

Michał BODZEK, Krystyna KONIECZNY

*Instytut Inżynierii Wody i Ścieków,
Politechnika Śląska*

TECHNOLOGIE MEMBRANOWE W UZDATNIANIU WODY DO PICIA

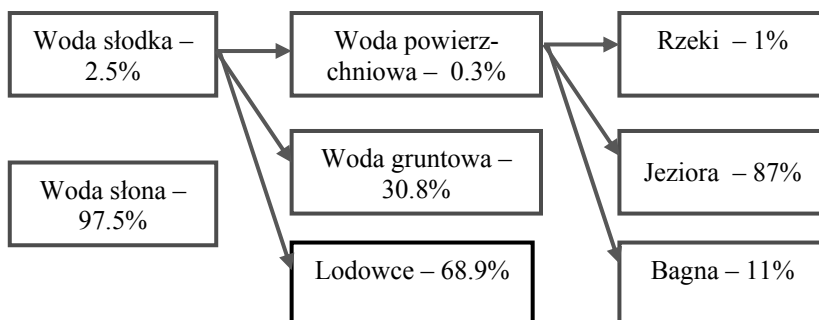
MEMBRANE TECHNOLOGIES IN DRINKING WATER TREATMENT

In the treatment of water and wastewater pressure-driven membrane techniques are used, as well as electrodialysis. The choice of the suitable membrane process depends on the size of the contaminants and admixtures present in water. In the paper the possibilities of using membrane techniques in desalination and softening of water are discussed. For the removal of nitrate and fluoride ions, boron as well as metals (Fe, Mn and As), reverse osmosis, nanofiltration and electrodialysis are safely applied. Microfiltration and ultrafiltration are a barrier for suspended particles, colloids and microorganisms and that is why they can be used for the clarification of water and the removal of turbidity. Membranes for reverse osmosis and nanofiltration retain colloids, a lot of organics with a low molecular weight and can be used to the removal of natural organic matter and micropollutants. Hybrid processes with membrane techniques are applied in water treatment in connection with classical separation methods.

1. Wprowadzenie

Coraz częściej podkreśla się, że o ile wiek XX był „wiekiem ropy”, to obecne stulecie będzie „wiekiem wody”. Według Banku Światowego, 80 krajów świata, reprezentujących 40% ludności, już dziś odczuwa poważny brak wody, a ONZ ostrzega, że w 2015 roku dwie trzecie mieszkańców Ziemi będzie doświadczać tego dramatu [9].

Ponad 70% powierzchni Ziemi pokrywają wody, a całkowita jej objętość wynosi ok. 1,4 mld km³, z czego ponad 97% stanowią wody słone (zawartość soli > 1 g/l). Spośród pozostałych ok. 2,5% zasobów wód na Ziemi, ponad 77% stanowią wody związane w lodowcach i wiecznej zmarzlinie, a tylko <1% całkowitych zasobów wód słodkich i 0,01% całkowitej ilości wody na Ziemi to dostępne zasoby wody słodkiej, możliwe do wykorzystania przez człowieka i ekosystemy (rys.1)[27]. Oprócz oczywistego braku wystarczającej ilości wody słodkiej, która może być wykorzystana przez ludzi do celów spożywczych, bardzo istotnym zagrożeniem dla rozwoju społeczeństw jest jej nierównomierne rozmieszczenie na kuli ziemskiej oraz pogarszająca się jej jakość. Woda jest surowcem, a jej zasoby są ograniczone, ale odnawialne. Odnowa zasobów wodnych jest jednak spowolniona lub ograniczona przez czynniki antropogeniczne.



Rys. 1. Bilans zasobów wody na Ziemi.

Fig. 1. The balance of water on Earth

Do zasadniczych przyczyn ograniczonego dostępu do czystej wody należy [9]:

- zanieczyszczenie środowiska (w tym wód naturalnych) przez przemysł i rolnictwo oraz brak kanalizacji w niektórych rejonach zamieszkałych przez ludzi,
- rosnącą lokalnie i globalnie liczbę ludności oraz podnoszenie standardów życia,
- zmianę klimatu na pewnych obszarach, co wywołuje zmniejszenie ilości dostępnej wody,
- rywalizację pomiędzy krajami wykorzystującymi to samo źródło zaopatrzenia w wodę.

Częściowym rozwiązaniem wzrastającego zanieczyszczenia środowiska wodnego jest wdrażanie nowych technologii [4,8]. Stąd też do układów technologicznych uzdatniania wody wprowadzane są coraz to nowe procesy jednostkowe, które pozwolą na usunięcie z wody bardzo szerokiego spektrum zanieczyszczeń występujących zarówno w wodach powierzchniowych i podziemnych jak i ściekach. Do tej grupy procesów zaliczyć można ciśnieniowe **procesy separacji membranowej**.

