

## **Autoreferat**

- 1. Imię i nazwisko: IZABELA KOWALSKA**
- 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe - z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:**
  - a) 2000 – magister inżynier ochrony środowiska, Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, kierunek studiów: Ochrona Środowiska, specjalność: Systemy Ochrony Wód i Gleby;
  - b) 2004 – doktor nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska. Tytuł rozprawy doktorskiej: *„Zastosowanie procesu ultrafiltracji do usuwania anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych”*.
- 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:**
  - a) 2004 - 2006 – asystent naukowo-dydaktyczny, Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska;
  - b) 2006 - 2014 – adiunkt naukowo-dydaktyczny, Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska.
- 4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):**
  - a) **tytuł osiągnięcia naukowego:** jednotematyczny cykl publikacji pt.: **„Zastosowanie jednostkowych oraz zintegrowanych procesów wymiany jonowej i ultrafiltracji do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych”**

**b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)**

- [B1] **Izabela Kowalska:** Dead-end and cross-flow ultrafiltration of ionic and non-ionic surfactants. *Desalination and Water Treatment*. 2012, vol. 50, nr 1-3, s. 397-410 (udział 100%)
- [B2] **Izabela Kowalska:** Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange. *Desalination*. 2008, vol. 221, nr 1-3, s. 351-357 (udział 100%)
- [B3] **Izabela Kowalska:** Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej. *Ochrona Środowiska*. 2009, vol. 31, nr 1, s. 25-29 (udział 100%)
- [B4] **Izabela Kowalska:** Regeneracja żywic jonowymiennych stosowanych do separacji anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska*. 2012, vol. 34, nr 2, s. 39-42 (udział 100%)
- [B5] **Izabela Kowalska:** Ion-exchange-ultrafiltration system for surfactants removal from water solutions. *Desalination and Water Treatment*. 2011, vol. 25, s. 47-53 (udział 100%)
- [B6] **Izabela Kowalska:** Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych w hybrydowym układzie oczyszczania: wymiana jonowa – ultrafiltracja. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska*. 2010, s. 271-277 (udział 100%)
- [B7] **Izabela Kowalska:** Separation of anionic surfactants in a sequential ultrafiltration - ion exchange purification system. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2012, vol. 21, nr 3, s. 677-684 (udział 100%)
- [B8] **Izabela Kowalska:** Separation of anionic surface-active agents in an integrated ion exchange - sedimentation - ultrafiltration purification system. *Environment Protection Engineering*. 2010, vol. 36, nr 3, s. 33-42 (udział 100%)
- [B9] **Izabela Kowalska:** Oczyszczanie ścieków zawierających detergenty w zintegrowanym procesie ultrafiltracja-MIEX(R). *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska*. 2008, s. 243-246 (udział 100%)
- [B10] **Izabela Kowalska:** Zastosowanie zintegrowanego systemu ultrafiltracji i wymiany jonowej do oczyszczania ścieków z produkcji środków czystości. *Przemysł Chemiczny*. 2012, t. 91, nr 4, s. 574-577 (udział 100%)

### **c) omówienie celu naukowego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

#### **Tło problemu**

Substancje powierzchniowo czynne (SPC), zwane również surfaktantami lub tenzydami, są związkami, które gromadząc się na granicy rozdziału faz, zmieniają w zdecydowany sposób właściwości powierzchniowe cieczy, w której są rozpuszczone [6]. SPC należą do szerokiej grupy związków amfipatycznych, które w swojej asymetrycznej strukturze molekularnej posiadają część hydrofilową i hydrofobową. W zależności od zdolności cząsteczek SPC do dysocjacji w roztworach wodnych, związki te dzieli się na jonowe (anionowe (ASPC), kationowe (KSPC), amfoteryczne) oraz niejonowe (NSPC).

Substancje powierzchniowo czynne, ze względu na właściwości użytkowe (zdolności zwilżające, dyspergujące, pianotwórcze, myjące, piorące i emulgujące) znajdują zastosowanie niemal we wszystkich dziedzinach przemysłu. Konsekwencją powszechnego wykorzystania tej grupy związków jest ich znaczna produkcja, która w roku 2000 wyniosła około 17 milionów ton [93]. Dominujące znaczenie mają anionowe substancje powierzchniowo czynne, których udział w światowej produkcji stanowi ok. 50-60% [93]. Jednocześnie szacuje się roczny wzrost produkcji SPC na poziomie 3-4% w skali światowej i 1,5-2% w Unii Europejskiej. Produkcja SPC w krajach członkowskich Unii Europejskiej w roku 2012 wyniosła łącznie 2,92 mln. ton, z udziałem ASPC przekraczającym 41% [14].

W miarę zwiększającego się zużycia SPC zauważa się niekorzystne zjawiska związane z ich wpływem na czystość zbiorników wodnych i gleby. Szkodliwość surfaktantów w stosunku do środowiska naturalnego wynika z ich właściwości fizycznych oraz toksykologicznych. Związki te przedostając się do wód powierzchniowych powodują ich pienienie (szczególnie na odcinkach burzliwych przepływów) [40, 67, 84, 120] oraz utrudniają dyfuzję tlenu atmosferycznego [71, 120]. Dodatkowo SPC działają jako emulgatory substancji hydrofobowych oraz zwiększają rozpuszczalność wielu niebezpiecznych mikrozanieczyszczeń, a tym samym zwiększają możliwość ich penetracji do organizmów żywych i potęgują toksyczne działanie [23, 40, 89, 106].

Substancje powierzchniowo czynne mogą oddziaływać toksycznie na organizmy wchodzące w skład biocenozy środowiska wodnego. Jak wykazano w badaniach, toksyczność SPC zależy od ich stężenia i budowy chemicznej, a głównie od długości łańcucha węglowodorowego [72,73]. O skutkach oddziaływania tych zanieczyszczeń na organizmy wodne decyduje również czas działania substancji szkodliwych, z którego wydłużeniem potęguje się ich niekorzystny wpływ. Lewis [72] wykazał również, że toksyczność ostra ASPC i NSPC w stosunku do organizmów wodnych występuje zazwyczaj dla stężeń przekraczających  $0,1 \text{ g/m}^3$ .

Najwyższe stężenia SPC odnotowuje się w ściekach pochodzących z zakładów wytwarzających detergenty i środki kosmetyczne. Powstające w ten sposób ścieki charakteryzują się dużym stężeniem zanieczyszczeń - od kilkuset do kilku tysięcy  $\text{g/m}^3$  [22, 47, 79]. W ściekach pralniczych stężenie substancji powierzchniowo czynnych często przekracza  $300 \text{ g/m}^3$  [108], natomiast w ściekach komunalnych dochodzi do  $20 \text{ g/m}^3$  [3, 92].

Ze względu na różnorodną strukturę chemiczną substancji powierzchniowo czynnych, ich właściwości fizyczne oraz stężenia w jakich występują w roztworach wodnych, znalezienie optymalnej metody ich usuwania jest procesem bardzo złożonym. Spośród wielu technik pozwalających na usunięcie surfaktantów z roztworów wodnych należy wymienić m.in.: metody biologiczne [13, 15, 21, 28, 88, 92], koagulację [2, 8, 35, 79], wypienianie [16, 70], utlenianie chemiczne i elektrochemiczne [85, 36, 95, 99, 76], fotodegradację [78, 87, 117] oraz procesy membranowe [20, 24, 37, 50, 111]. Do usuwania SPC z roztworów wodnych zastosowanie znalazły również metody adsorpcyjne wykorzystujące - oprócz węgla aktywnego - także tlenek glinu, zeolity oraz włókna naturalne i syntetyczne [31, 29, 68, 91, 116, 119].

