

**USUWANIE RADIONUKLIDÓW I METALI CIĘŻKICH Z CIEKŁYCH
ODPADÓW METODAMI OPARTYMI NA PROCESACH
MEMBRANOWYCH**

**dr inż. Agnieszka Miśkiewicz
Instytut Chemii I Techniki Jądrowej
Centrum Radiochemii I Chemii Jądrowej**



AUTOFEFERAT

Warszawa, wrzesień 2023

1. Imię i nazwisko

Agnieszka Lucyna Miśkiewicz

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

- doktor nauk chemicznych w zakresie chemii (10.09.2013)

Rozprawa doktorska „Nowe znaczniki promieniotwórcze fazy ciekłej i stałej do zastosowań w badaniach procesów membranowych”

Promotor: prof. dr hab. inż. Grażyna Zakrzewska-Kołodziej

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

- magister inżynier chemii (14.07.2004)

Praca magisterska „Synteza i badania strukturalne kwasów diboronowych” – praca obroniona z wyróżnieniem

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Sporzyński

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

- 01.05.2015 - obecnie Zastępca Kierownika Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej, Warszawa
- 01.03.2014 - obecnie adiunkt, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa
- 01.11.2006 - 01.03.2014 asystent, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa
- 01.01.2005 - 01.11.2006 chemik, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa
- 01.10.2003 - 31.03.2004 asystent-stażysta w Zakładzie Chemii Fizycznej, Wydziału Chemicznego, Politechniki Warszawskiej

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Usuwanie radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów metodami opartymi na procesach membranowych

b) wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego

- [H01]: L. Fuks, **A. Miśkiewicz***, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Sorption-Assisted Ultrafiltration Hybrid Method for Treatment of the Radioactive Aqueous Solutions. *Chemistry*, **2022**, 4, 1076–1091. DOI: 10.3390/chemistry4030073
- [H02]: L. Fuks*, **A. Miśkiewicz***, I. Herdzyk-Koniecko, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz. Fly Ash as a Potential Adsorbent for Removing Radionuclides from Aqueous Solutions in an Adsorption-Membrane Assisted Process Compared to Batch Adsorption. *Membranes* **2023**, 13, 572, DOI: 10.3390/membranes13060572
- [H03]: **A. Miśkiewicz***, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Application of biosorbents in hybrid ultrafiltration/sorption processes to remove radionuclides from low-level radioactive waste. *Desalination and Water Treatment*, **2021**, 242, 47–55, DOI: 10.5004/dwt.2021.27870
- [H04]: **A. Miśkiewicz***, W. Starosta, R. Walczak and G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, MOF-Based Sorbents Used for the Removal of Hg²⁺ from Aqueous Solutions via a Sorption-Assisted Microfiltration. *Membranes*, **2022**, 12, 1280, DOI: 10.3390/membranes12121280
- [H05]: A. Abramowska, D. K. Gajda, K. Kiegiel, **A. Miśkiewicz**, P. Drzewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Purification of flowback fluids after hydraulic fracturing of Polish gas shales by hybrid methods. *Separation Science and Technology*, **2018**, 53 (8), 1207–1217, DOI: 10.1080/01496395.2017.1344710
- [H06]: **A. Miśkiewicz***, A. Nowak, J. Pałka, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Liquid Low-Level Radioactive Waste Treatment Using an Electrodialysis Process. *Membranes*, **2021** 11, 324 p. 1-12, doi.org/10.3390/membranes11050324
- [H07]: **A. Miśkiewicz***, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, E. Dłuska, P. F. Walo, Application of membrane contactor with helical flow for processing uranium ores. *Hydrometallurgy*, **2016**, 163, 108–114, DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.03.017
- [H08]: **A. Miśkiewicz***, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, The application of the radiotracer method for the investigation of the cake layer formation on the membrane surface in the cross-flow flat-sheet membrane module. *Desalination and Water Treatment*, **2018**, 128, 228–235, DOI: 10.5004/dwt.2018.22866
- [H09]: **A. Miśkiewicz***, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, S. Pasieczna-Patkowska, Photoacoustic spectroscopy as a potential method for studying fouling of flat-sheet

ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **2019**, 583, 59-69, DOI: 10.1016/j.memsci.2019.04.048

- [H10]: A. Miśkiewicz*, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz Application of the radiotracer method to study the fouling of tubular microfiltration membranes. *Desalination*, **2022**, 534,115795, DOI: 10.1016/j.desal.2022.115795

c) opis osiągnięcia naukowego

Szczegółowe omówienie osiągnięcia naukowego, celu i zakresu badań, wraz ze streszczeniem publikacji naukowych wchodzących w skład osiągnięcia, znajdują się w Załączniku 4A.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Współpraca naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora:

- W okresie 01.09.2007 – 20.12.2007 odbyłam staż w University of New Lisbon, w ramach projektu UE Marie Curie Transfer of Knowledge. Pod kierownictwem prof. J.G Crespo oraz prof. S. Velizarova prowadziłam prace badawcze nad usuwaniem związków organicznych z roztworów wodnych za pomocą procesu elektrotleniania połączonego z procesami membranowymi. Wynikiem tych badań był artykuł: A. Miśkiewicz, S. Velizarov, „Effect of molecular mass on boron-doped diamond anodic mineralization of water-soluble organic polymers” *Separation and Purification Technology*, **2011**, 83, 166-172.
- W okresie 01.04.2004 - 30.06.2004 odbyłam staż na Wydziale Chemii Fizycznej, Uniwersytetu w Rostock w ramach programu Socrates-Erasmus. W trakcie stażu, pod kierownictwem prof. S. Verivkina, prowadziłam prace eksperymentalne dotyczące wyznaczania prężności par i entalpii parowania związków organicznych.

Współpraca naukowa po uzyskaniu stopnia doktora:

- Uniwersytet Marii Skłodowskiej Curie, Katedra Technologii Chemicznej – dr hab. Sylwia Pasieczna-Patkowska – wspólne prace nad badaniem foulingu membran, czego efektem jest wspólna publikacja w *J. Membr. Sci.* [H09];

- Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej – dr hab. Ewa Dłuska, dr inż. Agnieszka Markowska-Radomska – wspólne prace nad redukcją faoulingu oraz zastosowania kontaktora membranowego, czego efektem są wspólne publikacje, m.in. [H07];
- Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Zakład Geoinżynierii i Inżynierii Środowiska - dr hab. Leszek Lankof – wspólne prace związane z tematyką składowania odpadów promieniotwórczych, w tym z migracją radionuklidów w otoczeniu składowisk. Powstał wspólny artykuł w czasopiśmie Nukleonika (2015);
- Państwowy Instytut Geologiczny Państwowy Instytut Badawczy – dr Zbigniew Frankowski - wspólne prace związane z tematyką składowania odpadów promieniotwórczych;
- Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki – dr hab. Łukasz Bartela – wspólne prace w projekcie związanym z dekarbonizacją energetyki węglowej poprzez zastosowanie reaktorów Jądrowych (projekt DESIRE);
- Collegium Civitas, Instytut Socjologii - dr Katarzyna Iwińska – wspólne prace dotyczące badania współdziałania społeczeństwa w procesach decyzyjnych związanych z energetyką jądrową i badanie efektów społecznych rozwoju EJ w Polsce, udział w projektach IPPA, PLATENSO oraz IAEA CRP No 18541;
- Uniwersytet Łódzki, Wydział Ekonomiczno-Socjologiczny – dr hab. Mariusz Plich - wspólne prace dotyczące badania efektów społeczno-ekonomicznych rozwoju EJ w Polsce, udział w projekcie IAEA CRP No 18541;
- Szkoła Główna Handlowa, Kolegium Analiz Ekonomicznych – dr Michał Antoszewski - wspólne prace dotyczące badania efektów społeczno-ekonomicznych rozwoju EJ w Polsce, udział w projekcie IAEA CRP No 18541.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Osiągnięcia dydaktyczne:

Prace magisterskie - opiekun merytoryczny ze strony ICHTJ:

- „Wykorzystanie acentrycznego membranowego modułu helikoidalnego do separacji modelowych ścieków radioaktywnych”, Kamil Kłos, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, 2014;

- „Analiza wykorzystania acentrycznego membranowego kontaktora helikoidalnego do filtracji zawiesiny po ługowaniu rudy uranowej”, Paweł Walo, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, 2013;

Prace dyplomowe inżynierskie- opiekun merytoryczny ze strony ICHTJ:

- „Zastosowanie procesu elektrodializy do oczyszczania ciekłych odpadów promieniotwórczych”, Jędrzej Pałka, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, 2020;
- „Analiza foulingu membran wykorzystywanych w procesie filtracji ciekłych odpadów promieniotwórczych”, Katarzyna Biliniak, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, 2019;
- „Wykorzystanie metody radioznacznikowej w badaniu procesów membranowych” Jakub Iwanicki, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, 2019;
- „Wykorzystanie membranowych procesów odsalania, jako sposobu dekontaminacji w trakcie normalnej pracy elektrowni i w sytuacjach zagrożenia”, Agnieszka Nowak, Wydział Chemii, Politechnika Warszawska, 2018; Praca uzyskała III nagrodę Polskiego Towarzystwa Nukleonicznego w 2018 r. w konkursie na najlepszą pracę inżynierską w dziedzinie nukleoniki.
- „Badanie zjawiska foulingu membran stosowanych do oczyszczania ciekłych odpadów promieniotwórczych”, Monika Żuchowska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, 2018;

Powyższe prace magisterskie i dyplomowe wykonywane były w ramach prowadzonych w Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej, IChTJ, projektów badawczych, a ich temat i zakres był określony przy moim współudziale.

Ponadto, w trakcie studiów, w okresie 01.10.2003 - 31.03.2004, byłam zatrudniona w Zakładzie Chemii Fizycznej, Wydziału Chemicznego, Politechniki Warszawskiej na stanowisku asystenta-stażysty. Do moich obowiązków należało prowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych z chemii fizycznej dla studentów, pomoc w obsłudze laboratoriów dydaktycznych oraz w organizacji egzaminów i kolokwium.

Osiągnięcia organizacyjne:

- Członek komitetu organizacyjnego międzynarodowej konferencji „International Conference on Development and Applications of Nuclear Technologies, NUTECH-2014,” Warszawa, 21-24 września 2014;
oraz konferencji „Nauka i technika wobec wyzwania budowy elektrowni jądrowej, Mądralin-2013”, Warszawa, 13-15 lutego 2013;
- Członek zespołu organizującego Wysłuchanie Publiczne „Czy potrzebujemy nowego składowiska odpadów promieniotwórczych?”, w ramach projektu ramowego UE pt.: “Implementing Public Participation Approaches in Radioactive Waste Disposal (IPPA)”, Hotel Radisson Blu, Warszawa, 8 maja 2013;
- Członek zespołu organizującego cykl warsztatów i szkoleń dla interesariuszy składowiska odpadów promieniotwórczych w Polsce, w ramach projektu UE IPPA (2014-2017):
 - 24 listopada 2011 roku w Ministerstwie Gospodarki w Warszawie – warsztaty dotyczące zastosowania modelu RISCUM w różnych krajach EU oraz systemu oceny oddziaływania składowiska odpadów promieniotwórczych na środowisko w Polsce z odniesieniem do Konwencji z Aarhus i Espoo.
 - 24-25 kwietnia 2013 r. w Centrum Zielenia w Warszawie – warsztaty poświęcone komunikowaniu się w sytuacjach konfliktowych, oraz sztuce prezentacji i prowadzenia debat.
 - 4-5 listopada 2013 r., Warszawa warsztaty pt : “Integrating public participation into decision-making processes for sustainable governance of nuclear waste in Poland”
 - 18-19 czerwca 2012 r., szkolenie pt.: “Integrating public participation into decision making processes for sustainable governance of nuclear energy and waste in Poland”
- Członek zespołu organizującego szereg warsztatów w ramach innych projektów ramowych UE realizowanych w Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej ICHTJ
 - „New MS Linking for an Advanced Cohesion in Euratom (NEWLANCER)”
 - “Enhancing education, training and communication processes for informed behaviors and decision-making related to ionizing radiation risks (EAGLE)”

- “Building a platform for enhanced societal research related to nuclear energy in Central and Eastern Europe (PLATENSO)”

Działania upowszechniające naukę:

Przed uzyskaniem stopnia doktora od 2005 roku aktywnie uczestniczyłam w upowszechnianiu nauki biorąc udział w imprezach, takich jak: Piknik Naukowy, Noc Muzeów oraz Festiwal Nauki. W okresie X.2010 - IV.2011 byłam koordynatorem działań IChTJ związanych z popularyzacją nauki oraz promocją Instytutu, organizując pokazy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu pt. „Życie i dzieło Marii Skłodowskiej – Curie Kobiety w Nauce”) oraz Piknik Naukowy.

7. Pozostałe informacje

- I nagroda w konkursie Polskiego Towarzystwa Nukleonowego w konkursie na najlepsze prace doktorskie z obszaru atomistyki obronione w latach 2012/2013, październik 2013;
- Brązowy Krzyż Zasługi - odznaczenie Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej za działalność na rzecz nauki postanowieniem z dnia 20 maja 2015 roku;
- Nagroda Dyrektora IChTJ zespołowa II stopnia za cykl pięciu oryginalnych i wartościowych publikacji naukowych dotyczących zagadnień cyklu paliwowego oraz poszukiwań alternatywnych źródeł materiałów rozszczepialnych, Grudzień 2018;

Agnieszka Miskiewicz

(podpis wnioskodawcy)

Usuwanie radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów metodami opartymi na procesach membranowych

1. Cel badań

Celem przeprowadzonych przeze mnie badań, które stały się podstawą prezentowanego osiągnięcia naukowego, było usuwanie radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów, stanowiących zagrożenie dla człowieka oraz środowiska naturalnego, poprzez zastosowanie metod opartych na procesach membranowych. W ramach prowadzonych badań przetestowałam i oceniłam zarówno ciśnieniowe techniki membranowe (ultrafiltracja, (UF) i mikrofiltracja, (MF) (**H01-H04**), odwrócona osmoza, (RO) (**H05**)), jak i technikę prądową (elektrodializa, ED) (**H06**). W celu uzyskania dużej skuteczności separacji radionuklidów z roztworów modelowych ciekłych odpadów promieniotwórczych i odpadów rzeczywistych wykorzystane zostały procesy hybrydowe, w których proces membranowy (MF lub UF) połączony był z procesem adsorpcji z użyciem tanich, łatwo dostępnych sorbentów, pozyskanych z materiałów odpadowych, takich jak np. odpad (szlam) z przemysłu nawozów sztucznych, (ang. clay-salt slime, CSS) (**H01**), czy popiół lotny (**H02**), oraz biosorbenty, takie jak np. kwas alginowy i jego pochodne (**H03**). Innym materiałem wspomagającym sorpcję w procesie hybrydowym analizowanym w trakcie badań były matryce metaloorganiczne (ang. *metal-organic framework*, MOF). Substancje typu MOF zostały wykorzystane do usuwania jonów Hg^{2+} z roztworów wodnych w procesie MF/sorpcja [**H04**]. Procesy hybrydowe, filtracja wspomagana sorpcją, w przypadku każdego z analizowanych układów, były poprzedzone badaniami, mającymi na celu ocenę zastosowanego sorbentu i określenie optymalnych warunków sorpcji.

Innym rodzajem niebezpiecznych odpadów, dla którego opracowano wstępną koncepcję oczyszczania i zatężania z wykorzystaniem procesów membranowych, były płyny po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych (**H05**). Ścieki te charakteryzują się wysokim zasoleniem i zawartością metali ciężkich, w tym metali ziem rzadkich, pierwiastków promieniotwórczych oraz różnego rodzaju związków organicznych. W przypadku tego typu ścieków wymagane było opracowanie wieloetapowego procesu, z wykorzystaniem różnych metod fizykochemicznych. Procesy membranowe stanowiły istotny element całego schematu technologicznego oczyszczania płynów pozabiegowych w opracowanej koncepcji wstępnego oczyszczania płynów po szczelinowaniu hydraulicznym.

