

Usuwanie metali ciężkich z roztworów wodnych z wykorzystaniem aerożeli i kserożeli węglowych

Rafał ŁUŻNY*, Małgorzata IGNASIAK, Jerzy WALENDZIEWSKI, Marek STOLARSKI Zakład Chemii i Technologii Paliw, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 6, 544–553

Wstęp

Aerożele i kserożele organiczne są porowatymi materiałami powstającymi w procesie zol-żel w wyniku polikondensacji wielofunkcyjnych monomerów organicznych w środowisku wodnym bądź alkoholowym. Ze względu na słabo rozwiniętą strukturę porowatą, aerożele i kserożele organiczne nie znalazły dotychczas zbyt wielu zastosowań. W celu uzyskania materiałów o lepszych parametrach teksturalnych oraz właściwościach fizykochemicznych, przed ich praktycznym wykorzystaniem konieczna jest ich karbonizacja w atmosferze gazu obojętnego. Otrzymane w ten sposób materiały charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, w przedziale 400–1200 m²/g, znaczną objętością porów oraz stosunkowo niedużą, aczkolwiek w przeważającej liczbie przypadków większą niż u aerożeli nieorganicznych, gęstością (0,013–0,88 g/cm³) [1, 2]. Aerożele i kserożele węglowe wykazują też wyjątkowo małą przewodność cieplną i dużą przewodność elektryczną [3–5].

Klasyczna metoda syntezy aerożeli organicznych i węglowych opiera się na polikondensacji rezorcyny i formaldehydu w środowisku wodnym, z następczym suszeniem żeli w warunkach nadkrytycznych fazy rozpraszającej. Zastosowanie wody jako rozpuszczalnika wiąże się z koniecznością przeprowadzenia dodatkowych operacji poprzedzających suszenie mokrych żeli rezorcynowo-formaldehydowych (tzw. hydrożeli), a dokładniej zamianę znajdującą się w porach materiału wody, na rozpuszczalnik charakteryzujący się niższymi parametrami krytycznymi, najczęściej aceton lub ciekły ditlenek węgla.

Operacje zamiany rozpuszczalników wydłużają znacznie syntezę aerożeli rezorcynowo-formaldehydowych, dlatego też zostały podjęte próby znalezienia alternatywnych metod otrzymywania materiałów aerożelowych, w których woda zastępowana jest różnego rodzaju rozpuszczalnikami organicznymi, takimi jak alkohole, czy też aceton [6, 7]. Innym sposobem uproszczenia syntezy i obniżenia kosztów otrzymywania takich materiałów jest wyeliminowanie suszenia w warunkach nadkrytycznych. Odpowiedni dobór parametrów syntezy pozwala na zastosowanie klasycznego suszenia w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem atmosferycznym [8, 9]. Otrzymane w ten sposób kserożele, po uprzedniej karbonizacji, charakteryzują się właściwościami teksturalnymi zbliżonymi do właściwości aerożeli węglowych.

Materiały aerożelowe i kserożelowe otrzymywane są najczęściej w formie monolitycznej, jednak wykorzystując tzw. polimeryzację emulsyjną możliwe jest otrzymanie aerożeli i kserożeli w formie sferycznej, o rozmiarach od kilkunastu µm do kilku mm [10, 11]. W odróżnieniu od syntezy klasycznych aerożeli monolitycznych, wykorzystanie polimeryzacji emulsyjnej minimalizuje zjawisko akumulacji ciepła wydzielanego podczas polikondensacji, dzięki czemu właściwości teksturalne otrzymywanych aerożeli sferycznych są niemal identyczne w całej objętości. W przypadku aerożeli monolitycznych, na skutek małej przenikalności cieplnej, temperatura w centrum monolitu jest zwykle wyższa od założonej temperatury syntezy, w związku z czym możliwe jest otrzymanie materiału charakteryzującego się niejednorodną strukturą porowatą [12].

Jednym z głównych obszarów zastosowań materiałów aerożelowych i kserożelowych jest adsorpcja. Dzięki dużej powierzchni właściwej i możliwości bardzo łatwego sterowania dystrybucją rozmiarów porów, materiały te powinny być idealnymi sorbentami i charakteryzować się lepszymi zdolnościami sorpcyjnymi od stosowanych powszechnie węgla aktywnych.

Pomimo wielu podobnych stwierdzeń spotykanych w literaturze, nadal nie ma doniesień na temat praktycznego wdrożenia procesu adsorpcyjnego wykorzystującego aerożele; stosunkowo rzadko spotyka się też prace oceniające zdolności sorpcyjne tych materiałów, co może być związane z dużymi kosztami ich otrzymania w porównaniu do węgla aktywnych.

