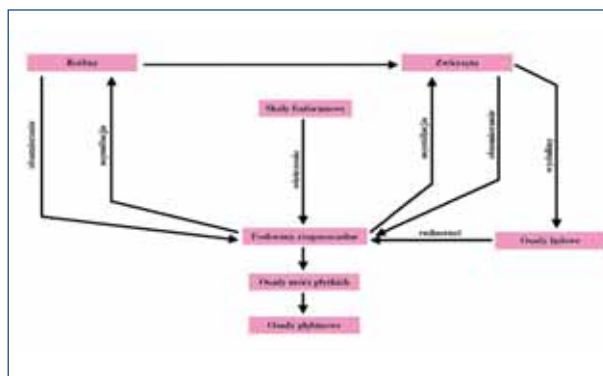
Pierwiastki biogenne i inne w obróbce powierzchniowej metali

W uwodnionych osadach z oczyszczalni, czy biogazowni znajdują się już w pewnych ilościach pierwiastki biogenne N, P, K, Mg, S oraz mikroelementy zawierające takie metale jak: Fe, Cu, Zn, Al, Sn, Cr. W zależności od rodzaju osadu lub pofermentu jest ich odpowiednio więcej lub mniej i nie zawsze ich stosunek do siebie odpowiada zapotrzebowaniu dla określonej produkcji roślinnej i warunków glebowych.

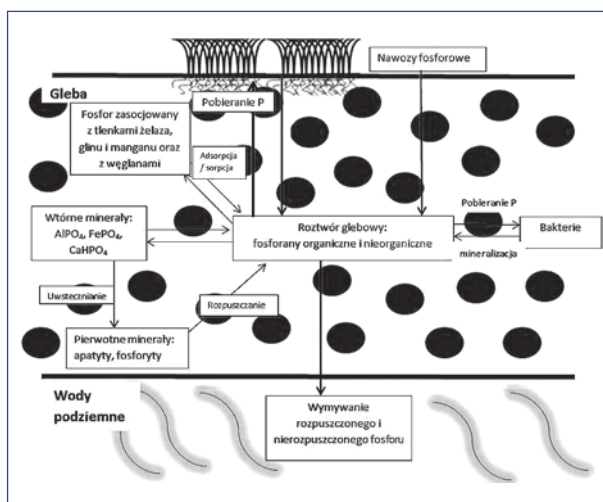
W związku z powyższym, koniecznym jest uzupełnianie poszczególnych pierwiastków w nawozie, aby otrzymać kwalifikowany pod określone zapotrzebowanie nawóz.

W przemyśle obróbki powierzchniowej metali, w szczególności w galwanizerniach, lakierniach, anodowniach, ocynkowniach ogniowych, trawialniach, czy hartowniach spotykamy się z zastosowaniem tych pierwiastków w procesach technologicznych podstawowych i pomocniczych. W wyniku stosowania i zużywania się roztworów kąpieli, koniecznym jest częstokroć ich wymiana, uzupełnianie, a ich znaczna ilość przedostaje się do ścieków oraz do osadów powstałych w wyniku ich oczyszczania, powodując tworzenie się uciążliwych i kosztownych w unieszkodliwianiu odpadów ciekłych i stałych. Odpady te zawierające w sobie, często znaczne ilości pierwiastków biogennych (N, P, K, Mg, S), po ich wstępnym przetworzeniu i przeprowadzeniu odzysku składników przydatnych w różnych procesach produkcyjnych w przemyśle, w szczególności odzysku metali są bezpowrotnie tracone i składowane na wysypiskach lub stanowią wsad do procesów wysokotemperaturowych celem utylizacji.

Dla przykładu (15), ze względu na, powstałą w wyniku chemizacji rolnictwa oraz nadmiernego używania nawozów eutrofizację, powstawanie osadów dennych w głębinach odbiorników wodnych oraz braku w dostępności do surowców naturalnych zawierających fosfor, dąży się do poszukiwania innych źródeł fosforu (Rys. 3).



Rys. 3 – Obieg fosforu w przyrodzie

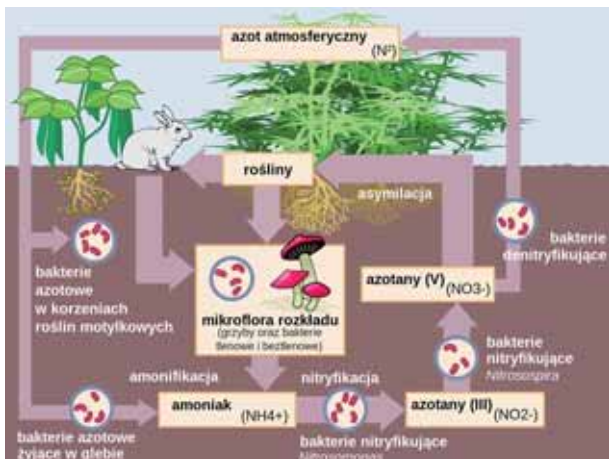


Rys. 4. Przemiany fosforu w glebie

W ostatnich dekadach powstawało wiele instalacji chemicznych odzysku fosforu z produktów odpadowych tj. osadów ściekowych, ścieków, kości, itp.. Zastosowanie takich produktów odpadowych jako substytutu naturalnych surowców fosforowych oraz wykorzystanie nowoczesnych technik opartych na zastosowaniu mikroorganizmów (bionawozów PSM) stanowi ważny kierunek w strategii zrównoważonej gospodarki zasobami oraz recyklingu odpadów. Fosfor i jego przemiany w ogromnym stopniu wpływają na biocenozę (Rys. 4). Nadmiar lub niedomiar tego biogenu w środowisku powoduje zachwianie równowagi ekologicznej wynikające ze współzależności ekosystemów (16).

Zużyte kąpiele fosforanowe, jak również różne inne zawierające fosfor, w tym odtłuszczające można zastosować jako znakomity dodatek do nawozów.

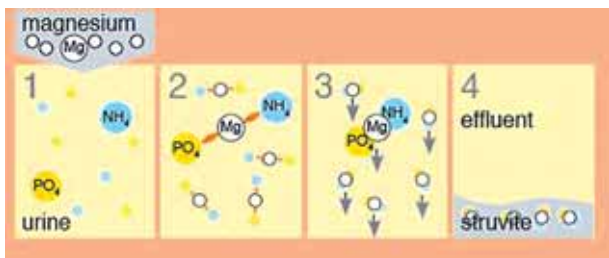
Podobnie wygląda zapotrzebowanie na azot (N) w przyrodzie. Jego organiczne i nieorganiczne związki chemiczne, uczestniczą we wszystkich ważniejszych procesach biochemicznych. Występuje on w aminokwasach tworzących białka, w zasadach azotowych nukleotydów wchodzących w skład DNA i RNA. W roślinach znaczna część azotu jest wbudowana w chlorofil biorący udział w procesie fotosyntezy. Większość roślin pobie-



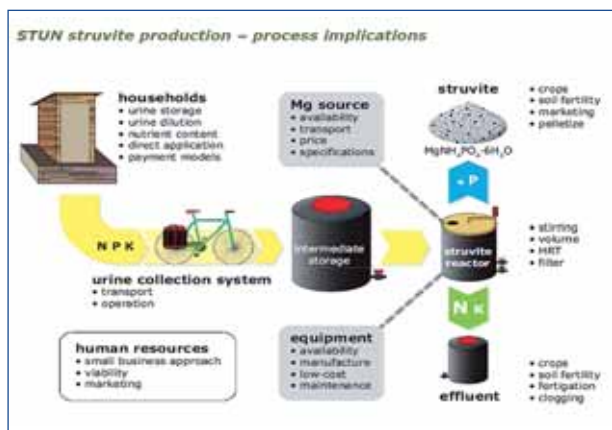
Rys. 5. Cykl biogeochemiczny azotu w przyrodzie

ra azot poprzez systemy korzeniowe w formie anionów azotynowych (NO_2^-) i azotanowych (NO_3^-) lub kationów amonowych (NH_4^+). Cały azot występujący w związkach chemicznych, z których są zbudowane zwierzęta pochodzi od roślin. Ludzie i zwierzęta nie potrafią przekształcać azotu z atmosfery w związki potrzebne im do życia, generują natomiast amoniak, który jest uwalniany do otoczenia i zużywany przez bakterie nityfikacyjne lub przekształcany w gazowy azot w procesie anammox. Na rys. 5 przedstawiono cykl azotu (17).

Mocznik, lub inne wieloskładnikowe sole amonowe oraz azotany i azotyny stanowią zwykle składniki nawozów azotowych, jednocześnie stanowią odpadowe roztwory i osady w przemyśle obróbki powierzchniowej metali,



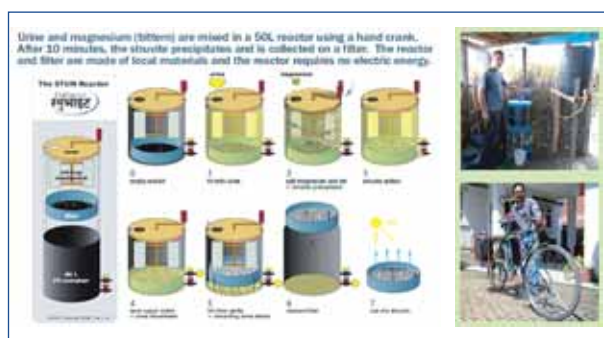
Rys. 6. Struktura Struwitu



Rys. 7. Schemat produkcji Struwitu

w tym w galwanizerniach. Odpady te mogą być znakomitą dodatkową do nawozów. Amoniak (rys. 6, 7, 8), jako wynik metabolizmu u ludzi i zwierząt jest bardzo często wtórnie wprowadzany do obiegu poprzez wykorzystanie go, jako składnika nawozowego. Mocz zawiera ok. 80 % azotu i ok. 50 % fosforu. Dla przykładu, w Nepalu opracowano bardzo ciekawą metodę produkcji struwitu.

Jest to wieloskładnikowy minerał zawierający jony Mg^{2+} , NH_4^+ i PO_4^{3-} (18).



Rys. 8. Urządzenia do produkcji Struwitu

Biorąc pod uwagę prostotę opracowanej metody oraz proste w obsłudze urządzenia dostępne praktycznie dla każdego można by rozpropagować tą metodę szeroko w Polsce, tym bardziej, że obecnie bardzo dużo mieszkańców Nepalu występuje o wizę w Polsce i tutaj pracuje.

Otrzymany struwit może być znakomitą dodatkową do nawozów produkowanych Metodą ORTWED.

W procesach przygotowania powierzchni metali lub tworzyw sztucznych, przed ich zabezpieczeniem antykorozyjnym lub pokryciem ozdobnym, czy użytkowym stosuje się ich szlifowanie, polerowanie, odtłuszczanie, aktywację, fosforowanie, trawienie i inne technologie. W tych technologiach używane są w dużych ilościach azotany, fosforany, siarczany, związki zawierające potas, grupę amonową, krzemiany, związki żelaza, chromu i inne. W wyniku otrzymujemy odpady zawierające powyższe substancje oraz metale zawarte w obrabianej wstępnie powierzchni wyrobu (Fe, Al, Cu, Sn, Zn i inne). W galwanizerni wyroby następnie poddawane są procesom pokrywania metalami lub ich stopami, a roztwory poszczególnych kąpielii (w tym z procesów przygotowawczych) wnoszone są do ścieków, które po unieszkodliwieniu, przed ich wypuszczeniem do kanalizacji, generują powstawanie uwodnionych osadów zawierających wspomniane wyżej substancje i metale.

Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie tych substancji i metali w produkcji nawozów warto prowadzić wstępną segregację powstających odpadów, tak aby można było zapewnić zawartość substancji szkodliwych dla roślin w granicach dopuszczalnych normami nawozowymi, a jednocześnie wykorzystać zawarte w odpadach substancje i pierwiastki biogenne. Metoda ORTWED (19, 20), w której powstawanie granulatu nawozowego

prowadzi się w temperaturze ponad 130°C umożliwia całkowitą sterylizację zastosowanych dodatków (np. wyżej omówionych odpadów) i jednocześnie przetworzenie ich w przyjazny dla środowiska produkt, wspierający zrównoważony rozwój. Zastosowanie zaś kwalifikowanych nawozów, jednocześnie hydrofobowych, zmniejsza chemizację gleby oraz eutrofizację wód.