Procesy membranowe z zastosowaniem modułu rurowego z membraną metaliczną, zostały również wykorzystane jako alternatywna metoda ługowania uranu z rud uranowych [H07]. W przeprowadzonych badaniach membrana mikrofiltracyjna została wykorzystana jako kontaktor membranowy, do oddzielenia fazy ciekłej, zawierającej jony uranu, od fazy stałej, stanowiącej pozostałość rudy po jej wyługowaniu. W przypadku tego procesu hybrydowego - ługowanie/mikrofiltracja, moduł membranowy wykorzystywany został zarówno jako kontaktor faz w procesie ługowania a także jako aparat do przetwarzania ciekłych odpadów pozostałych po ługowaniu rudy uranowej.

Procesy membranowe, oprócz niekwestionowanych zalet, mają jednak ograniczenia, które w pewnym stopniu utrudniają ich stosowanie na skalę przemysłową. Głównym ograniczeniem w szerokim stosowaniu technik membranowych na skalę przemysłową, jest występowanie zjawiska foulingu, czyli blokowania membran, które powoduje spadek wydajności procesu w czasie i implikuje konieczność okresowego czyszczenia membran. Poznanie mechanizmów foulingu oraz czynników, które mają wpływ na to zjawisko, jest istotne z punktu widzenia uzyskania pełniejszej kontroli wydajności modułów membranowych i wydłużenie czasu ich pracy, wskutek redukcji częstości i czasu okresowego czyszczenia. Toteż, aby lepiej poznać zjawiska prowadzące do blokowania membran, co dalej pozwoliłoby zredukować ich wpływ i zmaksymalizować efektywność pracy modułów membranowych stosowanych w procesach oczyszczania ciekłych odpadów, podjęłam się próby zbadania foulingu występującego w przypadku stosowanych przeze mnie membran. Prace dotyczące badań foulingu są tematem 3 prac cyklu składającego się na osiągnięcie naukowe [H08], [H09], [H10]. Aby zgłębić to zjawisko, zaproponowałam zastosowanie technik radioznaczkowych, których potencjał wykorzystania w badaniu procesów membranowych potwierdziłam podczas przygotowania rozprawy doktorskiej.

Prace składające się na moje osiągnięcie naukowe przedstawiają zatem szeroko pojętą analizę możliwości wykorzystania procesów membranowych do usuwania radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów. Zaproponowane procesy membranowe zostały przeze mnie zoptymalizowane pod względem skuteczności separacji niebezpiecznych składników tych odpadów, zarówno na etapie procesu wspomagającego mikrofiltrację oraz ultrafiltrację (etap sorpcji), jak i podczas ustalania warunków całego procesu hybrydowego. Ponadto, w celu zminimalizowania wystąpienia zjawiska blokowania membran i jego niekorzystnych skutków, co pozwala na intensyfikację stosowanych procesów membranowych, przeanalizowałam parametry wpływające na to zjawisko oraz podjęłam próbę jego opisu, w zależności od stosowanego układu badawczego.

2. Wprowadzenie

Rozwój inżynierii materiałowej sprawił, że dostępność membran i różnorodność materiałów, z których są one wytwarzane, przyczyniająca się do poszerzenia obszarów zastosowań, jest coraz większa [1, 2]. Procesy membranowe znajdują zastosowanie zarówno w ochronie środowiska, jak i w wielu dziedzinach przemysłu. Wśród głównych zastosowań technik membranowych można wymienić m.in. odsalanie wody morskiej i wód słonawych (głównie za pomocą odwróconej osmozy, RO), zmiękczenie oraz uzdatnianie wody pitnej, zatężanie wód kopalnianych i odcieków ze składowisk odpadów, zatężanie serwatki, soków czy klarowanie wina (UF, MF).

Do głównych zalet procesów membranowych zalicza się:

- łagodne warunki procesowe,
- różnorodność materiałów membranowych pozwalająca na szeroka gamę zastosowań,
- łatwość powiększania skali,
- możliwość łączenia ich z innymi metodami w proces przebiegający w jednym aparacie (tzw. układy hybrydowe).

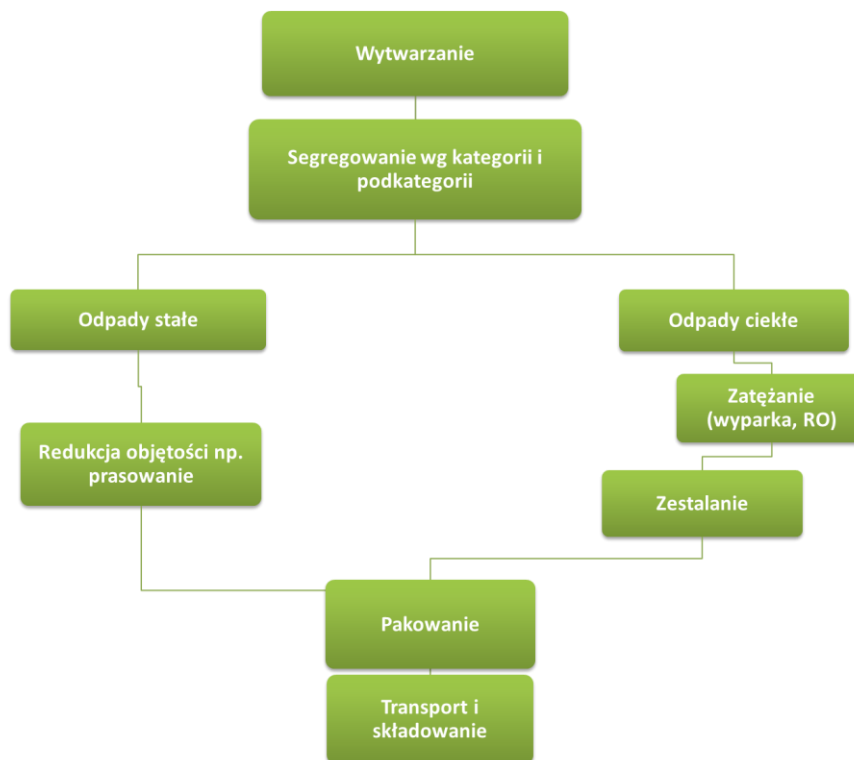
Te wymienione powyżej zalety procesów membranowych oraz możliwość wykorzystania coraz bardziej nowoczesnych materiałów do produkcji membran, spowodowały, że procesy te zostały wytypowane przeze mnie do zastosowania w oczyszczaniu ciekłych odpadów promieniotwórczych oraz innych, niebezpiecznych ścieków przemysłowych.

Wiele działań związanych z produkcją energii jądrowej generuje odpady promieniotwórcze, takie odpady wytwarzane są również w wyniku medycznego lub przemysłowego wykorzystania izotopów promieniotwórczych. Klasyfikacja odpadów promieniotwórczych według różnych kryteriów, w tym także kryterium związanego ze źródłem ich wytwarzania, została przedstawiona na poniższym schemacie (Rys. 1).



Rys. 1. Klasyfikacja odpadów promieniotwórczych.

Zarówno ciekłe odpady promieniotwórcze, jak inne ścieki przemysłowe muszą być odpowiednio przetworzone, a następnie składowane w taki sposób, aby nie stanowiły zagrożenia dla człowieka i środowiska. Schemat postępowania z odpadami promieniotwórczymi został przedstawiony na rysunku (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat postępowania z odpadami promieniotwórczymi.

Ciekłe niskoaktywne odpady promieniotwórcze (ang. *Low Level Waste-LLW*) stanowią dużą część ciekłych odpadów promieniotwórczych, i choć zawartość radionuklidów nie jest w nich wysoka, to jednak stanowią ważny problem z uwagi na dużą objętość. Pierwszym etapem oczyszczania ścieków promieniotwórczych jest separacja szlamów oraz zanieczyszczeń organicznych. W wyniku wstępnej obróbki, odpady kierowane do dalszych etapów przetwarzania, zawierają: radionuklidy, sole nieaktywne, detergenty oraz związki organiczne, które nie zostały usunięte.

Dalsze przetwarzanie polega na zatężeniu ścieków i odzysku części wody. Etap ten jest istotny z punktu widzenia minimalizacji objętości odpadów przeznaczonych do składowania. Wybór odpowiedniej metody zatężania ciekłych odpadów zależy w głównej mierze od charakterystyki i klasy odpadów, ich objętości, założonego stopnia dekontaminacji oraz od kosztów wybranego procesu. W przypadku ciekłych odpadów promieniotwórczych niezbędne jest również zestalenie zatężonych ścieków, gdyż tylko odpady w formie stałej mogą być składowane w składowiskach odpadów promieniotwórczych.

Aby zminimalizować ilość odpadów przekazywanych do składowiska, konieczna jest separacja radionuklidów, bądź zatężenie ich w jak najmniejszej objętości. Kolejnym etapem postępowania z ciekłymi odpadami promieniotwórczymi jest ich zestalenie w trwałej formie. W tym miejscu należy nadmienić, że niektóre składniki odpadów (np. związki organiczne) wpływają niekorzystnie na proces zestalania, gdyż ich obecność w zestalonych odpadach może powodować ułatwione wymywanie radionuklidów z matrycy [3]. Separacja składników promieniotwórczych od pozostałych składników odpadów jest więc konieczna również w celu zapewnienia trwałości związania radionuklidów w matrycy, która stanowi tzw. pierwszą barierę inżynierską. Ma to ogromne znaczenie dla zapewnienia bezpiecznego składowania odpadów poprzez ich izolację od środowiska naturalnego.

Obecnie stosowane są następujące metody separacji składników radioaktywnych w procesie oczyszczania ciekłych odpadów promieniotwórczych [4, 5]:

- wytrącanie,
- odparowanie,
- wymiana jonowa,
- ekstrakcja,
- techniki membranowe,
- procesy biologiczne,
- procesy elektrochemiczne

Duże rozcieńczenie ciekłych odpadów promieniotwórczych powoduje jednak, że zastosowanie niektórych metod do separacji radionuklidów (wytrącanie, odparowanie, ekstrakcja) staje się nieopłacalne z ekonomicznego oraz ekologicznego punktu widzenia. Techniki membranowe można natomiast wykorzystać do oczyszczania i zateżniania ciekłych odpadów zarówno o bardzo niskim, jak i bardzo wysokim stężeniu separowanych składników. Znane są zastosowania procesów membranowych, takich jak: mikro-, ultra- i nanofiltracja, odwrócona osmoza, dializa i elektrodializa w technologiach jądrowych [6-8]. Niektóre z tych metod nie tylko pozwalają na skoncentrowanie radionuklidów w małej objętości, ale mogą być również wykorzystane do ich oddzielenia w celu recyklingu. Fizykochemiczne podstawy procesów ciśnieniowych, takich jak ultrafiltracja i mikrofiltracja, które obok odwróconej osmozy są najczęściej stosowanymi metodami membranowymi w przemyśle, niestety powodują niską selektywność separacji jonów metali (w tym radionuklidów i metali ciężkich). W celu poprawy ich właściwości separacyjnych, większość procesów membranowych można prowadzić wieloetapowo lub można je stosować w połączeniu z innymi metodami (układy hybrydowe).

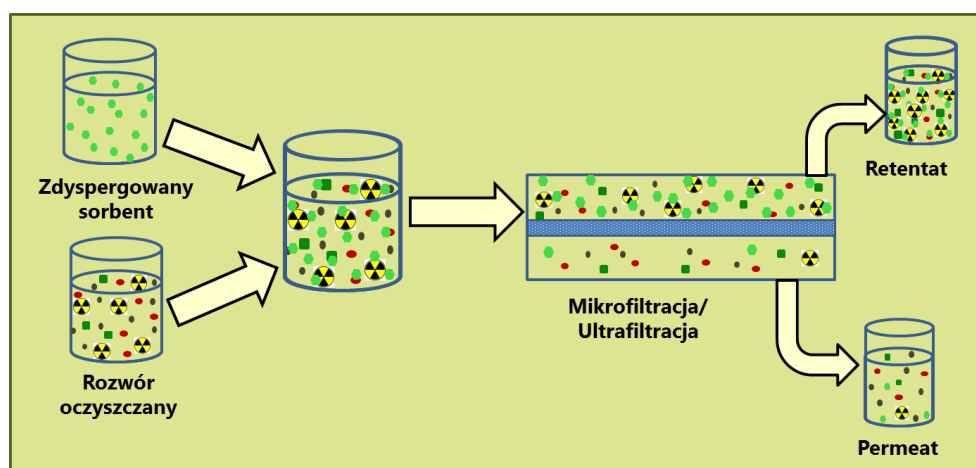
3. Nowe sorbenty radionuklidów i metali ciężkich w układach hybrydowych: sorpcja połączona z procesem membranowym

3.1. Metody hybrydowe oparte na technikach membranowych

Z metodami hybrydowymi mamy do czynienia w przypadku połączenia dwóch lub kilku procesów prowadzonych często w jednym aparacie. Układy hybrydowe są bardziej elastyczne niż pojedyncze procesy, można je łatwiej optymalizować w celu osiągnięcia pożądanego efektu. Z uwagi na te zalety, procesy hybrydowe oparte na membranach mogą być wykorzystane w oczyszczaniu ciekłych odpadów promieniotwórczych a także innych ścieków przemysłowych.

Dużym zainteresowaniem w oczyszczaniu różnego rodzaju ścieków i strumieni zanieczyszczonych wód cieszy się rozwiązanie polegające na łączeniu procesu membranowego (MF, UF) z kompleksowaniem jonów obecnych w tych strumieniach [9]. Do tego celu stosuje się np. rozpuszczalne związki wielkocząsteczkowe, uzyskując w ten sposób powiększenie masy cząsteczkowej separowanych kompleksów, co utrudnia ich przechodzenie przez pory membrany powodując separację. Przykładem zastosowania ultrafiltracji wspomaganą kompleksowaniem (*ang. Complexation-Assisted UltraFiltration, CAUF*) jest

np. usuwanie kwasu borowego z wody lub redukcja objętości ścieków radioaktywnych pochodzących z likwidacji i dekontaminacji instalacji jądrowych [10, 11]. Ciekawą alternatywą dla metody CAUF jest wykorzystanie cząstek stałych lub adsorbentów zawieszonych w roztworze wodnym, tzw. metoda ultrafiltracji wspomaganej sorpcją, (*ang. Sorption-Assisted UltraFiltration, SAUF*). Procesy hybrydowe polegające na połączeniu ultrafiltracji oraz mikrofiltracji z kompleksowaniem za pomocą substancji makromolekularnych lub z sorpcją, są stosowane przez zespół Pracowni Procesów Membranowych ICHTJ od wielu lat [12-17]. Schemat procesu hybrydowego MF lub UF połączonej z sorpcją został przedstawiony na rysunku (Rys. 3).



Rys. 3. Schemat ideowy procesu hybrydowego MF lub UF połączonych z sorpcją.

Przeprowadzone w naszej Pracowni badania wykazały możliwość zwiększenia współczynnika dekontaminacji (*ang. Decontamination Factor, DF*) ciekłych odpadów promieniotwórczych w wyniku procesu membranowego poprzez zastosowanie ligandów wielkocząsteczkowych wiążących jony promieniotwórcze. Dzięki dobraniu odpowiedniego ligandu, możliwe było uzyskanie nawet kilkusetkrotnego zwiększenia współczynnika dekontaminacji. Stwierdzono, że stosując polimery rozpuszczalne należy brać pod uwagę nie tylko ich chemiczną postać, ale także stopień ich usieciowania i wielkość cząsteczki. Równie ważne jest dobranie stężenia polimeru i warunków prowadzenia procesu (np. pH roztworu) [12, 13].