Ze względu na duże ilości wytwarzanych ścieków lub duże stężenia substancji powierzchniowo czynnych, skuteczne metody eliminacji tych związków powinny być szczególnie stosowane dla następującej grupy roztworów:

- ścieków powstających w systemach CIP (z ang. *cleaning in place*) podczas mycia linii produkcyjnych w zakładach wytwarzających substancje powierzchniowo czynne, detergenty i środki kosmetyczne [25, 26, 38],
- ścieków powstających w zakładach wytwarzających substancje powierzchniowo czynne i detergenty lub wykorzystujących te substancje jako środki pomocnicze

w procesach technologicznych (m.in. w przemyśle włókienniczym, tekstylnym oraz w pralniach) [30, 41, 47],

- ścieków powstających podczas procesów separacyjnych wspomaganych substancjami powierzchniowo czynnymi, takich jak procesy mikrofiltracji micelarnej (MEMF, z ang. *micellar enhanced microfiltration*) i ultrafiltracji micelarnej (MEUF, z ang. *micellar enhanced ultrafiltration*) [74, 77, 96, 97].

Jak wykazują doniesienia literaturowe [26, 38, 104], do jednostkowych procesów oczyszczania roztworów zawierających SPC o szczególnie dużym potencjale aplikacyjnym należy zaliczyć ciśnieniowe procesy membranowe. Jednym z najważniejszych parametrów wpływających na skuteczność eliminacji SPC w ciśnieniowych procesach membranowych jest krytyczne stężenie micelizacji (CMC, z ang. *critical micelle concentration*) i wielkość tworzących się miceli. Niskociśnieniowe procesy separacyjne (MF i UF) wskazuje się jako skuteczne metody do separacji SPC z roztworów o stężeniu przekraczającym wartość krytycznego stężenia micelizacji ( $c > \text{CMC}$ ). W przypadku gdy roztwór SPC ma charakter monomeryczny ( $c < \text{CMC}$ ), wówczas sugerowane są wysokociśnieniowe procesy membranowe (NF, ewentualnie RO) jako skuteczne procesy separacyjne [4, 26].

Do podstawowych ograniczeń stosowania ciśnieniowych procesów membranowych do separacji SPC z roztworów wodnych, należy zaliczyć spadek hydraulicznej wydajności membran (wynikający z występowania zjawiska blokowania membran) oraz przeciek monomerów substancji powierzchniowo czynnej do permeatu. Prowadzone w tym zakresie badania [34, 37, 104] (w tym prace własne [44-B1\*, 59-B2, 60]) wskazują, że mechanizm blokowania membran przez substancje powierzchniowo czynne jest bardzo skomplikowany, a przebieg tego mechanizmu nie został w pełni rozpoznany. O intensywności blokowania membran i selektywności procesu membranowego decyduje wypadkowa następujących czynników:

- właściwości substancji powierzchniowo czynnej (charakter jonowy, budowa chemiczna – udział części hydrofilowej i hydrofobowej, masa cząsteczkowa),
- właściwości materiału membranotwórczego (charakter hydrofilowo-hydrofobowy, powierzchniowy ładunek elektryczny, graniczna masa molowa (*cut-off*)),

---

\* Odnośniki literaturowe B1-B10 stanowią jednotematyczny cykl publikacji wykazany w pkt. 4b

- właściwości fizyczno-chemicznych medium poddawanego filtracji membranowej (m.in. stężenie substancji powierzchniowo czynnej, pH i siła jonowa roztworu, temperatura roztworu),
- parametrów procesowych (m.in. wybór sposobu realizacji filtracji, ciśnienie transmembrańowe, liniowa prędkość przepływu roztworu przy powierzchni membrany).

Obecny stan wiedzy nie pozwala na precyzyjny ilościowy opis oddziaływań zachodzących podczas filtracji membranowej roztworów substancji powierzchniowo czynnych, zwłaszcza w przypadku membran, dla których możliwa jest adsorpcja monomerów SPC także w jej porach (zbliżona wielkość porów membrany i monomerów SPC).

W doniesieniach literaturowych z zakresu omawianego problemu badawczego, można wyróżnić dwa główne nurty badań:

- ocenę skuteczności procesu nanofiltracji do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych w zakresie stężeń poniżej CMC [7, 20, 37, 38, 39],
- zastosowanie procesu MEUF jako metody usuwania małocząsteczkowych zanieczyszczeń po ich solubilizacji w micelach SPC [33, 75, 86].

Mimo stosunkowo wysokiej skuteczności ultrafiltracji, niewiele prac badawczych zostało poświęconych ocenie skuteczności tego procesu w zakresie stężeń poniżej CMC [7, 24, 51, 82]. Z kolei badania nad procesem MEUF koncentrują się na uzyskaniu dużej skuteczności eliminacji małocząsteczkowego związku, poprzez optymalizację parametrów procesowych, z pominięciem zagadnień związanych z przeciekaniem monomerów SPC do permeatu. Biorąc pod uwagę aspekt ekologiczny i ekonomiczny procesu MEUF, należy dążyć do ograniczenia strat SPC, jak również do skutecznego ich odzysku z zatężonego strumienia nadawy.

W związku z powyższym, uzasadnione było podjęcie badań mających na celu uzupełnienie stanu wiedzy w zakresie oceny skuteczności procesu ultrafiltracji i analizy mechanizmów eliminacji SPC w szerokim zakresie stężeń.

Konieczność tworzenia zamkniętych obiegów wody w procesach produkcyjnych oraz skutecznego oczyszczania ścieków powoduje, że coraz więcej uwagi poświęca się tzw. zintegrowanym i hybrydowym układom oczyszczania. W projektowaniu takich

układów ważną rolę odgrywają procesy membranowe, do których zalet można zaliczyć przede wszystkim [105]: wysoką selektywność, niskie zużycie energii, średni wskaźnik kosztów do wydajności oraz kompaktową i modułową konstrukcję.

Zintegrowane procesy membranowe zbliżone są pod względem ideowym do konwencjonalnych układów oczyszczania i stanowią sekwencję uzupełniających się jednostkowych procesów oczyszczania. Hybrydowe systemy oczyszczania, będące połączeniem dwóch lub większej ilości operacji jednostkowych, pozwalają natomiast na wykorzystanie zalet jednostkowych procesów oczyszczania oraz znaczne ograniczenie ich wad [9, 109]. Układy te, dzięki wykorzystaniu efektu synergistycznego, pozwalają na większą skuteczność oczyszczania wody lub ścieków w porównaniu z procesami jednostkowymi, przy nieznacznie wyższych kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

Ze względu na szereg zalet niskociśnieniowych procesów membranowych zintegrowanych (bądź hybrydowo połączonych) z klasycznymi procesami jednostkowymi, prowadzone są liczne badania nad rozwojem tych metod. Do usuwania SPC z roztworów wodnych najczęściej znajdują zastosowanie połączenia procesu membranowego oraz adsorpcji na węglu aktywnym [5, 115], koagulacji [18, 32, 69, 103], utleniania chemicznego [101, 110] oraz procesów biochemicznego rozkładu [17, 27, 107].

Jonowy charakter SPC spowodował podjęcie badań nad usuwaniem tej grupy związków w procesie wymiany jonowej. Przeprowadzone analizy wykazały, że zastosowanie syntetycznych żywic jonowymiennych daje dużo lepszą skuteczność usuwania SPC niż wykorzystanie typowych adsorbentów. Wynika to zarówno z większej pojemności sorpcyjnej (związanej z dużą porowatością i powierzchnią właściwą żywic), stabilnej struktury chemicznej, możliwości odpowiedniej modyfikacji polimeru pod kątem ilości i rodzaju grup funkcyjnych, jak też oddziaływań pomiędzy żywicą i cząsteczkami SPC [113, 114, 100]. O technicznej przydatności procesu wymiany jonowej do usuwania SPC z roztworów wodnych decyduje możliwy do osiągnięcia stopień regeneracji jonitów.