Membrana stanowi istotę każdej techniki membranowej, a pozostałe oprzyrządowanie przyczynia się jedynie do optymalnej pracy membrany. Rozróżnia się trzy rodzaje struktur membranowych [4,8,9]: membrany porowate, membrany nieporowate (lite), oraz membrany ciekłe (membrany nośnikowe). Membrany porowate stosowane są przede wszystkim w procesach mikrofiltracji i ultrafiltracji. Rozmiar porów określa separacyjne właściwości membrany, a wysoką selektywność uzyskuje się w przypadku, kiedy wielkość substancji rozpuszczonej lub koloidalnej (rozproszonej) jest znacznie większa od wielkości porów membrany. Membrany nieporowate są zdolne do separacji cząsteczek gazów jak również składników roztworów o zbliżonej wielkości. Nie zawierają one porów w znaczeniu makroskopowym, a transport jest określony przez tzw. mechanizm rozpuszczania-dyfuzji. Oznacza to, że substancja ulega najpierw rozpuszczeniu w membranie, a następnie dyfunduje przez nią dzięki odpowiedniej sile napędowej. Separacja jest wynikiem różnicy w rozpuszczalności i/lub szybkości dyfuzji. Membrany tego typu znalazły zastosowanie przede wszystkim w odwróconej osmozie, nanofiltracji, separacji gazów i perwaporacji.

W uzdatnianiu wody do picia stosuje się przede wszystkim techniki membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, ale brane są pod uwagę też inne procesy jak elektrodializa, perwaporacja, destylacja membranowa i membrany ciekłe [8,9]. Wybór odpowiedniego procesu membranowego zależy od zakresu wielkości występu-

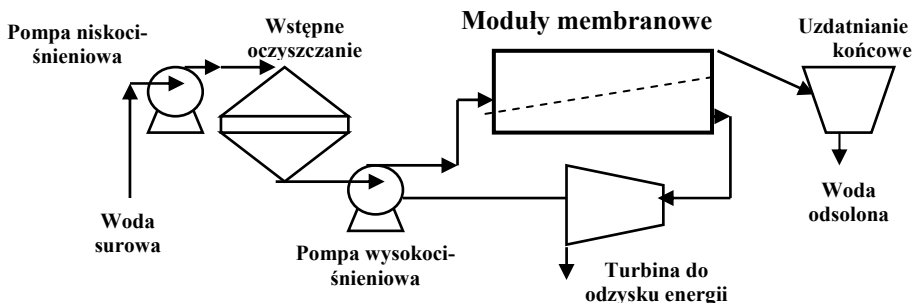
jących i usuwanych z wody zanieczyszczeń i domieszek [9]. Techniki membranowe mogą być stosowane do usuwania zanieczyszczeń z wody jako procesy samodzielne, lub w połączeniu z uzupełniającymi procesami jednostkowymi, tworząc ciąg technologiczny oczyszczania. Procesy zintegrowane/hybrydowe obejmujące techniki membranowe stosuje się do uzdatniania wody do picia i oczyszczania ścieków w połączeniu z ozonowaniem, koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, utlenianiem czy w bioreaktorach membranowych [9].

Znaczenie zastosowania membran w oczyszczaniu wody i ścieków można zilustrować porównując światową ich sprzedaż w różnych dziedzinach techniki. Na przykład sprzedaż membran i modułów membranowych według McIlvaine Company raport: "RO/UF/MF World Markets" w 2006 r. wynosiła ponad 7,6 bilionów USD, natomiast w roku 2010 wartość ma ta wzrosnąć do 10 bilionów USD, przy czym 50% tej kwoty jest związana z technologią wody i ścieków [9].

2. Odsalanie wody

Odsalanie wody słonawej było pierwszym udanym zastosowaniem na dużą skalę odwróconej osmozy [42] w późnych latach 60. W latach 80. metoda ta stała się konkurencyjną techniką dla metod destylacyjnych. Obecnie ponad 90% instalacji do RO produkuje wodę do picia i na potrzeby przemysłowe oraz wodę o specjalnej czystości dla przemysłu energetycznego, półprzewodników itp. [47]. Typowa instalacja do odsalania wody metodą odwróconej osmozy składa się z systemu wstępnego oczyszczania wody surowej, systemu modułów membranowych wraz z pompą wysokociśnieniową, sekcji odzysku energii z retentatu oraz końcowego uzdatniania, czyli dostosowania do wymagań, jakie przepisy stawiają wodzie do picia lub wodzie przemysłowej (rys.2) [9,42,43].