Zdobyte doświadczenia pozwoliły na rozwój tych metod w kierunku ich optymalizacji, zarówno poprzez stosowanie nowych, bardziej efektywnych materiałów wiążących radionuklidy [14, 15], jak również dzięki odpowiedniej kontroli warunków procesowych [16, 17].

Wybór substancji wiążącej radionuklidu lub jony metali, odpowiedniej dla danego typu ciekłych odpadów i dającej gwarancję zwiększenia stopnia zatrzymania w procesie hybrydowym, jest kluczowym punktem takiego procesu. Dobry materiał wiążący (chelator, sorbent) powinny charakteryzować:

- odpowiednio duża masa cząsteczkowa (chelator) lub odpowiedni rozkład wielkości cząstek (sorbent) w stosunku do wielkości porów stosowanej membrany,
- zdolność selektywnego wiązania się z jonami i cząsteczkami,
- stabilność wiązania: metal-substancja wiążąca,
- nietoksyczność,
- niska cena i łatwa dostępność.

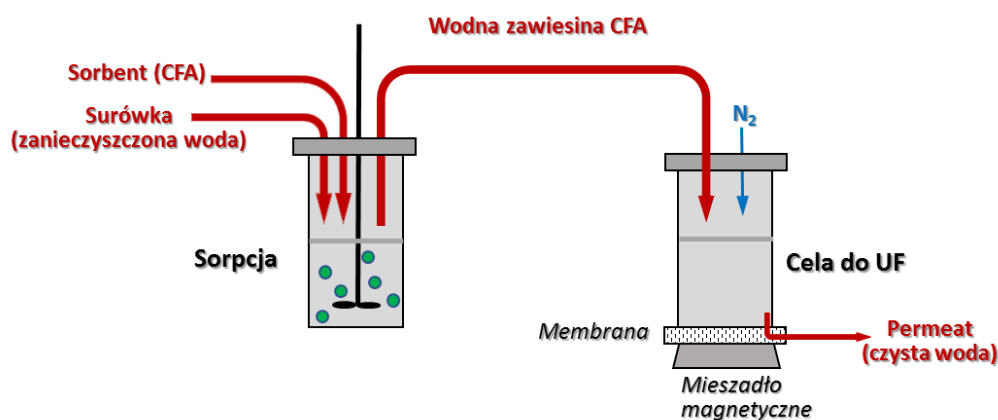
Ponadto, istotne jest określenie optymalnych warunków dla przebiegu reakcji kompleksowania lub sorpcji z maksymalną wydajnością (pH, czasu reakcji, stosunku reagentów).

3.2. Usuwanie radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów poprzez zastosowanie metod hybrydowych: sorpcja połączona z procesem membranowym.

3.2.1. Wykorzystanie nieorganicznych materiałów odpadowych

W ramach swoich badań nad usuwaniem radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów poprzez zastosowanie metod hybrydowych, analizowałam możliwość zastosowania materiałów odpadowych, takich jak np. szlam z produkcji nawozów potasowych (*ang. clay salt slime, CSS*) oraz popiół lotny (*ang. fly ash, FA*) w połączeniu z mikro- i ultrafiltracją [**H01**, **H02**]. Sorbent CSS został wcześniej przetestowany w procesie sorpcji prowadzonej w warunkach statycznych [18, 19]. Analizy składu tego materiału odpadowego wykazały, że głównymi jego składnikami są illit (42,2-51,1% wag) oraz dolomit (19,6-24,8 % wag). Dzięki korzystnej budowie (glinokrzemiany) oraz z uwagi na jego dostępność (tani i dostępny w dużych ilościach) materiał ten został przeze mnie przebadany jako interesująca alternatywa dla innych czynników wiążących radionuklidy, możliwych do zastosowania w procesach hybrydowych [**H01**]. Eksperymenty mające na celu określenie możliwości zastosowania tego sorbentu w procesie hybrydowym w połączeniu z procesem membranowym, prowadziłam, (podobnie jak w przypadku badań z popiołem lotnym), w komórce filtracyjnej Amicon (typ

8400, Millipore) o pojemności 350 mL, umieszczonej na mieszadło magnetycznym. (Rys. 4). Ciśnienie, zapewniające przepływ roztworu oczyszczanego, zapewniał strumień azotu z butli.



Rys. 4. Schemat układu do prowadzenia procesu UF wspomaganego sorpcją [H02].

W celu uzyskania zadowalających efektów separacji radionuklidów niezbędna była optymalizacja zaproponowanej metody, począwszy od wyboru odpowiedniej membrany (materiał, z którego jest wykonana oraz wielkość porów) poprzez dobór parametrów sorpcji (pH, stosunek reagentów, czas reakcji), a skończywszy na warunkach procesu membranowego (ciśnienie warunkujące prędkość przepływu permeatu). Membraną, spełniającą wymagania uzyskania odpowiedniej wydajności procesu (wielkość strumienia permeatu) oraz skuteczności separacji, w przypadku tego sorbentu, była membrana wykonana z polieterosulfonu (PES) o punkcie odcięcia masy cząsteczkowej (*ang. Molecular Weight Cut-Off, MWCO*) równym 10 kDa.

Efektorem przeprowadzonych badań było opracowanie skutecznej metody separacji radionuklidów obecnych w roztworach modelowych ciekłych odpadów promieniotwórczych. Za pomocą zaproponowanej metody polegającej na połączeniu ultrafiltracji z sorpcją przy użyciu sorbentu CSS, wszystkie obecne w roztworze radionuklidy: Cs, Co oraz Am zostały usunięte z roztworu wodnego z bliską 100% wydajnością (>99%). Dodatkową zaletą testowanej metody hybrydowej jest możliwość prowadzenia dwóch procesów (sorpcja radionuklidów oraz separacja faz) w jednym aparacie, co wpływa na obniżenie kosztów całej operacji.

Drugim materiałem wykorzystanym przeze mnie jako tani i łatwo dostępny sorbent był popiół lotny [H02]. Eksperymenty z popiołem lotnym prowadziłam również z wykorzystaniem komory filtracyjnej Amicon. Seria próbnych eksperymentów wykazała, że

najbardziej korzystne jest zastosowanie membrany wykonanej z polieterosulfonu (PES) o średniej wielkości porów równej 0,22 μm . Wynikiem przeprowadzonych w ten sposób eksperymentów było uzyskanie wysokiej skuteczności usunięcia radionuklidów (100%) w przypadku roztworu ^{137}Cs , ^{241}Am i ^{60}Co .

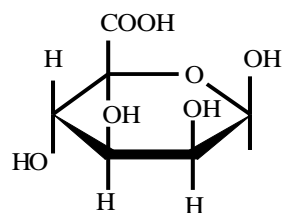
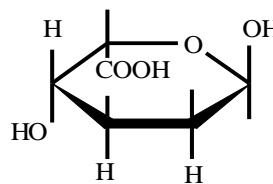
Efektywność usuwania radionuklidów z ciekłych odpadów przy zastosowaniu procesu hybrydowego (mikrofiltracja/sorpcja) została porównana z efektywnością metody stacjonarnej adsorpcji, prowadzonej w reaktorze z mieszaniem. Wynik tego porównania wskazuje na to, że obie metody są równie skuteczne, lecz należy podkreślić, że proces hybrydowy wymaga znacznie mniejszej ilości sorbentu (4-krotnie mniej) do uzyskania tego samego efektu separacji radionuklidów.

Główne osiągnięcie:

Wykazanie możliwości zastosowania materiałów odpadowych z przemysłu jako adsorbentu radionuklidów i wykorzystania ich w procesie hybrydowym MF/sorpcja lub UF/sorpcja.

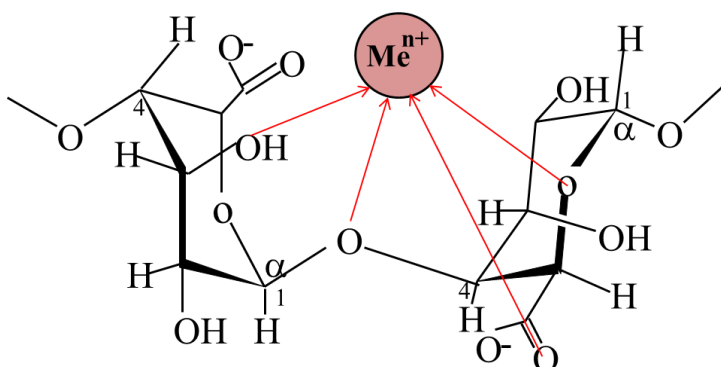
3.2.2. Wykorzystanie biosorbentów

Inne materiały, które mogą być wykorzystane jako sorbenty do usuwania radionuklidów z roztworów wodnych i ciekłych odpadów promieniotwórczych w hybrydowym procesie ultrafiltracja/sorpcja, testowane przeze mnie, to kwas alginowy i alginian sodu [H03]. Związki te, zaliczane do grupy biopolimerów, są szeroko badane pod kątem wykorzystania ich do oczyszczania ścieków, w tym również do usuwania jonów metali, ponieważ są tanim, odnawialnym i występującym w dużych ilościach surowcem biologicznym [20, 21]. Zdolność sorpcyjna biosorbentów zależy od składu chemicznego ich ściany komórkowej oraz obecności makrocząsteczek z różnymi grupami funkcyjnymi, które oddziałują z jonami metali. Badania wykazują, że biosorbenty oparte na alginianach mogą efektywnie usuwać metale występujące w ściekach z przemysłu, a w postaci rozproszonej mogą wspomagać proces ultrafiltracji [22]. Budowa chemiczna a w szczególności obecność grup karboksylowych oraz atomów tlenu, dysponujących wolnymi parami elektronowymi (Rys. 5) umożliwia tworzenie wiązań z jonami metali, w tym także z radionuklidami, obecnymi w ciekłych odpadach.

kwas β -D-mannuronowy (M)kwas α -L-guluronowy (G)

Rys. 5. Kwasy β -D-mannuronowy oraz α -L-guluronowy, tworzące strukturę kwasu alginowego.

Procesy wiązania jonów metali przez biosorbenty można ogólnie podzielić na niespecyficzne i specyficzne. Specyficzne wiązanie kationów metali zachodzi poprzez oddziaływania z odpowiednimi grupami funkcyjnymi. Rodzaje tych grup i ich ilość zależą od rodzaju biosorbentu. W przypadku biosorbentów opartych na kwasie alginowym i jego pochodnych najważniejszą rolę w procesie wiązania jonów metali przypisuje się grupom karboksylowym [23], jednakże w wiązaniu jonów metali mogą brać udział także grupy hydroksylowe (Rys. 6).

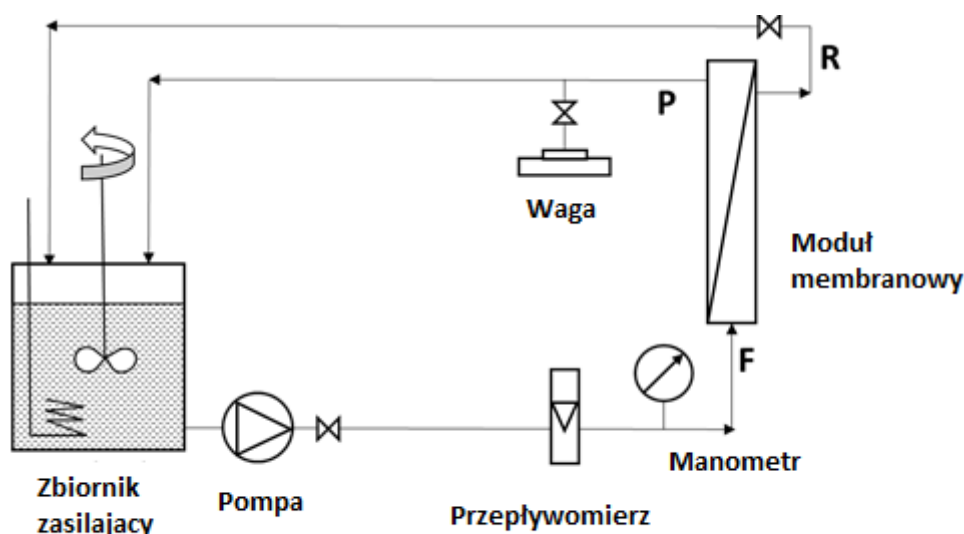


Rys. 6. Proponowany mechanizm wiązania jonów metali przez alginian sodu.

Efektywność usuwania jonów metali za pomocą biosorbentów zależy w dużej mierze od warunków reakcji, czyli od pH roztworu, czasu kontaktu reagentów oraz od stosunku mas reagentów. Takie badania przeprowadziłam oceniając skuteczność usuwania kationów występujących w ciekłych odpadach promieniotwórczych, takich jak: Co^{2+} , Sr^{2+} i Cs^+ za pomocą kwasu alginowego i alginianu sodu [H03]. W wyniku tych badań określiłam optymalne warunki sorpcji w/w kationów na badanych biosorbentach. Ponadto zaproponowałam opis procesu sorpcji modelem kinetycznym, rozważając model pseudo-pierwszorzędowy oraz pseudo-drugorzędowy reakcji sorpcji wybranych kationów na badanych biosorbentach. Obliczenia wykazały, że proces sorpcji wszystkich badanych

kationów, czyli Co^{2+} , Sr^{2+} oraz Cs^+ można opisać za pomocą modelu pseudo-drugorzędowego, natomiast pojemność sorpcyjna obu biosorbentów w stanie równowagi (q_e) była zbliżona. Najwyższe wartości q_e (90–97 mg/g) uzyskano dla Co^{2+} i Sr^{2+} , natomiast dla Cs^+ pojemność adsorpcyjna obu biosorbentów wynosiła około 72 mg/g. W przypadku jonów Co^{2+} i Sr^{2+} uzyskano również znacznie wyższe wartości stałych szybkości reakcji (k_2), niż uzyskane w przypadku jonów Cs^+ .

Przy ustalonych, optymalnych warunkach sorpcji, został następnie przeprowadzony eksperyment procesu UF/sorpcja w układzie pracującym w sposób ciągły (Rys. 7). Instalacja membranowa wyposażona była w rurową membranę ceramiczną (dł.- 0,25 m, śr.zew. - 0,01 m) o odcięciu masy cząsteczkowej MWCO=10 kDa.



Rys. 7. Schemat instalacji badawczej wykorzystywanej do procesu UF wspomaganego sorpcją przy użyciu kwasu alginowego i alginianu sodu [H03].

Badania były prowadzone z użyciem roztworów wodnych zawierających radionuklidy ^{60}Co oraz ^{85}Sr , oraz alginianu sodu jako sorbentu. Zaproponowany proces hybrydowy UF/sorpcja pozwolił na skuteczne usunięcie radionuklidów, a więc na uzyskanie wysokiego współczynnika dekontaminacji (DF) oczyszczanego roztworu.

Osiągnięcie:

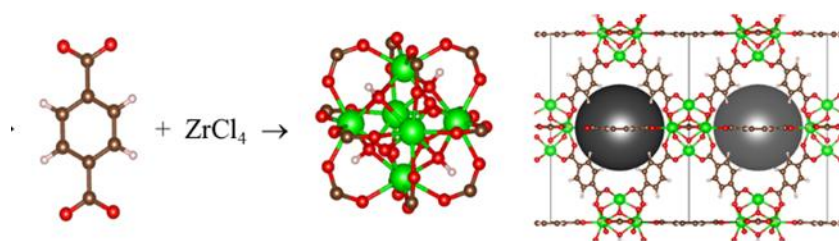
- opisanie modelem matematycznym kinetyki sorpcji jonów Co^{2+} , Sr^{2+} i Cs^+ na kwasie alginowym oraz alginianie sodu;
- dekontaminacja modelowych roztworów ciekłych odpadów radioaktywnych w procesie hybrydowym UF/sorpcja.