W ostatnich latach zauważa się wyraźny wzrost podaży i zastosowań żywic jonowymiennych przeznaczonych do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód naturalnych [1, 10, 11, 19] oraz ścieków [12, 90, 94, 118]. Bardzo przydatna w tym obszarze zastosowań jest anionowymienna magnetyczna żywica MIEX, która preferencyjnie usuwa substancje o małych masach cząsteczkowych (<10 kDa) [102].

W wyniku wbudowania składnika magnetycznego w strukturę materiału polimerowego, pojedyncze ziarna żywicy zachowują się jak magnesy. Tworzą wieloziarniste i ciężkie aglomeraty, które są efektywnie separowane z oczyszczanych roztworów.

### **Omówienie prac własnych stanowiących jednotematyczny cykl publikacji**

Celem zrealizowanych badań było:

- uzupełnienie stanu wiedzy w zakresie skuteczności procesu ultrafiltracji i analizy mechanizmów eliminacji substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych w szerokim zakresie stężeń,
- określenie przydatności wymiany jonowej do usuwania anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów modelowych i rzeczywistych oraz ocena skuteczności regeneracji wysyconych jonitów,
- wykorzystanie hybrydowych i zintegrowanych procesów membranowych jako metod intensyfikujących skuteczność usuwania anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów modelowych i rzeczywistych.

### **Usuwanie SPC w niskociśnieniowych procesach membranowych**

Oceny właściwości transportowych i separacyjnych membran ultrafiltracyjnych w stosunku do modelowych roztworów substancji powierzchniowo czynnych różniących się charakterem jonowym dokonano w szerokim zakresie stężeń. Wyniki badań pozwoliły na sformułowanie następujących zależności [44-B1, 46-B5, 59-B2]:

- 1) Większą podatność na blokowanie wykazują membrany hydrofobowe (polietersulfon i polisulfon), natomiast zastosowanie membran hydrofilowych (celuloza) znacznie ogranicza ich blokowanie przez cząsteczki SPC. Membrany hydrofobowe charakteryzują się wyższą retencją jonowych surfaktantów (Triton QS-44, SDBS, CTAB) w szerokim zakresie stężeń, natomiast w stosunku do niejonowego surfaktantu (Triton X-100) w zakresie stężeń powyżej wartości CMC lepszymi właściwościami separacyjnymi charakteryzują się membrany hydrofilowe. Ograniczone zjawisko blokowania membran celulozowych koreluje ze stabilnym strumieniem permeatu w zakresie stężeń 0,1-10 CMC i znikomą separacją niejonowego surfaktantu z roztworów o stężeniu poniżej wartości CMC.



- 2) Dla ultrafiltracji realizowanej w szerokim zakresie stężeń wyróżniono niezależne obszary w przebiegu selektywności i przepuszczalności membran. Dla jonowych surfaktantów (SDBS, Triton QS-44, CTAB) odnotowano początkowy spadek skuteczności separacji wraz ze wzrostem stężenia związku, a następnie w zakresie powyżej CMC – ponowny wzrost. Filtracja roztworów niejonowego surfaktantu charakteryzuje się odmienną tendencją zmian wraz ze wzrostem stężenia związku w zakresie poniżej CMC: wzrost separacji NSPC dla membran hydrofilowych oraz spadek separacji NSPC dla membran hydrofobowych.
- 3) Hydrofilowo-hydrofobowy charakter membran, charakter jonowy surfaktantu oraz oddziaływania pomiędzy membraną a separowanym surfaktantem mogą mieć dużo większy wpływ na skuteczność procesu membranowego niż sitowy mechanizm separacji. Potwierdzeniem tej tezy jest najmniejsza skuteczność membran ultrafiltracyjnych podczas separacji niejonowego surfaktantu (Triton X-100) tworzącego micelle o największej liczbie agregacji i największej średnicy.
- 4) Ładunek powierzchniowy membrany (zależny od pH separowanego roztworu) w powiązaniu z charakterem jonowym SPC decyduje o skuteczności procesu membranowego i intensywności blokowania membran. Występowanie przeciwnych ładunków znacznie zwiększa udział oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy SPC a membraną w procesie adsorpcji, natomiast zgodność ładunków może decydować o konformacji zaadsorbowanych monomerów wewnątrz porów membrany. Dla ładunków jednoimiennych, na skutek odpychania elektrostatycznego, może dochodzić do zwiększenia dystansu pomiędzy ścianą membrany a głową obdarzoną ładunkiem. Następuje wówczas pełniejsze wypełnienie objętości porów, a tym samym znaczne zmniejszenie ich prześwitu.
- 5) O selektywności określonego materiału polimerowego i jego podatności na blokowanie decyduje wartość granicznej rozdzielczości w ścisłym powiązaniu z charakterem jonowym SPC i jego stężeniem w roztworze (stosunek rozmiaru porów do rozmiaru monomerów lub miceli). Wraz ze wzrostem granicznej rozdzielczości membran następuje pogorszenie stopnia zatrzymania surfaktantów (zwłaszcza w zakresie stężeń poniżej CMC) i wzrost intensywności blokowania membran w wyniku ułatwionego dostępu monomerów do większych porów membrany. Nieco odmiennie zachowanie obserwuje się podczas filtracji kationowego surfaktantu z wykorzystaniem membran hydrofilowych, dla których

pomimo znacznych różnic w rozmiarach porów obserwowano bardzo zbliżoną separacją CTAB w całym zakresie stężeń.

- 6) Sposób realizacji procesu membranowego i dobór parametrów procesowych są istotnymi czynnikami wpływającymi na skuteczność separacji substancji powierzchniowo czynnych. Wykazano, że wraz ze wzrostem siły napędowej procesu następuje wyraźny wzrost hydraulicznej wydajności membrany, co koreluje z obniżeniem stopnia zatrzymania SPC. Zwiększenie liniowej prędkości przepływu roztworu zasilającego przy powierzchni membrany powoduje natomiast polepszenie retencji SPC oraz obniżenie intensywności blokowania membran. Wzrost intensywności blokowania modułów i pogorszenie ich właściwości separacyjnych wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego oraz obniżeniem liniowej prędkości przepływu cieczy należy wiązać ze wzrostem grubości warstwy polaryzacyjnej i wzrostem stężenia składnika przy powierzchni membrany, a zatem intensywniejszym transportem SPC przez warstwę aktywną.
- 7) Wyznaczona na podstawie danych eksperymentalnych liniowa zależność ( $C_p/C_{CMC}=a(C_f/C_{CMC})$ ) pozwala z dużym przybliżeniem (dla danej membrany) określić stężenie SPC w permeacie w zależności od stężenia substancji w micelnym roztworze zasilającym. Znaczny przeciek SPC do permeatu podczas ultrafiltracji roztworów micelnarłych wymusza konieczność zastosowania skutecznej metody jego odzysku w celu zwiększenia ekonomicznej i ekologicznej atrakcyjności metody MEUF. Wielkość przecieku poszczególnych typów SPC można uszeregować według ogólnej zależności: membrany hydrofobowe: NSCP>ASPC>KSCP; membrany hydrofilowe: ASPC>NSCP>KSCP.