Literatura

1. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 20 lipca 2018 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowego sposobu stosowania nawozów oraz prowadzenia szkoleń z zakresu ich stosowania (Dz. U. z 2018 r. poz. 1438),
2. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 5 czerwca 2018 r. w sprawie przyjęcia „Programu działań mających na celu zmniejszenie zanieczyszczenia wód azotanami pochodzącymi ze źródeł rolniczych oraz zapobieganie dalszemu zanieczyszczeniu” (Dz.U. z 2018 r. poz.1339),
3. Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. - Prawo wodne (Dz.U. poz. 1566 i 2180 oraz z 2018 r. poz. 650 i 710),
4. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz.U. z 2018 r. poz. 1259),
5. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 16 kwietnia 2008 r. w sprawie szczegółowego sposobu stosowania nawozów oraz prowadzenia szkoleń z zakresu ich stosowania (Dz.U. z 2014 r. poz. 393),
6. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. nr 119, poz. 765 z późn. zm.)
7. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 3 grudnia 2007 r. w sprawie wysokości opłaty za wydanie opinii o planie nawożenia oraz sposobu jej uiszczania (Dz.U. nr 233, poz. 1716 oraz z 2014 r. poz. 1131),
8. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 30 stycznia 2008 r. w sprawie wysokości i sposobu uiszczania opłat za zadania wykonywane przez okręgowe stacje chemiczno-rolnicze (Dz.U. nr 9, poz. 174 oraz z 2014 r. poz. 1210),
9. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 16 stycznia 2008 r. w sprawie określenia wysokości i sposobu uiszczania opłat za przeprowadzenie czynności kontrolnych i przeprowadzenie badań laboratoryjnych nawozów, nawozów oznaczonych znakiem

„NAWÓZ WE” oraz środków wspomagających uprawę roślin (Dz. U. 2008, nr 17, poz. 108),

10. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 24 czerwca 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy stosowaniu i magazynowaniu środków ochrony roślin oraz nawozów mineralnych i organiczno-mineralnych (Dz.U. nr 99, poz. 896 oraz z 2005 r. nr 88 poz. 752),
11. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 r. w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposobu badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego (Dz.U. 2010, nr 183, poz. 1229),
12. Obwieszczenie Ministra Gospodarki z dnia 16 sierpnia 2010 r. w sprawie listy akredytowanych laboratoriów upoważnionych do wykonywania badań potwierdzających spełnianie przez nawozy oznaczone znakiem „NAWÓZ WE” wymagań określonych dla tych nawozów w odrębnych przepisach (M.P. 2010, nr 60, poz. 788),
13. Kauppi K.,-Prezentacja GTTI and Poland v3 12.07.2004 (Green Tech Texas International),
14. Tużnik F.T., Bartkiewicz B., Mazur J., Bącal W., Tużnik F.S., „Two years exploitation effects of sludge granulation in WWTP Głogów Małopolski with Ortwed Method”, 4-th International Conference on Advances in Sustainable Sewage Sludge Management, December 2012, Szczyrk,
15. http://download.scholaris.pl/main-file/784/obieg-fosfor-w-przyrodzie_51607.jpg,
16. Pierzynsky G.M., McDowell R. W., Sims J. T. Chemistry, cycling and potential movement of inorganic phosphorus in soils. In: Sims J.T. and Sharrpley A.N. (eds.). Phosphorus: Agriculture and the environment. Agronomy Monograph 2005; 46:53-86,
17. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a2/cycle>,
18. Tilley E., Udert K., Etter B., Khadka R., John E., „Struvite Recovery in Kathmandu: A business model for increased food security”,
19. Tużnik F. S. - Opis Metody ORTWED: „Poradnik Galwanotechnika”, WNT Warszawa, str. 591-592, 2002 r.,
20. Tużnik F. T., Tużnik F. S., „Metoda ORTWED przetwarzania uwodnionych osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych, biogazowni i oczyszczalni ścieków z przemysłu rolno-spożywczego na kwalifikowane nawozy z zastosowaniem dodatków do nawozów uzyskanych z selektywnego odzysku ze ścieków i osadów galwanicznych” – Biuletyn Galwanotechnika, Nr 32 (47) 2017, str. 13-15.

* PDC, FIMF

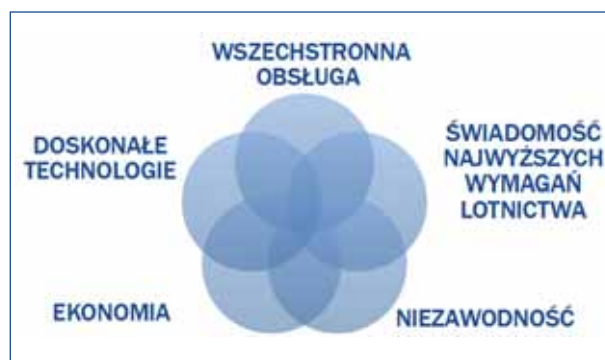
Technologie Galwaniczne dla Lotnictwa „Trochę inna Galwanotechnika”

Maciej Janiak

Inny świat galwanotechniki

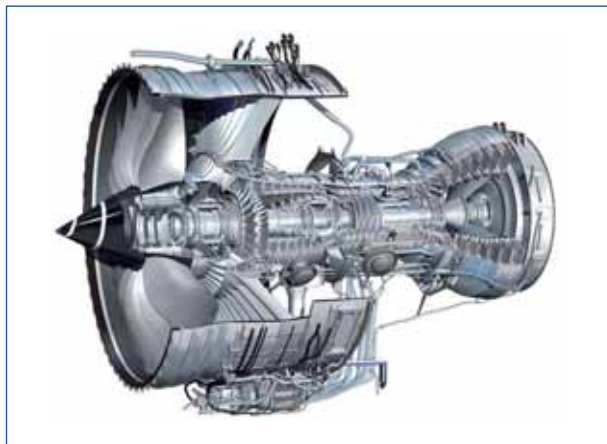
Od 2 lat, dzięki współpracy z angielską firmą Surface Finishing Engineering, weszliśmy w zupełnie nowe obszary działania – przemysł lotniczy polski i światowy. Jak długo istnieją Technologie Galwaniczne, zawsze zajmowaliśmy się budową instalacji galwanicznych. Jednak to, czego wymaga od nas lotnictwo i co mu damy, to „zupełnie inny świat” niezwykle wysokich wymagań.

Jest to przemysł najwyższego ryzyka i drogich, małoseryjnych wyrobów. Na przykład silnik odrzutowy R&R Trent 1000 to koszt rzędu 16,5 mln USD, a jego naprawa okresowa to 1mln USD.



Rys. 1. Wymagania dla przemysłu lotniczego

Nasze zadanie to sprostanie najwyższym oczekiwaniom klientów lotniczych. Daje nam to możliwość wykorzystania w codziennej praktyce galwanotechnicznej wiedzy i nowego doświadczenia z zastosowaniem lepszych urządzeń.



Rys. 2. Silnik R&R Trent 1000

Różnice priorytetów

Klasyczna galwanotechnika to przede wszystkim skupianie się na tym, jak wyprodukować szybciej, więcej, lepiej, taniej i czyszej. W lotnictwie natomiast mamy do czynienia z jednostkową produkcją, bardzo małymi seriami kosztownych części, wysokim stopniem kontroli, sztywnymi procedurami i wysoce precyzyjną obróbką.

W galwanotechnice lotniczej konserwatywizm idzie w parze z nowoczesnością. Dla przykładu ZnNi bardzo wolno zastępuje kadm, ale i jest też miejsce dla nowych technologii, takich jak anodowanie TSA w kwasie winowym – kolejne zastosowanie, w którym wyeliminowano chrom sześciowartościowy.

Potencjalnych nabywców instalacji nie interesują tylko jednorazowe koszty jej zakupu. Skupiają się raczej na kosztach długofalowych kierując się dodatkowo:

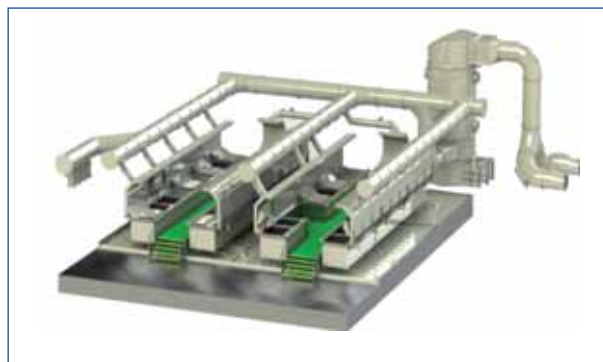
- Staranną oceną dostawcy instalacji
- Kosztami liczonymi na 5 lat eksploatacji z uwzględnieniem takich czynników jak ew. działania serwisowe, przestoje konserwacyjne i wiele innych
- Minimalizacją zużycia zasobów środowiska
- Wymogiem płatnej gotowości do błyskawicznych interwencji serwisowych
- Partnerskim traktowaniem dostawcy

Różne rodzaje linii galwanicznych w lotnictwie

1. Instalacje galwaniczne, wykorzystywane w lotnictwie, z uwagi na obróbkę detali w małych seriach, to linie często ręczne, ale jednocześnie wykorzystujące zaawansowane technologie rejestracji i raportowania danych technologicznych, czy identyfikacji detali (RFID).
2. Instalacje automatyczne.



Rys. 3 XEOS – stanowiska ręczne



Rys. 4 XEOS – linia hybrydowe

3. Ciekawym i rzadko zdarzającym się w innych dziedzinach przemysłu przypadkiem są linie hybrydowe.

Przykładem linii hybrydowej jest zbudowana przez nas w Środzie Śląskiej we współpracy z firmą Surface Finishing Engineering (SFE) linia do regeneracji silników lotniczych.

Linia hybrydowa w przeciwieństwie do linii klasycznych, które z zasady są albo w pełni automatyczne albo ręczne z ewentualną częściową automatyzacją transportu, jest linią składającą się z części ręcznej i automatycznej.

Uznano, że specyfikacja wyposażenia wymaga elastyczności w dodatku do kontroli procesu. Po konsultacjach stało się jasne, że instalacje powinny działać na 2 różne sposoby.

Instalacja XEOS składa się z 2 linii do obróbki części silników General Electric:

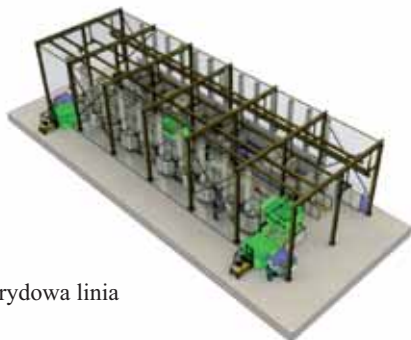
- Linia1 (ręczna, z elektrowciągiem) może obrabiać części do średnicy 2200
- Linia2 (transporter automatyczny) może obrabiać części do średnicy 1600

Pracując z zespołem GE, rozwinięto koncepcję **Hybrydowej Linii Czyszczenia**, która daje elastyczność, wymaganą do utrzymania właściwego procesu regeneracji silników. Technologie Galwaniczne są w 100% dostawcą rozwiązań automatyki i elektryki i jednocześnie podwykonawcą w części mechanicznej inwestycji w Środzie Śląskiej.

Lufthansa Technik

XEOS

- Typowe wymagania stawiane przed wykonawcą:
- Obróbka najbardziej wymagających części z niesłychaną dokładnością
 - Czasem nawet podwójne wanny, bo część bywa więcej warta, niż wanna
 - Bezpieczne i dokładne uzupełnianie chemikaliów
 - Obracanie detali o złożonych kształtach i „syfonowanie” w celu dokładnego usunięcia cieczy z trudno dostępnych zakamarków części
 - Interwencje ręczne w niektórych etapach procesów



Rys. 5. Hybrydowa linia czyszczenia

- Oszczędna i skuteczna wentylacja, działająca niezależnie od linii, z oddzielnym sterowaniem, ponieważ jest traktowana jako część systemu BHP
- Zaawansowana ochrona przeciwpożarowa

Obróbka najbardziej wymagających części samolotów

Innym typem urządzenia jest wykonana przez Surface Finishing Engineering dla firmy Rolls-Royce linia do chemicznego trawienia.