3.2.3. Wykorzystanie substancji typu MOF

Oprócz materiałów odpadowych, czy innych tanich materiałów pochodzenia naturalnego, prowadzi się prace nad nowoczesnymi materiałami, które mogłyby w sposób efektywny oraz selektywny usuwać jony metali z ciekłych odpadów. Jednym z takich materiałów, który w ostatnich czasach cieszy się stale rosnącym zainteresowaniem, są szkielety metalo-organiczne typu MOF (*ang. metal-organic-framework*). Przyczyną tak dużego zainteresowania tymi materiałami są ich unikalne właściwości, mnogość możliwych do uzyskania struktur oraz stosunkowo prosta metoda ich syntezy.

Struktury MOF zbudowane są z małych grup metalicznych lub tlenowo-metalicznych połączonych ze sobą wiązaniami koordynacyjnymi za pomocą ligandów organicznych z co najmniej dwiema grupami funkcyjnymi, głównie grupami karboksylowymi. Możliwość niezależnego kształtowania formy części organicznej i nieorganicznej pozwala na uzyskanie teoretycznie nieograniczonej liczby struktur różniących się parametrami porowatości: geometrią porów, wielkością powierzchni właściwej porów oraz właściwościami fizykochemicznymi.

Z uwagi na obiecujące własności substancji typu MOF zostały one przeze mnie zbadane pod kątem możliwości ich zastosowania w procesie hybrydowym MF/sorpcja do usuwania jonów Hg^{2+} z roztworów wodnych [H04]. W ramach przeprowadzonych badań opracowano metodę syntezy dwóch sorbentów MOF typu UiO-66 modyfikowanego kwasem tioglikolowym oraz kompozytu UiO-66 z celulozą. Budowę chemiczną UiO-66 opisuje wzór: $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$, gdzie BDC oznacza anion podwójnie zjonizowanego kwasu tereftalowego. Ściany ośmiościanu klastra w strukturze tego związku są otoczone naprzemiennie czterema anionami tlenu i czterema grupami hydroksylowymi. Rolę łącznika w pierwotnej strukturze pełni anion powszechnie dostępnego kwasu tereftalowego (Rys. 8).



Rys. 8. Obraz strukturalnych jednostek budulcowych i struktury krystalicznej UiO-66 MOF, przedstawiającej pory oktaedryczne [H04].

Po potwierdzeniu uzyskania oczekiwanego sorbentu, do czego wykorzystano następujące techniki: skaningową mikroskopię elektronową o wysokiej rozdzielczości (SEM), dyfrakcję rentgenowską (XRD) oraz spektrometrię fluorescencji rentgenowskiej (XRF), oba zsyntezowane sorbenty zostały wykorzystane do usuwania jonów rtęci w procesie mikrofiltracji wspomaganej sorpcją. Wpływ warunków hydrodynamicznych, panujących w module membranowym na stabilność sorbentu w trakcie eksperymentu okazał się kluczowym parametrem determinującym możliwość skutecznego usunięcia jonów Hg^{2+} z roztworów wodnych.

Podsumowując badania nad procesami hybrydowymi opartymi na technikach membranowych należy podkreślić, że stanowią one doskonałą alternatywę dla innych metod usuwania radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów. Wykorzystanie w procesach hybrydowych tanich, łatwo dostępnych materiałów jako czynników wiążących jony metali i radionuklidy, czyni cały proces jeszcze bardziej atrakcyjnym, również z punktu widzenia jego ekonomiki, a także ochrony środowiska.

4. Inne, nowe zastosowania procesów membranowych do oczyszczania roztworów promieniotwórczych

Często ciekłe odpady promieniotwórcze w swoim składzie zawierają szereg innych substancji, które utrudniają, lub wręcz uniemożliwiają uzyskanie odpowiedniej formy odpadów, które można przekazać do składowania. Wykorzystanie procesów membranowych w oczyszczaniu roztworów promieniotwórczych, nie ogranicza się jedynie do usuwania radionuklidów czy jonów metali. Metody membranowe mogą być wykorzystane również do oczyszczania roztworów promieniotwórczych o bardziej złożonym składzie. Do nich należą np. ciekłe odpady organiczne, czy płyny pozabiegowe ze szczelinowania hydraulicznego przy pozyskiwaniu gazu łupkowego.

4.1. Płyny pozabiegowe po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych.

Przykładem roztworów, które oprócz radionuklidów, zawierają szereg innych substancji są płyny pozabiegowe po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych. Wydobywanie gazu łupkowego generuje ogromne ilości tych toksycznych płynów, stwarzających poważny problem dla środowiska naturalnego. Płyny pozabiegowe charakteryzują się dużym zasoleniem i zawierają metale ciężkie, w tym także metale ziem rzadkich, pierwiastki

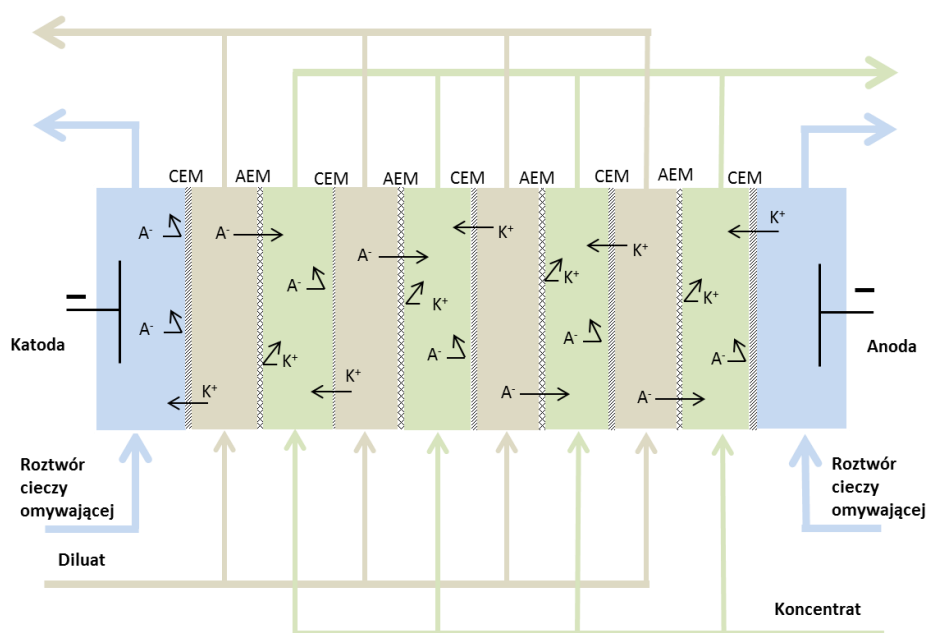
promieniotwórcze i związki organiczne [24]. Ciecze te muszą więc zostać oczyszczone przed dalszym wykorzystaniem lub odprowadzeniem do środowiska. W schemacie oczyszczania płynów po szczelinowaniu hydraulicznym zaproponowano wykorzystanie technik membranowych [H05]. Płyn poddawany oczyszczaniu charakteryzował się wysokim stężeniem substancji rozpuszczonych, w szczególności bardzo wysokim stężeniem chlorków. Analizy próbek metodą spektrometrii alfa oraz spektroskopii gamma wykazały, że w płynie pozabiegowym obecne są radioizotopy uranu (^{238}U i ^{234}U) oraz ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb , ^{208}Tl i ^{40}K . Do oczyszczania tych odpadów został opracowany wieloetapowy proces, na który składały się: mechaniczne usuwanie zawiesin, usuwanie związków organicznych, separacja metali ciężkich oraz odzysk wody. Metody membranowe: nanofiltracja (NF) oraz odwrócona osmoza (RO) zostały wykorzystane do ostatniego etapu oczyszczania płynów pozabiegowych. Szczególnie skuteczny okazał się proces odwróconej osmozy (RO), który został zaproponowany jako końcowy etap oczyszczania. W wyniku tego procesu usunięte zostały, nie tylko substancje wielkocząsteczkowe, ale także większość jonów obecnych w płynie [H05].

4.2. Roztwory promieniotwórcze zawierające związki organiczne

Skład niskoaktywnych odpadów ciekłych pochodzących ze stosowania radioizotopów w badaniach naukowych, medycynie i przemyśle bywa często złożony. Tego typu odpady trafiają w Polsce do Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych (ZUOP) w Świerku, gdzie są przetwarzane z wykorzystaniem metod konwencjonalnych, takich jak odparowanie lub wytrącanie chemiczne. Jednakże ten rodzaj odpadów, oprócz wysokiego stężenia soli nieorganicznych, zwykle zawiera związki organiczne pochodzące np. z odkażania laboratoriów lub sprzętu. Obecność substancji organicznych wpływa niekorzystnie na późniejsze etapy przetwarzania odpadów promieniotwórczych oraz bezpieczeństwo ich ostatecznego składowania. Dlatego wskazane jest odseparowanie takich związków przed kolejnymi etapami postępowania. W ramach prac nad usuwaniem związków organicznych z roztworów wodnych wykorzystujemy w Pracowni Metod Separacyjnych m.in. takie procesy jak ozonowanie, reakcja Fentona czy elektrotlenianie [25, 26]. Innym, ciekawym rozwiązaniem problemu zawartości związków organicznych w ciekłych odpadach może być wykorzystanie jednej z technik membranowych - elektrodializy (ED) [H06]. Elektrodializa jest procesem selektywnego wydzielania jonów i cząsteczek naładowanych przez jonowymienną membranę, pod wpływem przyłożonego napięcia. Moduł do elektrodializy

składa się z naprzemiennie ułożonych membran kationo- i anionowymiennych oddzielonych przekładkami, a stos membran umieszczony jest między dwiema elektrodami (Rys. 9). Do zalet elektrodializy należy zaliczyć: większą tolerancję membran na zmiany pH roztworu oraz na wysokie zawartości chlorków, możliwość pracy przy temperaturach dochodzących do 50°C, eliminację stosowania dodatkowych reagentów, ograniczenie strat produktu oraz minimalizację objętości szkodliwych dla środowiska odpadów.

Elektrodializa została przeze mnie zastosowana do zateżniania radionuklidów z modelowych roztworów ciekłych odpadów oraz do separacji związków organicznych zawartych w tych roztworach [H06]. Warunki procesu elektrodializy, tj. natężenie oraz napięcie prądu, stosunek prędkości przepływu diluatu (strumienia oczyszczonego) i koncentratu (strumienia zateżzonego) zostały przetestowane w celu ustalenia optymalnych parametrów, umożliwiających efektywną separację radionuklidów oraz związków organicznych. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że elektrodializa jest korzystną metodą unieszkodliwiania ciekłych odpadów radioaktywnych, ponieważ umożliwia uzyskanie zarówno wysokiego stopnia odsalania roztworu, jaki usunięcia radionuklidów.



Rys. 9. Schemat konfiguracji membran jonowymiennych w module membranowym wykorzystywanym w procesie elektrodializy [H06].

Ponadto, w przypadku, gdy substancje organiczne stanowiące dodatkowe zanieczyszczenie roztworu są związkami niejonowymi (np. używany w dekontaminacji radiochemicznej Triton-X), wówczas za pomocą ED możliwe jest ich proste odseparowanie od radionuklidów, zateżnionych wraz z innymi składnikami nieorganicznymi ścieków (np.

solami) w strumieniu koncentratu. W ten sposób można rozwiązać problem z zestalaniem ciekłych odpadów zanieczyszczonych związkami organicznymi. Dodatkowo, możliwe jest odzyskanie składników organicznych w celu ich ponownego wykorzystania, jeśli np. z przyczyn ekonomicznych lub innych jest to zasadne. W przypadku, gdy związki organiczne obecne w roztworach promieniotwórczych są związkami jonowymi, wówczas proces ED również można zastosować do ich separacji, jednak konieczna jest odpowiednia kontrola warunków procesu lub zastosowanie membran monoanionoselektywnych [27, 28].

4.3. Ługowanie rudy uranowej

Moduły membranowe oprócz funkcji separacyjnej mogą także służyć jako kontaktory w przypadku różnych procesów i reakcji chemicznych [29-31]. Kontaktory membranowe to układy, w których do przenoszenia masy pomiędzy fazami wykorzystywane są membrany porowate, jednak membrana ta nie działa jako bariera selektywna. Jest ona natomiast używana jako nieselektywna przegroda o rozwiniętej powierzchni; umieszczona pomiędzy dwiema fazami zwiększa powierzchnię ich kontaktu, a jej funkcją jest utrzymywanie dwóch faz oddzielnie i w kontakcie jednocześnie.

W ramach prowadzonego prac nad szerszymi możliwościami wykorzystania procesów oraz modułów membranowych przeprowadziłam badania nad zastosowaniem jednego z używanych przez nas modułów membranowych, jako kontaktora membranowego. Do tego celu został wykorzystany moduł membranowy z przepływem helikoidalnym wyposażony w rurową membranę metaliczną [32]. Moduł ten posłużył jako kontaktor w alternatywnej metodzie ługowania uranu z rudy uranowej [H07]. W prowadzonych eksperymentach zbadalam wpływ takich parametrów procesu, jak: prędkość przepływu nadawy i częstotliwość obrotów cylindra wewnętrznego umieszczonego w module membranowym, na efektywność ługowania. Analizy otrzymanych wyników wykazały, że zastosowanie kontaktora membranowego umożliwia uzyskanie wysokiej skuteczności ługowania uranu i metali mu towarzyszących (La, Th, V) z rozdrobnionej rudy uranowej. Prowadząc proces w aparacie membranowym w temperaturze pokojowej otrzymano podobny stopień ługowania do tego, który można uzyskać ługując uran w reaktorze stacjonarnym z mieszaniem, a który wymaga zastosowania temperatury równej 80°C [33].

Dodatkową zaletą zastosowania kontaktora membranowego w tym procesie było prowadzenie dwóch jednostek procesowych (ługowania i separacji faz) w jednym aparacie. Membrana mikrofiltracyjna została tu wykorzystana także do oddzielenia fazy ciekłej,

zawierającej jony uranu, od fazy stałej, stanowiącej pozostałość rudy po jej wylugowaniu w kontaktorze membranowym.

Osiągnięcie:

- a) Wykorzystanie modułu membranowego zarówno jako kontaktora w procesie lugowania uranu, jak i a także do przetwarzania ciekłych odpadów pozostałych po lugowaniu rudy uranowej (proces hybrydowy - lugowanie/mikrofiltracja).
- b) Uzyskanie patentu europejskiego nr 2604713.

5. Redukcja negatywnych zjawisk zachodzących w urządzeniach do filtracji membranowej używanych w technologiach jądrowych; minimalizacja foulingu membran.

Procesy membranowe należą do efektywnych i ekonomicznych metod separacyjnych, jednakże, towarzyszące procesowi filtracji niekorzystne zjawiska występujące w warstewce przymembranowej prowadzą do spadku wydajności procesu w czasie, a często blokowania membran i są przyczyną ograniczeń w szerokim stosowaniu technik membranowych.

Zjawiska blokowania membran można częściowo ograniczyć poprzez:

- wstępne przygotowanie roztworu oczyszczanego;
- oczyszczanie i mycie membran;
- modyfikację własności powierzchniowych membrany poprzez wprowadzenie strumienia rozpuszczalnika o małej gęstości,
- odpowiednie kształtowanie warunków hydrodynamicznych w modułach membranowych, w tym:
 - zwiększenie burzliwości w obszarach przylegających do powierzchni membrany poprzez intensywne mieszanie cieczy nad powierzchnią membrany lub wysokie prędkości liniowe cieczy;
 - stosowanie promotorów turbulencji, np. ruchomych części, wirujących przegród filtracyjnych;
 - prowadzenie filtracji w reżimie krzyżowym, tzw. „cross-flow”.