Odsalanie wody jest jednym ze sposobów otrzymywania wody do picia. Do odsalania wykorzystuje się wodę morską (35000 mg/l soli) oraz tzw. wody słonawe (ang. brackish water), które najczęściej są pobierane ze źródeł podziemnych (2000 – 5000 mg/l). Największe znaczenie mają procesy odsalania oparte na metodach separacji termicznej lub membranowej [4,8,9]. Do odsalania membranowego stosuje się przede wszystkim odwróconą osmozę (RO) i elektrodializę (ED). Najczęściej stosowane w praktyce metody termiczne to: wielostopniowe odparowanie równowagowe – MSF, odparowanie (destylacja) wielokrotne – MED oraz destylacja przez sprężanie pary – VC. W przypadku wód słonawych przez wiele lat znaczącą metodą była elektrodializa [9].



Rys. 2. Uproszczony schemat odsalania wody metodą RO z odzyskiem energii retentatu

Fig. 2. Simplified schema of water desalination by means of RO method with recovery of retentate energy

Zaletą odwróconej osmozy jest stosunkowo niski koszt wody odsolonej [9]. Rozwój technologiczny w ostatnich 30. latach spowodował zmniejszenie kosztów odsalania wody, dzięki obniżaniu cen wyposażenia materiałowego, zmniejszeniu zużycia energii oraz łatwiejszemu dostępowi (know-how) do odpowiednich technologii. Na koszt odsalania wody wpływają także jakość wody surowej, wielkość i miejsce instalacji, kwalifikacje siły roboczej, cena i rodzaj zastosowanej energii oraz rodzaj zastosowanej technologii (tabela 1) [9,21,42,47]. W przybliżeniu można oszacować, że koszty odsalania wody morskiej zmalały od około 1,7 USD/m³ w 1988 roku do 0,55-0,80 USD/m³ wody odsolonej na początku 21. wieku [21,42,47] dla instalacji o wydajności ponad 50000 m³/d. Dla instalacji o wydajności 10000-50000 m³/d koszt ten kształtuje się na poziomie 0,68-0,81 USD/m³ wody odsolonej [21,42,47]. Przy odsalaniu wody słonawej koszty obniżyły się z 0,50-0,80 USD/m³ wody odsolonej w latach 80. nawet do 0,20-0,35 USD/m³ w chwili obecnej [9, 21,42,47].

Tab. 1. Koszty odsalania wody metodą RO

Tab. 1. Costs of water desalination by RO method

Rodzaj wody	Wielkość instalacji		Rodzaj zastosowanej energii	Koszt, euro/m ³
	m ³ /d	Koszt, euro/m ³		
Słonawa	20-120	0,62-0,06	Ogniwa fotowoltaiczne Geotermalna	4,50-10,32 2,00
	40tys. – 46 tys.	0,21-0,43		
Morska	1000-4800	0,56-1,38	Wiatrowa	1,00-5,00
	15tys.-60tys.	0,38-1,30	Ogniwa fotowoltaiczne	3,14-9,00
	100tys.-320tys.	0,36-0,53	Kolektory słoneczne	3,50-8,00

Tworzenie systemów zintegrowanych/hybrydowych w odsalaniu realizuje się poprzez: łączenie odwróconej osmozy z metodami termicznymi oraz zastosowanie systemu integrującego nanofiltrację z odwróconą osmozą lub destylacją, jak również łączenie różnych źródeł energii [21,42,47]. Koszt produkcji wody w systemach hybrydowych jest często niższy niż każdego z procesów oddzielnie [9]. W przypadku połączenia MSF z RO, ma miejsce jedynie mieszanie destylatu z MSF i permeatu z RO. Proponuje się także wykorzystanie NF w technologii odsalania wody morskiej i słonych wód głębinowych (np. kopalnianych) przed właściwym procesem odsalania. W rozwiązaniu tym permeat z NF, pozbawiony soli metali wielowartościowych, poddaje się odsalaniu metoda RO, co pozwala uniknąć ryzyka krystalizacji siarczanu wapnia na powierzchni membran [21]. W przypadku wykorzystywania alternatywnych źródeł energii stosuje się najczęściej łączenie energii słonecznej z wiatrową [21,42,47], przy czym dominującą rolę odgrywają w tym wypadku ogniwa fotowoltaiczne (PV). Rozważa się w tych wypadkach takie systemy jak: RO - PV, RO - energia wiatrowa oraz RO - energia wiatrowa - PV.

