

Tlenek grafenu – nanomateriał do wytwarzania półprzepuszczalnych membran

Graphene oxide – the nanomaterial for manufacturing semipermeable membranes

MICHAŁ BODZEK, KRYSZYNA KONIECZNY

DOI 10.36119/15.2020.1.6

W artykule przedstawiono metody syntezy membran kompozytowych opartych na grafenie, ich właściwości i możliwości aplikacyjne. Omówiono również funkcje chemiczne i fizyczne pochodnych grafenu, które wpływają na efektywność odsalania wody i właściwości anty-foulingowe. Przedstawiono metody funkcjonalizacji grafenu i jego pochodnych, zwiększające stabilność warstwy aktywnej, retencję soli, przepuszczalność wody, oraz mechanizm transportu jonów i zmniejszania foulingu. Membrany wykonane z tych materiałów pozwalają na osiągnięcie znacznie wyższego strumienia wody/permeatu niż stosowane obecnie poliamidowe cienko warstwowe membrany kompozytowe.
Słowa kluczowe: grafen, tlenek grafenu, procesy separacji, odsalanie, oczyszczanie wody i ścieków

In this paper methods of synthesis of membranes containing graphene and its derivatives, their properties and application areas are discussed. Chemical and physical functions of graphene and graphene oxide influencing water desalination efficiency and antifouling properties are also described. The article shows the methods of graphene functionalization and its derivatives, increasing the stability of the active layer, salt retention, permeability of water and the ion transport mechanism and reduction of fouling.

Membranes made of these materials enable to obtain significantly higher water/permeate fluxes than in the case of currently used thin film composite polyamide membranes.

Keywords: graphene; graphene oxide; separation processes; desalination; water and wastewater treatment;

Wstęp

Odsalanie długo służyło zapewnieniu bezpiecznego dostępu do wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi w wielu obszarach i regionach przybrzeżnych lub innych lokalizacjach oddalonych od morza [1]. Pomimo swojej uniwersalności w rozwiązaniu problemu niedoboru wody, odsalanie jest uważane jako technologia oczyszczania zużywająca dużo energii, co w konsekwencji przekłada się na wysokie koszty produkcji wody [2].

Wysiłki w kierunku wytwarzania nowych membran RO z lepszą efektywnością separacji i właściwościami anty-foulingowymi są kluczowym obszarem badań w dziedzinie membran do odsalania wody i oczyszczania ścieków [3]. Nowa generacja membran powinna sprostać uzdatnianiu konkretnych wód przez dopasowanie ich cech strukturalnych i fizykochemicznych, w tym hydrofilowości, porowatości, ładunku membrany i stabilności

termicznej i mechanicznej, jak również wprowadzeniu dodatkowych funkcji, takich jak własności antybakteryjne, fotokatalityczne lub adsorpcyjne. Ostatnie analizy wskazują, że membrany RO z trzykrotnie większą przepuszczalnością wody pozwalają na zaoszczędzenie do 15% energii i o 44% zmniejszają liczbę ciśnieniowych zbiorników stosowanych w zakładzie odsalania wody morskiej [4]. W oczyszczaniu ścieków można osiągnąć jeszcze większe oszczędności (np. o 45% zmniejszyć zużycie energii o 63% zmniejszyć liczbę zbiorników ciśnieniowych [4]. Ponadto, zwiększanie selektywności membrany skutkuje poprawą jakości produkowanej wody oraz może również potencjalnie zlikwidować dwustopniowy proces RO, powszechnie stosowany w odsalaniu wody morskiej ze względu na konieczność usunięcia boru do poziomu 1,5 mg/l, co również znacznie zmniejszyłoby koszty odsalania [5]. Równocześnie membrany z rozszerzonymi właściwościami anty-foulingowymi zmniejszają częstotliwość ich

czyszczenia i przedłużają żywotność.

Nanoporowaty tlenek grafenu

Węgiel ma odmiany alotropowe, do których zaliczyć można nanorurki węglowe (CNT) [6-13], rodzina nanomateriałów grafenu [14,15], tj. nanoporowaty grafen (NPG) [15] i tlenek grafenu (GO) [16-18]. Wymienione odmiany alotropowe są nowymi nanomateriałami, które stanowią ogromny potencjał w zrównoważonym rozwoju technologii membranowej, przede wszystkim w zastosowaniu do odsalania i uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków [18]. Ponadto są obiecującymi materiałami membrano-twórczymi [16], dzięki swoim unikalnym i wyjątkowym cechom, jak wysoka szybkość transportu wody w filmach zawierających CNT, NPG i GO. Charakteryzują się wysoką wytrzymałością chemiczną, termiczną i mechaniczną, wysoką przewodnością, niską

prof. dr hab. inż. Michał Bodzek – ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9534-7426> – Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze. Adres do korespondencji: michal.bodzek@ipis.zabrze.pl

prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny – ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9674-4589> – Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie.