Wszystkie działania prowadzone w celu ograniczenia blokowania membrany są niezmiernie istotne, gdyż przyczyniają się do przedłużenia czasu pracy membrany oraz zwiększają wydajność procesu membranowego, a co za tym idzie, zmniejszają koszty stosowania tego procesu. W celu opracowania metod umożliwiających prawidłową pracę, pełne wykorzystanie aparatów membranowych oraz założoną intensywność przebiegających w nich procesów fizycznych i chemicznych, konieczne jest pełne poznanie i zdiagnozowanie zjawisk, które je ograniczają (blokowanie membran).

5.1. Badanie foulingu membran przy użyciu znaczników promieniotwórczych i metod fotoakustycznych

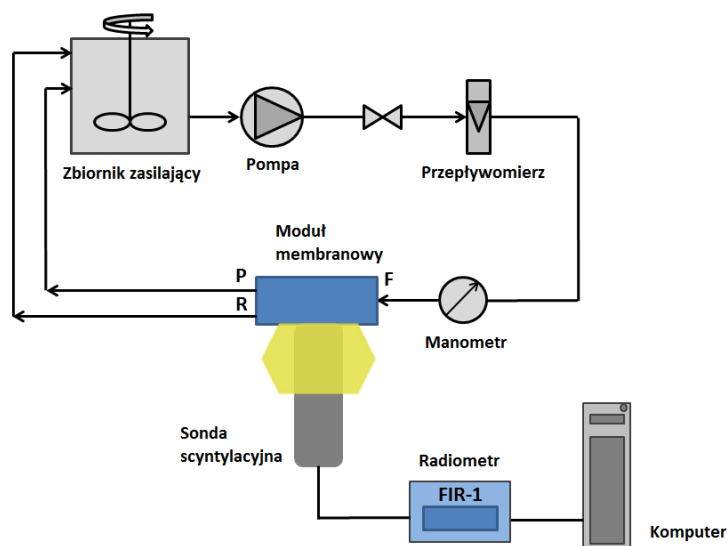
Pomimo wielu prowadzonych prac i szeregu wzmianek na temat blokowania membran (fouling) podstawowe mechanizmy rządzące tym zjawiskiem nie są nadal w pełni poznane [34-35]. W swojej rozprawie doktorskiej pt.: „Nowe znaczniki promieniotwórcze fazy ciekłej i stałej do zastosowań w badaniach procesów membranowych” podjęłam próbę zastosowania metody radioznacznikowej do badania procesów membranowych i zjawisk zachodzących w aparatach do filtracji membranowej. Badania te rozwinęłam w swoich dalszych pracach.

Techniki znacznikowe są bezinwazyjną metodą poznania dynamiki przepływu mediów w aparatach, dlatego też stanowią alternatywę dla innych sposobów poznawania zjawisk zachodzących wewnątrz tych urządzeń. Zastosowanie znaczników promieniotwórczych umożliwia użycie bardzo małych ilości znacznika z uwagi na bardzo dużą czułość detekcji promieniowania jonizującego. Pomiar z zastosowaniem radionuklidów, jako znaczników są pomiarami bezstykowymi, gdyż detekcja promieniowania może odbywać się zdalnie przez warstwy innych materiałów.

Wyniki badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej wykazały, że za pomocą metody radioznacznikowej można uzyskać wiele cennych informacji na temat zjawiska foulingu [36-39]. Z tego względu, sposób badania blokowania membran z wykorzystaniem radioznaczników stanowił podstawową metodę, którą postanowiłam wykorzystać do analizy tego zjawiska w modułach membranowych (rurowych i płaskich), które zastosowałam do usuwania radionuklidów i jonów metali z ciekłych odpadów. Prowadzone prace stanowiły kontynuację i rozwinięcie metod opracowanych w pracy doktorskiej.

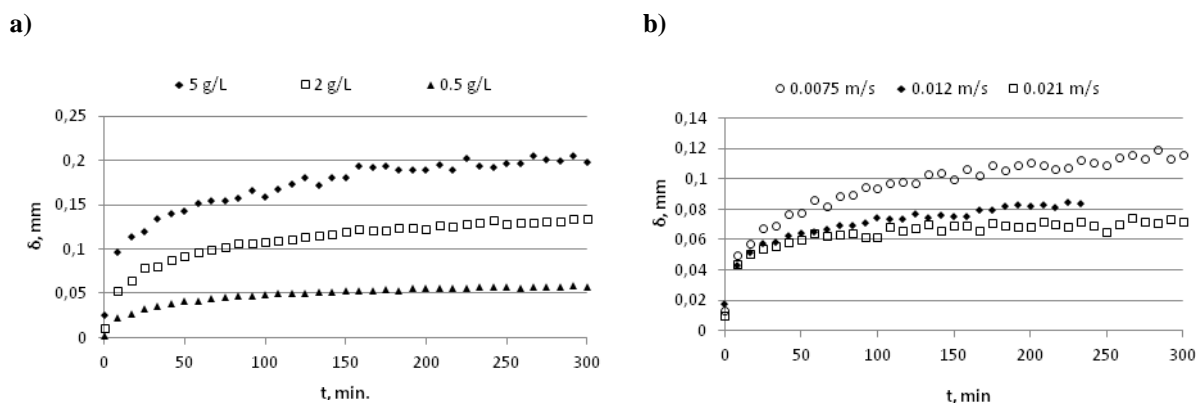
Pierwsze prace skupiły się na badaniu foulingu występującego w module płaskim pracującym w systemie krzyżowym (*ang. cross-flow*) w trakcie filtracji zawiesiny bentonitu,

jako materiału stosowanego w procesach filtracji wspomaganej sorpcją [H08]. Etap wyboru radioznacznika i przygotowania fazy znakowanej jest niezmiernie istotny dla uzyskania miarodajnych i wiarygodnych wyników eksperymentów. Radioznacznik powinien spełniać kilka podstawowych wymagań, do których należy zaliczyć przede wszystkim odpowiednio krótki czas połowicznego rozpadu; odpowiednio wysoką aktywność właściwą stosowanego radioizotopu oraz rodzaj i energię promieniowania wysyłanego przez izotop, możliwe do rejestracji podczas eksperymentu. Do znakowania fazy stałej – bentonitu - został wybrany ^{140}La , ze względu na relatywnie krótki okres półrozpadu ($t_{1/2} = 40,3 \text{ h}$), wysoką energię emitowanego promieniowania gamma ($E_1 = 0,8 \text{ MeV}$, $E_2 = 1,6 \text{ MeV}$), łatwą do detekcji, a także odpowiednią trwałość wiązania z bentonitem. Optymalne warunki adsorpcji lantanu na bentonicie wyznaczone doświadczalnie we wstępnych badaniach były następujące: pH w zakresie 5 - 7; czas potrzebny do osiągnięcia równowagi wynosił 5 min. Znakowana zawiesina stanowiła roztwór zasilający moduł membranowy, przedstawiony schematycznie na Rys. 10. Filtrację prowadziłam w układzie zamkniętym, tzn. strumienie permeatu i retentatu były zawracane do zbiornika surówki. Natomiast powstawanie warstwy osadu na powierzchni membrany rejestrowane było poprzez pomiar aktywności właściwej osadu dzięki sondzie scyntylacyjnej, umieszczonej pod modułem membranowym i połączonej z radiometrem.



Rys. 10. Schemat instalacji badawczej z modułem płaskim [H08].

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów wykazały możliwość zaproponowanej metody do wyznaczania, in situ, zarówno kinetyki tworzenia się osadu na membranie, wyznaczenia jego grubości oraz przepuszczalności, w zależności od warunków prowadzenia procesu. Przykładowe wyniki przedstawiono na Rys. 11.



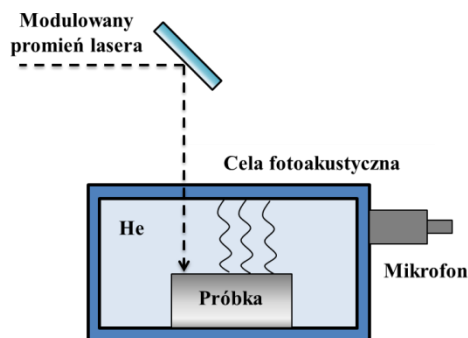
Rys. 11. Zmiana grubości osadu bentonitu na membranie płaskiej w zależności od: a) stężenia bentonitu, ($\Delta p = 0.15$ MPa, $u = 0.0075$ m/s); b) prędkości przepływu ciecży nad membraną ($\Delta p = 0.3$ MPa, $c = 2$ g/L).

Dzięki zastosowaniu metody radioznacznikowej, informacje o postępie blokowania membrany uzyskano in situ, podczas trwania eksperymentów. Takie narzędzie pozwala na szybką reakcję operatora i regulację warunków procesu w celu minimalizacji niekorzystnych efektów zjawiska foulingu. Dlatego tę nowatorską metodę można z powodzeniem zastosować do sterowania przebiegiem procesów membranowych. Ponadto, może ona być traktowana jako alternatywa lub uzupełnienie innych, znanych technik badania blokowania membran.

Osiągnięcie:

Ilościowe określenie zjawiska blokowania membrany płaskiej poprzez wyznaczenie grubości osadu utworzonego na powierzchni membrany.

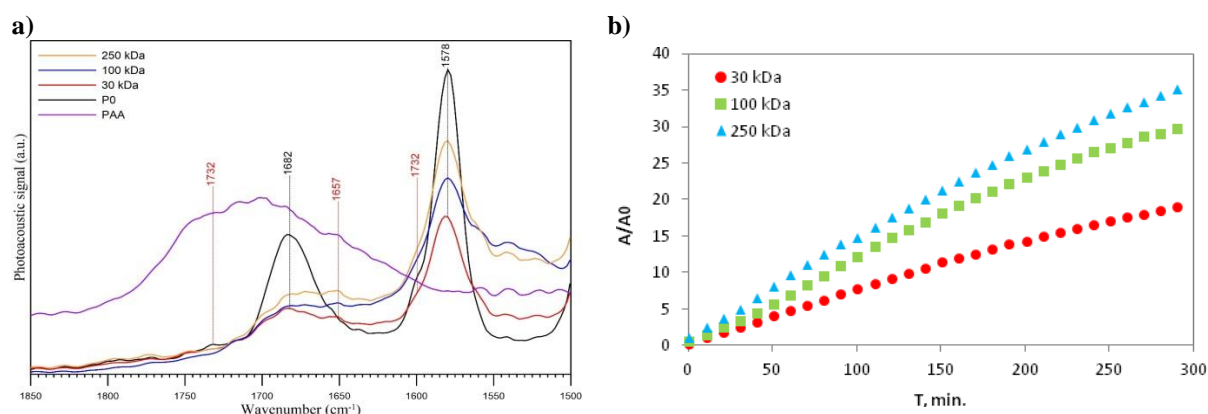
Inną techniką, którą obok metody radioznacznikowej, wykorzystałam do badania foulingu membran płaskich była spektroskopia fotoakustyczna (FT-IR/PAS) [H09]. Za pomocą techniki FT-IR/PAS (Rys. 12) można badać próbki optycznie nieprzezroczyste, rozpraszające promieniowanie podczerwone, o nieregularnym kształcie i różnej morfologii [40]. Podobnie jak techniki znacznikowe, jest to technika nieniszcząca, nie wymaga długich przygotowań materiału poddawanego analizie i można ją stosować w analizie materiałów warstwowych.



Rys. 12. Zasada spektroskopii fotoakustycznej.

Analizy powierzchni membran płaskich wykonanych z PES przeprowadzone z zastosowaniem spektroskopii fotoakustycznej (FT-IR/PAS) wykazały skuteczność tej metody do badania kinetyki foulingu takich membran [H09]. Jest to metoda wystarczająco czuła, aby można było za jej pomocą zarejestrować nawet niewielkie zmiany w grubości warstewki zgromadzonej membranie. Modelowymi cieczami w badaniach były roztwory rozpuszczalnego w wodzie poli(kwasu akrylowego) (PAA) o różnej masie cząsteczkowej oraz zawiesina gliny czerwonej. PAA i glina czerwona zostały wybrane jako modelowe substancje stosowane w naszej Pracowni często w procesach hybrydowych ultra- lub mikrofiltracji wspomaganą kompleksowaniem lub sorpcją, a których obecność w filtrowanych cieczach przyczynia się do blokowania membran i spadku strumienia produktu procesu. Prowadzone badania dotyczyły możliwości śledzenia in situ stopnia foulingu membran podczas filtracji tych dwóch rodzajów mediów, a także badania wpływu wielkości masy cząsteczkowej rozdzielanych cząstek na intensywność blokowania membrany. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów wykazały, że przebieg zjawiska foulingu, różny dla tych dwóch rodzajów filtrowanych mediów i zależny od masy cząsteczkowej PAA, można w prosty sposób zarejestrować za pomocą spektroskopii fotoakustycznej. Uzyskane wyniki zostały potwierdzone dwiema innymi metodami: techniką radioznacznikową (Rys. 13) oraz skaningową mikroskopią elektronową (SEM).

Ponadto wykazaliśmy, że metoda FT-IR/PAS może być zastosowana podczas doboru sposobu czyszczenia membran, a także do analizy skuteczności tych metod.



Rys. 13. Analiza wpływu wielkości cząstek PAA na fouling membrany płaskiej wykonanej z PES, MWCO=10 kDa; a) wyniki uzyskane przy zastosowaniu spektroskopii fotoakustycznej; b) wynik uzyskany przy użyciu metody radioznacznikowej [H09].

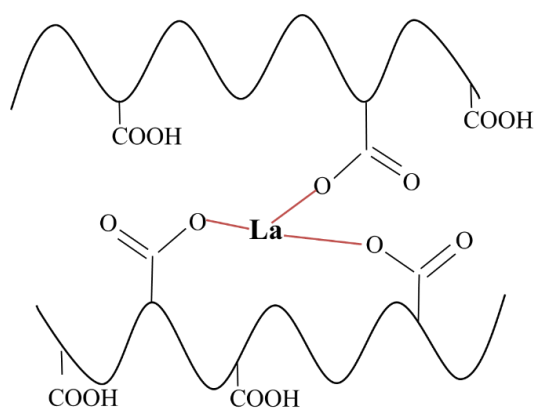
Kryterium zastosowania tej techniki stanowi możliwość wyodrębnienia odpowiedniego pasma na widmie absorpcyjnym pochodzącym od substancji osadzonej na membranie, które nie będzie pokrywało się z pasmami pochodzącymi od materiału membrany. Z tego właśnie względu, technika FT-IR/PAS okazała się być nieużyteczną w przypadku analizy membran wykonanych z regenerowanej celulozy, wykorzystywanych do filtracji kwasu poliakrylowego – na widmie absorpcyjnym nie było pasm pochodzących od PAA, które nie pokrywałyby się z pasmami pochodzącymi od RC.

Osiągnięcie:

- a) Opracowanie metody badania foulingu membran opartej na spektroskopii fotoakustycznej.
- b) Potwierdzenie uzyskanych wyników z wykorzystaniem innych metod (radioznacznikową oraz SEM).

O ile fouling, występujący w przypadku membran płaskich, np. wykonanych z polimerów, można stosunkowo prosto zbadać przy użyciu różnych metod (optycznych, fotoakustycznych), o tyle, w przypadku membran rurowych, jest to nieco trudniejsze. Szczególne wyzwanie stanowią membrany metaliczne lub ceramiczne, gdyż pobranie próbek takich materiałów do analiz, w przypadku zastosowania metod inwazyjnych, jest utrudnione.