#### Usuwanie ASPC w procesie wymiany jonowej

Rosnąca liczba zastosowań żywic jonowymiennych do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków oraz jonowy charakter anionowych substancji powierzchniowo stanowiły podstawę badań nad usuwaniem tej grupy związków w procesie wymiany jonowej. Uwzględniając aspekt aplikacyjny podjętych badań oceniono wpływ parametrów procesowych na skuteczność i szybkość wymiany ASPC z roztworów wodnych oraz określono skuteczność regeneracji wysyconych żywic jonowymiennych. Analiza ilościowa i jakościowa wyników badań pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków [46-B5, 55-B4, 59-B2, 61-B3]:

- 1) Wymiana jonowa może być skuteczną metodą usuwania ASPC z roztworów wodnych. Skuteczność tego procesu rośnie wraz z wydłużeniem czasu kontaktu żywicy z anionami ASPC oraz wraz ze wzrostem dawki żywicy.
- 2) Ilość ASPC sorbowanej przez jednostkową objętość żywicy jonowymiennej zwiększa się wraz ze wzrostem początkowej zawartości ASPC w roztworze, jak również wraz ze zmniejszaniem dawki jonitu. Zwiększenie stężenia ASPC w roztworze (w przeliczeniu na jednostkową objętość jonitu) powoduje, że powierzchnia ziarna jonitu jest saturowana większą ilością jonów ASPC, co skutkuje zwiększeniem siły napędowej procesu, którą stanowi różnica potencjałów elektrycznych w fazie jonitu i w fazie zewnętrznego roztworu. Równocześnie wzrost stężenia ASPC w roztworze (w przeliczeniu na jednostkę objętości jonitu) skutkuje późniejszym osiągnięciem stanu równowagi, co jest związane ze wzrostem współzawodnictwa o miejsca aktywne.
- 3) O skuteczności usuwania ASPC w procesie wymiany jonowej decyduje rodzaj zastosowanej żywicy (stopień zdysocjowania grup funkcyjnych jonitu, wielkość ziaren jonitu oraz stopień usieciowania polimeru). Na podstawie znacznych różnic w wyznaczonych użytkowych zdolnościach wymiennych oraz zdolnościach wymiennych jonitów w stosunku do ASPC, wykazano ograniczony dostęp monomerów ASPC do miejsc aktywnych żywic żelowych, spowodowany znacznym usieciowaniem struktury polimerów. W przypadku silnie zasadowej makroporowatej żywicy dostępność makrocząsteczek organicznych do miejsc aktywnych nie jest ograniczona, co skutkuje niemal całkowitym wykorzystaniem pojemności wymiennej jonitu. Otwarta struktura słabo zasadowej makroporowatej żywicy (mimo najmniejszego powinowactwa ASPC do materiału polimerowego) przyczynia się do uzyskania dużej wartości pojemności wymiennej w stosunku do ASPC, porównywalnej z silnie zasadowymi żywicami żelowymi.
- 4) Wartości całkowitej pojemności wymiennej względem ASPC, wyznaczone w układzie przepływowym, są znacznie większe niż wartości określone w układzie porcjowym z modelu izotermy Langmuira. W przypadku konwencjonalnych silnie zasadowych żywic uzyskano ok. 3-krotnie większe wartości, natomiast w przypadku słabo zasadowej żywicy – wartości 1,7-krotnie większe. Jedynie w przypadku silnie zasadowej makroporowatej żywicy (która jest przeznaczona głównie do pracy w warunkach porcjowych) uzyskano w obu przypadkach bardzo zbliżone wartości.

Różnice w wyznaczonych wartościach całkowitej pojemności wymiennej są związane ze sposobem ustalania równowagi wymiany jonowej. Proces wymiany jonowej realizowany w warunkach przepływowych, na skutek porcjowego doprowadzania adsorbentu, pozwala na ustalanie się nowych stanów równowagowych (wraz z każdą porcją doprowadzonego adsorbentu) i w konsekwencji na lepsze wykorzystanie pojemności wymiennej jonitu.

- 5) Skuteczność regeneracji badanych żywic jonowymiennych, stosowanych do separacji ASPC, maleje wraz ze stopniem usieciowania polimeru. Duża skuteczność odmywania ASPC z magnetycznej makroporowatej silnie zasadowej żywicy (ok. 95%) wynika z połączenia cech polimeru istotnych w procesie regeneracji, natomiast żywice żelowe, ze względu na mniejszą porowatość polimerów i większy udział oddziaływań hydrofobowych między ASPC i jonitem, charakteryzują się mniejszą skutecznością regeneracji.
- 6) Proces regeneracji żywic jonowymiennych prowadzony w układzie przepływowym i porcjowym charakteryzuje się podobną skutecznością odmycia ASPC, przy ok. 50% większym zużyciu środka regeneracyjnego w układzie porcjowym.

#### Usuwanie ASPC w zintegrowanych układach oczyszczania

W celu poprawy skuteczności usuwania ASPC z roztworów wodnych zaproponowano wykorzystanie zintegrowanych systemów oczyszczania łączących jednostkowe procesy w następujących wariantach:

- hybrydowy proces oczyszczania realizowany w reaktorze wielofunkcyjnych będący połączeniem ultrafiltracji i wymiany jonowej [46-B5, 62-B6],
- zintegrowany proces oczyszczania stanowiący sekwencję procesów ultrafiltracji i wymiany jonowej [57-B8, 58-B7].

Zrealizowane prace [46-B5, 58-B7, 57-B8, 62-B6] pozwoliły na ocenę skuteczności usuwania ASPC z roztworów wodnych w zależności od:

- wariantu oczyszczania w powiązaniu ze stężeniem ASPC w roztworze zasilającym,
- właściwości membran ultrafiltracyjnych,
- dawki i rodzaju żywicy jonowymiennych,

- czasu realizacji procesu membranowego i wymiany jonowej.

Mając na uwadze praktyczne wykorzystanie uzyskanych wyników badań, dokonano również oceny skuteczności układów zintegrowanych w przypadku oczyszczania poprodukcyjnych ścieków detergentowych [53-B9, 66-B10].

Zastosowanie hybrydowego układu oczyszczania [46-B5, 62-B6] pozwala połączyć w jednym reaktorze wielofunkcyjnym dwa mechanizmy separacji ASPC: wymianę jonową i mechanizm sitowy. Dzięki temu, symultaniczny proces oczyszczania charakteryzuje się większą skutecznością separacji ASPC (zwłaszcza w przypadku zastosowania żywic konwencjonalnych) w porównaniu do jednostkowych procesów oczyszczania. Badania zrealizowane w układzie hybrydowym pozwoliły sformułować następujące wnioski:

- 1) W zależności od stężenia ASPC w roztworze, wartości granicznej rozdzielczości membran oraz rodzaju zastosowanej żywicy jonowymiennej, dominującym mechanizmem separacji w całkowitej skuteczności procesu jest bądź proces wymiany jonowej, bądź mechanizm sitowy. Wraz ze wzrostem stężenia ASPC w roztworze modelowym (ze względu na wielkość tworzących się miceli) oraz wraz ze zmniejszeniem wartości *cut-off* membran, dominującym mechanizmem decydującym o skuteczności układu hybrydowego jest mechanizm sitowy. Dla stężeń ASPC poniżej krytycznego stężenia micelizacji wraz ze wzrostem wartości *cut-off* membran, mechanizm wymiany jonowej dominuje w całkowitej skuteczności procesu.
- 2) Skuteczność układu hybrydowego (z dowolną membraną), analogicznie jak w przypadku wymiany jonowej, zależna jest od właściwości zastosowanych żywic jonowymiennych (stopnia zdysocjowania grup funkcyjnych jonitu, wielkości ziaren jonitu oraz stopnia usieciowania polimeru), czasu kontaktu żywicy z roztworem w reaktorze wielofunkcyjnym oraz jej dawki. W hybrydowym układzie oczyszczania, z powodu obecności żywicy jonowymiennej, następuje systematyczny wzrost separacji ASPC w czasie trwania filtracji membranowej. Ponadto zwiększenie dawki żywicy jonowymiennej skutkuje wzrostem współczynnika retencji ASPC, zwłaszcza dla membran o dużej wartości *cut-off* i dla roztworów o mniejszym stężeniu ASPC.