Do tych nielicznych prac należą m.in. badania Meeny i współpr. [13] dotyczące sorpcji jonów metali ciężkich (Cd (II), Pb (II), Hg (II), Cu (II) Ni (II), Mn (II) i Zn (II)) z roztworów wodnych na węglowym aerożelu RF dostarczonym przez firmę Marketach International. Aerożel ten, pomimo nienajlepszych właściwości teksturalnych (powierzchnia S_{BET} 426 m²/g, objętość porów 0,20 cm³/g), wykazał dużą zdolność sorpcyjną w stosunku do wszystkich przebadanych jonów metali, przy czym najlepsze wyniki (90–100% usunięcia) uzyskano dla jonów rtęci, manganu, cynku i ołowiu. W optymalnych warunkach procesu: 10 g sorbentu na litr roztworu o stężeniu jonów 3 mg/l i pH=6 i czasie adsorpcji 48h, uzyskano blisko 100% usunięcia w/w jonów.

Wysoka toksyczność metali ciężkich i ich zdolność do akumulowania się w organizmach żywych, a także zaostrenie norm dotyczących zawartości tych metali w ściekach przemysłowych, oraz większa troska o środowisko naturalne, spowodowały zwiększone zainteresowanie grup badawczych problemami oczyszczania wody. Do tego nurtu należą prace opublikowane przez Goela [14] i Kadirvelu [15] na temat adsorpcji jonów ołowiu (II), rtęci (II) i niklu (II) i kadmu (II) z roztworów wodnych na rezorcynowo-formaldehydowych aerożelach węglowych. Goel potwierdził wysoką skuteczność materiałów aerożelowych w procesie usuwania z roztworów wodnych jonów rtęci i ołowiu, w przypadku których pojemność sorpcyjna aerożelu RF wyniosła odpowiednio 34,96 i 34,72 mg/g. Ilość zaadsorbowanego niklu była ponad 9-krotnie mniejsza (2,80 mg/g), co wytłumaczono oddziaływaniami między kationami metalu i grupami powierzchniowymi aerożelu [10]. Z kolei eksperymenty przeprowadzone przez Kadirvelu miały na celu sprawdzenie zdolności sorpcyjnych aerożeli w roztworach wieloskładnikowych. Zgodnie z przewidywaniami, w stosunku do roztworu jednoskładnikowego, zaobserwowano obniżenie ilości zaadsorbowanego metalu. Przykładowo, dla ołowiu pojemność adsorpcyjna aerożelu wyniosła 34,72 mg/g w roztworze zawierającym wyłącznie kationy Pb²⁺ i odpowiednio 23,31 i 12,38 mg/g w roztworach dwuskładnikowych (Pb(II) + Hg(II) i Pb(II) + Cd(II)) oraz 8,4 mg/g dla układu zawierającego wszystkie trzy kationy. Zjawisko to autor tłumaczy konkurencyjnością adsorpcji poszczególnych jonów na powierzchni adsorbentu oraz efektem ekranującym ładunku powierzchniowego, który powstaje w wyniku dodawania jonów metali do roztworu [11].

W niniejszej pracy zbadano skuteczność adsorpcyjnego usuwania metali ciężkich: niklu, miedzi i cynku z roztworów wodnych, z wykorzystaniem aerożeli i kserożeli węglowych oraz podjęto próbę powiązania otrzymanych wyników z właściwościami fizykochemicznymi zastosowanych adsorbentów.

Autor do korespondencji:

Dr inż. Rafał ŁUŻNY, e-mail: rafal.luzny@pwr.edu.pl

Zdolności sorpcyjne wytworzonych aerożeli i kserożeli porównano ze zdolnościami sorpcyjnymi komercyjnych węgla aktywnych Acticarbon NCL 830 oraz Acticarbon 830W firmy CECA.

Część eksperymentalna

Preparatyka węglowych materiałów aerożelowych i kserożelowych

Węglowe aerozele i kserozele zostały otrzymane w procesie polikondensacji rezorcyny (R) z formaldehydem (F) w środowisku wodnym (30% roztwór wodny rezorcyny, stosunek molowy R/F 0,5) stosując dwa katalizatory (K) o różnych stężeniach: wodorotlenek potasu (KOH) oraz bromek cetylotrimetyloamonowy (CTAB) (Tab. 1). We wszystkich syntezach temperatura żelowania i sieciowania wynosiła 65°C. W syntezie aerożeli i kserożeli sferycznych jako fazę rozpraszającą zastosowano parafinowo-naftenowy olej mineralny Marcol 82 firmy ExxonMobil.