3. Zmiękczenie wody

W drugiej połowie lat 80., nanofiltracja (NF) stała się znanym procesem zmiękczenia wody, jako alternatywne rozwiązanie w stosunku do zmiękczenia chemicznego i wymiany jonowej [9,10,43]. Dla niskociśnieniowych membran RO lub zwartych membran NF często konieczna jest remineralizacja wody po procesie zmiękczenia. Własności separacyjne

membran NF opierają się na możliwości oddzielania jonów dwuwartościowych od jedno-wartościowych oraz zatrzymywania substancji organicznych o masach cząsteczkowych ponad 200-300 (500) Da (tabela 2) [4,9]. Wówczas woda uzdatniona powinna charakteryzować się twardością nie wyższą niż 60-500 mg CaCO₃/l, co odpowiada przepisom wody przeznaczonej do picia [32]. Jonoselektywność NF wynika z obecności grup ze stałym ładunkiem ujemnym (głównie –COOH lub –SO₃H), znajdujących się na powierzchni membrany lub w jej porach, które wskutek wzajemnych oddziaływań elektrostatycznych przeszkadzają w permeacji jonom wielowartościowym. Zjawisko to nie jest obserwowane dla membran do RO. W nanofiltracji separowane są składniki roztworu o cząsteczkach mających rozmiar ok. 1 - 3 nm, a różnica ciśnienia leży w zakresie 1-3 MPa [9], a więc poniżej wartości, które byłoby niezbędne w odwróconej osmozie dla uzyskania tych samych strumieni.

Typowy schemat instalacji do zmiękczenia wody metodą nanofiltracji jest podobny do stosowanego w odsalaniu [9,10] i obejmuje wstępne oczyszczanie wody (dodanie kwasu siarkowego i antyskalantów, filtrację - 5 µm), system membranowy (moduły spiralne) oraz uzdatnianie końcowe.

Badania prowadzone w Politechnice Śląskiej [10,32] potwierdziły przydatność membran do NF i RO do zmiękczenia wody. Wykazano możliwość otrzymania wód niskiej twardości (twardość <200 mgCaCO₃/dm³) z wód twardych i bardzo twardych (twardość >300 mgCaCO₃/dm³) (tabela 3) [46]. Wyniki analizy chemicznej permeatów potwierdzają wysoki stopień usunięcia twardości całkowitej (>50%) oraz jonów wapniowych i magnezowych, w zależności od rodzaju stosowanej membrany i źródła wody surowej. Twardość końcowa wody zależy również od rodzaju zastosowanej membrany nanofiltracyjnej (tabela 4) [41].

Koszty zmiękczenia membranowego nie odbiegają znacznie od zmiękczenia chemicznego, ale są mniejsze od kosztów odsalania wody metodą RO i kształtują się na następującym poziomie [22]:

dla warunków amerykańskich całkowite koszty oczyszczania, obejmujące amortyzację, eksploatację i konserwację dla instalacji o wydajności 55 tys. m³/d wynoszą 0,15 USD/m³,

dla warunków europejskich koszty te szacuje się na poziomie 0,23€/m³, dla instalacji o wydajności 20 tys. m³/d,

Przy mieszanju permeatu z wodą otrzymaną innymi metodami koszty te można obniżyć do 0,11 €/m³.

Tab. 2. Porównanie charakterystyki membran nanofiltracyjnych NF-70 i NF-45 oraz membrany FT-30 do odwróconej osmozy (FilmTec)

Tab. 2. Comparison of the characteristics of nanofiltration NF-70 and NF-45 membranes and reverse osmosis membrane FT-30 (FilmTec)

Membrana	Ciśnienie MPa	Współczynnik retencji, %			
		NaCl	MgCl ₂	NaNO ₃	MgSO ₄
FT-30	1,55	98	99,5	90	99,5
NF-70	0,5	75	70	50	97,5
NF-45	0,9	50	83	20	97,5

Tab. 3. Wyniki zmiękczenia wód studziennych za pomocą membran nanofiltrycyjnych firmy Osmonics

Tab. 3. Results of well water softening using nanofiltration membranes Osmonics firm

Parametr	Rodzaj wody	Stężenie wody surowej	Współczynnik retencji (%)
Twardość ogólna [mgCaCO ₃ /l]	Woda ze studni I	590 - woda bardzo twarda	69
	Woda ze studni II	560 - woda bardzo twarda	68

Tab. 4. Wyniki zmiękczenia wód za pomocą membran NF o różnej zwartości

Tab. 4. Results of water softening using NF membranes with different compactness

Membrana	NF-70	NF-45	UTC-20	UTC-60
Twardość permeatu, mmol/l	0,14	1,14	0,14	0,59
Twardość wody surowej, mmol/l	2,8	2,8	2,8	2,8
Współczynnik retencji, %	95	59	95	79

4. Usuwanie anionów

4.1. Membranowa denitryfikacja wody

Zanieczyszczenie źródeł wód naturalnych azotanami(V) jest związane ze stosowaniem nawozów azotowych w rolnictwie, jak z również odprowadzaniem do środowiska stałych i ciekłych odpadów komunalnych oraz ścieków przemysłowych [8,9]. Zawartość azotanów(V) w wodzie do picia nie może przekraczać wartości 50 mg/l (10 mg/l N) [32]. Do usuwania nadmiernej ilości azotanów z wody stosuje się najczęściej wymianę jonową, odwróconą osmozę, elektrodializę oraz denitryfikację biologiczną [9,28].