- 3) Zastosowanie hybrydowego układu oczyszczania przynosi szczególnie korzystne efekty podczas separacji ASPC z roztworów poniżej krytycznego stężenia micelizacji na membranach o dużej wartości *cut-off*, które w warunkach samodzielnie realizowanej ultrafiltracji charakteryzują się niewielkimi współczynnikami retencji ASPC. Dla membran o dużych wartościach *cut-off* i stężeniach poniżej wartości CMC, zastosowanie żywicy jonowymiennej pozwala dodatkowo na uzyskanie wysokiej hydraulicznej wydajności membran oraz ograniczenie ich podatności na blokowanie, przy zachowaniu wysokiej retencji makrocząsteczek organicznych. Dla tych roztworów, ze względu na znaczne usunięcie „wolnych” monomerów w procesie wymiany jonowej, dochodzi do wyraźniejszego ograniczenia zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz adsorpcji monomerów ASPC na powierzchni membrany i wewnątrz jej porów.
- 4) Zastosowanie hybrydowego układu oczyszczania gwarantuje także wyeliminowanie strat jonitu, co jest szczególnym problemem w przypadku wymiany jonowej realizowanej w warunkach objętościowych z zastosowaniem drobnoziarnistej żywicy magnetycznej. Dla stężeń ASPC poniżej wartości CMC, obecność żywicy jonowymiennej pozwala na skuteczne usunięcie monomerów ASPC z roztworu, natomiast membrana ultrafiltracyjna stanowi skuteczną barierę zatrzymującą wysycony jonit w reaktorze wielofunkcyjnym.
- 5) W przypadku wyższych stężeń ASPC (powyżej CMC) stosowanie hybrydowego układu oczyszczania nie jest uzasadnione ze względu na zbyt duże obciążanie żywic anionowymiennych ładunkiem zanieczyszczeń. Wymieniane monomery powodują dodatkowo destabilizację układu micelnego i pogorszenie całkowitego efektu separacji (ograniczenie sitowego mechanizmu separacji), który zostałby osiągnięty dla sekwencyjnego układu: ultrafiltracja - wymiana jonowa. W takim przypadku zaleca się wstępne oczyszczenia roztworu na membranach ultrafiltracyjnych, a następnie zastosowanie żywic anionowymiennych jako dodatkowego etapu doczyszczania roztworów.

Podobnie jak dla hybrydowego układu oczyszczania wykazano, że zastosowanie procesu wymiany jonowej do wstępnego oczyszczania roztworów przed procesem ultrafiltracji [57-B8] jest uzasadnione jedynie dla roztworów charakteryzujących się małym stężeniem ASPC, a więc takich, w których nie dochodzi do wykształcenia miceli w procesie asocjacji micelarnej. Dla stężeń ASPC poniżej wartości CMC, obecność żywicy

jonowymiennej pozwala na znaczne usunięcie makrojonów. Dzięki temu w dalszym procesie oczyszczania na membranach ultrafiltracyjnych następuje obniżenie intensywności blokowania membran ze względu na mniejszy ładunek zanieczyszczeń. Efekt ograniczenia blokowania membran jest wyraźniejszy w przypadku membran o dużych wartościach granicznej rozdzielczości. Również dla membran o dużych wartościach *cut-off*, zastosowanie wstępnego oczyszczania roztworów na żywicach jonowymiennych pozwala na znaczne podniesienie sumarycznego efektu separacji, w porównaniu do jednostkowego procesu separacji membranowej. Dodatkowym uzasadnieniem zastosowania zintegrowanego układu oczyszczania wymiana jonowa – sedymentacja - ultrafiltracja (zwłaszcza w przypadku zastosowania magnetycznej żywicy o najmniejszej wielkości ziaren) jest wyeliminowanie strat jonitu, które mają miejsce w przypadku prowadzenie wymiany jonowej w układzie porcjowym.

Dla roztworów o większych stężeniach ASPC, ze względu na micelarny charakter roztworów, uzasadnione jest zastosowanie procesu ultrafiltracji jako wstępnego stopnia oczyszczania przed procesem wymiany jonowej, co znacznie ogranicza obciążenie jonitu ładunkiem zanieczyszczeń. Dzięki zastosowaniu doczyszczania permeatu z procesu ultrafiltracji na żywicach jonowymiennych uzyskiwano bardzo wysokie (bliskie 100%) współczynniki usunięcia ASPC z roztworów wodnych [58-B7].

Uwzględniając aspekt praktyczny zrealizowanych badań, zweryfikowano przydatność zintegrowanego układu oczyszczania stanowiącego połączenie ultrafiltracji (realizowanej na membranach polimerowych i ceramicznych) oraz wymiany jonowej do oczyszczania ścieków przemysłowych z produkcji detergentów zawierających w swoim składzie ASPC.

Uzyskane wyniki potwierdziły [53-B9, 66-B10], że wymiana jonowa może stanowić skuteczny etap doczyszczania permeatu uzyskiwanego w niskociśnieniowym procesie membranowym. Do aplikacji w zintegrowanym układzie oczyszczania, uwzględniając skuteczność jonitów oraz możliwość ich regeneracji, należy rekomendować żywice silnie zasadowe o makroporowanej strukturze polimeru. Szczególnie przydatna w tym obszarze zastosowań okazała się żywica magnetyczna, która zachowywała wysoką skuteczność wymiany makroanionów po wielu cyklach jej regeneracji [66-B10]. Wykazano ponadto, że zastosowanie żywic tego typu pozwala na preferencyjne usunięcie rozpuszczonych związków organicznych o małych masach

cząsteczkowych (w tym ASPC), które nie były skutecznie separowane na membranach ultrafiltracyjnych.

Zastosowanie zintegrowanego układu oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji detergentów, pozwala na obniżenie stężenia ASPC poniżej wartości wymaganej przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi [98].

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Po uzyskaniu stopnia doktora (lata 2005-2013) moja działalność naukowo-badawcza dotyczyła następujących zagadnień:

- oczyszczania ścieków przemysłowych z produkcji środków czystości [47, 48, 49, 52]
- oczyszczania zużytych kąpieli myjących zawierających jednofazowe detergenty [42, 43, 45, 54]
- usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych w ciśnieniowych procesach membranowych z wykorzystaniem membran ceramicznych i polimerowych [56, 60, 63, 64, 65]
- separacji barwników z roztworów wodnych w ciśnieniowych procesach membranowych w obecności substancji powierzchniowo czynnych [80, 81, 83]
- usuwania jonów metali w hybrydowym układzie oczyszczania [112].

Do prac o bezpośrednim charakterze aplikacyjnych należy zaliczyć analizy dotyczące:

- oczyszczania ścieków przemysłowych z produkcji środków czystości.  
Badania zrealizowane w skali wielkolaboratoryjnej i pilotowej wykazały przydatność modułów ultrafiltracyjnych do oczyszczania i zatężania silnie stężonych ścieków ( $\text{ChZT} \approx 50\,000 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ ;  $\text{ASPC} \approx 1\,600 \text{ g/m}^3$ ) z produkcji środków czystości. Kapilarne moduły polietersulfonowe (2 kDa i 5 kDa) charakteryzowały się stabilnymi właściwościami transportowymi i separacyjnymi w warunkach długotrwałej pracy. W skali pilotowej uzyskano ponad 9-krotne zatężenie ścieków i obniżenie ich wartości ChZT do zakresu 8 000 – 12 000 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.
- oczyszczania zużytych kąpieli myjących zawierających jednofazowe detergenty.  
W badaniach wykazano przydatność ciśnieniowych procesów membranowych (ultrafiltracji i nanofiltracji) do odzyskiwania roztworów myjących zawierających



kwaśne i alkaliczne jednofazowe detergenty przeznaczonych dla przemysłu mleczarskiego. Moduły polimerowe i ceramiczne charakteryzowały się wysoką skutecznością separacji składników mleka, a oczyszczone roztwory zachowywały swoje podstawowe właściwości detergencyjne i myjące.