Tablica 1

Stężenie i rodzaj katalizatora użytego do syntezy materiałów aerożelowych

Nazwa próbki	Stosunek R/K mol/mol
CTAB	
KM	150
KMAH	150
KMAK	150
KOH	
KS	400
KSAK	400
AS	50
ASAK	50

KM – kserożel monolityczny; KMAH – kserożel monolityczny aktywowany parą wodną; KMAK – kserożel monolityczny aktywowany KOH; KS – kserożel sferyczny; KSAK – kserożel sferyczny aktywowany KOH; AS – aerożel sferyczny; ASAK – aerożel sferyczny aktywowany KOH

Po zakończeniu trwającego 48h etapu żelowania i sieciowania otrzymane hydrozele organiczne suszono w warunkach nadkrytycznych acetonu (aerozele), bądź subkrytycznych (kserozele), a następnie otrzymane zele organiczne karbonizowano w temp. 600°C w atmosferze gazu obojętnego. Szczegółowy opis procedury syntezy w/w materiałów węglowych został przedstawiony w pracy [16].

Aktywacja fizyczna kserożelu monolitycznego

Aktywację fizyczną prowadzono w temp. 850°C w aparaturze termogravimetrycznej, aż do osiągnięcia 50% ubytku masy aktywowanej substancji.

Aktywacja chemiczna aerożelu oraz kserożeli

Aktywacja chemiczna polegała na zmieszaniu karbonizatu z KOH w stosunku masowym 1:1 i karbonizacji tej mieszaniny w tyglu niklowym w temp. 600°C. Po aktywacji spiek z produktami rozkładu KOH przemywano wodą destylowaną, odsączało nadmiar alkalicznego roztworu. Następnie zawiesinę zalewano 5% HCl, wstawiając na 15 min. do łaźni ultradźwiękowej w temp. 50°C, po czym odsączało osad pod próżnią. Materiał na sączku przemywano gorącą wodą destylowaną do momentu w którym odczyn przesącza był obojętny. Aktywowany materiał suszono następnie w temp. 110°C.

Metodyka badań

Badanie właściwości teksturalnych otrzymanych materiałów

Charakterystykę struktury porowatej otrzymywanych materiałów określono na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w temp. 77K. Pomiary wykonywane były za pomocą aparatu Autosorb I-C firmy Quantachrome. Próbkę przed pomiarem poddawane były odga-

zowaniu w temp. 150°C pod wysoką próżnią ($< 5 \cdot 10^{-8}$ Pa), w czasie zapewniającym całkowite usunięcie wody oraz zaadsorbowanych organicznych substancji.

Powierzchnie aerożeli i kserożeli (S_{BET}) określano zgodnie z teorią adsorpcji wielowarstwowej Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Objętość mikroporów określano wykorzystując wykres t-plot, zgodnie z metodą de Boera, a całkowitą objętość porów (V_{CALK}), przy założeniu że przy ciśnieniach względnych (p/p_0) bliskich jedności, wszystkie pory są wypełnione ciekłym adsorbentem. Średni rozmiar porów (average pore diameter – APD) określono zakładając, że pory, które nie są wypełniane poniżej ciśnienia względnego równego jedności, nie wnoszą dużego wkładu do całkowitej objętości porów i powierzchni badanego materiału, przy założeniu cylindrycznego kształtu porów. Rozkład rozmiarów porów oznaczono metodą NLDFT.

Wyznaczanie punktu ładunku zerowego pH_{PZC}

Punkt ładunku zerowego badanych materiałów pH_{PZC} oznaczono zgodnie z procedurą opisaną przez Moreno-Castillę [17].

Adsorpcja jonów metali ciężkich z roztworów wodnych

Badania sorpcyjne wykonano w warunkach statycznych, w czasie 48 godzin i temperaturze pokojowej, stosując 0,5 g adsorbentu o uziarnieniu 0,63–0,2 mm oraz 50 cm³ roztworu wyjściowego o stężeniu 6 mg/dm³ i pH=6. Stężenie jonów Cu²⁺, Ni²⁺ oraz Zn²⁺ oznaczono wykorzystując spektrofotometr DR 2800 firmy HACH LANGE oraz odpowiednie testy kuwetowe tej samej firmy.

Ilość substancji zaadsorbowanej na sorbencie obliczano ze wzoru:

$$Q = (C_0 - C_e) V / m$$

gdzie: Q – ilość adsorbentu zaadsorbowana na sorbencie, mg/g; C₀ – stężenie początkowe adsorbentu, mg/dm³; C_e – stężenie równowagowe, mg/dm³; m – masa adsorbentu, g; V – objętość próbki roztworu, dm³.