gęstością i specyficznymi właściwościami optycznymi. Właściwości retencyjne filmów zawierających nanomateriały węglowe są silnie uzależnione od wymiarów kanałów do transportu wody, jak również od modyfikacji chemicznych (np. obecności grup funkcyjnych) [19,20]. Unikalne właściwości hybrydacyjne nanomateriałów na bazie węgla umożliwiają wytwarzanie membran dla różnych procesów separacji.

Mimo ogromnego potencjału NPG w formowaniu membran do odsalania wody [21,22] i innych zastosowań środowiskowych [23,24], to skala produkcji filmów z grafenu o dużej powierzchni nie została dotychczas pozytywnie rozwiązana [23]. Samo wprowadzenie nanoporów do płaszczyzny podstawowej grafenu, jak już poprzednio zaznaczono, jest technologią bardzo trudną. Membrany z tlenku grafenu (GO), z drugiej strony, przezwyciężają te braki i czynią ten materiał bardziej odpowiednim kandydatem do wytwarzania membran do separacji jonów i cząsteczek. Mimo, że nanopory GO posiadają wysoką hydrofobowość, to same nano-arkusze GO są wysoce hydrofilowe [25].

Tlenek grafenu jest zmodyfikowaną wersją grafenu z atomami tlenu i wodoru połączonymi z atomami węgla (rys. 1). GO wykazuje podobne właściwości jak grafen, z wyjątkiem asymetryczności arkuszy, spowodowanej zawartością tlenowych grup funkcyjnych na krawędziach i płaszczyźnie podstawowej, jak pokazano na rys. 1 [26,27]. GO może posiadać w płaszczyźnie podstawowej grupy funk-

cyjne, przede wszystkim, hydroksylowe, karboksylowe, epoksydowe i karbonylowe, umieszczone w dużej części na krawędziach arkusza [28]. Obecność grup funkcyjnych zawierających tlen i wodór umożliwia łatwą dyspersję w środowisku wodnym i innych rozpuszczalnikach organicznych bez konieczności stosowania środków powierzchniowo-czynnych lub innych czynników stabilizujących, co ułatwia tworzenie cienkowarstwowych filmów GO z roztworu [28-30]. Tlenek grafenu pozwala również na szereg modyfikacji powierzchni, co może być wykorzystane w preparowaniu sfunkcjonalizowanych

Otrzymywanie tlenku grafenu

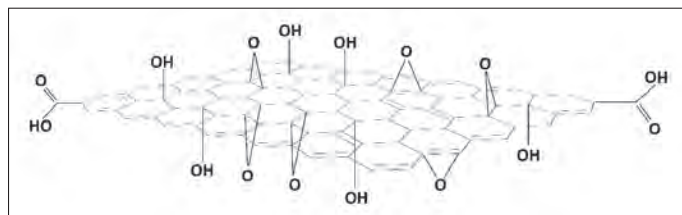
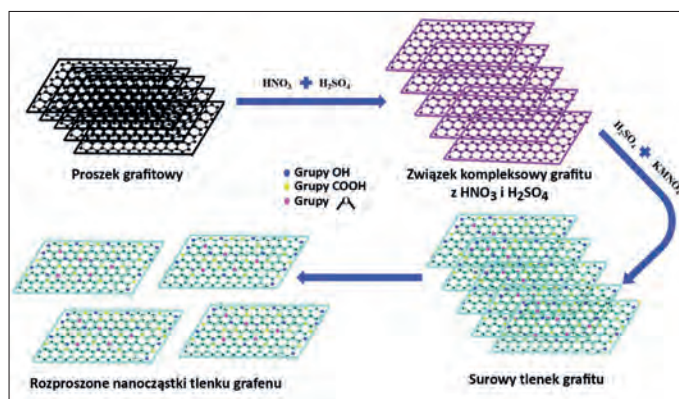
Zwyczaj GO uzyskuje się przez utlenianie grafenu silnymi kwasami i utleniaczami [16]. Podczas utleniania wprowadzane są grupy funkcyjne, przede wszystkim hydroksylowe, karboksylowe i epoksydowe [20]. GO można też otrzymać przez chemiczne eksfoliowanie i utlenianie grafitu [4,20]. Utlenianie taniego grafitu, metodami Brodiego, Staudenmaiera, Hummersa lub zmodyfikowaną metodą Hummersa [31,32], powoduje tworzenie nano-arkuszy GO o wymiarze 2D składających się z pierwiastków O, C, H, z dużą liczbą wymienionych powyżej hydrofilowych grup funkcyjnych, co sprawia, że arkusze GO stają się atrakcyjnym surowcem do wytwarzania membran o wysokiej efektywności odsalania z bardzo dużą wydajnością [16].