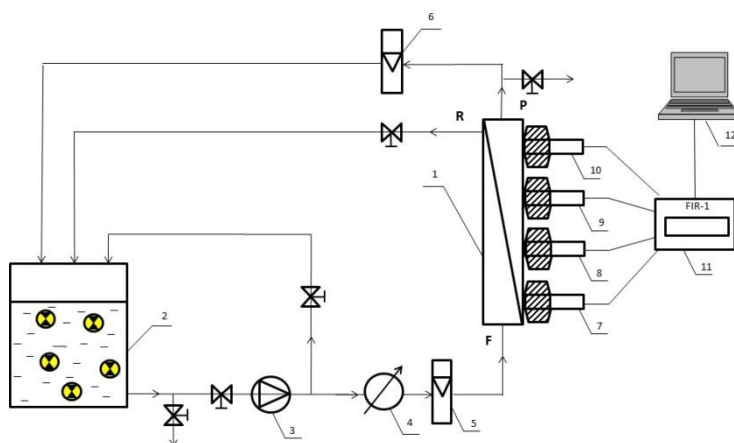
Membrany wykonane z tych materiałów stosowane są często do oczyszczania ciekłych odpadów promieniotwórczych lub innych ścieków przemysłowych, z uwagi na swoją trwałość i odporność na działanie promieniowania jonizującego oraz agresywnych substancji. W trakcie oczyszczania tych roztworów przy użyciu rurowych modułów membranowych, substancje wielkocząsteczkowe, użyte do kompleksowania jonów metali lub radionuklidów obecne w roztworach, powodują blokowanie powierzchni i porów membrany, a rozkład warstwy wydłuż membrany może być niejednorodny. Szybkość blokowania membrany oraz rozkład warstwy osadu będą zależały od warunków hydrodynamicznych w module oraz od rodzaju medium filtrowanego. Te parametry, wpływające na fouling membran rurowych, zostały przez nas zbadane przy zastosowaniu metody radioznacznikowej [H10] z wykorzystaniem modelowego związku, często stosowanego w procesach hybrydowych jako substancja wiążąca jony metali i radionuklidy – kwasu poliakrylowego. Do znakowania tego związku został zaproponowany izotop ^{140}La . Izotop ten uzyskano w wyniku naświetlania próbki $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ w strumieniu neutronów równym $5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$ w Reaktorze Maria (Świerk). W wyniku przeprowadzonych wcześniej eksperymentów określono warunki reakcji ^{140}La z PAA (pH, czas kontaktu, stosunek reagentów), a wykonując testy wymywania radioznacznika, wykazano, że wiązanie radionuklidu ^{140}La przez kwas poliakrylowy jest trwałe. Na poniższym schemacie został przedstawiony sposób wiązania La^{3+} przez cząsteczki kwasu poliakrylowego (Rys. 14). Jeden łańcuch PAA dostarcza wielu grup karboksylowych, które należą do najbardziej odpowiednich ligandów dla kationów lantanu [41].



Rys. 14. Schemat wiązania jonów La przez kwas poliakrylowy.

Wybrany, na podstawie opisanych powyżej eksperymentów, kwas poliakrylowy znakowany ^{140}La (^{140}La -PAA) został zastosowany do określenia foulingu ceramicznej membrany rurowej, będącej elementem jednej z instalacji membranowych wykorzystywanych w Pracowni do badań nad usuwaniem radionuklidów z roztworów wodnych lub modelowych ciekłych

odpadów promieniotwórczych (Rys. 15). W celu dokładnego określenia ilości PAA zgromadzonej w poszczególnych punktach membrany podczas filtracji roztworu PAA, wydłuż modułu membranowego (1) zostały umieszczone 4 sondy scyntylacyjne (7-10). Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwe było śledzenie „in-situ” foulingu membrany w poszczególnych jej częściach.



Rys. 15. Instalacja membranowa z ceramicznym modulem rurowym. 1 – moduł membranowy, 2 – zbiornik zasilający, 3 - pompa, 4 - manometr 5, 6 - przepływomierze, 7–10 – sondy scyntylacyjne, 11 - radiometr, 12-komputer. [H10].

Ponadto, wykazaliśmy, że w zależności od wielkości cząsteczek środka kompleksującego (30, 100 i 250 kDa), występuje inna kinetyka zjawiska foulingu oraz inny rozkład cząsteczek wzdłuż modułu membranowego. W celu opisu kinetyki foulingu zastosowałam dwa modele kinetyczne: pseudo-pierwszorzędowy i pseudo-drugorzędowy, przy czym obliczenia wykazały, że ten drugi lepiej opisuje blokowanie badanej membrany. Model ten można wyrazić w postaci równania:

$$\frac{dA_t}{dt} = k_2(A_e - A_t)^2$$

gdzie:

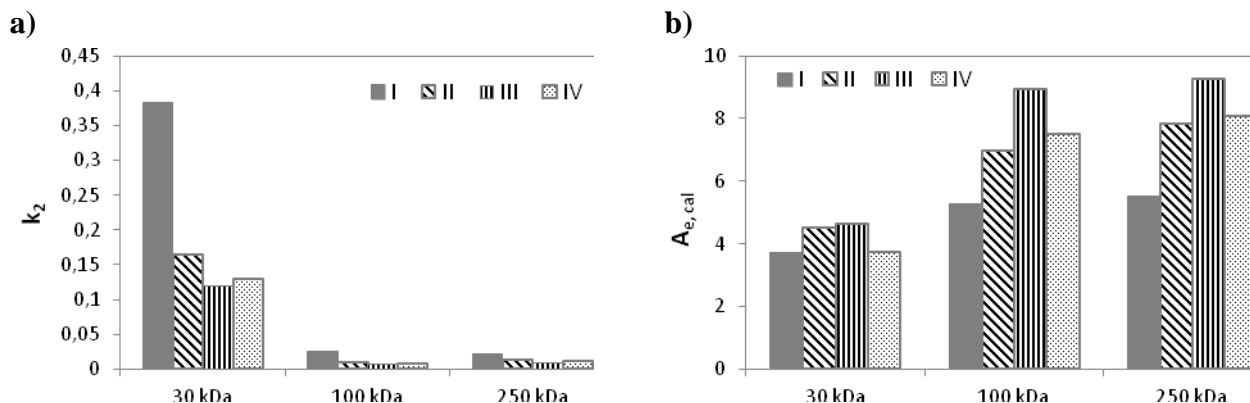
A_t - aktywność właściwa w czasie t ,

A_e -aktywność właściwa w stanie równowagi,

k_2 stała szybkości reakcji pseudo-drugorzędowej osadzania się PAA na membranie (1/min).

Kwas poliakrylowy o najniższej MW (tj. 30 kDa) najszybciej blokował membranę, powodując największy spadek strumienia permeatu, na co wskazuje spadek stałej szybkości reakcji – k_2 (Rys. 16). Jednak ilość osadu utworzonego na membranie (zobrazowana poprzez

wielkość zmierzonej aktywności właściwej warstwy osadu, A_e) jest w tym przypadku najmniejsza.



Rys. 16. Porównanie parametrów kinetycznych (a) stała szybkości reakcji i (b) A_e w stanie równowagi, uzyskane w różnych sektorach membrany (I – IV) dla PAA o różnych MW [H10].

Wskazuje to na istnienie różnych mechanizmów blokowania membrany, które zależą od wielkości cząstek zawartych w filtrowanym medium.

Wyniki opisanych w tej pracy badań pozwoliły na pełniejsze poznanie niekorzystnego zjawiska foulingu membran rurowych i odpowiednie sterowanie procesem w celu zwiększenia jego efektywności.

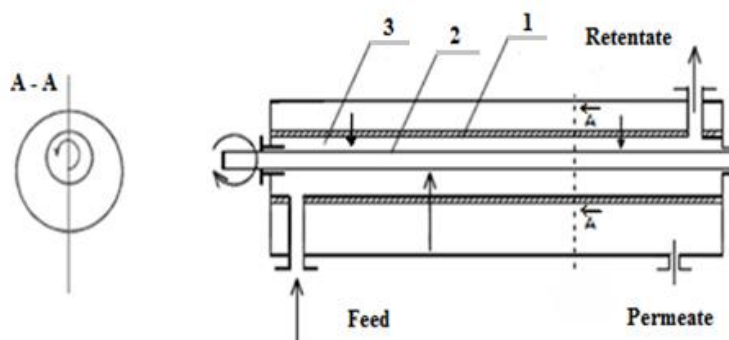
Osiągnięcie:

Opracowanie metody badania foulingu membran rurowych z wykorzystaniem radioznaczników.

5.2. Redukcja foulingu poprzez zastosowanie filtracji dynamicznej

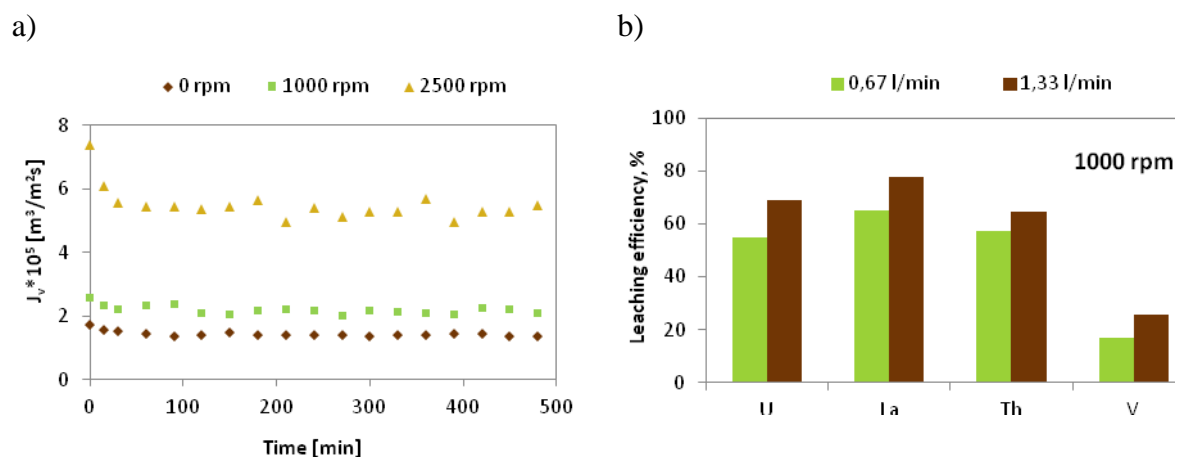
Badania nad zjawiskiem foulingu, wykonane różnymi metodami, opisanymi w rozdziale 5.1. umożliwiły lepsze poznanie tego niekorzystnego zjawiska a zarazem wskazały na możliwość jego ograniczenia. Minimalizacja foulingu jest możliwa, między innymi, dzięki odpowiedniemu kształtowaniu warunków hydrodynamicznych w modułach membranowych, np. poprzez zastosowanie filtracji dynamicznej. W swoich badaniach nad usuwaniem jonów

metali i radionuklidów, będących częścią opisywanego osiągnięcia naukowego [H04], [H07], a także we wcześniejszych pracach [16, 17, 32], wykorzystywałam moduł membranowy, który spełniał warunki aparatu do filtracji dynamicznej. Jest to moduł rurowy, w którym umieszczony jest rotor, którego obroty generują przepływ Couette-Taylor, tzw. przepływ helikoidalny.



Rys. 17. Schemat modułu z przepływem helikoidalnym. 1-membrana, 2-rotor, 3-przestrzeń z przepływem Couette-Taylor.

Stosowanie tego rozwiązania np. w procesie ługowania uranu z rud [H07], ujawniło wiele jego zalet, m.in. zmniejszenie grubości warstwy osadu powstającego na membranie podczas filtracji, a co za tym idzie mniejszy spadek strumienia permeatu w czasie, a więc zwiększenie wydajności procesu membranowego (Rys. 18a).



Rys. 18. Porównanie: a) strumienia permeatu w zależności od częstotliwości obrotów rotora (Ω); $Q_S=0,67$ l/min, b) wydajności ługowania pierwiastków z zależności od przepływu roztworu zasilającego (Q_S) [H07].

Ponadto, w module z przepływem helikoidalnym możliwe jest uzyskanie efektywnego wymieszania reagentów a co za tym idzie, wysokich współczynników przenoszenia masy, na

co wskazują zadowalające wartości stopnia ługowania uranu (Rys. 18b) uzyskane w tak prowadzonym procesie bez konieczności stosowania podwyższonej temperatury. Podobne wartości ługowania uranu można uzyskać prowadząc proces w reaktorze z mieszaniem, jednakże w tym przypadku niezbędne jest podwyższenie temperatury do 80°C.

Osiągnięcie:

Redukcja foulingu w rurowym module membranowym dzięki zastosowaniu filtracji dynamicznej.

6. Podsumowanie

Prace składające się na moje osiągnięcie naukowe stanowią szeroko pojętą analizę możliwości wykorzystania procesów membranowych do usuwania radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów. Zaproponowane procesy membranowe zostały przeze mnie zoptymalizowane pod względem skuteczności separacji niebezpiecznych składników tych odpadów. Ponadto, w celu zminimalizowania wystąpienia zjawiska blokowania membran i jego niekorzystnych skutków, co umożliwiłoby intensyfikację stosowanych procesów, przeanalizowałam parametry wpływające na to zjawisko oraz podjęłam próbę jego opisu i redukcji, w zależności od stosowanego układu badawczego.

Do głównych osiągnięć w zakresie wykorzystania nowych sorbentów do usuwania radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów poprzez zastosowanie membranowych technik hybrydowych należy zaliczyć:

- wykazanie możliwości zastosowania materiałów odpadowych z przemysłu jako adsorbentu radionuklidów i wykorzystania ich w procesie hybrydowym MF/sorpcja lub UF/sorpcja
- optymalizację procesu hybrydowego MF/sorpcja z wykorzystaniem popiołu lotnego (FA) pozwalającą na efektywne usunięcie radionuklidów z roztworów wodnych oraz na redukcję ilości sorbentu w stosunku do ilości sorbentu, która trzeba użyć w procesie sorpcji prowadzonym warunkach stacjonarnych;
- opisanie modelem matematycznym kinetyki sorpcji jonów Co^{2+} , Sr^{2+} i Cs^+ na kwasie alginowym oraz alginianie sodu;

- dekontaminację modelowych roztworów ciekłych odpadów w procesie hybrydowym UF/sorpcja z zastosowaniem alginianu sodu.

Poszukując innych możliwości zastosowania technik membranowych do oczyszczania roztworów promieniotwórczych przeprowadziłam szereg badań, których najważniejsze osiągnięcia to:

- opracowanie metody wstępnego oczyszczania płynów po szczelinowaniu hydraulicznym, w którym techniki membranowe stanowiły istotny element całego procesu;
- opracowanie metody skutecznego usuwania radionuklidów oraz innych związków nieorganicznych z roztworów promieniotwórczych za pomocą elektrodializy;
- określenie warunków separacji związków organicznych obecnych w roztworach promieniotwórczych np. w cieczach podekontaminacyjnych, z wykorzystaniem ED;
- wykorzystanie modułu membranowego w procesie ługowania uranu jednocześnie jako kontaktora a także do przetwarzania ciekłych odpadów pozostałych po ługowaniu rudy uranowej (proces hybrydowy - ługowanie/MF).

W celu intensyfikacji procesów membranowych stosowanych do usuwania radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów, podjęłam próbę zbadania niekorzystnego zjawisko blokowania membran. Analizując fouling wykorzystywałam technikę radioznacznikową, a także spektroskopie fotoakustyczną (FT-IR/PAS) i skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Do osiągnięć w tej części prac zaliczam:

- ilościowe określenie zjawiska blokowania membrany płaskiej poprzez wyznaczenie grubości osadu utworzonego na powierzchni membrany;
- opracowanie metody badania foulingu membran opartej na spektroskopii fotoakustycznej a także potwierdzenie uzyskanych wyników z wykorzystaniem innych metod (radioznacznikowej oraz SEM);
- opracowanie metody badania foulingu membran rurowych z wykorzystaniem radioznaczników;
- pełniejsze poznanie zjawiska foulingu membran rurowych, umożliwiające odpowiednie sterowanie procesem filtracji w celu zwiększenia jego efektywności;
- redukcję foulingu w rurowym module membranowym dzięki zastosowaniu filtracji dynamicznej.