Omówienie wyników

Właściwości teksturalne aerożeli i kserożeli węglowych

Wyjściowe aerozele i kserozele węglowe są materiałami mezoporowatymi charakteryzującymi się powierzchnią właściwą S_{BET} od 623 do 741 m²/g oraz porowatością w przedziale 0,47–1,44 cm³/g (Tab. 2). Interesującym faktem jest bardziej rozwinięta powierzchnia właściwa i porowatość kserożeli węglowych, zarówno sferycznego (KS) jak i monolitycznego (KM), w odniesieniu do aerożelu sferycznego (AS). Spowodowane jest to odmiennymi warunkami syntezy, a dokładniej większą ilością katalizatora użytego podczas syntezy sferycznego aerożelu węglowego. Jak wykazały wcześniejsze badania, suszenie żeli w warunkach nadkrytycznych acetonu (temp. 245°C, ciśnienie 7 MPa) powoduje częściową degradację suszonego materiału i istotne zwiększenie średniego rozmiaru porów. Chcąc otrzymać aerożel o rozkładzie porów zbliżonym do rozkładu kserożeli, konieczne było zwiększenie ilości katalizatora użytego podczas syntezy (stosunek molowy rezorcyna: katalizator=50).

Tablica 2

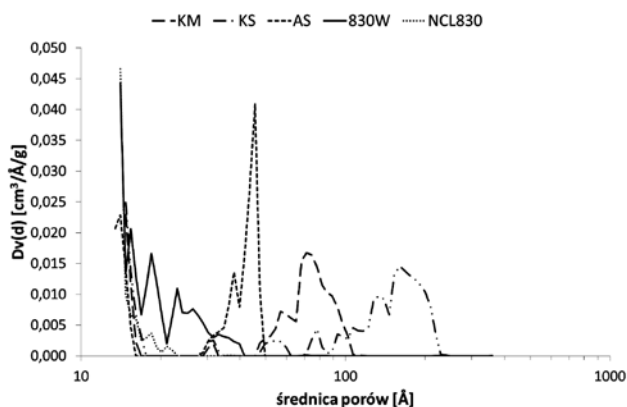
Właściwości teksturalne aerożeli i kserożeli węglowych oraz węgla aktywnych

Symbol próbki	S_{BET} m ² /g	V_{CALK} cm ³ /g	V_{MEZO} cm ³ /g	V_{MIKRO} cm ³ /g
KM	684	0,69	0,51	0,18
KMAH	1870	1,48	0,99	0,49
KMAK	276	0,13	0,03	0,10
KS	741	1,44	1,24	0,20
KSAK	556	0,86	0,70	0,16
AS	623	0,47	0,34	0,12
ASAK	830	0,43	0,16	0,27
Acticarbon NCL 830	978	0,41	0,06	0,35
Acticarbon 830W	1020	0,51	0,21	0,30

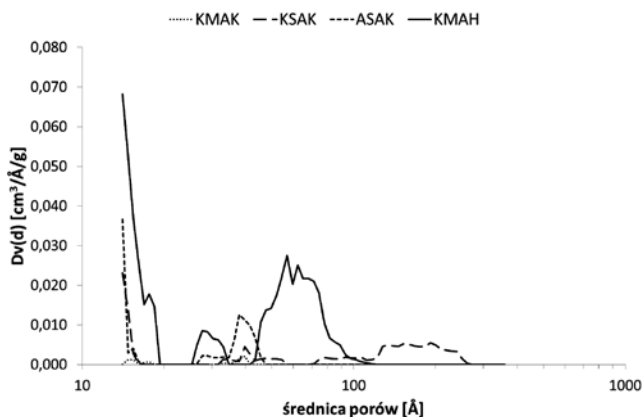
Materiały wyjściowe poddane zostały aktywacji chemicznej za pomocą wodorotlenku potasu. Operacja ta spowodowała zwiększenie udziału mikroporów w całkowitej porowatości badanych materiałów węglowych, jednocześnie pogorszając ich właściwości teksturalne (Tab. 2). Najbardziej widoczne jest to w przypadku monolitycznego kserożelu węglowego (próbka KMAK), którego powierzchnia właściwa uległa zmniejszeniu z 684 do 276 m²/g, a porowatość z 0,69 do 0,13 cm³/g. Sugeruje to konieczność dalszych badań nad optymalizacją procesu aktywacji chemicznej materiałów aerożelowych i kserożelowych, ze szczególnym uwzględnieniem korelacji pomiędzy warunkami syntezy tych materiałów, a parametrami aktywacji.

Aktywacja fizyczna przy użyciu pary wodnej spowodowała istotną poprawę właściwości teksturalnych kserożelu monolitycznego. Otrzymany materiał charakteryzuje się znacznie większą powierzchnią właściwą i porowatością niż komercyjne węgle aktywne (Tab. 2).