Automatyczna linia do trawienia została zainstalowana w zupełnie nowym obiekcie w Washington, Tyeon Wear, gdzie są produkowane 2 typy dysków. Dyski wentylatora i turbiny znajdują się na przodzie silnika i utrzymuje płyty wentylatora, które obracają się z szybkością do 2.700 obrotów na minutę i tłoczą ponad tonę powietrza na sekundę. Dyski turbiny trzymają płyty w najgorętszej części silnika, gdzie warunki pracy są najbardziej surowe.

Dysk jest wykonany z najsilniejszych, dostępnych materiałów, z użyciem specjalnych proszków. Jest obrabiany z dokładnością ułamka grubości ludzkiego włosa.

Linie do trawienia z SFE dają precyzyjne, chemiczne dopasowanie dysków, a elementy są produkowane w ścisłych tolerancjach. Dyski, wykonane w tym obiekcie są umieszczane w silnikach z rodziny Trent i Trent XWB.

Wymagania jakimi należało sprostać w zakresie automatyki i elektryki:

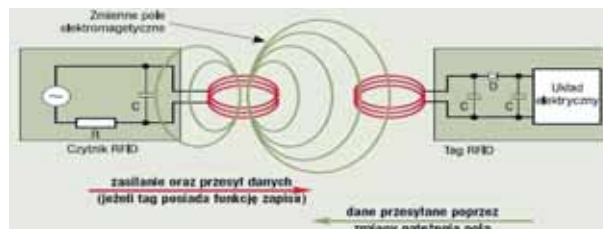
- Raporty, śledzenie części
- Rozbudowana diagnostyka błędów
- Wizualizacje
- Wielopoziomowy dostęp zdalny
- Bezpieczeństwo i ochrona danych, poufność (RR „sprawdzi” nasz komputer)
- Systemy zasilania awaryjnego UPS do ratowania części, gdy zabraknie prądu
- Identyfikacja znacznikami RFID
- Podwójne zabezpieczenia: regulacja temperatury
- Łatwość serwisu

Zastosowanie czujników RFID do poprawy wydajności, jakości i mierzalności produkcji

Nawet instalację ręczną można i warto „zautomatyzować”, aby zapewnić:

- najlepszą kontrolę powtarzalności i dokładnego wykonania operacji technologicznych
 - pełne raportowanie o rzeczywistym przebiegu procesu
 - automatyczne dopasowywanie parametrów pracy (prąd, mieszanie, filtracja) do każdego detalu
- Korzystamy do tego celu ze znaczników RFID.

Co to jest? Jest to niewielki i tani znacznik elektroniczny, przytwierdzony do zawieszonoego detalu.



Rys. 6. Zasada działania komunikacji RFID

Zawiera w sobie zaprogramowane na stanowisku początkowym informacje o procesie i wymienia je z odbiornikiem przy wannie, ustalając właściwe dla danego detalu parametry pracy

- Automatycznie włącza prostownik, filtr i inne urządzenia
- Nastawia zadane parametry obróbki (U, I, dozowanie...)
- Sprawdza i potwierdza właściwe wykonanie kroku obróbki. Minimalizuje błędy
- Przekazuje dane do raportu jakości

Ich zastosowanie daje ogromne możliwości doskonalenia. Pozwala zbudować jednolity system sterowania anodownią lub galwanizernią. Szczegółowo rejestruje parametry produkcji, co zwiększa wydajność pracy i pozwala wnieść kontrolę jakości na najwyższy poziom.

- Większa dokładność i powtarzalność procesów
- Ułatwienie dla pracownika
- Obiektywna kontrola i raporty o detalach
- Poprawa organizacji i wydajności produkcji

Bezodpływowe oczyszczalnie ścieków w lotnictwie są szczególnie uzasadnione.

W typowych instalacjach klasycznej galwanotechniki zastosowanie bezodpływowych oczyszczalni ścieków staje się z roku na rok coraz bardziej uzasadnione z powodów:

- ekologicznych
- ekonomicznych.

Ze względu na rosnące koszty wody i ścieków, takie systemy są coraz bardziej opłacalne.

W przemyśle lotniczym do powyższych zalet dochodzi jeszcze jedna:

- przy okazji” uzyskujemy bardzo czystą wodę do procesu, wymaganą przez surowe specyfikacje płukania (w uproszczeniu można stwierdzić, że w lotnictwie prawie zawsze płuczemy wodą demineralizowaną)

Poniżej porównujemy metodę klasyczną z technologią bezodpływową.



Rys. 7. Schemat działania klasycznej oczyszczalni fizyko-chemicznej

Wady takiego podejścia to przede wszystkim:

- W lotnictwie konieczne dodatkowe źródło wysokiej jakości wody zdemineralizowanej na potrzeby płuczek jak i przygotowania kąpieli procesowych,
- duża ilość zużywanej wody w procesie z uwagi na wymaganą czystość płuczek,
- wysokie koszty wody i ścieków.

Alternatywą, czy też uzupełnieniem oczyszczalni fizyko-chemicznej, są oczyszczalnie bezodpływowe.

Co to są bezodpływowe oczyszczalnie ścieków?

Bezodpływowe oczyszczalnie ścieków (z ang. ZLD – zero liquid discharge) to odpowiednio dobrany układ procesów i urządzeń, pozwalający na redukcję ciekłych ścieków na końcu procesu produkcyjnego prawie do „zera”.

Efektywny, dobrze zaprojektowany proces ZLD:

- radzi sobie z pełnym zakresem przepływów i zanieczyszczeń,
- odzyskuje do 95% wody, która wraca do procesu,
- odzyskuje cenne składniki ze ścieków (olej, cenne elektrolity itp.),
- odpadem jest silnie zateżony ściek lub sucha masa gotowa do utylizacji,
- znacząco poprawia gospodarkę wodno-ściekową w zakładzie, obniżając jej koszty.

Zalety stosowania bezodpływowych oczyszczalni ścieków

Instalacja ZLD to rozwiązanie, dające wiele zalet i korzyści dla większości zakładów produkcyjnych z branży galwanotechnicznej. Dwie najważniejsze to:

- minimalna ilość ścieków ograniczona do zateżonego koncentratu lub suchej masy,
- ograniczenie zużycia wody do niezbędnego minimum (uzupełnienie obiegu).

Dodatkowo, szczególnie ważne np. w branży lotniczej:

- jest źródłem wysokiej jakości wody (przewodność <10uS) gotowej do wykorzystania w procesie produkcyjnym.

Z czego składa się bezodpływowa oczyszczalnia ścieków?

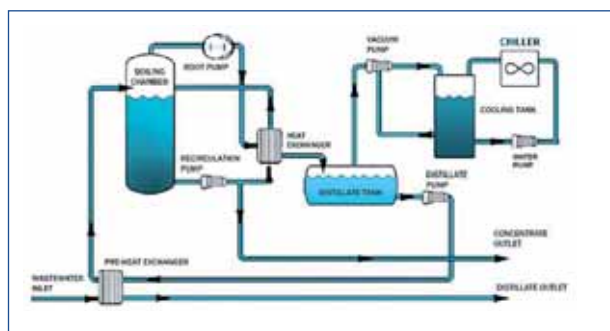
Poszczególne elementy ZLD to wynik skrupulatnej analizy każdej linii galwanicznej.

W tego typu instalacji występują następujące rozwiązania:

- zamknięcie obiegu wody w płuczkach po poszczególnych procesach poprzez ciągłą filtrację na **kolumnach jonowymiennych**,
- odpowiednio dobrana **sekcja fizyko-chemiczna** wstępnie neutralizująca ściek i zapobiegająca przenoszeniu substancji szkodzących na dalszych etapach procesu,
- wysoce wydajna **wyparka** próżniowa, zateżająca wstępnie zneutralizowany ściek, odzyskująca do 90% wody, idealna do wykorzystania w procesie produkcyjnym,



Rys. 8. Wyparka



Rys. 8. Schemat działania wyciarki

- dodatkowo można zastosować **krystalizator**, który silnie zateżony koncentrat z wyparki zamieni w suchą masę, gotową do niedrogiej utylizacji.

Różnice w stosunku do pełnej oczyszczalni fizykochemicznej:

- dużo mniejsze poszczególne sekcje procesu
- wyparka obrabia głównie eluaty po regeneracji kolumn jonowymiennych i koncentraty; jest zatem tak mała, jak to możliwe i zużywa najmniej, jak to możliwe energii
- wstępna neutralizacja jak np. redukcja chromu prowadzona na bieżąco w kolektorze ścieków chromowych.

Bezodpływowa oczyszczalnia ścieków przede wszystkim jednak może znacząco się przyczynić do oszczędności **kosztów w zakładzie**. Odzysk wody i niższe koszty utylizacji rekompensują dodatkowe nakłady poniesione na inwestycję i eksploatację. Poniżej przykład dla oczyszczalni ścieków klasycznej i bezodpływowej zainstalowanej przy anodowni aluminium.

Poniesione, większe koszty inwestycyjne zwracają się już po drugim roku działania instalacji i od tej chwili zaczyna ona przynosić oszczędności. Koszt wyższego zapotrzebowania na energię elektryczną konieczną do działania wyparki jest kompensowany przez niemal „ze-



Rys. 9. Zwrot inwestycji w oczyszczalnię ścieków z zamkniętym obiegiem

rowe” koszty wody i ścieków.

Trochę inna Galwanotechnika

W przemyśle lotniczym każdy element, czy to z zakresu technologii, kontroli, czy obsługi wymaga szczegółowego przeanalizowania na etapie wczesnej koncepcji. To galwanotechnika, która nie uznaje kompromisów. Wymaga za to artystycznego zgrania wielu płaszczyzn, które w efekcie daje produkt niezawodny spełniający

Hybrydowe warstwy tlenkowo-polimerowe utworzone na powierzchni wybranych stopów tytanu do zastosowań w chirurgii implantacyjnej

Katarzyna Leśniak*, Alicja Kazek-Kęsik*

Streszczenie: Tytan oraz jego stopy są popularnie wykorzystywanymi materiałami do produkcji implantów, np. w chirurgii ortodontycznej. Pomimo, że aktualnie najpowszechniej stosowanym stopem tytanu jest stop Ti6Al4V, występujący w jego składzie wanad oraz glin są czynnikami stwarzającymi zagrożenie dla zdrowia organizmu ludzkiego. Z tej przyczyny prowadzone są badania nad innymi stopami tytanu, np. Ti15Mo. Materiał implantacyjny może zostać poddany procesowi plazmowego utleniania elektrochemicznego w celu polepszenia jego biokompatybilności z tkanką kostną. Proces implantacji jest zagrożony przez prawdopodobieństwo wystąpienia zakażenia septycznego kości wywołanego przez bakterie z grupy gronkowców. Choroba ta może być leczona antybiotykami podawanymi pacjentowi doustnie. Dawkowanie doustne leków wiąże się jednak z dużą liczbą skutków ubocznych. Dodatkową funkcjonalizacją powierzchni biomateriałów jest naniesienie cienkiej warstwy biodegradowalnego polimeru, pełniącego funkcję matrycy dla uwalniającego się w sposób kontrolowany antybiotyku. Przygotowane w ten sposób hybrydowe warstwy tlenkowo-polimerowe wykazują dobre właściwości mechaniczne oraz są biokompatybilne z tkanką twardą. Ze względu na obecność środka antybakteryjnego w warstwie hybrydowej, materiały te mogą wykazywać także właściwości antybakteryjne.

Abstract: Titanium and its alloys are popularly used materials for the production of implants, e.g. in orthodontic surgery. Although currently the most commonly used titanium alloy is the Ti6Al4V alloy, vanadium and aluminum present in its composition are a threat to the health of the human body. For this reason, studies are being carried out on other titanium alloys, e.g. Ti15Mo. The implant material can be subjected to plasma electrochemical oxidation to improve its biocompatibility with bone tissue. The implantation process is threatened by the probability of septic bone infection caused by bacteria from the group of staphylococci. This disease can be treated with antibiotics taken orally by the patient. The oral dosage of drugs, however, is associated with a large number of side effects. An additional

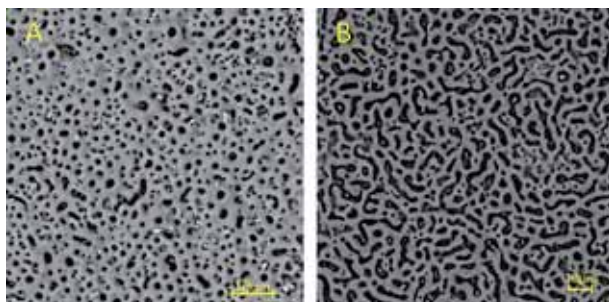
functionalization of the biomaterials surface is the application of a thin layer of a biodegradable polymer that acts as a matrix for the antibiotic that is released in a controlled manner.