Wyniki przeprowadzonych badań (poza jednotematycznym cyklem publikacji) zostały opublikowane w 17 pracach (w tym 11 z listy JRC: *Desalination, Desalination and Water Treatment, Environment Protection Engineering, Rocznik Ochrona Środowiska, Ochrona Środowiska*).

Mój dorobek naukowy (zaprezentowany szczegółowo w załączniku nr 3) obejmuje: 36 artykułów (w tym 27 artykułów po doktoracie):

- 20 artykułów jednoautorskich (w tym 19 po doktoracie)
- 22 artykuły z listy JCR (w tym 18 po doktoracie).

Analiza bibliometryczna moich publikacji wykazuje:

- Sumaryczny Impact Factor (zgodny z rokiem wydania): 15.547 (po doktoracie - 12.618)
- Liczba cytowań, z pominięciem autocytowań:
  - Web of Science: 97 cytowań
  - Scopus: 115 cytowań
- Indeks Hirscha - 6 (wg Web of Science).

Ponadto moja działalność naukowo-badawcza obejmowała:

- udział w 6 projektach badawczych (w tym 5 po doktoracie),
- udział w 16 konferencjach naukowych (w tym 5 krajowych i 8 międzynarodowych po doktoracie),
- opracowanie 27 recenzji dla czasopism z listy JCR (m.in. *Desalination, Desalination and Water Treatment, Journal of Membrane Science, Separation Science and Technology, Journal of Hazardous Materials*).

W uznaniu wyróżniającego wkładu w działalność uczelni otrzymałam 5 nagród JM Rektora Politechniki Wrocławskiej za lata 2008, 2009, 2010, 2012 i 2013. Ponadto byłam stypendystką programu Marie Curie (6 PR) i Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

*Isabella Kowalska*

## Literatura:

- [1] Abdulgader H.A, Kochkodan, Hilal N., Hybrid ion exchange – pressure driven membrane processes in water treatment: a review, *Sep. Purif. Technol.*, 116 (2013) 253-264.
- [2] Aboulhassan M.A., Souabi S., Yaacoubi A., Baudu M., Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 3 (2006) 327-332.
- [3] Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A., Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study, *Colloid. Surface. A.*, 254 (2005) 165-171.
- [4] Akay G., Wakeman R.J., Ultrafiltration and microfiltration of surfactant dispersions - an evaluation of published research, *Trans. IChemE*, 71 (1993) 411-420.
- [5] Akbil Basar C., Karagunduz A., Cakici A, Keskinler B., Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration, *Water Res.*, 38 (2004) 2117-2124.
- [6] Anastasiu S., Jelescu E., *Środki powierzchniowo czynne*, WNT, Warszawa 1973.
- [7] Archer A.C, Mendes A.M., Boaventura R.A.R., Separation of an Anionic Surfactant by Nanofiltration, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 2758-2764.
- [8] Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J., Barrado-Moreno M., Long-chain anionic surfactants in aqueous solution, Removal by Moringa oleifera coagulant, *Chem. Eng. J.*, 180 (2012) 128-136.
- [9] Bodzek M., Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego, *Inż. Ochr. Środ.*, 16(1) (2013) 5-37.
- [10] Bolto B., Dixon D., Eldridge R., Ion exchange for the removal of natural organic matter, *React. Funct. Polym.*, 60 (2004) 171-182.
- [11] Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S., Linge K., Removal of natural organic matter by ion exchange, *Water Res.*, 36 (2002) 5057-5065.
- [12] Boyer T.H., Graf K.C., Comstock S.E.H., Townsend T.G., Magnetic ion exchange treatment of stabilized landfill leachate, *Chemosphere*, 83 (2011) 1220-1227.
- [13] Camacho-Muñoz D., Julia M., Juan L.S., Aparicio I., Esteban A., Occurrence of surfactants in wastewater: hourly and seasonal variations in urban and industrial wastewaters from Seville (Southern Spain), *Sci. Total Environ.*, 468-469 (2014) 977-984.
- [14] CESIO Statistics 2012, The European Chemical Industry Council ([www.cefic.org](http://www.cefic.org))
- [15] Chen H.J., Tseng D.H., Huang S.L., Biodegradation of octyl-phenol polyethoxylate surfactant Triton X-100 by selected microorganisms, *Bioresour. Technol.*, 96 (2005) 1483-1491.
- [16] Chen S., Modeling surfactant removal in foam fractionation: I - Theoretical development, *Aquacult. Eng.*, 13 (1994) 163-181.
- [17] Choi I.S., Wiesmann U., Aerobic degradation of a non-ionic surfactant in a membrane bioreactor (MBR), *Environ. Eng. Res.*, 12 (2007) 81-91.
- [18] Choo K.H., Choi S.J., Hwang E.D., Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system, *Desalination*, 202 (2007) 262-270.
- [19] Comstock S.E.H., Boyer T.H., Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness, *Chem. Eng. J.* – in press.
- [20] Cornelis G., Boussu K., Van der Bruggen B., Devreese I., Vandecasteele C., Nanofiltration of nonionic surfactants: effect of the molecular weight cut-off and contact angle on flux behavior, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 7652-7658.
- [21] Dhouib A., Hamad N., Hassairi I., Sayadi S., Degradation of anionic surfactants by *Citrobacter braakii*, *Process Biochem.*, 38 (2003) 1245-1250.

- [22] Dhouib A., Hdiji N., Hassairi I., Sayadi S., Large scale application of membrane bioreactor technology for the treatment and reuse of an anionic surfactant wastewater, *Process Biochem.*, 40 (2005) 2715-2720.
- [23] Dojlido J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [24] Fernández E., Benito J.M., Pazos C., Coca J., Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions, *J. Membrane Sci.*, 246 (2005) 1-6.
- [25] Forstmeier M., Goers B., Wozny G., UF/NF treatment of rinsing waters in a liquid detergent production plant, *Desalination*, 149 (2002) 175-177.
- [26] Goers B., Mey J., Wozny G., Optimised product and water recovery from batch-production rinsing waters, *Waste Manage.*, 20 (2000) 651-658.
- [27] González S., Petrovic M., Barcelo D., Evaluation of two pilot scale membrane bioreactors for the elimination of selected surfactants from municipal wastewaters, *J. Hydrol.*, 356 (2008) 46-55.
- [28] González S., Petrovic M., Barcelo D., Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater - comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment, *Chemosphere*, 67 (2007) 335-343.
- [29] Gupta S., Pal A., Ghosha P.K., Bandyopadhyaya M., Performance of waste activated carbon as a low-cost adsorbent for the removal of anionic surfactant from aquatic environment, *J. Environ. Sci. Heal. A.*, A38 (2003) 381-397.
- [30] Hoinkis J., Panten V., Wastewater recycling in laundries - from pilot to large-scale plant, *Chem. Eng. Process.*, 47 (2008) 1159-1164.
- [31] Hua Wu S., Pendleton P., Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity, *J. Colloid Interf. Sci.*, 243 (2001) 306-315.
- [32] Hwang E. D., Choo K., Choi S.J., Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system, *Desalination*, 202 (2006) 262-270.
- [33] Iqbal J., Kim H.J., Yang J.S., Baek K., Yang J.W., Removal of arsenic from groundwater by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), *Chemosphere*, 66 (2007) 970-976.
- [34] Jönsson A.S., Jönsson B., The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes, *J. Membrane Sci.*, 56 (1991) 49-76.
- [35] Kaleta J., Elektorowicz M., The removal of anionic surfactants from water in coagulation process, *Environ. Technol.*, 34 (2013) 999-1005.
- [36] Karci A., Arslan-Alaton I., Bekbolet M., Advanced oxidation of a commercially important nonionic surfactant: Investigation of degradation products and toxicity, *J. Hazard. Mater.*, 263 (2013) 275-282.
- [37] Kaya Y., Aydiner C., Barlas H., Keskinler B., Nanofiltration of single and mixture solutions containing anionics and nonionic surfactants below their critical micelle concentrations (CMCs), *J. Membrane Sci.*, 282 (2006) 401-412.
- [38] Kaya Y., Barlas H., Arayici S., Nanofiltration of Cleaning-in-Place (CIP) wastewater in a detergent plant: Effects of pH, temperature and transmembrane pressure on flux behavior, *Sep. Purif. Technol.*, 65 (2009) 117-129.
- [39] Kertesz Sz., Laszlo Zs., Horvath Zs.H., Hodur C., Analysis of nanofiltration parameters of removal of an anionic detergent, *Desalination*, 221 (2008) 303-311.
- [40] Knepper T.P., Barceló D., de Voogt P., Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment, *Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, Volume XL: Elsevier, 2003.
- [41] Korzenowski C., Martins M.B.O., Bernardes A.M., Ferreira J.Z., Duarte E.C.N.F., Norberta De Pinho M., Removal of anionic surfactants by nanofiltration, *Desalin. Water Treat.*, 44 (2012) 269-275.