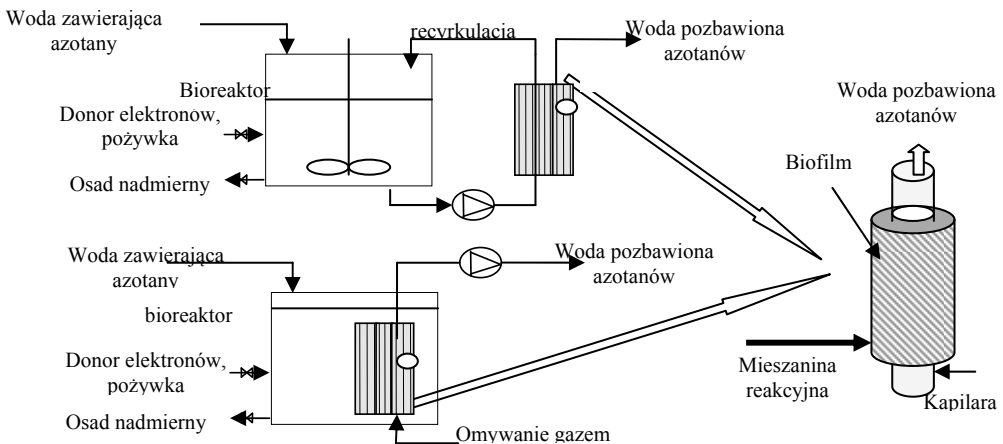
Proces **odwróconej osmozy** pozwala praktycznie na zmniejszenie zawartości azotanów (V) w wodach do poziomu dopuszczalnego przez przepisy prawne. Względne koszty oczyszczania są porównywalne z kosztami wymiany jonowej i elektrodializy, uwzględniając również koszty odprowadzenia koncentratu. Dostępne w handlu membrany do odwróconej osmozy charakteryzują się wysokim współczynnikiem retencji w odniesieniu do soli nieorganicznych, w związku z czym, wymagane zmniejszenie stężenia azotanów (V) w wodzie uzdatnianej możliwe jest do uzyskania poprzez mieszanie permeatu z wodą surową [8,9,28].

Azotany jako jony jednowartościowe nie są całkowicie zatrzymywane przez membrany **nanofiltrycyjne** (NF). Na przykład współczynniki retencji azotanów dla membrany NF-70 (Dow/Filmtec) wynoszą ok. 76%, co jest wynikiem zbliżonym do membran osmotycznych [41]. NF może też zostać wykorzystana jako pierwszy stopień w usuwaniu azotanów w połączeniu z RO lub wymianą jonową [9,28]. Obecność jonów siarczanowych (VI) obniża współczynnik retencji jonów azotanowych w procesie NF. W tych warunkach membrana NF praktycznie nie zatrzymuje jonów azotanowych, natomiast zatrzymuje jony wielowartościowe (Ca i Mg), co ułatwia prowadzenie odwróconej osmozy lub wymiany jonowej.

Do usuwania azotanów stosuje się również **elektrodializę (ED)** [15]. Elektrodializa z membranami monoanionoselektywnymi (Neosepta ACS) pozwala skutecznie usunąć azotany z wody, przy relatywnie niedużym odsoleniu. Umożliwia to usunięcie azotanów ze skutecznością 66% (obniżenie do 40 mgNO₃/l), podczas gdy usunięcie pozostałych soli wynosi tylko 25% [15].

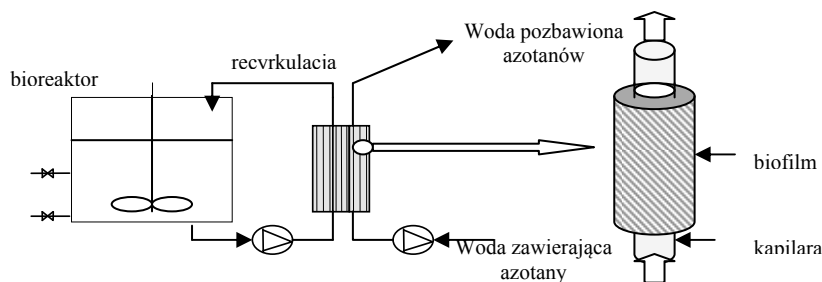
Wadą ciśnieniowych procesów membranowych i elektrodializy jest tworzenie koncentratu o wysokim stężeniu azotanów. W celu denitryfikacji tego strumienia proponuje się zastosowanie bioreaktora, który umożliwia obniżenie stężenia azotanów do wartości <50 mgNO₃/l [16]. Zawartość reaktora po denitryfikacji poddawana jest mikrofiltracji w celu oddzielenia oczyszczonego roztworu od biomasy.