The hybrid oxide-polymer layers prepared in this way show good mechanical properties and are biocompatible with hard tissue. Due to the presence of an antibacterial agent in the hybrid layer, these materials may also exhibit antibacterial properties.

Tytan oraz tytanowe stopy są powszechnie znanymi biomateriałami chętnie wykorzystywanymi w chirurgii ortodontycznej do produkcji implantów. Ich szerokie zastosowanie jest spowodowane cechami tytanu, który charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi takimi jak: niski ciężar właściwy, mała gęstość oraz niski moduł Younga [1, 2]. Szczególnie istotną właściwością biomateriału służącego jako implant jest jego odporność na korozję ze względu na długi czas eksploatacji materiału w środowisku organizmu ludzkiego. Tytan wykazuje dobrą odporność korozyjną w środowisku bogatym w jony chlorkowe, co stanowi jego dużą zaletę ze względu na obfitość występowania Cl⁻ w środowisku organizmu człowieka [3].

Aktualnie najpowszechniej wykorzystywanym stopem tytanu w chirurgii ortodontycznej jest stop Ti6Al4V. Jednak stosowanie tego stopu niesie ze sobą duże ryzyko dla zdrowia organizmu ludzkiego ze względu na występujące w jego składzie glin oraz wanad. Długotrwała ekspozycja materiału w organizmie nieuchronnie wiąże się z korozją implantu. Produkty korozji wanadu, między innymi V₂O₅, wykazują toksyczne i rakotwórcze działanie [4, 5]. Również jony glinu z czasem uwalniane do środowiska płynów ustrojowych człowieka, mają tendencję do akumulowania się w mózgu, co może prowadzić do choroby Alzheimera [6, 7]. Stop Ti6Al4V charakteryzuje się także znacznie wyższym modułem Younga (~110 GPa) w porównaniu z modułem Younga kości człowieka (~10-64 GPa) [8]. Z tego względu prowadzone są intensywnie badania nad bezwanadowymi stopami tytanu. Takimi nowoczesnymi stopami są np.: Ti13Nb13Zr, Ti15Mo czy Ti36Nb2Ta3Zr0.3O zwany Gum Metalem [9, 10].

Poprawnie zaprojektowany i skonstruowany implant powinien również odznaczać się dobrą biokompatybilnością z tkankami i płynami ustrojowymi człowieka oraz zadowalającym stopniem integracji z tkanką kostną. Zapewnienie takich cech zmniejsza ryzyko wystąpienia

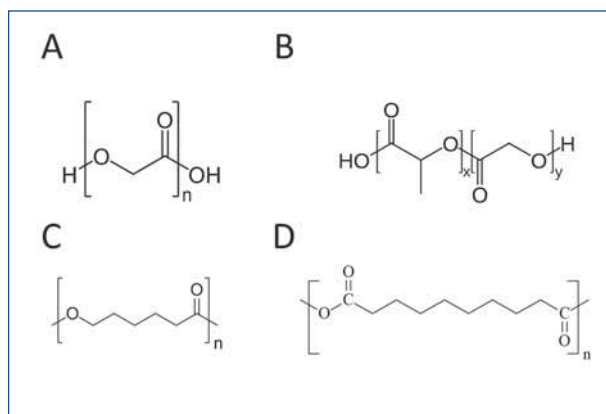


Rys. 1. Zdjęcie SEM powierzchni stopu tytanu po procesie PEO. A – Ti15Mo; B – Gum Metal

reakcji alergicznych, podrażniających, a także odrzutu implantu przez organizm ludzki [11]. W celu zwiększenia biokompatybilności stopu tytanu stosowane są różne modyfikacje, spośród których wyróżnić można proces plazmowego utleniania elektrochemicznego (PEO) [2]. Jest to rodzaj wysokonapięciowego utleniania anodowego, w wyniku którego na powierzchni modyfikowanego stopu tytanu tworzy się porowata warstwa tlenkowa. Porowatość ta wspomaga dobrą osteointegrację materiału implantacyjnego z również porowatą tkanką kostną [12]. Kolejną dużą zaletą PEO jest możliwość wbudowania podczas procesu utleniania w strukturę powstającej warstwy tlenkowej pierwiastków oraz związków znajdujących się w kąpeli. W związku z tym zainkludowane mogą być związki zwiększające biokompatybilność implantu. Przykładowo wapń polepsza warunki adsorpcji apatytu oraz adhezji białek na powierzchni implantu, tym samym korzystnie wpływając na proces osteointegracji. Wbudowanie w porowatą warstwę stopu tytanu krzemionów stymuluje wzrost tkanki kostnej oraz proliferację białek [13, 14]. Proces PEO jest również stosunkowo prosty i wygodny w kontrolowaniu. Sterując odpowiednio napięciem oraz natężeniem prądu, możliwe jest uzyskanie porów o różnej wielkości i rozmieszczeniu [2]. Rys. 1 przedstawia przykłady powierzchni stopów tytanu po procesie plazmowego utleniania elektrochemicznego w roztworze 0.1 M Ca(H₂PO₄)₂ przy napięciu 300 V.

Prawidłowy przebieg procesu implantacji oraz późniejszej integracji implantu z kością może zostać zaburzony przez wystąpienie infekcji kostnych. Bakterie z grupy gronkowców, a w szczególności *Staphylococcus aureus* oraz *Staphylococcus epidermidis* prowadzą do septycznego zakażenia kości. Choroba ta nie tylko jest kłopotliwa w leczeniu, ale może prowadzić do konieczności usunięcia implantu [15, 16]. W celu zapobiegania zakażeniu pacjentom rutynowo podawane są doustnie leki o działaniu antybakteryjnym, np. amoksycylina czy klindamycyna [17]. Dawkowanie doustne antybiotyków wymaga stosowania ich dużych jednorazowych dawek, co stwarza ryzyko wystąpienia mnogości efektów ubocznych i reakcji alergicznych [18]. Ponadto w ostatnich czasach można zaobserwować niebezpieczne zjawisko wytwarzania oraz wzrastania odporności bakterii na działanie antybiotyków na drodze mutacji drobnoustrojów. Jest to spowodowane m.in. przyjmowaniem przez ludzi zbyt częstych i zbyt dużych dawek antybiotyków [19].

Modyfikacją, która pozwala na wyeliminowanie konieczności stosowania dawkowania doustnego leków są systemy wydzielające leki, do których należą m.in. implanty wydzielające leki – IDDS (ang. *Implant Drug Delivery System*) [20]. Dzięki IDDS możliwym staje się



Rys. 2. Struktury biodegradowalnych polimerów. A – PGA; B – PLGA; C – PCL; D – PSBA.

kontrolowane uwalnianie antybiotyków z polimerowej matrycy połączonej z implantem. Spośród stosowanych polimerów wyróżniają się polimery biodegradowalne. Są to substancje, które nie są toksyczne oraz, ulegając rozkładowi w organizmie ludzkim, wydzielają nietoksyczne produkty degradacji. Również dużą zaletą biodegradowalnych systemów wydzielających leki jest możliwość samoistnej odbudowy tkanek okołowszczepowych do swojej naturalnej postaci. IDDS zapewnia także szybkie dostarczenie leku bezpośrednio w miejsce zakażenia bądź zagrożone zakażeniem [3, 18].

Szerokie zastosowanie w inżynierii implantacyjnej znalazły biodegradowalne polimery takie jak: poli(kwas glikolowy) (PGA), poli(kwas mlekowy) (PLA), ich kopolimer - PLGA, polikaprolakton (PCL) [21]. Potencjalne zastosowanie w implantologii wykazują także biodegradowalne polimery o szybszym czasie hydrolizy takie jak poli(bezwodnik sebacynowy) (PSBA) czy poli(bezwodnik adypinowy) [22, 23, 24]. Rys. 2 przedstawia struktury przykładowych polimerów biodegradowalnych.

Istnieją różne warianty materiałów hybrydowych na osnowie materiałów tytanowych. Jedną z nich są hydrożele. Są to układy składające się z polimeru oraz roztworów wodnych. Mogą one znaleźć zastosowanie jako implanty oraz jako matryca do kontrolowanego uwalniania leku [25]. Inną skuteczną techniką nanoszenia cienkiej warstwy polimeru na powierzchnię stopu tytanu jest metoda zanurzeniowa. Odnotowano, że warstwy hybrydowe utworzone za pomocą tej techniki wykazują lepszą bioaktywność niż w przypadku zastosowania innych technik [26]. Jest to spowodowane występowaniem na powierzchni tak zmodyfikowanego stopu tytanu grup hydroksylowych, które ułatwiają zarodkowanie wapnia oraz fosforanów, których obecność polepsza warunki osteointegracji [27].

W pracy (A. Kazek-Kęsik i in., 2019) za pomocą techniki HPLC wyznaczono stężenie uwalnianej amoksycyliny z hybrydowej warstwy biodegradowalnego polimeru PLGA naniesionego na wcześniej utlenioną powierzchnię stopu Ti15Mo. Zaobserwowano, że po upływie 1 godziny

degradacji warstwy hybrydowej w roztworze sztucznej śliny stężenie uwolnionego antybiotyku było wystarczające, by zahamować wzrost bakterii z grupy gronkowców (*S. aureus*, *S. epidermidis*). Osiągnięto tzw. minimalne stężenie hamujące (MIC) względem wybranych szczepów bakterii. Dawka uwolnionego leku po 12 godzinach degradacji warstwy hybrydowej była rzędu 16.63 $\mu\text{g/mL}$ [28]. Porównując tę wartość do niezbędnej dziennej dawki dostępnej amoksycyliny wynoszącej 0.75 g – 1.5 g [29], można stwierdzić, że zastosowanie IDDS znacznie zmniejsza wielkość podawanej pacjentowi dawki antybiotyku.

Utworzone wspomnianymi technikami (plazmowego utleniania elektrochemicznego oraz metodą zanurzeniową) hybrydowe warstwy tlenkowo-polimerowe są interesującym kierunkiem rozwoju biomateriałów stosowanych w implantologii, m.in. dentystycznej. Zastosowanie materiałów hybrydowych składających się z porowatych warstw tlenkowych otrzymanych na stopach tytanu oraz biodegradowalnych polimerów stwarza szansę na innowację w dziedzinie inżynierii implantacyjnej. Dostarczenie kilka rzędów wielkości mniejszych dawek antybiotyków byłoby bezpieczniejszym rozwiązaniem dla zdrowia pacjentów oraz mogłoby powstrzymać postępującą mutację bakterii prowadzącą do wzrostu ich odporności na antybiotyki.