- [42] Kowalska I., An assessment of the cleaning solutions' purification by membrane filtration, *Desalin. Water Treat.*, 51 (2013) 1366-1376.
- [43] Kowalska I., Analiza filtracji membranowej roztworów jednofazowych detergentów. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. 2012, s. 325-330.
- [44] Kowalska I., Dead-end and cross-flow ultrafiltration of ionic and non-ionic surfactants, *Desalin. Water Treat.*, 50 (2012) 397-410.
- [45] Kowalska I., Investigation of pressure-driven membrane processes for regeneration of detergent cleaning solutions. W: 13th International Conference on Environmental Science and Technology, CEST 2013. Global Network for Environmental Science and Technology. s. 1-8.
- [46] Kowalska I., Ion-exchange-ultrafiltration system for surfactants removal from water solutions, *Desalin. Water Treat.*, 25 (2011) 47-53.
- [47] Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Pietraszek M., Removal of detergents from industrial wastewater in ultrafiltration process, *Environ. Prot. Eng.*, 31 (2005) 207-219.
- [48] Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Pietraszek M., Separation of detergents from industrial effluents using membrane processes, *Environmental Engineering*. Taylor and Francis, 2007. s. 79-83.
- [49] Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Pietraszek M., Zastosowanie ultrafiltracji do oczyszczania ścieków z produkcji środków czystości. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. II Kongres Inżynierii Środowiska. 2005, s. 775-783.
- [50] Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Winnicki T., Separation of anionic surfactants on ultrafiltration membranes, *Desalination*, 162 (2004) 33-40.
- [51] Kowalska I., Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration, *Desalination*, 198 (2006) 132-139.
- [52] Kowalska I., Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Ultrafiltration treatment of detergent solutions, *Desalination*, 200 (2006) 274-276.
- [53] Kowalska I., Oczyszczanie ścieków zawierających detergenty w zintegrowanym procesie ultrafiltracja-MIEX(R). Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. 2008, s.243-246.
- [54] Kowalska I., Recovery contaminated single-phase detergent by means of membrane filtration, *Environ. Prot. Eng.*, 38 (2012) 65-78.
- [55] Kowalska I., Regeneracja żywic jonowymiennych stosowanych do separacji anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych, *Ochr. Środ.*, 34 (2012) 39-42.
- [56] Kowalska I., Separacja membranowa jako metoda usuwania surfaktantów z roztworów wodnych. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. 2008, s. 239-242.
- [57] Kowalska I., Separation of anionic surface-active agents in an integrated ion exchange - sedimentation - ultrafiltration purification system, *Environ. Prot. Eng.*, 36 (2010) 33-42.
- [58] Kowalska I., Separation of anionic surfactants in a sequential ultrafiltration - ion exchange purification system, *Pol. J. Environ. Stud.*, 21 (2012) 677-684.
- [59] Kowalska I., Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange, *Desalination*, 221 (2008) 351-357.
- [60] Kowalska I., Surfactant separation in pressure-driven membrane processes, *Environ. Prot. Eng.*, 34 (2008) 105-113.
- [61] Kowalska I., Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej, *Ochr. Środ.*, 31 (2009) 25-29.

- [62] Kowalska I., Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych w hybrydowym układzie oczyszczania: wymiana jonowa – ultrafiltracja. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. 2010, s. 271-277.
- [63] Kowalska I., Wykorzystanie ceramicznych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych, *Ochr. Środ.*, 33 (2011) 41-45.
- [64] Kowalska I., Zastosowanie hybrydowego układu oczyszczania do separacji substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych. *Rocznik Ochr. Środ.*, 12 (2010) 773-784.
- [65] Kowalska I., Zastosowanie polimerowych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych, *Rocznik Ochr. Środ.*, 10 (2008) 593-604.
- [66] Kowalska I., Zastosowanie zintegrowanego systemu ultrafiltracji i wymiany jonowej do oczyszczania ścieków z produkcji środków czystości, *Przem. Chem.*, 91 (2012) 574-577.
- [67] Koziorowski B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, WNT, Warszawa 1980.
- [68] Kuo C.C., Noskov B.A., Liao Y.C., Lin S.Y., The adsorption kinetics of a fluorinated surfactant – Heptadecafluoro-1-nonanol, *J. Colloid Interf. Sci.*, 402 (2013) 131-138.
- [69] Lee B.B., Choo K.H., Chang D., Choi S.J., Optimizing the coagulant dose to control membrane fouling in combined coagulation/ultrafiltration systems for textile wastewater reclamation, *Chem. Eng. J.*, 155 (2009) 101-107.
- [70] Lee J., Maa J.R., Separation of a surface active solute by foam fractionation, *Int. Commun. Heat Mass*, 13 (1986) 465-473.
- [71] Lee R.J., Saylor J.R., The effect of a surfactant monolayer on oxygen transfer across an air/water interface during mixed convection, *Int. Commun. Heat Mass*, 53 (2010) 3405-3413.
- [72] Lewis M.A., Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment, *Water Res.*, 25 (1991) 101-113.
- [73] Lewis M.A., Chronic toxicities of surfactants and detergent builders to algae: a review and risk assessment, *Ecotox. Environ. Safe.*, 20 (1990) 123-140.
- [74] Li X., Zeng G.M., Huang J.H., Zhang C., Fang Y.Y., Qu Y.H., Fang Luo F., Lin D., Liu H.L., Recovery and reuse of surfactant SDS from a MEUF retentate containing Cd<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup> by ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 337 (2009) 92-97.
- [75] Li X., Zeng G.M., Huang J.H., Zhang D.M., Shi L.J., He S.B., Ruan M., Simultaneous removal of cadmium ions and phenol with MEUF using SDS and mixed surfactants, *Desalination*, 276 (2011) 136-141.
- [76] Lissens G., Pieters J., Verhaege M., Pinoy L., Verstraete W., Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1655-1663.
- [77] Liu C.K., Li C.W., Simultaneous recovery of copper and surfactant by an electrolytic process from synthetic solution prepared to simulate a concentrate waste stream of a micellar enhanced ultrafiltration process, *Desalination*, 169 (2004) 185-192.
- [78] Lizama C., Bravo C., Caneo C., Ollino M., Photocatalytic degradation of surfactants with immobilized TiO<sub>2</sub>: comparing two reaction systems, *Environ Technol.*, 26 (2005) 909-914.
- [79] Mahvi A.H., Maleki A., Roshani B., Removal of anionic surfactants in detergent wastewater by chemical coagulation, 7 (2004) 2222-2226.
- [80] Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Kowalska I., Ultrafiltracyjne oczyszczanie kąpieli farbiarskich. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. 2006, s. 381-387.