Brodie, Hummers i Staudenmaier [4,31] zastosowali trzy główne metody

zowy utleniony grafit ekstrahuje się przez odpędzanie pobudzone ultradźwiękami lub stosując stripping z intensywnym mieszaniem. Najpierw tworzą się sole grafitowe, dzięki działaniu grafitu z silnymi kwasami, tj. H_2SO_4 , HNO_3 lub $HClO_4$, następnie grafit ulega utlenieniu i w końcu następuje zluszczenie GO w wodzie, z uzyskaniem nano-arkuszy [34]. Rys.2 pokazuje schematycznie metodę Hummersa wytwarzania nano-arkuszy GO [21]. Metoda Hummersa stała się najbardziej powszechnie stosowaną metodą otrzymywania GO, ponieważ jest bezpieczna oraz efektywna i pozwala na formowanie różnej wielkości arkuszy przez dostosowanie rodzaju utleniacza i czasu utleniania [35]. We wszystkich przypadkach, stopień utlenienia zasadniczej płaszczyzny GO jest bezpośrednio zależny od warunków reakcji, takich jak temperatura i ciśnienie oraz różnicami we własnościach materiałów wyjściowych i sposobu utleniania [36].

Do wytwarzania GO stosuje się również metody elektrochemiczne, które mogą

Rys. 2. Schemat ilustrujący mechanizm wytwarzania nano-arkuszy GO z grafitu Fig.2. The mechanism of GO nano-sheets formation from graphite



Rys. 1. Reprezentacyjna struktura tlenku grafenu Fig.1. An exemplary structure of Graphene oxide

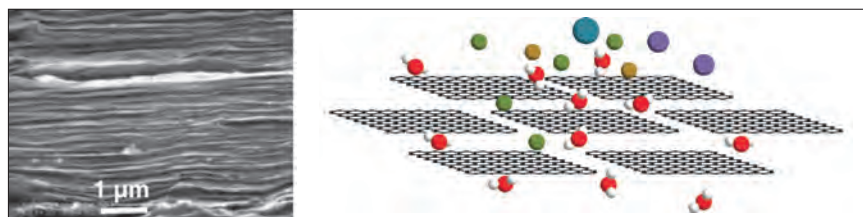
zapewnić prostą, ekonomiczną i przyjazną dla środowiska, alternatywę produkcji arkuszy grafenu i GO oraz mogą być przystosowane do produkcji na dużą skalę [37]. Szereg ostatnich badań dotyczyło wytwarzania nano-arkuszy GO i grafenu na papierze z węgla lub szklistych podłożach z proszku grafitu i anionowych substancji powierzchniowo-czynnych [38]. Proces sonifikacji w połączeniu z chemicznym eksfoliowaniem, może być skuteczny w eksfoliowaniu warstw grafenu, z drobnymi defektami, które nie spowodują integracji mechanicznej [39].

Własności filmów z tlenku grafenu

Obecność grup funkcyjnych zawierających tlen w strukturze GO zmienia jej charakter oraz zwiększa podatność na reakcje chemiczne, które mogą przebiegać na powierzchni [40]. Ponadto, do arkuszy GO mogą być wprowadzane nanopory. Takie sfunkcjonalizowane arkusze GO,

produkcji GO, które obejmują utlenianie grafitu za pomocą silnych kwasów i utleniaczy do eksfoliowania powierzchni. Metoda Brodiego polega na mieszanii grafitu z kwasem azotowym i chloranem potasu, natomiast Staudenmaier rozwinął ten sposób utleniania stosując stężony kwas siarkowy, kwas azotowy i chloran potasu [33]. Metody te okazały się czasochłonne oraz niebezpieczne i zostały zastąpione przez metodę Hummersa [29], która składa się z mniejszej liczby kroków i mieszanii grafitu z azotanem(III) sodu, kwasem siarkowym i nadmanganianem potasu [21, 31]. Po reakcji utleniania, brą-