Literatura

- 1 S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Petkovic, B. Kasalica, I. Belca, A. Zekic, Lj. Zekovic, Applied Surface Science, 2013, 265, 226-233
- 2 A. Krzakała, A. Kazek-Kęsik, W. Simka. RSC Adv., 2013, 3, 19725-19743
- 3 J. Marciniak. Biomateriały w stomatologii. ISBN: 978-83-7335-520-0. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. 2008, 124
- 4 R. Wennig, N. Kirsch, Vanadium, in H.G. Seiler, H. Siegel, A. Siegel (Eds.), Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds, Marcel Dekker, New York, 1988.
- 5 E. Kobayashi, T. Wang and H. Doi, J. Mater. Sci. Mater. Med., 1998, 9, 567.
- 6 H. Krawiec, V. Vignal, J. Loch, P. Erazmus-Vignal. Corrosion Science, 2015, 96, 160-170
- 7 D. Teker, F. Muhaffel, M. Menekse, N. G. Karaguler, M. Baydogan, H. Cimenoglu. Materials Science and Engineering, 2015, 48, 579-585
- 8 C. Vasilescu, P. Drob, E. Vasilescu, I. Demetrescu, D. Ionita, M. Prodana and S. I. Drob, Corros. Sci., 2011, 53, 992.
- 9 H. Chang, Y. Tseng, Kaohsiung Journal of Medical Sciences, 2018, 34, 202-206.
- 10 D.M. Gordin, R. Ion, C. Vasilescu, S.I. Drob, A. Cimpean, T. Gloriant, Materials Science and Engineering C, 2014, 44, 362-370.
- 11 J. Foussereau, P. Laugier. Allergic eczemas from metallic foreign body, Trans St. Johns Hosp Dermatol Soc, 1966, 220-225
- 12 M. Mohedano, X. Lu, E. Matykina, C. Blawert, R. Arrabal, M.L. Zheludkevich, Surface Science and Electrochemistry, 2018, 423-438.
- 13 I. S. V. Marques, N. C. Cruz, R. Landers, J. C. C. Yuan, M. F. Mesquita, C. Sukotjo, M. T. Mathew, V. A. R. Barão. Bio-interphases, 2015, 10, 041002
- 14 A. Kazek - Kęsik, G. Dercz, I. Kalemba, K. Suchanek, A. I. Kukhareno, D. M. Korotin, J. Michalska, A. Krzakała, J. Piotrowski, E. Z. Kurmaev, S. O. Cholakh, W. Simka, Material Science and Engineering C, 2014, 39, 259-272.
- 15 T. C. Saint-Pastou, P. Gasque. Journal of Infection, 2017, 75, 281-292
- 16 W.-H. Song, H. S. Ryu, S.-H. Hong, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 246-254

- 17 R. Pokrowiecki, S. Tyski, M. Zaleska, Problematyka zakażeń okołowszczepowych, 2014
- 18 L. W. Kleiner, J. C. Wright, Y. Wang. Journal of Controlled Release, 2014, 181, 1-10
- 19 A. Kozińska, I. Sitkiewicz, Kosmos. problemy nauk biologicznych, 2017, 66, 109-124
- 20 M. Zaki, S. K. Patil, D. T. Baviskar, D. K. Jain, Int. J. Pharm Tech Res., 2012, 4, 280-292
- 21 Z. Zhang, O. Ortiz, R. Goyal, J. Kohn. Biodegradable Polymers, 23, 441-473
- 22 T. M. Brenza, L. K. Petersen, Y. Zhang, L. M. Huntimer, A. E. Ramer-Tait, J. M. Hostetter, M. J. Wannemuehler, B. Narasimhan, Pharm Res, 2015, 32, 1368-1382
- 23 A. Pavelkova, P. Kucharczyk, J. Zednik, V. Sedlarik, J Polym Res, 2014, 21, 426
- 24 W. L. Luttrell, G. R. Klaassen, Journal of Chemical Health and Safty, 2016, 23(4), 44-46.
- 25 A. Sengottuvelan, P. Balasubramanian, J. Will, A. R. Boccaccini, Bioactivation of titanium dioxide scaffolds by ALP-functionalization, Bioactive Materials, 2, 2 (2017) 108-115
- 26 MichelinaCatauro, FlaviaBollino, FerdinandoPapale, Surface modifications of titanium implants by coating with bioactive and biocompatible poly (ϵ -caprolactone)/SiO₂ hybrids synthesized via sol-gel, Arabian Journal of Chemistry, 11, 7, 2018, 1126-1133
- 27 M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, M. Gallicchio, S. Pacifico, Synthesis and chemical characterization of new silica polyethylene glycol hybrid nanocomposite materials for controlled drug delivery, J. Drug Deliv. Sci. Technol., 24 (2014), pp. 320-325
- 28 A. Kazek-Kęsik, A. Nosol, J. Płonka, M. Śmiga-Matuszowicz, M. Gołda-Cępa, M. Krok-Borkowicz, M. Brzychczy-Włoch, E. Pamuła, W. Simka, PLGA-amoxicillin-loaded layer formed on anodized Ti alloy as a hybrid material for dental implant applications, Materials Science & Engineering C, 94, 2019, 998-1008
- 29 Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne: Farmakopea Polska VIII. Warszawa: Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, 2008, s. 3491
- * Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska.

Badania mikrostruktury, składu chemicznego i odporności korozyjnej biozgodnych metali poddanych plazmowej obróbce elektrolitycznej

Maciej Sowa*

Streszczenie: Niniejsza praca jest skrótem badań procesu PEO cyrkonu, niobu i tantalu w roztworach opartych o podfosforyn wapnia, mrówczan wapnia i octan magnezu, wchodzących w skład rozprawy doktorskiej pt. „Badania nad procesem modyfikacji powierzchni cyrkonu, niobu i tantalu metodą wysokonapięciowego utleniania elektrochemicznego”. Dokonano określenia wpływu parametrów procesu (końcowego napięcia zaciskowego, składu chemicznego kąpieli, rodzaju podłoża) na morfologię zmodyfikowanych powierzchni, ich skład chemiczny, jak również na odporność korozyjną utlenianych metali w symulowanym środowisku fizjologicznym – roztworze Ringera.

Słowa kluczowe: cyrkon, niob, tantal, plazmowe utlenianie elektrochemiczne, korozja, bioaktywność

Abstract: This paper is a summary of the studies of the PEO process of zirconium, niobium and tantalum in solutions based on calcium hypophosphite, calcium formate and magnesium acetate. Additionally, it is a part of the doctoral dissertation “Study of surface modification process of zirconium, niobium and tantalum by high-voltage electrochemical oxidation”. The influence of process parameters (final anodization voltage, chemical composition of the bath, type of substrate) on the morphology of modified surfaces, their chemical composition as well as corrosion resistance in a simulated physiological environment (Ringer’s solution) was determined.

Keywords: zirconium, niobium, tantalum, plasma electrolytic oxidation, corrosion, bioactivity

1. Wstęp

W praktyce klinicznej dotyczącej zastosowania implantów do leczenia tkanki kostnej zazwyczaj stosuje się stal austenityczną AISI 316L, czysty tytan lub jego stop Ti6Al4V (TAV). Jednak, coraz większą popularnością cieszą się stopy tytanu oparte o dodatek innych biozgodnych pierwiastków, takich jak Zr, Nb czy Ta [1,2]. Metale te, nie dość, że korzystnie obniżają wartość modułu sprężystości uzyskanych stopów (stabilizując fazę β tytanu), to dodatkowo pozwalają wyeliminować szkodliwe dla zdrowia wanad i glin występujące w stopie TAV. Ten pierwszy aspekt jest istotny, gdyż materiały o wysokim module Younga mogą indukować wtórną resorpcję kości wokół miejsca wszczepu (tzw. *stress-shielding effect*) [3].

Oprócz właściwości mechanicznych, w przypadku implantów przeznaczonych tkance kostnej, należy również zwrócić uwagę na korozję biomateriału. Poza utratą funkcjonalności implantu, niezwykle istotnym jest wzięcie pod uwagę uwalniania jonów metalu do środowiska tkankowego, co może skutkować zaistnieniem odczynu zapalnego, a w konsekwencji – *metalozji*. Jedną z metod walki z tym zjawiskiem jest stosowanie różnego rodzaju powłok ochronnych [1].

Oprócz powstrzymania postępu korozji w środowisku tkankowym, odpowiedni dobór metody obróbki powierzchni może doprowadzić do uzyskania takich bodźców od strony powierzchni do organizmu, które przyspieszą procesy narastania kości (*bioaktywność*).

Tabela 1. Oznaczenia i skład roztworów elektrolitów do procesu plazmowego utleniania elektrochemicznego

Oznaczenie kąpieli	Metal podłoża	Stężenie molowe (mol/dm ³)		
		Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Ca(HCOO) ₂	Mg(CH ₃ COO) ₂
Ca1P2	Zr, Nb, Ta	0,5	-	-
Ca2P1'	Zr	0,1	0,3	-
Ca5P3	Nb, Ta	0,5	1,15	-
(CaMg)2P1	Zr	0,5	-	1,5
(CaMg)5P3'	Nb	0,1	-	0,23
(CaMg)5P3	Ta	0,5	-	1,15

Właściwości tego typu spotykane są w przypadku bioceramiki opartej o związki wapnia i fosforu [4]. Jedną z metod wytwarzania warstw o cechach charakterystycznych zbliżonych do ceramiki jest plazmowe utlenianie elektrochemiczne (ang. *plasma electrolytic oxidation*, PEO). Obróbka powierzchniowa techniką PEO polega na utlenianiu anodowym powierzchni metali łatwo-pasujących (ang. *valve metals*) przy napięciu przekraczającym potencjał przebicia dielektrycznego narastającej warstewki tlenkowej. Dochodzi wtedy do przebicia samego tlenku, jak również gazu anodowego uchodzącego z utlenianej powierzchni. Na skutek powstawania mikrowyładowań dochodzi do miejscowego nagrzewania się powierzchni (w centrum mikrowyładowań nawet parę tysięcy K). Taki przebieg procesu warunkuje przebudowę, krystalizację faz w tlenku, ale również wprowadzenie składników elektrolitu w skład wytworzonej powłoki. Dobierając odpowiedni skład kąpieli elektrolitycznej (bogatej w biopierwiastki, np. wapń, fosfor, magnez) oraz parametry prądowe (gęstość prądu, końcowe napięcie zaciskowe, stosowanie prądu przemiennego, impulsowego) można w dużym stopniu sterować procesem w celu uzyskania warstw o pożądanym właściwościach [5].

Niniejsza praca jest skrótem badań procesu PEO cyrkonu, niobu i tantalum w roztworach opartych o związki wapnia, fosforu i magnezu, opublikowanych na łamach innych czasopism [6–8] oraz wchodzących w skład roz-

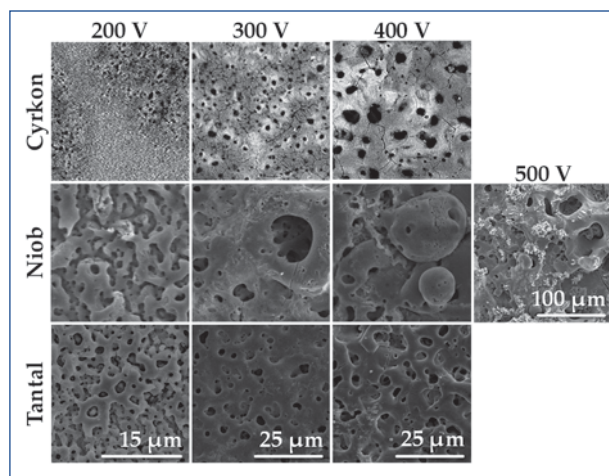
prawy doktorskiej pt. „Badania nad procesem modyfikacji powierzchni cyrkonu, niobu i tantalum metodą wysokonapięciowego utleniania elektrochemicznego”.

2. Metodyka badawcza

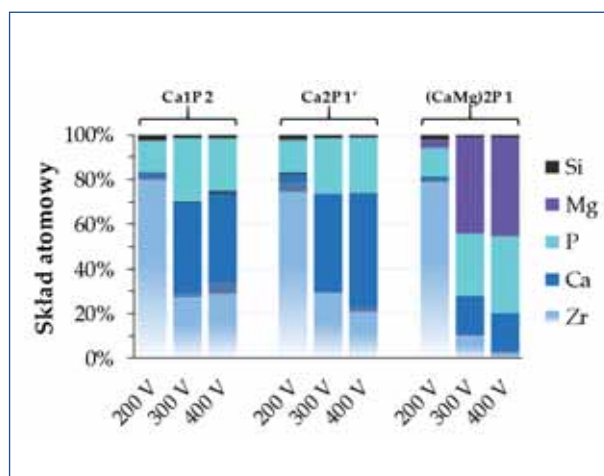
Obróbkę powierzchni czystych metali (cyrkon, niob i tantal) przeprowadzono przy użyciu wysokonapięciowego zasilacza prądu stałego (PWR800H, Kikusui, Japonia) w elektrolizerze szklanym o objętości 500 cm³ z płaszczem chłodzącym. Proces prowadzono w roztworach wodnych o składzie przedstawionym w Tabeli 1, przez okres 5 lub 10 minut, przy stałej anodowej gęstości prądu (150 mA/cm² dla niobu i tantalum, 75 mA/cm² dla cyrkonu).

Badania morfologii powierzchni, grubości, jak i składu chemicznego wytworzonych warstw tlenkowych wykonano przy wykorzystaniu elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM, Phenom ProX, Holandia) z przystawką do rentgenowskiej mikroanalizy elementarnej (EDX).