- [81] Majewska-Nowak K., Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., The effect of surfactants on organic dye separation by ultrafiltration, *Desalination*, 200 (2006) 283-285.
- [82] Majewska-Nowak K., Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., Ultrafiltration of SDS solutions using polymeric membranes, *Desalination*, 184 (2005) 415-422.
- [83] Majewska-Nowak K., Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., Ultrafiltration of aqueous solutions containing a mixture of dye and surfactant, *Desalination*, 198 (2006) 149-157.
- [84] Meinck F., Stooff H., Kohlschütter H., *Ścieki przemysłowe*, Arkady, Warszawa 1975.
- [85] Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Canonica S., von Gunten U., Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals, *Chem. Eng. J.*, 163 (2010) 300-306.
- [86] Monem El Zeftawy M.A., Mulligan C.N., Use of rhamnolipid to remove heavy metals from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), *Sep. Purif. Technol.*, 77 (2011) 120-127.
- [87] Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A.W., Decomposition of nonionic surfactant in a labyrinth flow photoreactor with immobilized TiO<sub>2</sub> bed, *Appl. Catal. B*, 59 (2005) 155-160.
- [88] Mudge S.M., DeLeo P.C., Dyer S.D., The effect of secondary treatment and ecoregion on the environmental fate of fatty alcohol based surfactants, *Sci. Total Environ.*, 470-471 (2014) 835-843.
- [89] Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Eng. Geol.*, 60 (2001) 371-380.
- [90] Nguyen T.V., Hang R., Vigneswaran S., Hao Ngo H., JKandasamy J., Maties P., Removal of organic matter from effluents by Magnetic Ion Exchange (MIEX®), *Desalination*, 276 (2011) 96-102.
- [91] Ogita M., Nagai Y., Mehta M.A., Fujinami T., Application of the adsorption effect of optical fibres for the determination of critical micelle concentration, *Sens. Actuat.*, 64 (2000) 147-151.
- [92] Othman M.Z., Ding L., Jiao Y., Effect of anionic and non-ionic surfactants on activated sludge oxygen uptake rate and nitrification, *Intern. J. Civil Environ. Eng.*, 58 (2009) 1199-1205.
- [93] Patel M., Surfactant based on renewable raw materials. Carbon dioxide reduction potential and policies and measures for the European Union, *J. Industr. Ecol.*, 7 (2004) 46-62.
- [94] Pidou M., Avery L., Stephenson T., Jeffrey P., Parsons S.A., Liu S., Memon F.A., Jefferson B., Chemical solutions for greywater recycling, *Chemosphere*, 71 (2008) 147-155.
- [95] Pirola C., Letizia Bianchi C., Gatto S., Ardizzone S., Cappelletti G., Pressurized photo-reactor for the degradation of the scarcely biodegradable DPC cationic surfactant in water, *Chem. Eng. J.*, 225 (2013) 416-422 .
- [96] Purkait M.K., DasGupta S., De S., Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant, *Sep. Purif. Technol.*, 37 (2004) 81-92.
- [97] Qu J.H., Zeng G.M., Huang J.H., Xu K., Fang Y.Y., Li X., Liu H.L., Recovery of surfactant SDS and Cd<sup>2+</sup> from permeate in MEUF using a continuous foam fractionator, *J. Hazard. Mater.*, 155 (2008) 32-38.
- [98] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 137, poz. 984 ).
- [99] Savaş Koparal A., Önder E., Bakir Öütveren Ü., Removal of linear alkylbenzene sulfonate from a model solution by continuous electrochemical oxidation, *Desalination*, 197 (2006) 262-272.

- [100] Schouten N., Van der Ham L.G.J., Euverink G.J.W., De Haan A.B., Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water, *Water Res.*, 41 (2007) 4233-4241.
- [101] Seo G.T., Lee T.S., Moon B.H., Lim J.H., Ultrafiltration combined with ozone for domestic laundry wastewater reclamation and reuse, *Water Supply*, 5-6 (2001) 387-392.
- [102] Slunjski M., Burke M., Oleary B., MIEX@DOC process for removal of humics in water treatment, *Proc. Int. Humic Substances Society Seminar, Australia, 2000 r.* ([www.miexresin.com](http://www.miexresin.com)).
- [103] Sostar-Turk S., Petrini I., Simoni M., Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration, *Resour. Conserv. Recy.*, 44 (2005) 185-196.
- [104] Suárez L., Díez M.A., Garcia R., Riera F.A., Membrane technology for the recovery of detergent compounds: a review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18 (2012) 1859-1873.
- [105] Suk D.E., Matsuura T., Membrane-based hybrid processes: a review, *Separ. Sci. Technol.*, 41 (2006) 595-626.
- [106] Świdarska-Bróz M., *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
- [107] Terzic S., Matosic M., Ahel M., Mijatovic I., Elimination of aromatic surfactants from municipal wastewaters: comparison of conventional activated sludge treatment and membrane biological reactor, *Water Sci. Technol.*, 51 (2005) 447-453.
- [108] Tosik R., Wiktorowski S., Janio K., Neutralization of laundry wastewater by coagulation. *W: Chemistry for the Protection of the Environment 2, Environmental Science Research Series*, 51 (1996) 251-258.
- [109] Van der Bruggen B., Curcio E., Drioli E., Process intensification in the textile industry: The role of membrane technology, *J. Environ. Manage.*, 73 (2004) 267-274.
- [110] Wang X.J., Song Y., Mai J.S., Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate, *J. Hazard. Mater.*, 160 (2008) 344-348.
- [111] Wendler B., Goers B., Wozny G., Regeneration of process water containing surfactants by nanofiltration - investigation and modelling of mass transport, *Water Sci. Technol.*, 46 (2002) 287-292.
- [112] Witek-Krowiak A., Szafran R., Modelski S., Kowalska I., Usuwanie jonów chromu(III) z roztworów wodnych w adsorberze hybrydowym z membraną zanurzoną, *Ochr. Środ.*, 32 (2010) 49-52.
- [113] Yang W.B., Li A., Fan J., Yang L., Zhang Q., Mechanism and behavior of surfactant adsorption onto resins with different matrices, *React. Funct. Polym.*, 67 (2007) 609-616.
- [114] Yang W.B., Xia M., Li A., Yang L., Zhang Q., Adsorption of branched alkylbenzene sulfonate onto styrene and acrylic ester resins, *Chemosphere*, 64 (2006) 984-990.
- [115] Zahoor M., Magnetic adsorbent used in combination with ultrafiltration membrane for the removal of surfactants from water, *Desalin. Water Treat.*, (2013) 1-11.
- [116] Zhang M.N., Liao X.P., Shi B., Adsorption of surfactants on chromium leather waste, *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, 90 (2006) 1-6.
- [117] Zhang R., Gao L., Zhang Q., Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO<sub>2</sub> prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium, *Chemosphere*, 54 (2004) 405-411.
- [118] Zhang R., Vigneswaran S., Ngo H.H., Nguyen H., Magnetic ion exchange (MIEX®) resin as a pre-treatment to a submerged membrane system in the treatment of biologically treated wastewater, *Desalination*, 192 (2006) 296-302.
- [119] Zhang Y., Zhao Y., Zhu Y., Wu H., Wang H., Lu W., Adsorption of mixed cationic-nonionic surfactant and its effect on bentonite structure, *J. Environ. Sci.*, 24 (2012) 1525-1532.
- [120] Zieliński R., *Surfaktanty. Towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2000.