Biologiczna denitryfikacja polega na redukcji azotu azotanowego do azotu cząsteczkowego, w warunkach beztlenowych, przy użyciu mikroorganizmów i stosownego źródła donorów elektronów [1]. Kinetyka reakcji zależy od rodzaju mikroorganizmów i warunków procesu biodegradacji (pH, stężenie azotanów) [1]. W procesach biologicznego usuwania azotanów wykorzystuje się bakterie heterotroficzne, które występują naturalnie w glebie i w wodzie oraz bakterie autotroficzne. W warunkach heterotroficznych wymagane jest dodawanie substratów organicznych (etanol, metanol i octany), natomiast denitryfikacja autotroficzna jako donorów elektronów pozwala na zastosowanie związków nieorganicznych (zredukowane związki siarki i wodór) [1,4,17]. Podczas denitryfikacji autotroficznej ponadto tworzy się mniej osadu nadmiernego, jednakże jej szybkość jest mniejsza [14]. W przypadku denitryfikacji heterotroficznej wymagane jest usunięcie rozpuszczonego węgla organicznego i biomasy z wody oczyszczonej [17]. Niedogodności konwencjonalnej biologicznej denitryfikacji wody mogą zostać wyeliminowane poprzez zastosowanie bioreaktora membranowego (MBR), który zapewnia całkowite zatrzymanie biomasy. Procesy w MBR są konfigurowane albo w układzie selektywnego usuwania azotanów za pomocą ciśnieniowych technik membranowych (mikrofiltracja, ultrafiltracja) [1,4] lub rozwiązań ekstrakcyjnych bioreaktorów membranowych (kontaktory membranowe) [1,14] (rys.3 i 4).



Rys.3. Bioreaktory membranowe z modułem ciśnieniowym

Fig.3. Membrane bioreactors with pressure driven membrane module



Rys.4. Ekstrakcyjny membranowy bioreaktor

Fig 4. Extractive membrane bioreactor

4.2. Usuwanie fluoru

Występowanie fluorków (F^-) w wodach naturalnych jest związane z ich obecnością w skorupie ziemskiej jak i aktywnością przemysłową człowieka. Według WHO, a także przepisów w naszym kraju, maksymalne stężenie fluorków w wodzie do picia nie może przekraczać $1,5 \text{ mg/l}$ [32]. Do usuwania fluorków z wody proponuje się adsorpcję, koagulację i sedymentację, wymianę jonową oraz zastosowanie procesów membranowych takich jak: odwrócona osmoza, nanofiltracja i elektrodializa [20,28,36].

Przy zastosowaniu **odwrócona osmozy** do usuwania fluorków, należy wziąć pod uwagę także częściową demineralizację permeatu, co jest zjawiskiem niekorzystnym [28]. Membrany RO do odsalania wody (np. membrany FilmTec XLE-440), pracują pod niskim ciśnieniem około $0,8 \text{ MPa}$ w temperaturze 8°C i zatrzymują 99% soli, co oznacza praktycznie całkowitą eliminację fluoru (obniżenie zawartości fluorków do $>0,03 \text{ mg/l}$ dla początkowego stężenia $1,3\text{-}1,8 \text{ mg/l}$) [20].

W oczyszczaniu wód bogatych we fluor, korzystne jest zastosowanie **nanofiltracji**, ponieważ wówczas nie wymagana remineralizacja permeatu. Końcowe stężenie jonów F^- w permeacie dla komercyjnych membran nanofiltracyjnych firmy Filmtec z poliamidu NF90 i NF270 (Filmtec) oraz TR60 (Toray) o granicznej rozdzielczości odpowiednio 90, 270 i 400 Da wynosiło $0,05\text{-}4 \text{ mg/l}$, w zależności od początkowego stężenia fluoru ($3,32, 6,32, 22,32 \text{ mg/l}$) i rodzaju membrany [36]. Podobne badania potwierdziły możliwość produkcji wody do picia z wody słonawej o wysokiej zawartości fluorków przy zastosowaniu innych komercyjnych membran NF, takich jak: NTR-7250 i NTR-7450, NF-70 (Filmtec), Desal-5-DL i Desal-51-HL (Osmonics), MT-08 (PCI) czy SR-1 firmy Koch [25]. Analiza retencji jonów jednowartościowych dla membran NF wykazuje, że jony mniejsze (fluorki) są zatrzymywane w większym stopniu niż pozostałe (chlorki). Różnice selektywności tych anionów wynikają z różnic energii hydratacji poszczególnych jonów, przy czym wyższa energia wywołuje wyższą retencję jonu (energia hydratacji F^- wynosi 515 kJ/mol , a Cl^- tylko 381 kJ/mol) [21]. Dlatego w przypadku NF możliwe jest selektywne odsalanie wód słonawych zawierających fluorki oraz bezpośrednia produkcja wody do picia przy mniejszych kosztach niż w przypadku odwróconej osmozy.