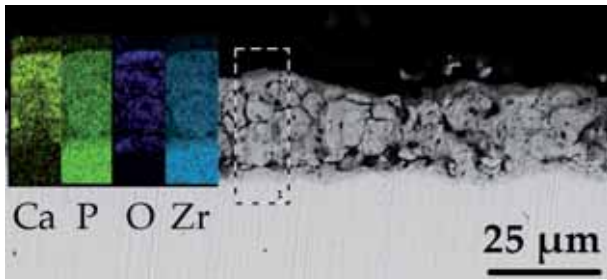
Charakterystykę elektrochemiczną modyfikowanych powierzchni cyrkonu, niobu i tantalum przeprowadzono z pomocą potencjostatu-galwanostatu PARSTAT 4000 (Ametek, USA). Próbki kontaktowano z roztworem Ringera (8,6 g/dm³ NaCl, 0,3 g/dm³ KCl and 0,48 g/dm³ CaCl₂·6H₂O; Fresenius Kabi, Warszawa, Polska) w celce korozyjnej do próbek płaskich (250 cm³), w układzie trój-



Rys. 1. Morfologia powierzchni cyrkonu niobu i tantalum utlenianych do napięcia końcowego 200, 300, 400 lub 500 V w kąpieli zawierającej 0,5 M Ca(H₂PO₄)₂



Rys. 2. Przykładowe wyniki mikroanalizy rentgenowskiej przeprowadzonej dla próbek Zr poddanych PEO w różnych warunkach [6]



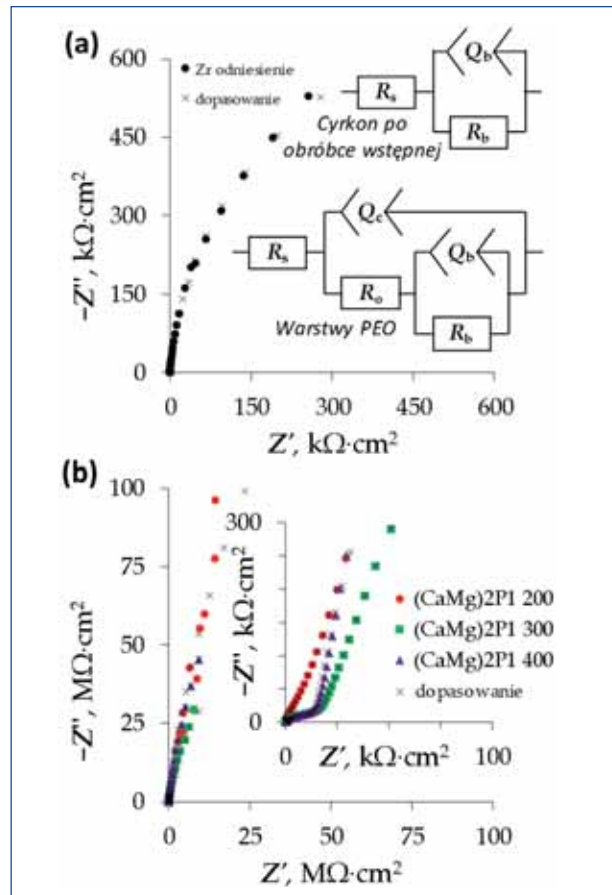
Rys. 3. Przekrój poprzeczny warstwy tlenkowej formowanej na powierzchni cyrkonu w roztworze zawierającym 0,1 M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 0,3 \text{Ca}(\text{HCOO})_2$ [6]

elektrodowym (elektroda odniesienia: nasycona elektroda kalomelowa, NEK; przeciwelektroda: siatka platynowa), gdzie próbka stanowiła elektrodę pracującą o powierzchni 1 cm^2 . Przed przystąpieniem do badań próbki były kondycjonowane w roztworze Ringera przez 5 godzin w warunkach obwodu otwartego. Po ustaleniu się potencjału przystąpiono do pomiaru widma spektroskopii impedancyjnej (EIS; 100 kHz–10 mHz), po czym dokonano rejestracji krzywej polaryzacji potencjodynamicznej (PDP; od -30 mV wzgl. E_{cor} do $+2,0 \text{ V}$ wzgl. E_{NEK}).

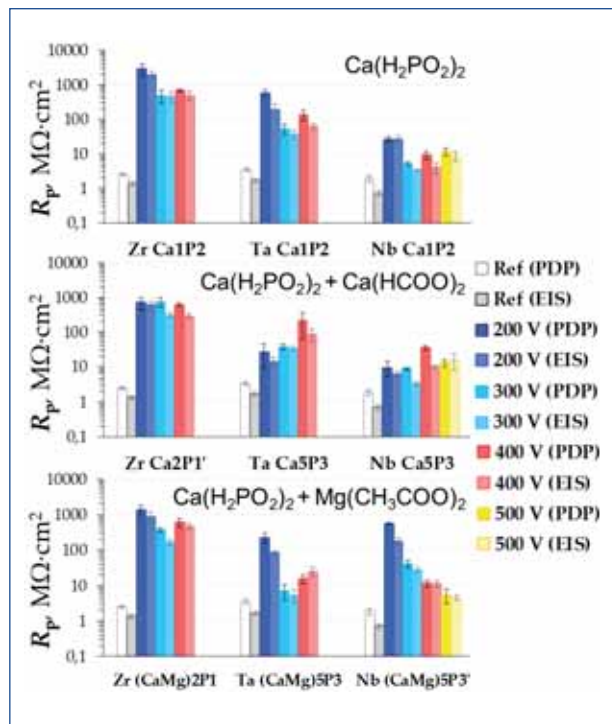
3. Wyniki i ich omówienie

Utlenione elektrochemicznie metale charakteryzowały się mikroporowatą strukturą, która jest charakterystyczna dla tego typu warstw tlenkowych. Zwrócono uwagę, że morfologia powierzchni niobu i tantalum po obróbce PEO była dość zbliżona do siebie, kiedy proces prowadzono w tych samych warunkach (Rys. 1). Było to związane z podobieństwem etapów obróbki PEO, które można było przypisać dla poszczególnych obserwacji na utlenianej powierzchni dla tych metali [6–8]. Nieco inny przebieg zaobserwowano dla cyrkonu, dla którego napięcie zaciskowe wzrastało zaskakująco szybko, nawet przy dwukrotnie niższej gęstości prądu. Godnym uwagi jest fakt, iż wraz ze wzrostem napięcia końcowego obróbki zwiększają się średnice porów w warstwie, przy równoczesnym zmniejszeniu się ich liczby, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [5].

Przy wyższym napięciu elektrolizy mikrowyładowania na powierzchni metalu uzyskują większą energię, co pozwala na jej dalej posuniętą modyfikację, co ma również odzwierciedlenie w składzie chemicznym (Rys. 2). Przedstawione wyniki mikroanalizy EDX nie uwzględniają tlenu, z uwagi na dużą niedokładność w ilościowej ocenie stężenia tego pierwiastka w badanej powierzchni. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem końcowego napięcia obróbki, metal podłoża (w tym przypadku cyrkon) jest wypierany z warstwy tlenkowej na rzecz składników elektrolitu (Ca, Mg i P). Kiedy podczas obróbki PEO dochodzi do pojawiania się silniejszych mikrowyładowań, możliwym jest lokalne odparowanie elektrolitu, a w wyniku reakcji termicznych w tworzącej się plazmie może dojść do depozycji jonów z elektrolitu, nawet tych



Rys. 4. Wykresy Nyquista dla próbek Zr przed (a) i po obróbce PEO (b) wraz z obwodami zastępczymi [6]



Rys. 5. Porównanie wartości oporu polaryzacji (R_p) wyznaczonych metodą EIS i PDP dla różnych warunków procesu PEO; Ref oznacza metal nie poddany utlenianiu

dotatnio naładowanych. Stąd oprócz ujemnie naładowanych jonów fosforanowych, udało się wzbogacić powłoki również w magnez i wapń (Rys. 2 i 3).

Wraz ze wzrostem napięcia utleniania, wzrasta również grubość wytwarzanych warstw tlenkowych. Dzieje się tak, gdyż grubsza warstwa stanowi większą barierę dla przepływu prądu przez formowany tlenek, choć większość spadku napięcia ma miejsce na cienkiej warstwie o charakterze zaporowym przy granicy faz tlenek-metal (Rys. 3). Bezpośrednio nad warstwą zaporową znajduje się część powłoki tlenkowej o silnie rozwiniętej sieci połączonych ze sobą porów (również zamkniętych).

Tworzą się one na skutek przebicia dielektrycznego (powstawania mikrowyładowań, tj. plazmy) lub zabudowywania pęcherzyków gazu anodowego.

Na podstawie badań EIS (Rys. 4) udało się dokonać dalszej charakterystyki elektrochemicznej uzyskanych powierzchni. Zgodnie z oczekiwaniami ustalono, że warstwy formowane w procesie PEO sprawiają, że odpowiedź impedancyjna metali w roztworze Ringera zmienia się na rzecz obecności drugiej stałej czasowej RC, co uwzględniono w proponowanych obwodach zastępczych na Rys. 4a. Zamiast kondensatorów, cechy pojemnościowe badanych układów elektrochemicznych były modelowane przez elementy stałofazowe (Q). R_s stanowi opór elektrolitu, podczas gdy Q_b i R_b mają na celu symulować odpowiedź elektryczną zaporowej warstewki tlenkowej w bezpośrednim sąsiedztwie metalu. W przypadku warstw PEO, koniecznym było dodanie dwóch elementów – R_o i Q_o , gdzie ten pierwszy wskazuje na opór elektrolitu w porach warstwy tlenkowej, a ten drugi aproksymuje właściwości dielektryczne całej powłoki tlenkowej. Opór polaryzacji (R_p) jest parametrem odwrotnie proporcjonalnym do szybkości korozji i można go wyznaczyć na co najmniej dwa sposoby. Pierwszym z nich jest określenie stosunku $\Delta E/\Delta i$ na krzywej PDP w zakresie ± 10 mV wzgl. E_{cor} . Ponadto, dysponując wartościami wszystkich oporów w obwodach zastępczych (Rys. 4a), można wyznaczyć ich sumę, która ideowo jest tożsama z R_p . Takie zestawienie przedstawiono na Rys. 5.

Na podstawie zebranych wyników można wyciągnąć wnioski odnośnie badanego procesu PEO:

- jony dodatnie ulegają wbudowaniu w strukturę warstw tlenkowych preferencyjnie przy wyższym napięciu zaciskowym i są skoncentrowane blisko granicy faz tlenek-elektrolit,
- warstwy tlenkowe wytworzone na Zr, Nb i Ta w procesie PEO składają się z co najmniej dwóch podwarstw: cienkiej warstewki zaporowej oraz zewnętrznej warstewki porowatej,
- zastosowanie obróbki PEO zwiększa odporność korozyjną Zr, Nb i Ta w roztworze Ringera, niezależnie od zastosowanych warunków procesowych,
- najkorzystniejsze właściwości wytworzonych warstw uzyskano po obróbce do napięcia 300 lub 400 V, z uwagi na znaczne wzbogacenie powierzchni w składniki kąpieli.

Badania podlegały finansowaniu ze środków MNiSW w ramach programu „Diamentowy Grant” (nr projektu DI 2012 024142).