Wyniki prac będących przedmiotem mojego osiągnięcia naukowego uprawniają do wyciągnięcia wniosku, że usuwanie radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów poprzez zastosowanie metod opartych na procesach membranowych jest korzystnym rozwiązaniem i może stanowić alternatywę dla innych metod wykorzystywanych w tym celu. Procesy hybrydowe oparte na technikach membranowych oraz wykorzystujące tanie, łatwo dostępne materiały jako czynniki wiążące jony metali i radionuklidy, podnoszą ekonomikę całego procesu i redukują wpływ na środowisko naturalne.

Wykazałam także, że niekorzystne zjawisko spadku wydajności procesu membranowego na skutek foulingu membran, można, po odpowiednim zdiagnozowaniu jego przyczyn i określeniu mechanizmów, zredukować. Uważam, że opisane przeze mnie osiągnięcie naukowe może stanowić krok w kierunku eliminacji przeszkód stojących na drodze do jeszcze szerszego zastosowania technik membranowych w różnych gałęziach przemysłu i ochronie środowiska.

7. Referencje:

- [1] M. Bodzek, Możliwości wykorzystania nanotechnologii i nanomateriałów w procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Cz. II, Membrany i procesy membranowe, *Technologia Wody*, **2020**, Nr 6 (74) 8-19
- [2] A.G. Fane, R. Wang, M.X. Hu, Synthetic Membranes for Water Purification: Status and Future, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3368 – 3386, DOI: 10.1002/anie.201409783
- [3] M. A. Glaus, A. Laube, L. R. Van Loon, A generic procedure for the assessment of the effect of concrete admixtures on the sorption of radionuclides on cement: Concept and selected results. *MRS Online Proceedings Library Archive* (**2003**) 807.
- [4] R. O. Abdel Rahman, H. A. Ibrahim, Yung-Tse Hung, Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review, *Water* **2011**, 3, 551-565; DOI:10.3390/w3020551
- [5] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications, **2001**, TECHNICAL REPORTS SERIES No. 402, IAEA, VIENNA
- [6] G. Zakrzewska-Trznadel, Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste, *Desalination*, **2013**, 321, 119–130. DOI: 10.1016/j.desal.2013.02.022.
- [7] A.K. Pabby, Membrane techniques for treatment in nuclear waste processing: global experience, *Membr. Technol.*, **2008**, 11, 9-13

- [8] D. Chen, X. Zhao, F. Li, X. Zhang, Rejection of nuclides and silicon from boron-containing radioactive waste water using reverse osmosis, *Sep.Purific.Technol.*, **2016**, 163, 92-99, DOI: 10.1016/j.seppur.2016.02.027
- [9] M. D. Garba, M. Usman, M. A. Jafar Mazumder, A. Al-Ahmed, Inamuddin, Complexing agents for metal removal using ultrafiltration membranes: a review, *Environ. Chem. Lett.*, **2019**, 17, 1195–1208, DOI: 10.1007/s10311-019-00861-5
- [10] B.M. Smyth, P.Todd, N. Bowman, Hyperbranched chelating polymers for the polymer-assisted ultrafiltration of boric acid. *Separ. Sci. Technol.*, **1999**, 34, 1925-1945.
- [11]. B.F. Smyth, R.R. Gibson, G.D. Janinen, T.W. Robinson, N.C. Schroeder, N. Stalnaker, Preconcentration of low levels of americium and plutonium from waste waters by synthetic water-soluble metal-binding polymers with ultrafiltration. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1998**, 234, 225-229.
- [12] G. Zakrzewska-Trznadel, M. Harasimowicz, Removal of radionuclides by membrane permeation combined with complexation, *Desalination* 2002, 144, 207–212, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00313-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00313-2)
- [13] G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, A. Miśkiewicz „Processing of radioactive solutions from the fuel cycle by means of membrane methods” in: „PET-MOF-CLEANWATER Project”, Warsaw, Poland, 2020 IChTJ, Warsaw, 2020 (red.: W. Starosta, B. Sartowska).
- [14] N. Uzał, A. Jaworska, A. Miśkiewicz, G. Zakrzewska-Trznadel, C. Cojocar, „Optimization of Co^{2+} ions removal from water solutions via polymer enhanced ultrafiltration with application of PVA and sulfonated PVA as complexing agents” *J. Colloid Interf. Sci.* **2011**, 362, 615–624
- [15] A. Miśkiewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, W. Starosta, Chapter 4 ”MOF assisted membrane process for removal of radionuclides and other hazardous elements from aqueous solutions” in UJ Monograph: „Waste PET-MOF-Cleanwater: Waste PET-Derived Metal-Organic Framework (MOFs) as Cost-effective Adsorbents for Removal of Hazardous Elements from Polluted Water, Editors: J. Ren, P. Nosizo Nomngongo, Tien-Chien Jen, 11/10/2022, DOI: 10.36615/9781776419463-04
- [16] C. Cojocar, G. Zakrzewska-Trznadel, A. Miśkiewicz, “Removal of cobalt ions from aqueous solutions by polymer assisted ultrafiltration using experimental design approach Part 2: Optimization of hydrodynamic conditions for a crossflow ultrafiltration module with rotating part”, *J. Haz. Mat.*, **2009**, 169, 610–620
- [17] C. Cojocar, G. Zakrzewska-Trznadel, M. Harasimowicz, A. Jaworska, A. Miśkiewicz, Optimization of polymer enhanced membrane filtration in helical apparatus, VII Scientific

Conference of Environment Engineering 4-7 June 2008, Ustroń, „Membrane and Membrane Processes in Environmental protection”, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, PAN, 2008, vol. 49 ISBN 83-8929, s. 359-363.

[18] L. Fuks, I. Herdzik-Koniecko, L. Maskalchuk, T. Leontieva, Clay-salt slimes of the JSC “Belaruskali” as potential engineering barriers in the radioactive waste repositories: Sorption of Cs(I), Sr(II), Eu(III) and Am(III). *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2018**, 15, 2047–2058

[19] L. Fuks, L. Maskalchuk, I. Herdzik-Koniecko, T. Leontieva, Clay-salt slimes of the “Belaruskali” - novel sorbents for management of liquid radioactive wastes and decontamination of environmental water streams, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2019**, 320 87-100

[20] T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res.*, 2003, 37, 4311-4330, DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00293-8

[21] Ji L., Xie S., Feng J., Li Y., Chen L.: Heavy metal uptake capacities by the common freshwater green alga *Cladophora fracta*. *J. Appl. Phys.*, 24, 979-983 (2012).45.

[22] A. Maureira, B.L. Rivas, Metal ions recovery with alginic acid coupled to ultrafiltration membrane. *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45, 573-581

[23] W. Plazinski, Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2013**, 197–198, 58–67, DOI: 10.1016/j.cis.2013.04.002.

[24] A. Mykowska, J. Hupka, Natural radioactivity of solid and liquid phases from shale oils and gas prospecting in Pomeriana, *Pol. J. Environ. Stud.*, **2014**, 23(6), 2137.

[25] A. Miśkiewicz; K. Kiegiel; I. Herdzik-Koniecko; L. Fuks; G. Zakrzewska- Koltuniewicz, Treatment of Liquid Radioactive Waste Containing Organic Substances, International Conference on Radioactive Waste Management Solutions for a Sustainable Future, IAEA, Wiedeń, Austria, 1–5 Listopada **2021**

[26] A. Miśkiewicz, S. Velizarov, „Effect of molecular mass on boron-doped diamond anodic mineralization of water-soluble organic polymers” *Sep. Purif. Technol.* **2011**, 83, 166-172,

[27] Y., Zhang, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van Der Bruggen, Separation of small organic ions from salts by ion-exchange membrane in electrodialysis. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **2010**, 57, 2070–2078.

[28] K. Majewska-Nowak, Wykorzystanie metod elektromembranowych do odsalania roztworów zawierających substancje organiczne, *Ochrona Środowiska*, **2014**, Vol. 36(4), 33-43

- [29] E. Drioli, E. Crurcio, G. Di Profio, State of the art and recent progresses in membrane contactors. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2005**, 83(3), 223-233, DOI: 10.1205/cherd.04203
- [30] A. Mansourizadeh, I. Rezaei, W. J. Lau, M. Q. Seah, A. F. Ismail, A review on recent progress in environmental applications of membrane contactor technology, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10(3), 107631, DOI: 10.1016/j.jece.2022.107631
- [31] A. Markowska-Radomska, E. Dłuska, G. Zakrzewska-Kołodziej, A. Miśkiewicz: Odzysk metali ziem rzadkich z roztworów po ługowaniu magnesów trwałych w procesie zintegrowanym z wykorzystaniem emulsyjnych membran ciekłych. *Inż. Ap. Chem.*, **2017**, 56, 4, 128-129
- [32] G. Zakrzewska-Trznadel, M. Harasimowicz, A. Miśkiewicz, A. Jaworska, E. Dłuska, S. Wroński "Reducing fouling and boundary-layer by application of helical flow in ultrafiltration module employed for radioactive wastes processing, *Desalination*, **2009**, 240, 108-116,
- [33] K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Kołodziej, D. Gajda, A. Miśkiewicz, A. Abramowska, P. Biełuszka, B. Danko, E. Chajduk, S. Wołkiewicz, Dictyonema black shale and Triassic sandstones as potential sources of uranium. *Nukleonika*, **2015**, 60(3), 515-522, doi: 10.1515/nuka-2015-0096;
- [34] H. S. Abid, D. J. Johnson, R. Hashaikeh, N. Hilal, A review of efforts to reduce membrane fouling by control of feed spacer characteristics, *Desalination*, **2017**, 420, 384-402, DOI: 10.1016/j.desal.2017.07.019
- [35] M. Parau, T. F. Johnson, J. Pullen, D. G. Bracewell, Analysis of fouling and breakthrough of process related impurities during depth filtration using confocal microscopy, *Biotechnol. Prog.*, **2022**, 38, 3233, DOI: 10.1002/btpr.3233
- [36] A. Miśkiewicz, G. Zakrzewska-Trznadel, A. Jaworska, A. Dobrowolski, Zastosowanie technik izotopowych do badania procesów membranowych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, PAN*, **2010**, vol.66, ISBN 978-83-89293-91-6, s.49-59;
- [37] A. Miśkiewicz, G. Zakrzewska-Trznadel, A. Jaworska-Sobczak, Zastosowanie metody znaczników promieniotwórczych do badań procesów membranowych i aparatów do filtracji membranowej, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, PAN*, **2012**, vol. 96, ISBN 978-83-89293-23-7, s.199-210;
- [38] A. Miśkiewicz, G. Zakrzewska-Trznadel, A. Dobrowolski, A. Jaworska-Sobczak, Using tracer methods and experimental design approach for examination of hydrodynamic conditions in membrane separation modules, *Appl. Rad. Isotop.*, **2012**, 70, 837-847
- [39] A. Miskiewicz, G. Zakrzewska-Trznadel Investigation of hydrodynamic behavior of membranes using radiotracer techniques, *EPJ Web of Conferences*, **2013**, 50, 01005

[40] J. Kurczewska, J. Ryczkowski, S. Pasieczna-Patkowska, G. Schroeder, Photoacoustic infrared spectroscopic studies of silica gels with organically functionalized surface, *Spectrosc. Lett.* **2016**, 49(8), 529–534, DOI: 10.1080/00387010.2016.

[41] X. Qi, Z. Wang, S. Ma, L. Wu, S. Yang, J. Xu, Complexation behavior of poly(acrylic acid) and lanthanide ions, *Polymer*, 2014, 55(5), 1183-1189, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.01.051

8. Opis cyklu publikacji

Opisywane osiągnięcie naukowe pt. „Usuwanie radionuklidów i metali ciężkich z ciekłych odpadów poprzez zastosowanie metod opartych na procesach membranowych” opiera się na cyklu 10-ciu publikacji naukowych, których jestem współautorem (**[H01]-[H10]**), a które zostały opublikowane w międzynarodowych czasopismach recenzowanych (łącznie IF, zgodnie z rokiem opublikowania, wynosi 34,793), oraz będących na liście ministerialnej czasopism naukowych w 2023 roku (łącznie liczba punktów MNiSW wynosi 910). Wszystkie publikacje powstały po uzyskaniu tytułu doktora. W 9 pracach cyklu jestem autorem korespondencyjnym a w 7 z nich, również pierwszym autorem. Są to:

- **[H01]** L. Fuks, **A. Miśkiewicz***, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Sorption-Assisted Ultrafiltration Hybrid Method for Treatment of the Radioactive Aqueous Solutions, *Chemistry*, **2022**, 4, 1076–1091. DOI: 10.3390/chemistry4030073

IF (w 2022): brak	IF (w 2023): 2,1
Punkty MNiSW: brak	Liczba cytowań*: 3/1

*Liczba cytowań ogółem/Liczba cytowań, bez autocytaowań

W tej pracy została przedstawiona możliwość wykorzystania taniego materiału odpadowego, czyli odpadu (szlamu) z przemysłu nawozów sztucznych, (*clay-salt slime, CSS*), jako adsorbentu, w procesie oczyszczania ciekłych opadów promieniotwórczych metodą hybrydową - ultrafiltracja/sorpcja. W celu uzyskania optymalnych wyników usunięcia radionuklidów zaproponowałam, na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, zastosowanie odpowiednich warunków procesowych oraz rodzaju membrany, które następnie zostały przetestowane.

Mój udział w powstaniu pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentów filtracji wspomaganej sorpcją, analizie i interpretacji otrzymanych wyników oraz współudziale w przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu. Przygotowywałam także odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- [H02] L. Fuks*, A. Miśkiewicz*, I. Herdzik-Koniecko, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz. Fly Ash as a Potential Adsorbent for Removing Radionuclides from Aqueous Solutions in an Adsorption-Membrane Assisted Process Compared to Batch Adsorption. *Membranes* **2023**, 13, 572, DOI: 10.3390/membranes13060572

IF: 4.106	IF (w 2023): 4,106
Punkty MNiSW: 100 pkt	Liczba cytowań: -publikacja nowa

Publikacja ta prezentuje możliwość zastosowania materiału odpadowego, jakim jest popiół lotny, w procesie mikrofiltracji wspomaganej sorpcją do oczyszczania ciekłych odpadów promieniotwórczych. W artykule porównaliśmy efektywność usuwania radionuklidów obecnych w ciekłych odpadach, uzyskaną przy zastosowaniu hybrydowego procesu MF-adsorpcja oraz metody stacjonarnej adsorpcji, prowadzonej w reaktorze z mieszaniem. Wyniki badań zaprezentowanych w tej pracy wykazały, że stosując metodę hybrydową można uzyskać porównywalną skuteczność usunięcia radionuklidów do tej, jaką uzyskuje się poprzez zastosowanie metody konwencjonalnej, przy jednoczesnym zmniejszeniu użytej masy sorbentu.