Analiza dystrybucji rozmiarów porów uzyskanej metodą NLDFT (Rys. 1 i 2) wskazuje na bardzo niejednorodny rozkład porów, zarówno materiałów wyjściowych jak i aktywowanych. Wyjątek stanowi tutaj sferyczny aerożel węglowy (próbka AS), który charakteryzuje się porami w przedziale 3–5 nm, z wyraźnym promieniem dominującym przypadającym na ok. 4,5 nm. Zakresy rozmiarów porów poszczególnych materiałów nie ulegają istotnym zmianom w wyniku aktywacji



Rys. 1. Dystrybucja rozmiarów porów wyjściowych aerożeli i kserożeli węglowych oraz węgla aktywnego (metoda NLDFT)



Rys. 2. Dystrybucja rozmiarów porów aktywowanych aerożeli i kserożeli węglowych (metoda NLDFT)

Wyniki pomiarów pH_{PZC} otrzymanych próbek, zarówno przed, jak i po procesie aktywacji, zamieszczono w Tablicy 3.

Analiza otrzymanych wyników pozwala stwierdzić, że zarówno rodzaj katalizatora zastosowanego w procesie wodnej polikondensacji rezorcyny z formaldehydem, jak i sposób obróbki (aktywacji) otrzymanych materiałów, ma bezpośredni wpływ na wartość punktu ładunku zerowego badanych próbek. Aktywacja fizyczna i chemiczna syntezowanych materiałów węglowych prowadzi do zmian pH_{PZC} tych materiałów. W przypadku kserożeli i aerożeli sferycznych, ich aktywacja

chemiczna powoduje obniżenie wartości pH_{PZC}. Natomiast w obrębie monolitycznych kserożeli syntezowanych w obecności CTAB (bromku cetylotrimetyloamonowego) obserwuje się wzrost wartości pH_{PZC}. Największą wartością pH_{PZC}, wynoszącą 9,9, charakteryzuje się kserożel monolityczny aktywowany chemicznie (KMAK), natomiast najmniejszą, również aktywowany za pomocą KOH, kserożel sferyczny KSAK (pH_{PZC} = 3,4).

Tablica 3

Punkt ładunku zerowego materiałów aerożelowych i kserożelowych

Nazwa próbki	pH _{PZC}
KM	4,5
KMAH	7,2
KMAK	9,9
KS	7,9
KSAK	3,4
AS	9,6
ASAK	5,0

Sorpcja jonów metali ciężkich z roztworów wodnych

Adsorpcję jonów metali ciężkich, tj. Ni²⁺, Cu²⁺ oraz Zn²⁺, przeprowadzono zgodnie z opisaną procedurą. Otrzymane wyniki wykazują duże zróżnicowanie stopnia usunięcia jonów metali, w zależności od rodzaju adsorbentu oraz rodzaju jonu (Tab. 4, Rys. 3). Porównując stopień oczyszczenia roztworów wodnych z poszczególnych jonów metali daje się zauważyć, że najłatwiej usuwalna z roztworu jest miedź, a w następnej kolejności jony cynku i niklu.

Tablica 4

Stopień usunięcia jonów metali ciężkich z roztworów wodnych, w zależności od zastosowanego adsorbentu

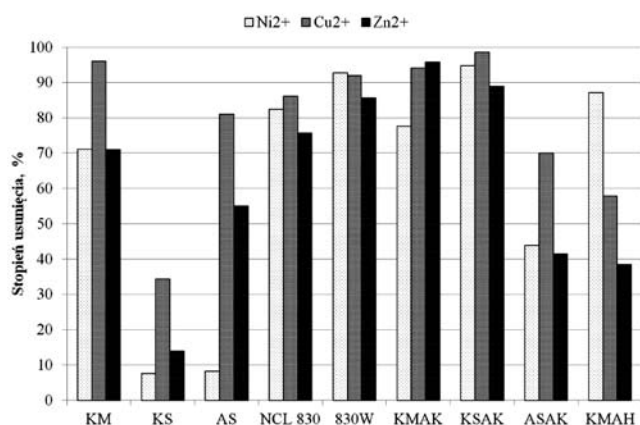
Nazwa próbki	Opis próbki	Stopień usunięcia jonów metali, %		
		Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
KM	kserożel monolityczny	71,1	95,9	70,9
KS	kserożel sferyczny	7,5	34,3	13,9
AS	aerożel sferyczny	8,2	81,0	55,0
NCL 830	węgiel aktywny	82,4	86,0	75,7
830W	węgiel aktywny	92,7	91,9	85,6
KMAK	kserożel monolityczny ¹⁾	77,6	94,1	95,7
KSAK	kserożel sferyczny ¹⁾	94,7	98,5	88,9
ASAK	aerożel sferyczny ¹⁾	43,8	70,0	41,4
KMAH	kserożel monolityczny ²⁾	87,0	57,7	38,4