tworząc membrany, wykazują zdolność do selektywnej separacji jonów i cząsteczek, poprawy strumienia wody, jak również poprawy właściwości anti-foulingowych [16]. Innym ważnym aspektem jest możliwość uzyskania stosów nano-arkuszy GO. Struktura płytkowa GO posiada grubość około 1 – 30 μm i zawiera zbiór grup funkcyjnych bogatych w tlen na krawędziach i powierzchni [41]. Amorficzność grup epoksydowych, hydroksylowych i karboksylowych ma tendencję do tworzenia zagnieceń w nano-skali i wad strukturalnych w płaszczyźnie bazowej arkuszy GO [41], które ułatwiają transport wody przez stos nano-arkuszy GO. Również hydrofobowy charakter stosu arkuszy GO może tworzyć „beztarciową” powierzchnię, powodując szybki przepływ wody przez utworzoną membranę. Struktura nano-arkuszy GO tworzy sąsiadujące ze sobą nano-kanaty lub nano-kapilary, ułatwiające szybki transport wody/cząsteczki rozpuszczalnika, podczas gdy zatrzymywane są substancje rozpuszczone (rys. 3) [42].



Rys.3.
SEM stosu nano-arkuszy GO oraz mechanizm transportu wody
Fig.3. The SEM image of GO nanosheets pile and mechanism of water transport

Obecność grup funkcyjnych również sprzyja tworzeniu nano-kanatów [43].

Istotne są również odległości pomiędzy nano-arkuszami GO, które są zmienne w zależności od warunków środowiska [44]. Uważa się bowiem, że uwodnione rodzaje jonów i cząsteczki substancji rozpuszczonej o promieniu większym niż 0,45 nm są blokowane przez hydrofobowe nano-kanaty, natomiast jony o promieniu mniejszym niż 0,45 nm przechodzą przez nie [44]. Dzięki amfilowej naturze GO, cząsteczki wody ulegają adsorpcji w miejscach hydrofilowych, co umożliwia ich dyfuzję przez hydrofobowe ściany węgla. Badania symulacyjne metodą dynamiki molekularnej membran GO [45] sugerują, że przepuszczalność wody można regulować od ~ 208 do ~ 16640 l/bar \cdot h \cdot m 2 , zmieniając odstęp między warstwami membrany GO i grubość arkuszy GO. Jednak przy odstępach między warstwami wynoszącymi 1,5 nm (odpowiadające najwyższej przepuszczalności wody 16640 l/bar \cdot h \cdot m), retencja NaCl wynosi tylko około 50%. Stwierdzono, że trans-

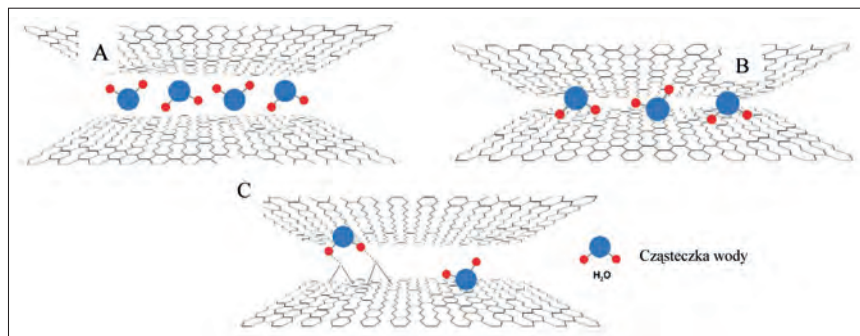
port cząsteczek w arkuszach GO (w wielowarstwowych GO) występuje w przestrzeniach między krawędziami sąsiednich arkuszy GO i porów w obrębie arkusza [46,47].

Nair et al. [48] badali mobilność wody w nano-kanatach między arkuszami GO w różnych warunkach. Graficzna prezentacja odstępów między-warstwowych i mobilności wody jest przedstawiona na rys. 4. Przy niskiej wilgotności, odstęp między warstwami GO wynoszą $\sim 0,6$ nm (rys.4), co ogranicza mobilność wody. Po zanurzeniu w wodzie, dzięki dyfuzji cząsteczek H $_2$ O w warstwie GO, odstęp między warstwami GO zwiększają się, a cząsteczki wody osiągają wysoką mobilność (rys. 4). Według badań symulacyjnych przestrzeń ta wynosi $\sim 0,7$ – $1,0$ nm, natomiast badania eksperymentalne przeprowadzone przez Zheng et al. [49] wykazały, że odstęp te zwiększają się od 0,8 nm do 6-7 nm. Odstęp między warstwami GO z utlenionymi regionami będącymi naprzeciwko siebie są wąskie i tworzą sieć naczyń włosko-

watych, ze względu na obecność grup epoksydowych lub hydroksylowych, co umożliwia dyfuzję cząsteczkom i jonom równoległe do arkuszy GO (rys. 4) [48,50]. Ponadto, wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody i grupami funkcjonalnymi zmniejszają przepływ wody w naczyńkach włoskowatych [51].