Zastosowanie **elektrodializy** (ED) do usuwania fluorków z wody zawierającej zwiększone jego ilości jest korzystne, ponieważ, proces charakteryzuje się małą wrażliwością na sezonowe zmiany stężenia fluoru, dobrą selektywnością, niskim zapotrzebowaniem na chemikalia i energię [1,20]. Stopień usunięcia fluorków i substancji rozpuszczonych jest często wyższy niż w przypadku odwróconej osmozy i wzrasta ze wzrostem napięcia, temperatury i prędkości przepływu [1]. W przypadkach sezonowego spadku zawartości fluorków poniżej wartości dopuszczalnej urządzenia ED można wyłączyć z eksploatacji na dłuższy okres czasu [1]. W celu zminimalizowania niebezpieczeństwa wytrącania soli anionów dwuwartościowych (siarczany i węglany) w komorze roztworu stężonego, proponuje się by proces ED prowadzić w jednym z dwóch wariantów [20]:

dwustopniowa ED z zastosowaniem membran selektywnych w stosunku do jonów dwuwartościowych w 1. stopniu, a w 2. stopniu membran konwencjonalnych,

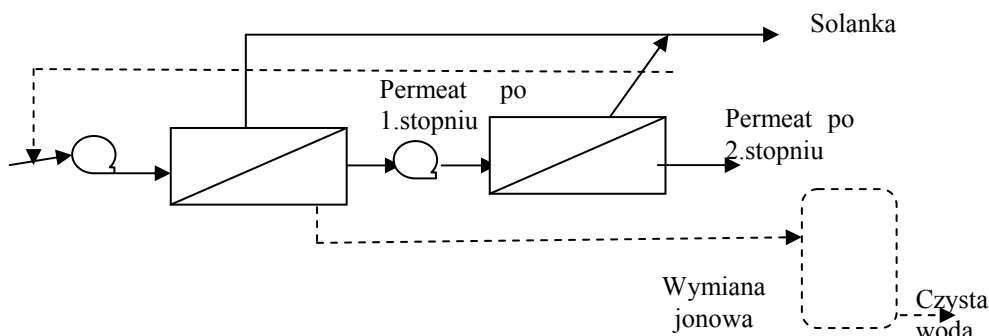
ze wstępnym usuwaniem jonów dwuwartościowych metodami chemicznymi przed konwencjonalną ED.

Preferowana jest metoda pierwsza ze względu na prostotę i brak konieczności dodawania chemikaliów. Zawartość jonów fluorkowych zostaje zmniejszona na ogół z 3 mg/l do 0,63 mg/l w pierwszym wariantcie i do 0,81 mg/l w drugim, co pozwala na uzyskanie wody o jakości odpowiadającej wodzie na potrzeby gospodarce [1].

4.3. Usuwanie boru

Bor występuje w przyrodzie głównie w formie kwasu ortoborowego (H_3BO_3) i ortoboranów [28,39]. Przy niższych pH cząsteczka kwasu borowego nie ulega hydratacji, co wpływa na mniejszą retencję w procesie separacji membranowej. Forma zdysocjowana natomiast jest w pełni uwodniona, posiada większą średnicę i ujemny ładunek jonu, co skutkuje większą retencją [39]. W krajach Unii Europejskiej i w Polsce przyjęto dopuszczalne stężenie boru w wodzie do picia [32] jak i w ściekach odprowadzanych do wód lub do ziemi na poziomie 1,0 mg/l, natomiast w ściekach przemysłowych wprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych 10 mg/l [39]. Metody eliminacji boru ze środowiska wodnego obejmują koagulację i elektrokoagulację, adsorpcję i wymianę jonową, jak również procesy membranowe: odwróconą osmozę, nanofiltrację, elektrodializę oraz ultrafiltrację z kompleksowaniem polimerami [39]. Na skalę przemysłową stosowane są jedynie dwie metody, tj. odwrócona osmoza (RO), prowadzona w warunkach wysokiego pH i wymiana jonowa [39].

Retencja boru przez membrany do **odwróconej osmozy** przy niskim i obojętnym pH wynosi jedynie 40-60%, co jest niewystarczające by sprostać wymaganiom jakości wody do picia [32] czy wody odprowadzanej do środowiska. Prowadzenie procesu przy wysokim pH wywołuje natomiast znaczny fouling i scaling, głównie powodowany wytrącaniem związków wapnia i magnezu. Najczęściej, więc permeat z RO jest alkalizowany do pH ok. 9,5 i poddawany ponownie odwróconej osmozie lub stosuje się doczyszczanie metodą wymiany jonowej (rys.5) [28,39]. Koszt usuwania boru w systemie 2.stopniowym jest wysoki [28] i dlatego stosuje się często wielostopniowe (3. lub 4.stopniowe) systemy RO. Wówczas membrany w 2. i 3. stopniu RO pracują przy niższych stężeniach, a ciśnienie procesu RO może być również niższe [28]. Obecnie opracowywane i testowane są nowe membrany RO umożliwiające usunięcie boru w jednym stopniu RO [39].