Literatura

- [1] Marciniak J., Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013
- [2] Niinomi M., et al., Development of new metallic alloys for biomedical applications, Acta Biomater. 8 (2012) 3888–3903
- [3] Sumner D.R., Long-term implant fixation and stress-shielding in total hip replacement, J. Biomech. 48 (2015) 797–800
- [4] S. V. Dorozhkin, Calcium orthophosphate-based bioceramics, Materials (Basel) 6 (2013) 3840–3942
- [5] Yerokhin A.L. et al., Plasma electrolysis for surface engineering, Surf. Coat. Tech. 122 (1999) 73–93
- [6] Sowa M., Simka W., Effect of DC plasma electrolytic oxidation on surface characteristics and corrosion resistance of zirconium, Materials 11(5) (2018) 723
- [7] Sowa M., Simka W., Electrochemical behavior of plasma electrolytically oxidized niobium in simulated physiological environment, Surf. Coat. Tech. 344 (2018) 121–131
- [8] Sowa M., Simka W., Electrochemical impedance and polarization corrosion studies of tantalum surface modified by DC plasma electrolytic oxidation, Materials 11(4) (2018) 545

* Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej

Zastosowanie elektrodializy do odzysku jonów niklu i cynku z odpadowych roztworów przemysłu galwanotechnicznego

Dorota Babilas*, Piotr Dydo*

Streszczenie: Celem niniejszej pracy było zbadanie przydatności elektrodializy do odzysku metali ciężkich z przemysłowych ścieków pogalwanicznych. Prace eksperymentalne przeprowadzono na wyselekcjonowanych ściekach poprodukcyjnych po niklowaniu elektrolitycznym oraz na modelowych kąpielach do cynkowania. Ogólny plan badawczy obejmował dwa zasadnicze zadania: ocenę przydatności elektrodializy do odzysku niklu i zateżenia soli niklowych w ściekach pogalwanicznych oraz ocenę przydatności elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem do selektywnego odzysku soli cynku(II) z roztworów zanieczyszczonych jonami żelaza(III). Stwierdzono, że elektrodializa umożliwia zateżenie soli niklu. Wykazano również, że elektrodializa wspomaganą kompleksowaniem może być stosowana do selektywnego odzysku soli cynku(II) z roztworów zanieczyszczonych jonami żelaza(III).

Słowa kluczowe: elektrodializa, elektrodializa wspomagana kompleksowaniem, metale ciężkie, kąpiele galwaniczne, ścieki

Abstract: The aim of this work was to examine the usefulness of electro dialysis for the heavy metals ions recovery from galvanic industry waste solutions. The research were carried out on the selected real wastewaters from nickel electroplating and model zinc electroplating baths. The overall research plan included two main tasks: studies on the usefulness of electro dialysis for the recovery and concentration of nickel salts from nickel electroplating wastewaters, and studies on the usefulness of electro dialysis enhanced with complex formation for the selective recovery of zinc ions from model zinc electroplating baths contaminated with iron(III) ions. It was found that electro dialysis allows for the concentration of nickel salts. It was also demonstrated, that electro dialysis enhanced with complex formation allowed for an efficient zinc ions separation from iron(III).

Keywords: electro dialysis, electro dialysis enhanced with complex formation, heavy metals, electroplating bath, wastewaters

1. Wprowadzenie

Problem zanieczyszczenia środowiska naturalnego metalami przejściowymi znany jest od wielu lat i pomimo upływu czasu nadal pozostaje dużym wyzwaniem dla naukowców na całym świecie. Emisja metali ciężkich do środowiska, a także dążenie do minimalizacji odpadów przyczyniły się do coraz większego zainteresowania efektywnym i selektywnym odzyskiem jonów metali z roztworów ich soli. Inną przyczyną wzrostu zainteresowania odzyskiem metali ze ścieków przemysłowych są ich ograniczone zasoby. Dlatego też tematyka odzysku metali z roztworów ich soli wydaje się być wciąż aktualna [1-2].

W celu usuwania lub odzysku metali ze ścieków można zastosować m.in.: strącanie chemiczne, adsorpcję, wymianę jonową, elektrolizę oraz techniki membranowe. Natomiast dobór odpowiedniej metody limitowany jest stężeniem metalu w roztworze. Roztwory odpadowe zawierające sole metali przejściowych wytwarzane są niemalże w każdej gałęzi przemysłu, natomiast głównie w przemyśle galwanotechnicznym [3-5].

Celem pracy była ocena przydatności elektrodializy do odzysku jonów wybranych metali przejściowych z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego.

2. Metodyka badań

Analiza składu chemicznego próbek

Analizę składu chemicznego odpadów oraz próbek diluatu, koncentratu i roztworu elektrodowego przed i po ED przeprowadzono metodami spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) oraz chromatografii jonowej (IC).

Elektrodializa odpadowych roztworów po nikiowaniu

Badania efektywności odzysku jonów niklu przeprowadzono w wielkolaboratoryjnym elektrodializerze EDR-Z/10-0.8 (MemBrain, Czechy). Elektrodializer składał się z 10 par membran o powierzchni aktywnej pojedynczej membrany równej 64 cm². Początkowe stężenie jonów niklu(II) w diluacie wynosiło 8,7 g/dm³.

W trakcie eksperymentów monitorowano zmianę natężenia prądu w czasie, a także zmianę przewodnictwa i pH roztworów diluatu i koncentratu. Próby elektrodializy odsalania odpadów po nikiowaniu prowadzono do momentu, gdy przewodnictwo diluatu spadło do wartości mniejszej niż 5 mS/cm, która odpowiadała stężeniu jonów Ni²⁺ w diluacie mniejszemu niż 0,5 g/dm³ przy pH około 3,0. W celu oceny efektywności elektrodializy odsalania wód popłucznych wyznaczono: odzysk niklu ($R_{Ni^{2+}}$, %), współczynnik separacji boru, cynku i żelaza. Wymienione wskaźniki obliczono w oparciu o poniższe wzory:

odzysk niklu ($R_{Ni^{2+}}$, %):

$$R_{Ni^{2+}} = \frac{m_{Ni^{2+}}^{konc_t}}{m_{Ni^{2+}}^{dil_0}} \cdot 100\%$$

$m_{Ni^{2+}}^{konc_t}$ – masa niklu w koncentracie końcowym [g],

$m_{Ni^{2+}}^{dil_0}$ – masa niklu w diluacie początkowym [g].

współczynnik separacji (SP_i , %):

$$SP_i = \left(1 - \frac{m_i^{konc_t}}{m_i^{dil_0}}\right) \cdot 100\%, \quad i = B, Fe, Zn$$

$m_i^{konc_t}$ – masa i -tego składnika w koncentracie końcowym [g],

$m_i^{dil_0}$ – masa i -tego składnika w diluacie początkowym [g].

Elektrodializa odpadowych roztworów po cynkowaniu

Do badań wykorzystano moduł płytowo-ramowy, składający się z trzech komór procesowych (diluat, koncentrat katodowy, koncentrat anodowy) oraz komór elektrodowych. Badania przeprowadzono na modelowej kąpiele do cynkowania zanieczyszczonej jonami żelaza(III). Szczegółowy skład roztworów procesowych podano w pracy [5]. Aktywna powierzchnia pojedynczej membrany wynosiła 16 cm². Do badań wybrano komercyjnie dostępne heterogeniczne AM(H)–CM(H) (Ralex, Cze-

chy), i homogeniczne AMX–CMX, (Neosepta, Japonia), AMV–CMV (Selemion, Japonia) membrany jonowymienne. Elektrody wykonano z tytanu pokrytego cienką warstwą platyny. Roztwory procesowe cyrkulowano za pomocą pompy perystaltycznej Masterflex L/S wyposażonej w głowicę czterokanałową z liniową szybkością przepływu równą 1 cm/s. Źródłem prądu stałego był zasilacz programowalny KORAD KA 3005P (0-30 V, 0-5 A). Badania prowadzono przy stałej gęstości prądu równej 250 A/m², a czas trwania eksperymentu dobrano tak, aby usunięciu uległo 10% soli cynku(II). Badania wpływu parametrów ED na selektywność odzysku wybranych jonów metali polegały na wyznaczeniu strumieni molowych jonów przez membrany kationo- i anionowymienne, a następnie obliczeniu współczynników selektywności odzysku jonów cynku względem zanieczyszczeń obecnych w kąpieli.

Strumienie molowe jonów metali przez membrany zostały wyznaczone z nachylenia krzywych zależności zmiany stosunku moli metalu i powierzchni aktywnej membrany od czasu, zarówno dla membran kationo- jak i anionowymiennych. Natomiast współczynniki selektywności wyznaczono z poniższej zależności:

$$\alpha_{M_1^{n+}/M_2^{n+}} = \frac{J_{M_1^{n+}} / J_{M_2^{n+}}}{C_{M_1^{n+}} / C_{M_2^{n+}}}$$

gdzie,

$J_{M_1^{n+}}$ to strumień molowy głównego składnika odpadowej kąpieli (Zn^{2+}) przez membranę kationowymienną, [mol/m²s],

$J_{M_2^{n+}}$ to suma strumieni molowych zanieczyszczenia kąpieli (Fe^{3+}) przez membranę kationo- i anionowymienną, [mol/m²s],

$C_{M_1^{n+}}$ to początkowe stężenie molowe głównego składnika odpadowej kąpieli (Zn^{2+}) w diluacie, [mol/dm³], podczas gdy

$C_{M_2^{n+}}$ to początkowe stężenie molowe zanieczyszczenia kąpieli (Fe^{3+}) w diluacie, [mol/dm³].

3. Wyniki badań i ich omówienie

W celu oceny przydatności ED do utylizacji odpadów wód popłucznych po niklowaniu wykonano badania wielkolaboratoryjne w elektrodializerze EDR-Z/10-0.8 (MemBrain, Czechy). Natomiast badania elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem miały na celu określe-

nie wpływu typu czynnika kompleksującego oraz typu membrany, na mechanizm separacji jonów proponowaną metodą.

Badania nad elektrodialitycznym odzyskiem i załężaniem soli niklu

Przeprowadzono próby elektrodialitycznego załężania wód popłucznych po niklowaniu. Do badań wybrano odpad o stężeniu jonów niklu(II) równym 8,7 g/dm³. Eksperymenty polegały na przeprowadzeniu pięciu kolejnych prób ED, w których stopniowo załężano nikiel. Objętość diluatu w każdym eksperymencie wynosiła 1 dm³. W pierwszym eksperymencie jako roztwór koncentratu wykorzystano 0,25 dm³ badanego odpadu, natomiast w kolejnych eksperymentach jako roztwór koncentratu zastosowano 0,25 dm³ koncentratu otrzymanego w poprzednim eksperymencie. Dzięki temu uzyskano efekt stopniowego załężania soli niklu w kolejnych eksperymentach, odzwierciedlających wsadowy charakter procesu w skali przemysłowej. Eksperymenty prowadzono przy stałym napięciu zaciskowym elektrodializera, odpowiadającym wartości granicznej gęstości prądu dla tego roztworu, ale nie przekraczającej 20 V.

Po pierwszym etapie ED stężenie niklu wzrosło do 21,8 g/dm³. W kolejnych eksperymentach stężenia niklu w koncentracie po ED wynosiły: 29,6 g/dm³, 33,4 g/dm³, 35,2 g/dm³ i 37,3 g/dm³. Wykazano więc możliwość ponad 4-krotnego załężania niklu badaną metodą (tab. 1). Należy jednak zauważyć, że ze względu na asymptotyczny charakter obserwowanych zależności możliwym powinno być uzyskanie znacznie wyższych stopni załężania tego metalu, który w praktyce będzie limitowany bądź to rozpuszczalnością soli, bądź stosunkiem masy metalu do objętości wody przenikającej na drodze elektroosmozy.

W tabeli 1. zestawiono wskaźniki efektywności ED. W każdym stopniu przeniesiono do koncentratu około 90% niklu. Analizując wyniki zestawione w tabeli 1 można zauważyć, że razem z jonami niklu(II) do koncentratu zostały przeniesione w znacznym stopniu jony metali stanowiących zanieczyszczenia kąpieli (cynku i żelaza). Zestawione w tabeli 1 współczynniki separacji jonów żelaza i cynku mieściły się w zakresie między 13 a 37%, co sugeruje, że występują one w odsalonym odpadzie w postaci jonowej. O wiele większe wartości współczynników separacji odnotowano w przypadku boru.

Tabela 1. Wskaźniki efektywności załężania wód popłucznych

Nr eksp.	R_{Ni} , %	Stopień załężania Ni^{2+}	SP_B , %	SP_{Fe} , %	SP_{Zn} , %
1.	90,2	2,51	85,9	20,5	13,1
2.	90,2	3,41	79,3	22,5	15,9
3.	90,4	3,85	79,0	14,9	6,80
4.	88,7	4,05	75,2	37,0	34,1
5.	90,9	4,30	81,7	26,2	22,0

Badania wpływu typu i rodzaju membran jonowymiennych na selektywność elektrodializy wspomaganej kompleksowaniem

Badania wpływu typu i rodzaju membran jonowymiennych na selektywność elektrodializy wspomaganej kompleksowaniem przeprowadzono na modelowej kąpieli do cynkowania zanieczyszczonej jonami żelaza(III). Szczegółowy skład roztworów procesowych podano w pracy [5]. Badania przeprowadzono na membranach homo- i heterogenicznych dostarczonych przez różnych producentów, mierząc strumień żelaza i cynku zarówno przez membranę kationo- jak i anionowymienną. Jako czynnik kompleksujący wykorzystano kwas cytrynowy, kwas jabłkowy i kwas mlekowy. Ich stężenia dobrano tak, aby stosunek molowy czynnika kompleksującego do jonów żelaza(III) był równy 3.