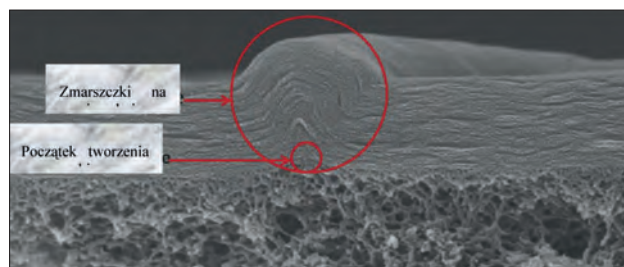
Oprócz między-warstwowych odstępów, morfologiczne właściwości, takie jak falisty kształt arkuszy GO mają wpływ na zwiększenie efektywności separacji [52]. Zdolność separacji membran GO termicznie marszczonych wynika z powstawania mikroskopijnych „zmarszczek” na powierzchni GO, co przyczynia się do tworzenia nano-kanatów. Badania teoretyczne sugerują, że powstałe „zmarszczki” zmieniają zwilżalność i powodują krokowe zmiany stanu zwilżania [52]. Według Wei et al. [53] produkcja membrany z tlenku grafenu metodą „samo-tworzenia” pod ciśnieniem formuje wiele „zmarszczek” na jego powierzchni. Rys. 5 przedstawia obraz SEM początkowego procesu powstawania „zmarszczki” w warstwie membrany GO i powstawania „zmarszczki” o większej wysokości w miarę wzrostu liczby warstw. Ciśnienie hydrauliczne powoduje zwięźnienie „zmarszczki” na powierzchni GO oraz zmiany morfologiczne polisulfonowego suportu membrany. Te dwie zmiany zwiększają retencję soli, jednak obserwuje się znaczny spadek strumienia wody [53].

Należy jeszcze zaznaczyć, że materiały oparte na GO mają dobre właściwości



Rys. 4.
Graficzna prezentacja nano-kanatów między warstwami grafenu: (A) w warunkach mokrych, (B) w niskiej wilgotności i (C) utlenionych arkuszy grafenu z nano-kanatami z grupami polarnymi, które oddziaływują z cząsteczkami wody przez wiązanie wodorowe
Fig.4. The imaginary approach of nanochannels formed between GO layers: (A) at humid conditions; (B) at low humidity conditions and (C) oxidized regions with polar groups, which interact with water through hydrogen bonds

Rys. 5.
Tworzenie „zmarszczek” na powierzchni GO podczas samoistnego powstawania arkuszy GO pod ciśnieniem
Fig.5. Formation of wrinkles on GO surface during self-assembling of nanosheets at pressurized conditions



przeciwbakteryjne. Liu et al. [56] porównali cztery pochodne materiałów opartych na grafenie, tj. tlenek grafenu (GO), zredukowany tlenek grafenu (rGO), grafit (Gt) i tlenek grafitu (GtO) pod kątem ich właściwości antybakteryjnych w odniesieniu do bakterii *Escherichia coli*. Zaobserwowali, że przy takim samym stężeniu, czasie inkubacji i warunkach, GO ma najwyższą zdolność antybakteryjną, a następnie kolejno rGO, Gt i GtO, co zapewnia możliwości zastosowania membran opartych na GO do kontroli biofoulingu. Hydrofilowy charakter GO pozwala na anty-foulingowe modyfikacje własności membran, bowiem GO posiada zdolność do hamowania wzrostu bakterii w bezpośrednim kontakcie z komórkami [54]. Te zdolności bakteriobójcze są trwałe w czasie i równocześnie są bardzo trudno usuwalne lub wypłukiwane z powierzchni czy porów membran [55].

Podsumowanie

Tlenek grafenu jest zmodyfikowaną wersją grafenu z atomami tlenu i wodoru połączonymi z atomami węgla. Zazwyczaj uzyskuje się przez utlenienie grafenu silnymi kwasami i utleniaczami. Wytworzone membrany z arkuszy tlenku grafenu po funkcjonalizacji, wykazują zdolność do selektywnej separacji jonów i cząsteczek, poprawy strumienia oraz poprawy właściwości anty-foulingowych. Przedstawiono również metody funkcjonalizacji i inne procesy przerobu grafenu i jego pochodnych zwiększające stabilność warstwy aktywnej, retencję soli, przepływ wody, oraz mechanizm transportu jonów i zmniejszania foulingu.