¹⁾aktywacja KOH, ²⁾aktywacja parą wodną

Efektywność sorpcji jonów metali na materiałach węglowych jest tym wyższa im pH środowiska jest większe od punktu ładunku zerowego adsorbentu [18]. Stąd też, w arbitralnie przyjętych warunkach pH sorpcji (pH=6), dla kserożeli i aerożeli sferycznych modyfikowanych chemicznie obserwuje się wzrost ich zdolności sorpcyjnych w odniesieniu do materiałów wyjściowych, niezależnie od rodzaju usuwanego metalu. Podobną tendencję pomiędzy pH_{PZC}, a stopniem usunięcia jonów metali obserwuje się dla materiałów wyjściowych. W przypadku sorpcji jonów miedzi i cynku, wyjątek stanowi aerożel sferyczny (próbka AS), którego zdolność sorpcyjna jest niewspółmiernie duża w odniesieniu do jego wartości pH_{PZC}. Prawdopodobnie przyczyną tego zjawiska związana jest z parametrami struktury kapilarnej tego materiału, a zwłaszcza z jego strukturą mikroporowatą. Uzyskane dane dotyczące struktury porowatej nie pozwalają na tym

etapie badań na jednoznaczny odpowiedź w tej kwestii. Podobne zjawisko, niezależnie od rodzaju usuwanego jonu metalu, obserwuje się w przypadku kserożelu monolitycznego aktywowanego chemicznie (próbka KMAK).

Spośród badanych materiałów węglowych, najskuteczniejszym w usuwaniu jonów niklu był kserożel sferyczny aktywowany chemicznie (94,7%). W przypadku sorpcji jonów miedzi, dużą zdolność sorpcyjną wykazywał zarówno niemodyfikowany kserożel monolityczny (95,9%), jak i modyfikowane chemicznie kserożele: sferyczny (98,5%) i monolityczny (94,1%). Spośród wcześniej wymienionych materiałów węglowych, najskuteczniejszy w usuwaniu jonów cynku okazał się modyfikowany chemicznie kserożel monolityczny (95,7%).



Rys. 3. Stożenie usunięcia jonów metali ciężkich z roztworów wodnych, w zależności od zastosowanego adsorbentu

Służące do oczyszczania ścieków oraz wody pitnej komercyjne węgle aktywne, Acticarbone NCL 830 oraz Acticarbone 830W, wykazały się dużą, przekraczającą 75% zdolnością usuwania jonów metali ciężkich, niezależnie od rodzaju metalu. Uzyskane wyniki badań wskazują na ich zbliżoną zdolność sorpcyjną w procesie usuwania jonów niklu oraz mniejszą dla jonów miedzi i cynku w odniesieniu do wymienionych kserożelowych i aerożelowych materiałów węglowych.

Obliczona na podstawie wyników adsorpcji pojemność sorpcyjna otrzymanych materiałów oraz węgla aktywnych została przedstawiona w Tabelicy 5. W większości przypadków jest ona zbliżona do ok. 0,5 mg/g, a obserwowane zależności pomiędzy rodzajem sorbentu, sposobem jego otrzymywania oraz rodzajem usuwanych jonów metali, są analogiczne do omówionych wcześniej.

Tabelica 5

Pojemność sorpcyjna węglowych materiałów aerożelowych i kserożelowych oraz węgla aktywnych w procesie adsorpcyjnego usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych

Nazwa próbki	Opis próbki	Pojemność sorpcyjna, mg/g		
		Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
KM	kserożel monolityczny	0,415	0,585	0,428
KS	kserożel sferyczny	0,044	0,209	0,084
AS	aerożel sferyczny	0,048	0,494	0,332
NCL 830	węgiel aktywny	0,479	0,525	0,456
830W	węgiel aktywny	0,541	0,560	0,517
KMAK	kserożel monolityczny ¹⁾	0,453	0,574	0,578
KSAK	kserożel sferyczny ¹⁾	0,553	0,601	0,537
ASAK	aerożel sferyczny ¹⁾	0,256	0,427	0,250
KMAH	kserożel monolityczny ²⁾	0,508	0,352	0,232

¹⁾aktywacja KOH, ²⁾aktywacja parą wodną

Podsumowanie i wnioski

Aktywacja chemiczna i fizyczna aerożeli i kserożeli węglowych prowadzi do otrzymania materiałów o zróżnicowanych parametrach struktury kapilarnej oraz właściwościach powierzchniowych oraz różnych wartościach pH_{PZC}. Modyfikacja chemiczna kserożeli i aerożeli sferycznych prowadzi do znacznego obniżenia wartości punktu zerowego ładunku, zaś w przypadku kserożeli monolitycznych do wzrostu wartości pH_{PZC}. W przyjętych warunkach sorpcji obserwuje się wzrost zdolności sorpcyjnych kserożeli i aerożeli sferycznych modyfikowanych chemicznie w odniesieniu do materiałów wyjściowych, niezależnie od rodzaju usuwanego metalu. Podobną tendencję obserwuje się dla wyjściowych materiałów, z wyjątkiem aerożelu sferycznego, którego zdolność sorpcyjna jest niewspółmiernie duża w odniesieniu do jego wartości pH_{PZC}.