Mój udział w powstaniu pracy polegał zaplanowaniu eksperymentów filtracji wspomaganej, analizie i interpretacji otrzymanych wyników oraz współudziale w przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu. Przygotowywałam także odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- [H03] A. Miśkiewicz*, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Application of biosorbents in hybrid ultrafiltration/sorption processes to remove radionuclides from low-level radioactive waste, *Desalination and Water Treatment*, **2021**, 242, 47–55, DOI: 10.5004/dwt.2021.27870

IF (w 2021): 1,254	IF (w 2023): 1,273
Punkty MNiSW: 100 pkt	Liczba cytowań: 2/-

W pracy tej podjęłam próbę oceny możliwości wykorzystania biosorbentów: kwasu alginowego i alginianu sodu, do usuwania wybranych radionuklidów z roztworów wodnych i ciekłych odpadów promieniotwórczych z wykorzystaniem hybrydowego procesu ultrafiltracja/sorpcja. Przeprowadziłam serię badań, w wyniku których określiłam optymalne warunki adsorpcji modelowych kationów występujących w ciekłych odpadach promieniotwórczych takich jak: Co^{2+} , Sr^{2+} i Cs^+ na w/w biosorbentach. Zaproponowałam także opisanie procesu sorpcji modelem kinetycznym, przy czym obliczenia wykazały, że model pseudo-drugorzędowy dobrze opisuje proces sorpcji wybranych kationów na wybranych biosorbentach. Przy ustalonych warunkach sorpcji (pH, stosunek reagentów, czas reakcji) przeprowadziłam proces UF/sorpcja z roztworami zawierającym radionuklidy ^{60}Co oraz ^{85}Sr , uzyskując wysokie współczynniki dekontaminacji (DF).

Mój udział w powstaniu pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu i wykonaniu eksperymentów filtracji wspomaganej, analizie i interpretacji otrzymanych wyników oraz przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu. Przygotowywałam także odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- [H04] A. Miśkiewicz*, W. Starosta, R. Walczak and G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, MOF-Based Sorbents Used for the Removal of Hg^{2+} from Aqueous Solutions via a Sorption-Assisted Microfiltration, *Membranes*, 2022, 12, 1280, DOI: 10.3390/membranes12121280

IF (w 2022): 4,106	IF (w 2023): 4,2
Punkty MNiSW: 100 pkt	Liczba cytowań: -

W tej pracy wykazaliśmy, że do metody hybrydowej, opartej na procesie membranowym zastosowanej do oczyszczania ciekłych odpadów, można wykorzystać także nowoczesne materiały typu MOF (*ang. Metal Organic Framework*). W pierwszym etapie prac opracowane zostały metody syntezy dwóch rodzajów sorbentów metaloorganicznych, typu UiO-66 - modyfikowanego kwasem tioglikolowym oraz kompozytu UiO-66 z celulozą. Po potwierdzeniu uzyskania oczekiwanego sorbentu, do czego wykorzystano techniki takie jak: skaningowa mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości (SEM), dyfrakcja rentgenowska (XRD) oraz spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF), przeprowadzone zostały badania z wykorzystaniem uzyskanego sorbentu do usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych w procesie mikrofiltracji wspomaganej sorpcją (*SAMF, sorption-*

assisted microfiltration). Wpływ warunków hydrodynamicznych, panujących w module membranowym, na stabilność sorbentu w trakcie eksperymentu okazały się kluczowym parametrem determinującym możliwość skutecznego usunięcia jonów Hg^{2+} z roztworów wodnych.

Mój udział w powstaniu pracy polegał na przygotowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentów filtracji wspomaganej sorpcją, analizie i interpretacji otrzymanych wyników, przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu. Przygotowywałam także odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- **[H05]** A. Abramowska, D. K. Gajda, K. Kiegiel, **A. Miśkiewicz**, P. Drzewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Purification of flowback fluids after hydraulic fracturing of Polish gas shales by hybrid methods, *Separation Science and Technology*, **2018**, 53 (8), 1207–1217, DOI: 10.1080/01496395.2017.1344710

IF (w 2018): 1,37	IF (w 2023): 2,799
Punkty MNiSW: 25 pkt	Liczba cytowań: 7/7

W pracy tej wykazaliśmy, że metody membranowe są skuteczne także w oczyszczaniu ciekłych odpadów przemysłowych o złożonym składzie, do których można zaliczyć płyny pozabiegowe po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych. Szczególnie skuteczny okazał się proces odwróconej osmozy (RO), który został zastosowany w końcowym etapie oczyszczania płynu. W wyniku tego procesu usunięte zostały, nie tylko substancje wielkocząsteczkowe, ale także większość jonów obecnych w płynie.

Mój udział w powstaniu pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu eksperymentów z zastosowaniem procesów membranowych, analizie i interpretacji otrzymanych wyników, opisanie fragmentu badań dotyczącego zastosowania procesów membranowych w oczyszczaniu płynów po szczelinowaniu hydraulicznym łupków, oraz współudziale w przygotowywaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- **[H06]** **A. Miśkiewicz***, A. Nowak, J. Pałka, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Liquid Low-Level Radioactive Waste Treatment Using an Electrodialysis Process, *Membranes*, **2021** 11, 324 p. 1-12, doi.org/10.3390/membranes11050324

IF (w 2021): 4,106	IF (w 2023): 4,2
Punkty MNiSW: 100 pkt	Liczba cytowań: 7/5

W tej pracy została zaprezentowana możliwość zastosowania jednej z technik elektromembranowych - elektrodializy (ED) do zateżniania radionuklidów z modelowych roztworów ciekłych odpadów oraz do separacji związków organicznych. Przetestowanie, zaproponowanych przeze mnie, warunków procesu oczyszczania (natężenie oraz napięcie prądu, stosunek prędkości przepływu diluatu i koncentratu) doprowadziło do ustalenia optymalnych parametrów elektrodializy. Zastosowanie tych parametrów doprowadziło do efektywnej separacji radionuklidów oraz testowanych modelowych związków organicznych.

Mój udział w powstaniu pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentów z zastosowaniem procesu elektrodializy, wykonaniu badań w ramach realizowanych pod moją opieką prac inżynierskich studentów: Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej PW (Jedrzeja Pałka) oraz Wydziału Chemii PW (Agnieszki Nowak), analizie i interpretacji otrzymanych wyników oraz przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu. Przygotowywałam także odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- [H07] A. Miśkiewicz*, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, E. Dłuska, P. F. Walo, Application of membrane contactor with helical flow for processing uranium ores, *Hydrometallurgy*, **2016**, 163, 108–114, DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.03.017

IF (w 2016): 1,933	IF (w 2023): 4,217
Punkty MNiSW: 45 pkt	Liczba cytowań: 3/3

Publikacja ta prezentuje możliwość prowadzenia procesu ługowania rudy uranowej w kontaktorze membranowym. Dobór odpowiednich warunków procesu umożliwił otrzymanie stopnia wyługowania uranu, w procesie prowadzonym w temperaturze pokojowej w aparacie membranowym, porównywalnego z tym, który można uzyskać prowadząc proces w reaktorze stacjonarnym w mieszanym w temperaturze 80°C, co czyni proces hybrydowy mniej energochłonnym. Dodatkową zaletą zastosowania kontaktora membranowego było prowadzenie dwóch procesów (ługowania i separacji faz) w jednym aparacie.

Mój udział w powstaniu pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentów z zastosowaniem kontaktora membranowego w procesie ługowania rud uranu, wykonaniu badań w ramach realizowanej pod moją opieką pracy magisterskiej

studenta Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej PW (Pawła Walo), analizie i interpretacji otrzymanych wyników oraz przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu. Przygotowywałam także odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- [H08] A. Miśkiewicz*, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, The application of the radiotracer method for the investigation of the cake layer formation on the membrane surface in the cross-flow flat-sheet membrane module, *Desalination and Water Treatment*, **2018**, 128, 228–235, DOI: 10.5004/dwt.2018.22866

IF (w 2018): 1,234	IF (w 2023): 1,273
Punkty MNiSW: 100 pkt	Liczba cytowań: 3/1

W artykule tym opisujemy wyniki badań blokowania membran płaskich podczas filtracji zawiesiny bentonitu, jako materiału stosowanego w procesach filtracji wspomaganą sorpcją. Badania zostały przeprowadzone z użyciem radioznacznika dobranego odpowiednio do znakowanej fazy. Eksperymenty wykazały możliwość zastosowania zaproponowanej metody do wyznaczania in situ, zarówno kinetyki tworzenia się osadu na membranie, jak i przepuszczalności warstwy osadu oraz jego oporu.

Mój udział w powstaniu pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentów z wykorzystaniem metody radioznacznikowej wybranych modułów membranowych, analizie i opracowaniu otrzymanych wyników oraz przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu. Przygotowywałam także odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- [H09] A. Miśkiewicz*, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, S. Pasieczna-Patkowska, Photoacoustic spectroscopy as a potential method for studying fouling of flat-sheet ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, **2019**, 583, 59-69, DOI: 10.1016/j.memsci.2019.04.048

IF (w 2019): 7,183	IF (w 2023): 9,5
Punkty MNiSW: 140 pkt	Liczba cytowań: 5/5

Ten artykuł stanowi również opis badania foulingu membran stosowanych do oczyszczania ciekłych odpadów. W tej pracy zaproponowałam wykorzystanie innej metody badania foulingu – spektroskopii fotoakustycznej (*ang. PAS, photoacoustic spectroscopy*) oraz

porównanie otrzymanych wyników z rezultatami badań prowadzonych z wykorzystaniem radioznaczników oraz spektroskopii elektronowej (SEM).

Mój udział w powstaniu pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentów z wykorzystaniem metody radioznacznikowej oraz fotoakustycznej wybranych modułów membranowych, analizie i opracowaniu otrzymanych wyników oraz przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu. Przygotowywałam także odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- [H10] A. Miśkiewicz*, G. Zakrzewska-Kołodziej Application of the radiotracer method to study the fouling of tubular microfiltration membranes, *Desalination*, 2022, 534,115795, DOI: 10.1016/j.desal.2022.115795

IF (w 2022): 9,501	IF (w 2023): 9,9
Punkty MNiSW: 200 pkt	Liczba cytowań: -

W pracy tej wykazaliśmy, że zjawisko foulingu, powodujące spadek wydajności filtracji rurowych membran ceramicznych często wykorzystywanych do oczyszczania ciekłych odpadów promieniotwórczych również można badać przy użyciu radioznaczników. Jako modelowe substancje powodujące blokowanie membrany wykorzystaliśmy kwas poliakrylkowy o różnej masie cząsteczkowej, stosowany w procesach hybrydowych UF/kompleksowanie lub MF/kompleksowanie i wykazaliśmy, że w zależności od wielkości cząsteczek kompleksanta, występuje inna kinetyka foulingu oraz inny rozkład cząsteczek wzdłuż modułu membranowego. Wyniki opisanych w tej pracy badań pozwoliły na pełniejsze poznanie niekorzystnego zjawiska foulingu i odpowiednie sterowanie procesem w celu zwiększenia jego efektywności.

Mój udział w powstaniu pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentów radioznacznikowych wybranych procesów membranowych, analizie i opracowaniu otrzymanych wyników oraz przygotowaniu i wysłaniu manuskryptu. Przygotowywałam także odpowiedzi na uwagi recenzentów.

Oprócz wymienionych powyżej 10-ciu prac, wchodzących w skład osiągnięcia, wspomnieć należy o 14 dodatkowych publikacjach autorki, które stanowią suplement (materiał pomocniczy). Poniższy spis dotyczy tylko tych publikacji autorki, które zostały zacytowane w niniejszym opracowaniu przy okazji opisu osiągnięcia naukowego. Są to:

1. **A. Miśkiewicz**, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, W. Starosta, Chapter 4 "MOF assisted membrane process for removal of radionuclides and other hazardous elements from aqueous solutions" in UJ Monograph „Waste PET-MOF-Cleanwater: Waste PET-Derived Metal-Organic Framework (MOFs) as Cost-effective Adsorbents for Removal of Hazardous Elements from Polluted Water, (Eds: J. Ren, P. Nosizo Nomngongo, Tien-Chien Jen), **2022**, DOI: <https://doi.org/10.36615/9781776419463-04>
2. G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, **A. Miśkiewicz** „Processing of radioactive solutions from the fuel cycle by means of membrane methods” in: „PET-MOF-CLEANWATER Project” (red.: W. Starosta, B. Sartowska), **2020**, IChTJ, Warsaw, Poland,
3. **A. Miśkiewicz**, G. Zakrzewska-Trznadel, A. Jaworska-Sobczak, „Zastosowanie metody znaczników promieniotwórczych do badań procesów membranowych i aparatów do filtracji membranowej, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, PAN, **2012**, vol. 96, 199-210, ISBN 978-83-89293-23-7,
4. **A. Miśkiewicz**, G. Zakrzewska-Trznadel, A. Jaworska, A. Dobrowolski, „Zastosowanie technik izotopowych do badania procesów membranowych”, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, PAN, **2010**, vol.66, 49-59, ISBN 978-83-89293-91-6,
5. C. Cojocar, G. Zakrzewska-Trznadel, M. Harasimowicz, A. Jaworska, **A. Miśkiewicz**, Optimization of polymer enhanced membrane filtration in helical apparatus, VII Scientific Conference of Environment Engineering 4-7 June 2008, Ustroń, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, PAN, **2008**, vol. 49, ISBN 83-8929, s. 359-363.
6. K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, D.Gajda, **A. Miśkiewicz**, A. Abramowska, P. Biełuszka, B. Danko, E. Chajduk, S. Wołkowicz, “Dictyonema black shale and Triassic sandstones as potential sources of uranium”, *Nukleonika*, **2015**, 60(3), 515-522, doi: 10.1515/nuka-2015-0096;
7. **A. Miśkiewicz**, G. Zakrzewska-Trznadel Investigation of hydrodynamic behavior of membranes using radiotracer techniques, *EPJ Web of Conf.*, **2013**, 50, 01005
8. **A. Miśkiewicz**, G. Zakrzewska-Trznadel, A. Dobrowolski, A. Jaworska-Sobczak “Using tracer methods and experimental design approach for examination of hydrodynamic conditions in membrane separation modules, *Appl. Rad. Isotop.*, **2012**, 70, 837-847,
9. N. Uzał, A. Jaworska, **A. Miśkiewicz**, G. Zakrzewska-Trznadel, C. Cojocar, Optimization of Co^{2+} ions removal from water solutions via polymer enhanced ultrafiltration with application of PVA and sulfonated PVA as complexing agents, *J. Col. Interf. Sci.*, **2011**, 362, 615–624,

10. **A. Miśkiewicz**, S. Velizarov, Effect of molecular mass on boron-doped diamond anodic mineralization of water-soluble organic polymers, *Sep. Purif. Technol.*, **2011**, 83, 166-172,
11. C. Cojocar, G. Zakrzewska-Trznadel, **A. Miśkiewicz**, Removal of cobalt ions from aqueous solutions by polymer assisted ultrafiltration using experimental design approach Part 2: Optimization of hydrodynamic conditions for a crossflow ultrafiltration module with rotating part, *J. Haz. Mat.*, **2009**, 169, 610–620,
12. G. Zakrzewska-Trznadel, M. Harasimowicz, **A. Miśkiewicz**, A. Jaworska, E. Dłuska, S. Wroński, Reducing fouling and boundary-layer by application of helical flow in ultrafiltration module employed for radioactive wastes processing, *Desalination*, **2009**, 240, 108-116,
13. A. Markowska-Radomska, E. Dłuska, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, **A. Miśkiewicz**: Odzysk metali ziem rzadkich z roztworów po ługowaniu magnezów trwałych w procesie zintegrowanym z wykorzystaniem emulsyjnych membran ciekłych. *Inż. Ap. Chem.*, **2017**, 56, 4, 128-129
14. K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, D.Gajda, **A Miśkiewicz**, A. Abramowska, P. Biełuszka, B. Danko, E. Chajduk, S. Wołkowicz, Dictyonema black shale and Triassic sandstones as potential sources of uranium. *Nukleonika*, **2015**, 60(3), 515-522, doi: 10.1515/nuka-2015-0096;