LITERATURA

- March H., Saur D., Rico-Amors A.M. (2014). The end of scarcity? Water desalination as the new cornucopia for Mediterranean Spain. *J Hydrol.*, 519, 2642–2651.
- Schallenberg-Rodríguez J, Veza JM, Blanco-Marigorta A. (2014). Energy efficiency and desalination in the Canary Islands. *Renew Sustain Energy Rev.*, 40, 741–748.
- Fane, C. Tang, R. Wang R. (2011). Chap.4. Water Quality Engineering. P. Wilderer (Eds.), *Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. Treatise on Water Science*, 301–335. Elsevier Science.
- Cohen-Tanugi D., McGovern R.K., Dave S.H., Lienhard J.H., Grossman J.C. (2014). Quantifying the potential of ultra-permeable membranes for water desalination. *Energy Environ. Sci.*, 7, 1134–1141.
- Werber J.R., Deshmukh A., Elimelech M. (2016). The critical need for increased selectivity, not increased water permeability, for desalination membranes. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 3, 112–120.
- Das R, Ali ME, Abd Hamid SB, Ramakrishna S, Chowdhury ZZ. (2014). Carbon nanotube membranes for water purification: a bright future in water desalination. *Desalination*, 336, 97–109.
- Goh PS, Ismail AF, Ng BC. (2013). Carbon nanotubes for desalination: performance evaluation and current hurdles. *Desalination*, 308, 2–14.
- Zhao H, Qiu S, Wu L, Zhang L, Chen H, Gao C. (2014). Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes. *J. Membr. Sci.*, 450, 249–256.
- Das R, Abd Hamid SB, AlIME, Ismail AF, Annur-ahMSM, Ramakrishna S. (2014). Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: the present, past and future. *Desalination*, 354, 160–179.
- Song X., Wang L., Tang C.Y., Wang Z., Gao C. (2015). Fabrication of carbon nanotubes incorporated double-skinned thin film nanocomposite membranes for enhanced separation performance and antifouling capability in forward osmosis process. *Desalination*, 369, 1–9.
- Xue S.-M., Xu Z.-L., Tang Y.-J., Ji C.-H. (2016). Polypiperazine-amide nanofiltration membrane modified by different functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 19135–19144.
- Tian M., Wang R., Goh K., Liao Y., Fane A.G. (2015). Synthesis and characterization of high-performance novel thin film nanocomposite PRO membranes with tiered nanofiber support reinforced by functionalized carbon nanotubes. *J. Membr. Sci.*, 486, 151–160.
- Khalid A., Al-Juhani A.A., Al-Hamouz O.C., Laoui T., Khan Z., Atieh M.A. (2015). Preparation and properties of nanocomposite polysulfone/multi-walled carbon nanotubes membranes for desalination. *Desalination*, 367, 134–144.
- Tian M., Wang Y.-N., Wang R. (2015). Synthesis and characterization of novel high-performance thin film nanocomposite (TFN) FO membranes with nanofibrous substrate reinforced by functionalized carbon nanotubes. *Desalination*, 370, 79–86.
- Goh P.S., Ismail A.F. (2015). Graphene-based nanomaterial: the state-of-the-art material for cutting edge desalination technology. *Desalination*, 356, 115–28.
- Hu M., Mi B. (2013). Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 3715–3723.
- Gao Y., Hu M., Mi B. (2014). Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance. *J. Membr. Sci.*, 455, 349–356.
- Hung W.-S., An Q.-F., De Guzman M., Lin H.-Y., Huang S.-H., Liu W.-R., Hu C.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y. (2014). Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide. *Carbon*, 68, 670–677.
- Ma X.-H., Yang Z., Yao Z.-K., Xu Z.-L., Tang C.Y. (2017). A facile preparation of novel positively charged MOF/chitosan nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 525, 269–276.
- Abraham J., Vasu K.S., Williams C.D., Gopinadhan K., Su Y., Cherian C.T., Dix J., Prestat E., Haigh S.J., Grigorieva I.V., Carbone P., Geim A.K., Nair R.R. (2017). Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nat. Nanotechnol.* 12, 546–545.
- Hegab H.M., Zou L. (2015). Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification. *J. Memb. Sci.*, 484, 95–106.
- Blankenburg S.M.L., Bieri M., Fasel R., Mullen K., Pignedoli C.A., Passerone D. (2010). Porous graphene as an atmospheric nanofilter. *Small*, 6, 2266–2271.
- Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R.S. (2009). Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324, 1312–1314.
- Aghigh A., Alizadeh V., Wong H.Y., Islam Md.S., Amin N., Zaman M. (2015). Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review. *Desalination*, 365, 389–397.
- Wang J., Zhang P., Liang B., Liu Y., Xu T., Wang L., Cao B., Pan K. (2016). Graphene oxide as an effective barrier on a porous nanofibrous membrane for water treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 6211–6218.
- Joshi R.K., Carbone P., Wang F.C., Kravets V.G., Su Y., Grigorieva I.V., Wu H.A., Geim A.K., Nair R.R. (2014). Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 343, 752–754.
- Cho W., Lee J.-w., *Graphene: Synthesis and Applications*, Taylor and Francis, Hoboken, 2011.
- Daer S., Kharraz J., Giwa A., Hasan S.W. (2015). Recent applications of nanomaterials in water desalination: a critical review and future opportunities. *Desalination*, 367, 37–48.
- Perreault F., Tousley M.E., Elimelech M. (2014). Thin-film composite polyamide membranes functionalized with biocidal graphene oxide nanosheets. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 1, 71–76.
- Compton O.C., Nguyen S.T. (2010). Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 6, 711–723.
- Mahmoud K.A., Mansoor B., Mansour A., Khraishah M. (2015). Functional graphene nanosheets: the next generation membranes for water desalination. *Desalination*, 356, 208–225.
- Wang H., Yuan X., Wu Y., Huang H., Peng X., Zeng G., Zhong H., Liang J., Ren M. (2013). Graphene-based materials: fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and waste gas and hydrogen storage/generation. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 195–196, 19–40.
- Songa N., Gao X., Mac Z., Wang X., Weia Y., Gao C. (2018). A review of graphene-based separation membrane: Materials, characteristics, preparation and applications, *Desalination*, 437, 59–72.
- Cote L.J., Kim F., Huang J. (2009). Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 1043–1049.
- Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4, 4806–4814.
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 228–240.
- Wang G., Wang B., Park J., Wang Y., Sun B., Yao J. (2009). Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation. *Carbon*, 47, 3242–3246.
- Alanyalıoğlu M., Segura J.J., Oró-Solè J., Casañ-Pastor N. (2012). The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon* 50, 142–152.
- Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff

- R.S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, 52, 5–25
- [40] Huang H., Ying Y., Peng X. (2014). Graphene oxide nanosheet: an emerging star material for novel separation membranes. *J. Mater. Chem. A*, 2, 13772–13782.
- [41] Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H.B., Evmenenko G., Nguyen S.T., Ruoff R.S. (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 448, 457–460.
- [42] Yang Z., Ma X.-H., Tang C.Y. (2018). Recent development of novel membranes for desalination. *Desalination*, 434, 37–59.
- [43] Dai H., Xu Z., Yang X. (2016). Water permeation and ion rejection in layer-by-layer stacked graphene oxide nanochannels: a molecular dynamics simulation. *J. Phys. Chem. C*, 120, 22585–22596.
- [44] Mi B. (2014). Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving. *Science*, 343, 740–742.
- [45] Nicolai A., Sumpster B.G., Meunier V. (2014). Tunable water desalination across graphene oxide framework membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 8646–8654.
- [46] Wei N., X. Peng, Z. Xu. (2014). Understanding water permeation in graphene oxide membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 5877–5883.
- [47] Huang H., Song Z., Wei N., Shi L., Mao Y., Ying Y., Sun L., Xu Z., Peng X. (2013). Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes. *Nat. Commun.*, 4, 2979.
- [48] Nair R., Wu H., Jayaram P., Grigorieva I., Geim A. (2012). Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 335, 442–444.
- [49] Zheng S., Tu Q., Urban J.J., Li S., Mi B. (2017). Swelling of graphene oxide membranes in aqueous solution: characterization of interlayer spacing and insight into water transport mechanisms. *ACS Nano*, 11, 6440–6450.
- [50] Wei N., Lv C., Xu Z. (2014). Wetting of graphene oxide: a molecular dynamics study. *Langmuir*, 30, 3572–3578.
- [51] Chen B., Jiang H., Liu X., Hu X. (2017). Observation and analysis of water transport through graphene oxide interlamination. *J. Phys. Chem. C*, 121, 1321–1328.
- [52] Qiu L., Zhang X., Yang W., Wang Y., Simon G.P., Li D. (2011). Controllable corrugation of chemically converted graphene sheets in water and potential application for nanofiltration. *Chem. Commun.*, 47, 5810–5812.
- [53] Wei Y., Zhang Y., Gao X., Yuan Y., Su B., Gao C. (2016). Declining flux and narrowing nanochannels under wrinkles of compacted graphene oxide nanofiltration membranes. *Carbon*, 108, 568–575.
- [54] Liu S., Zeng T.H., Hofmann M., Burcombe E., Wei J., Jiang R., et al. (2011). Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS Nano*, 5, 6971–6980.
- [55] Ganesh B.M., Isloor A.M., Ismail A.F. (2013). Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination*, 313, 199–207.