Stwierdzono, że największą skutecznością usuwania jonów niklu cechuje się kserożel sferyczny aktywowany chemicznie (próbka KSAK), zaś w przypadku sorpcji jonów miedzi – niemodyfikowany i modyfikowany chemicznie kserożel monolityczny oraz modyfikowany za pomocą KOH kserożel sferyczny. Jony cynku najefektywniej były usuwane w obecności aktywowanego chemicznie kserożelu monolitycznego. Zdolności sorpcyjne zszyntezowanych kserożelowych i aerożelowych materiałów węglowych są zbliżone, lub większe, od badanych komercyjnych węgla aktywnych.

Podziękowanie

Niniejsza praca została sfinansowana ze środków MNIŚW (Projekt S10118/Z0306).

Literatura

- Al-Muhtaseb SA, Ritter J.A.: *Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels*. Adv. Mater. 2003, 15, 101.
- Pierre A.C., Pajonk G.M.: *Chemistry of aerogels and their applications*. Chem. Rev. 2002, 102, 4243.
- Lu X., Caps R., Fricke J., Alviso C.T., Pekala R.W.: *Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels*. J. Non-Crystal. Solids 1995, 188, 226.
- Biesmans G., Randall D., Francais E., Perrut M.: *Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance*. J. Non-Crystal. Solids 1998, 225, 36.
- Wiener M., Reichenauer G., Hemberger F., Ebert H.-P.: *Thermal conductivity of carbon aerogels as a function of pyrolysis temperature*. Int. J. Thermophysics 2006, 27, 1826.
- Qin G., Guo S.: *Preparation of RF organic aerogels and carbon aerogels by alcoholic sol-gel process*. Carbon 2001, 39, 1935.
- Berthon-Fabry S., Langohr D., Achard P., Charrier D., Djurado D., Ehrburger-Dolle F.: *Anisotropic high-surface-area carbon aerogels*. J. Non-Cryst. Solids 2004, 350, 136.
- Lee K.T., Oh S.M.: *Novel synthesis of porous carbons with tunable pore size by surfactant-templated sol-gel process and carbonisation*. Chem. Commun. 2002, 22, 2722.
- Job N., Théry A., Pirard R., Marien J., Kacon L., Rouzaud J.-N., Béguin F., Pirard J.-P.: *Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials*. Carbon 2005, 43, 2481.
- Mayer S.T., Kong F.-M., Pekala R.W., Kaschmitter J.L.: *Organic aerogel microsphere and fabrication method therefor*. US patent 5508341, 1996.
- Mayer S.T., Kong F.-M., Pekala R.W., Kaschmitter J.L.: *Organic aerogel microsphere*. US patent 5908896, 1999.
- Liu N., Zhang S., Fu R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.: *Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying*. Carbon 2006, 44, 2430.
- Meena A.K., Mishra G.K., Rai P.K., Rajagopal C., Nagar P.N.: *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent*. J. Hazard. Mater. 2005, B122, 161.

14. Goel J., Kadirvelu K., Rajagopal C., Garg V.K.: *Investigation of adsorption of lead, mercury and nickel from aqueous solutions onto carbon aerogel*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005, 80, 469.
15. Kadirvelu K., Goel J., Rajagopal C.: *Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent*. J. Hazard. Mater. 2008, 153, 502.
16. Stolarski M., Brodzik K., Walendziewski J., Łużny R., Broniek E.: *Carbon aerogels as catalyst supports*. Chimija v Interesach Ustojcivogo Razvitia 2006, 6, 619.
17. Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F.: *Changes in surface chemistry of activated carbon by wet oxidation*. Carbon 2000, 38, 1995.
18. Abia A.A., Asuquo E.D.: *Lead (II) and nickel (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbents*. African Journal of Biotechnology 2006, 16, 1475.

*Dr inż. Rafał ŁUŻNY jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym w Wydziałowym Zakładzie Chemii i Technologii Paliw Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (od 2009 r.). Głównym obszarem jego zainteresowań naukowych jest kataliza i fotokataliza w technologii paliw oraz ochronie środowiska, otrzymywanie mezoporowatych materiałów nieorganicznych i węglowych, i ich zastosowanie w procesach katalitycznych i adsorpcyjnych, a także komputerowe modelowanie procesów usuwania związków siarki zawartych w spalinach pochodzących z bloków energetycznych.

e-mail: rafal.luzny@pwr.edu.pl

Inż. Małgorzata IGNASIAK jest studentką drugiego stopnia studiów stacjonarnych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Zajmuje się syntezą i modyfikacją aerozeli organicznych i węglowych oraz możliwością ich stosowania w procesach adsorpcyjnego oczyszczania roztworów wodnych.