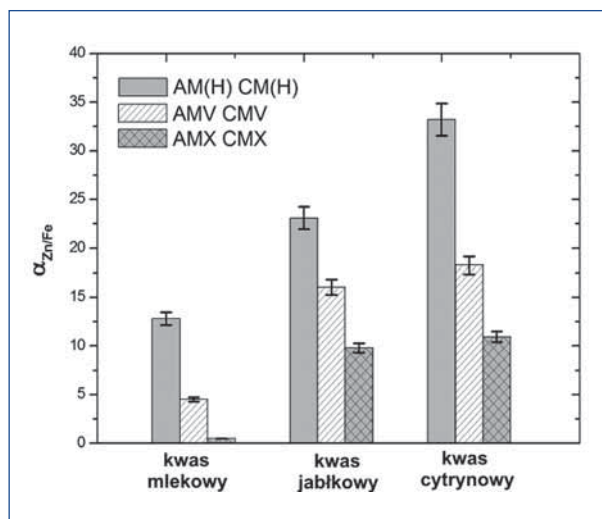
W celu określenia wpływu typu i rodzaju membrany na mechanizm separacji jonów w ED wspomaganą reakcją kompleksowania wyznaczono współczynniki selektywności odzysku jonów cynku względem jonów żelaza $\alpha_{Zn/Fe}$ dla par membran, zależnie od ich producenta. Strumień żelaza obliczono jako sumę strumieni żelaza przenikającego przez membranę kationowymienną oraz anionowymienną, natomiast jako strumień cynku przyjęto wartości tego parametru wyznaczone dla membrany kationowymiennej. Wpływ typu i rodzaju membrany oraz czynnika kompleksującego na współczynniki selektywności przedstawiono na rysunku 1. Stwierdzono, że zarówno typ membrany jak i rodzaj czynnika kompleksującego mają znaczący wpływ na efektywność separacji. Niezależnie od rodzaju czynnika kompleksującego najwyższe współczynniki selektywności obserwowano dla pary membran heterogenicznych AM(H) – CM(H) (Ralex), najniższe zaś dla membran homogenicznych AMX – CMX. Wartości tych współczynników rosły również zgodnie z szeregiem stałych trwałości kompleksów badanych kwasów z żelazem (III): kwas mlekowy < kwas jabłkowy < kwas cytrynowy. Maksymalna zmierzona wartość współczynnika selektywności, w procesie z membranami Ralex oraz w obecności kwasu cytrynowego (3:1 mol kwasu/mol Fe), wskazuje na możliwość nawet i 33-krotnego zmniejszenia zawartości żelaza względem cynku w rozpatrywanych w pracy kąpielach do cynkowania.

4. Podsumowanie

Omówione wyniki badań, wskazują na możliwość zastosowania elektrodializy jako metody zateżnienia wód popłucznych po niklowaniu. Metoda ta powinna pozwolić na co najmniej kilkukrotne zateżnienie soli niklu(II).

Ponadto przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań nad zastosowaniem elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem, wskazują na przydatność proponowanej metody do selektywnego odzysku soli cynku(II) z roztworów zanieczyszczonych jonami żelaza(III).

Jednakże w przypadku stosowania elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem należy mieć na uwadze



Rys. 1. Wpływ czynnika kompleksującego oraz typu membrany na współczynnik selektywności odzysku jonów cynku w ED wspomaganą reakcją kompleksowania

fakt, że jednym z najważniejszych czynników limitujących selektywność tej metody jest zdolność zastosowanego czynnika kompleksującego do tworzenia trwałych, możliwie elektrycznie obojętnych, kompleksów z oddzielnymi jonami metali. Czynnikiem kompleksującym nie powinien natomiast wiązać odzyskiwanego jonu metalu.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu GEKON (GEKON2/05/267906/10/2015) pt. Odzysk niklu z odpadowych kąpiel galwanicznych w układzie zintegrowanym elektrodializa-elektroliza, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, a także projektu badawczego Preludium nr 2015/17/N/ST8/02313 pt. Badania nad selektywnym usuwaniem i zateżnieniem jonów wybranych metali przejściowych metodą elektrodializy wspomaganą kompleksowaniem, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Literatura

- [1] Barakat M.A.: New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arab. J. Chem., 4 (2011) 361–377.
- [2] Fu F., Wang Q.: Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, J. Environ. Manage. 92 (2011) 407–418.
- [3] Zhao M., Xu Y., Zhang C., Rong H., Zeng G.: New trends in removing heavy metals from wastewater, Appl. Microbiol. Biotechnol., 100 (2016) 6509–6518.
- [4] Frioui S., Oumeddour R., Lacour S.: Highly selective extraction of metal ions from dilute solutions by hybrid electro dialysis technology, Sep. Purif. Technol., 174 (2017) 264–274.
- [5] Babilas D., Dydo P.: Selective zinc recovery from electroplating wastewaters by electro dialysis enhanced with complex formation, Sep. Purif. Technol., 192 (2018) 419–428.

* Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska



INSTYTUT MECHANIKI PRECYZYJNEJ



Polskie Towarzystwo
Galwanotechniczne
Polish Electroplating Society

XXVIII Krajowa Konferencja
Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego
oraz Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytutu Mechaniki Precyzyjnej

„GALWANOTECHNIKA A OCHRONA ŚRODOWISKA”

Hotel Novum***, Niepołomice
15-17 maja 2019

SZCZEGÓŁOWY PROGRAM

Dzień 1 - środa, 15.05.2019	
15.00-16.00	Rejestracja uczestników
16.00-16.15	Otwarcie konferencji, powitanie uczestników. Wręczenie Certyfikatów, Dyplomów Uznania oraz Dyplomów i Nagród laureatom Nagrody im. prof. T. Żaka
16.15-18.00	Sesja I. Prowadząca: Maria Trzaska
16.15-16.30	Nagroda im. prof. T. Żaka 2017: <i>Electrochemical sensors for epinephrine determination based on gold nanostructures</i> . dr Ewa Wierzbicka, Uniwersytet Jagielloński, Kraków
16.35-16.50	Nagroda im. prof. T. Żaka 2018: <i>Otrzymywanie warstw organiczno-nieorganicznych na powierzchni wybranych stopów tytanu</i> . mgr inż. Katarzyna Leśniak, Politechnika Śląska, Gliwice
16.55-17.10	Nagroda im. prof. T. Żaka 2018: <i>Badania nad zastosowaniem elektrodializy do odzysku jonów wybranych metali przejściowych z odpadowych roztworów przemysłu galwanicznego</i> . dr inż. Dorota Babilas, Politechnika Śląska, Gliwice
17.15-17.30	Nagroda im. prof. T. Żaka 2018: <i>Badania nad procesem modyfikacji powierzchni cyrkonu, niobu i tantalu metodą wysokonapięciowego utleniania elektrochemicznego</i> . dr inż. Maciej Sowa, Politechnika Śląska, Gliwice
17.35-17.55	<i>Efektywne procesy zagospodarowania odpadów powstających w przemyśle galwanotechnicznym na przykładzie procesu odzysku niklu z odpadowych kąpiel galwanicznych w układzie zintegrowanym elektrodializa - elektroliza</i> . Wojciech Borówka, NYCZ INTERTRADE
18.00-19.00	Czas dla Wystawców / przerwa kawowa
20.00-21.00	Kolacja

Dzień 2 - czwartek, 16.05.2019	
8.00-9.00	Śniadanie
9.00-9.10	Zbiórka w hotelu
9.30-13.00	Zwiedzanie firmy Nycz Intertrade oraz Zamku Królewskiego w Niepołomicach
13.00-14.00	Obiad
14.00-15.40	Sesja II. Prowadzący: Jan Olszewski
14.00-14.20	<i>Perska bateria - tam zaczęła się galwanotechnika</i> . Nasser Kanani, Niemcy

14.25-14.45	<i>Technologie wytwarzania powłok, a ograniczenia Unii Europejskiej.</i> Daniel Szteliga, TECHNOLOGIES		
14.50-15.10	<i>Wsparcie dla przemysłu galwanotechnicznego w kontekście neutralizacji ścieków poprocesowych - redukcja kluczowych parametrów oraz zmniejszanie ilości osadów ściekowych.</i> Arkadiusz Walkiewicz, C.H. ERBSLOEH		
15.15-15.35	<i>Energooszczędne rozwiązania suszenia produktowego dla galwanizerni oraz suszenia szlamów z substancjami niebezpiecznymi.</i> Jeremi Rogalewski, HARTER		
15.40-16.40	Czas dla Wystawców / przerwa kawowa		
16.40-18.00	Sesja III. Prowadzący: Daniel Izdorczyk		
16.40-17.00	<i>Zaskakujące wyniki badań korozji cynku.</i> Łukasz Socha, TECHNOLOGIE GALWANICZNE		
17.05-17.25	<i>Nowy typ anod pasywnych w alkalicznych kąpielach cynk-nikiel aplikacje u klienta.</i> Arkadiusz Sekular, COVENTYA		
17.30-17.50	<i>Pasywacje bez kobaltowe - a jednak można!</i> Tomasz Świontkowski, STUDIO GALWANOTECHNIKI		
17.55-18.00	<i>Omówienie wyników ankiety PTG.</i> Anna Gajewska-Midziałek, POLSKIE TOWARZYSTWO GALWANOTECHNICZNE		
18.00-19.00	Czas dla Wystawców	18.00-19.00	Zgromadzenie Ogólne Członków PTG
20.00-02.00	Uroczysta Kolacja		

Dzień 3 - piątek, 17.05.2019

8.00-9.00	Śniadanie		
9.00-10.30	Sesja IV. Prowadząca: Anna Gajewska-Midziałek		
9.00-9.20	<i>MacDermid Enthone - technologie spełniające dziś wymogi jutra.</i> Michał Michalski, MACDERMID ENTHONE		
9.25-9.45	<i>Hexagone - rewolucyjne chromowanie w bębnach.</i> Paweł Karniewski, TECHNOLOGIE GALWANICZNE		
9.50-10.10	<i>Innowacyjne metody badania czynności komponentów oraz kąpeli galwanicznych.</i> Karol Jartym, PIK-INSTRUMENTS		
10.15-10.35	<i>Bezpieczeństwo w procesach obróbki galwanicznej - chemoodporne czujniki firmy BAMO.</i> Grzegorz Możdżeń, BAMO POLSKA		
10.40-11.40	Czas dla Wystawców / przerwa kawowa		
11.40-13.20	Sesja V. Prowadzący: Piotr Hamera		
11.40-12.00	<i>Metody pomiaru grubości powłok niklowych.</i> Piotr Szulc, ITA		
12.05-12.15	<i>Nikle chemiczne firmy Riag - światowe trendy i kierunki branży bezprądowej.</i> Dariusz Józwiak, STUDIO GALWANOTECHNIKI		
12.20-12.30	<i>Ochrona Środowiska w firmie Galwan - świadome prowadzenie procesów galwanicznych.</i> Piotr Szczypiński, GALWAN		
12.35-12.45	<i>Powłoki kompozytowe Ni-B - zamienniki powłok chromowych.</i> Anna Gajewska-Midziałek, SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ-INSTYTUT MECHANIKI PRECYZYJNEJ		
12.50-13.00	<i>Dodatkowe zabezpieczenie antykorozyjne oraz środki smarne z firmy Microgleit.</i> Arkadiusz Sekular, COVENTYA		
13.05-13.15	<i>Odzysk surowców w TIB Chemicals AG.</i> Piotr Hamera, TIB CHEMICALS		
13.20-13.30	<i>Prezentacja firmy Matusiewicz Budowa Maszyn.</i> Wojciech Matusiewicz, „MATUSEWICZ” BUDOWA MASZYN		
13.35-13.45	Zakończenie konferencji		
13.45-14.45	Obiad		