Tam byliśmy

WODA, ŚCIEKI, OSADY

VI Konferencja z cyklu WODA, ŚCIEKI, OSADY odbyła się w dniach 3-4 grudnia 2019r. w Warszawie. Organizowana przez Izbę Gospodarczą Wodociągi Polskie konferencja zgromadziła przedstawicieli przedsiębiorstw wod-kan oraz wyższych uczelni z całej Polski.

Pierwszy dzień konferencji poświęcony był zagadnieniom związanym z wodą do picia. Wygłoszono między innymi referaty dotyczące problemu zaopatrzenia w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi na świecie w tym szczególnie w Polsce:

- „Susza w świecie zmodyfikowanym przez człowieka: zrozumienie i przeciwdziałanie” – dr hab. inż. Tamara Tokarczyk, profesor Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej PIB,
- „Czy woda w Polsce staje się na wagę złota?” – dr hab.inż. Zbigniew Karaczun, profesor Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie,
- „Czy problem suszy dotyczy przedsiębiorstw wodociągowych w Polsce? Jakie jest stanowisko przedsiębiorstw wodociągowych w Europie?” – Halina Urbańska – Kozłowska, Główny Technolog Wody w MPWiK Wrocław,
- „Zaopatrzenie w wodę do picia miasta Skierniewice latem 2019 r.” – Tomasz Duda, Zakład Wodociągów i Kanalizacji „WOD-KAN” Sp. z o.o. w Skierniewicach. Poruszano też tematy związane z zagospodarowaniem wód popłucznych wewnątrz

przedsiębiorstwa (odzysk i oszczędność wody) oraz nowych zanieczyszczeń w wodzie (farmaceutyki, mikrocząsteczki tworzyw sztucznych) – referat dr inż. Tadeusza Bochni (Z-ca Dyrektora Produkcji Wodociągów Miasta Krakowa). Temat ten (mikrozanieczyszczeń), jako nowy i bardzo istotny dla jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, pojawił się też drugiego dnia Konferencji poświęconego zagadnieniom związanym ze ściekami, a mianowicie w referatach:

- „Punktowe źródła mikrozanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska” – dr hab.inż. Aneta Łuczkiwicz, prof. Politechniki Gdańskiej,
 - „Technologie usuwania mikrozanieczyszczeń ze ścieków oczyszczanych biologicznie” – dr hab.inż. Sylwia Fudala – Książek z Politechniki Gdańskiej.
- Temat ten jako bardzo istotny dla branży wod-kan będziemy omawiali szerzej na łamach miesięcznika Instal.
- Podczas Konferencji toczyły się również debaty:
- „Przyszłość wodociągów wobec zmian klimatu” – prowadzona przez Klarę Ramm, Eksperta IGWP w EurEau,
 - „Wyzwania związane z nową Dyrektywą w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” – moderator – Halina Urbańska – Kozłowska (ekspert IGWP w komitecie EU1 ds. wody do picia EurEau),
 - dotycząca ścieków, prowadzona przez dr

inż. Bartosza Łuszczka z MPWiK Kraków, eksperta IGWP w komitecie EU2 EurEau dot. ścieków. Poruszano w niej między innymi zagadnienia: nakładów na oczyszczanie ścieków, definicji i interpretacji RLM, interpretacji dot. wymagań dla azotu oraz ścieków przemysłowych i niezastoso- ci ciekłych. Wcześniej dr inż. Bartosz Łuszczek zapoznał uczestników Konferencji z Dyrektywą ściekową – co nas czeka w najbliższej przyszłości. Podsumował też warsztaty prowadzone na ten temat dla przedsiębiorstw wod-kan. Wyniki ankiet prowadzonych podczas tych warsztatów przedstawiła Mirosława Dominowska – Główny specjalista ds. technologii w ZWiK Sp. z o.o. w Szczecinie.

Wygłoszono też referaty firmowe:

- „Działalność Stowarzyszenia PRiK na rzecz podnoszenia jakości rur i kształtek z tworzyw sztucznych dla sieci wodociągowych i kanalizacyjnych” – Piotr Falkowski, Polskie Stowarzyszenie Producentów Rur i Kształtek z Tworzyw Sztucznych,
- „Rola i wkład banku w rozwój infrastruktury komunalnej w Polsce” – Marcin Pasek, Bank PEKO S.A.,
- „Wykrywanie wycieków przy użyciu wodomierzy ultradźwiękowych” – Jolanta Kucharska, Kamstrup Sp. z o.o.
- „Wykorzystanie odgazowanej wody wysokoozonowanej w gospodarce wodno – ściekowej – badania, zastosowanie, przyszłość.