Prof. dr hab. inż. Jerzy WALENDZIEWSKI ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej (1971). Od 1977 r. pracował w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej, od 2005 r. w Wydziałowym Zakładzie Chemii i Technologii Paliw na stanowisku profesora, kierownika Zakładu. Obiektem jego zainteresowań naukowych jest technologia przetwarzania i właściwości paliw, w tym alternatywnych oraz kataliza stosowana w technologii paliw i ochronie środowiska. W ostatnich latach zajmuje się także badaniami w zakresie syntezy i właściwości materiałów w formie aerozeli i technologią utylizacji odpadowych poliolefin w kierunku paliw.

Dr inż. Marek STOLARSKI ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla (1970). Pracę doktorską obronił w 1979 r. Obecnie jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Główne kierunki zainteresowań badawczych, to katalityczne i bezkatalityczne upłynnianie węgla i uwodornienie ekstraktów węglowych do paliw płynnych, procesy ekstrakcji węgla i separacji ciężkich frakcji ropy naftowej i węglowodnorodnych rozpuszczalnikami w stanie nadkrytycznym, procesy uwodorniającej degradacji związków chloroorganicznych, w tym polichlorowanych difenyli (PCB) oraz synteza aerozeli organicznych (węglowych) i jedno- i wieloskładnikowych aerozeli nieorganicznych jako nośników katalizatorów i katalizatorów.

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 543

Dzień Polski w Dolinie Krzemowej

Ponad 60 przedsiębiorców, naukowców, ekspertów biznesowych i przedstawicieli agencji i organizacji rządowych z Polski i USA wzięło udział w konferencji z cyklu „Poland Day in Silicon Valley 2014” na Uniwersytecie Stanforda. W ramach konferencji odbyło się pięć paneli dyskusyjnych.

Tematem drugiego z nich była współpraca naukowa Polski i USA oraz możliwości jej finansowania, w tym w ramach funduszy Horyzontu 2020. Ofertę programową NCBR w tym zakresie przedstawił Daniel Maksym, kierownik Działu Rozwoju Infrastruktury na rzecz Badań i Rozwoju NCBR. Pozostałe panele dyskusyjne dotyczyły polskiego rządowego programu TOP 500 Innovators, możliwości wsparcia dla przedsiębiorców- i naukowców-innowatorów ze środków publicznych, osiągnięć polskich przedsiębiorców na rynku amerykańskim oraz doświadczeń związanych z rozwojem przedsiębiorstwa na rynkach globalnych. (kk)

(<http://www.ncbir.pl>, 19.05.2014)

KONKURSY, STYPENDIA, STAŻE

Stypendia dla studentów i doktorantów w Niemczech

Do 2 września 2014 r. trwa nabór wniosków w ramach tzw. zielonych grantów, które przyznawane są przez niemiecką Fundację im. Heinricha Bölla.

W ramach konkursu przyznanych zostanie ok. 1000 stypendiów dla studentów i doktorantów, którzy planują podjąć naukę w niemieckich uniwersytetach, wyższych szkołach artystycznych oraz wyższych szkołach zawodowych. O stypendia mogą ubiegać się młode osoby z krajów Unii Europejskiej. Nabór wniosków zostanie otwarty 15 lipca 2014 r. Przyjmowane będą zgłoszenia dotyczące wszystkich kierunków edukacji. (kk)

(<http://www.boell.de/en/2013/10/30/application-process-autumn>, 2.05.2014)

Studia doktoranckie we Włoszech

Do 9 czerwca 2014 r. trwa nabór wniosków na stypendia dla osób, które chcą podjąć studia doktoranckie na Uniwersytecie w Padwie.

W ramach konkursu przyznanych zostanie 15 stypendiów po trzy lata każde. Stypendyści będą mieli zapewnione pełne pokrycie kosztów wyżywienia oraz zakwaterowania. Organizatorzy zapewniają także, zwolnienie stypendystów z opłat czesnego za podjęte studia doktoranckie. (kk)

(<http://www.unipd.it/en/node/142>, 2.05.2014)

JUBILEUSZ

20. urodziny AMARY

10 maja 2014 r., odbyła się uroczystość z okazji 20. rocznicy istnienia Zakładu Farmaceutycznego AMARA z udziałem niemal 200 gości Zarząd Spółki skierował szczególne słowa uznania w stronę osób, które wpływają na kształt, rozwój i działanie Zakładu. (kk)

(<http://www.amara.pl/>, 15.05.2014)