Rys. 5. Dwustopniowy system RO do usuwania boru

Fig. 5. Two stage RO system for boron removal

Interesującą modyfikacją **wymiany jonowej** jest proces hybrydowy sorpcyjno-membranowy, stosowany do usuwania boru z wody morskiej lub z permeatu z jej odsalania metodą odwróconej osmozy. Bor usuwany jest za pomocą żywicy jonowymiennej Dowex XUS 43594 (Dow Chemical), Diaion CRB02 (Mitsubishi) lub innych żywicach o bardzo małym uziarnieniu ($20\ \mu\text{m}$), a następnie jonit oddzielany jest na membranie mikrofiltracyjnej. Dzięki małemu uziarnieniu żywicy już po 2 min. kontaktu uzyskuje się zmniejszenie stężenia boru z $2\ \text{mg/l}$ do wartości $0,243\text{--}0,124\ \text{mg/l}$ w zależności od dawki jonitu ($0,25\text{--}1,0\ \text{g/l}$) [11].

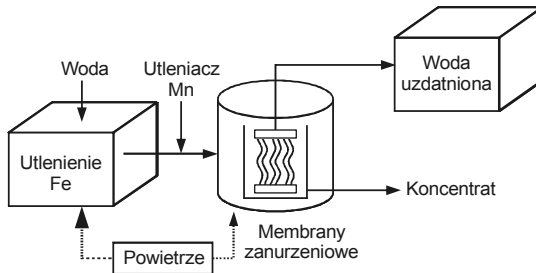
W **elektrodialitycznym** (ED) usuwaniu boru z wody czy ścieków, podobnie jak w RO, proces musi być prowadzony przy wysokim pH, ponieważ przez membranę anionowymienną transportowane są jony boranowe. Główną zaletą ED w stosunku do RO wydaje się być mniejsza wrażliwość membran jonowymiennych na wysokie pH i fouling. Zastosowanie tak wysokiego pH stwarza również ryzyko wytrącania $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 . Jednak nawet przy wysokim pH (9–10) preferowane jest przenoszenie chlorków, a siarczany usuwane są w podobnym stopniu jak bor [26,39]. Mała ruchliwość jonów boranowych, w stosunku do innych, jest ich wadą w procesie ED, ponieważ bor może być transportowany jedynie po znacznym obniżeniu zawartości soli w diluacie [26]. W celu ominięcia głębokiej demineralizacji diluatu, w warunkach alkalicznych ($\text{pH} = 9\text{--}10$) stosuje się membrany monopolarne [39].

5. Usuwanie metali

5.1. Żelazo i mangan w wodach podziemnych

Nowoczesną metodą usuwania **żelaza i manganu** z wód podziemnych jest połączenie utlenienia za pomocą powietrza i KMnO_4 oraz mikrofiltracji [9,18]. Metoda jest podobna do klasycznej z tą różnicą, że zamiast filtracji wgłębnej stosuje się MF. Zaletą tego sposobu usuwania Fe i Mn jest produkcja wody o wysokiej jakości niezależnie od jakości wody

surowej i kompaktowy charakter urządzeń. Firma Zenon (rys.6) proponuje do tego celu technologię ZeeWeed®, ponieważ stosowane membrany są odporne na utleniacze oraz pracują efektywnie w obecności dużych ilości zawiesin i wysokiej zawartości żelaza i manganu (tabela 5) [9]. Reaktor, w którym zanurzone są membrany jest napowietrzany, co sprzyja utrzymaniu środowiska utleniającego i zapobiega foulingowi membran.



Rys. 6. Schemat usuwania żelaza i manganu metodą ZeeWeed®

Fig. 6. Diagram of iron and manganese removal by means of ZeeWeed® method

Tab. 5. Usuwanie żelaza i manganu za pomocą technologii ZeeWeed®

Tab. 5. Removal iron and manganese by means of ZeeWeed® technology

Woda zasilająca	Woda zasilająca	Woda uzdatniona
Fe, mg/l	>10	<0,1
Mn, mg/l	>5	<0,05
Mętność, NTU	10-500	0,01

Przykładem skutecznego zastosowania takiego rozwiązania jest instalacja w Stacji Uzdatniania Wody Dołowej KWK „Piast”, o wydajności 2600 m³/d, wybudowana w oparciu o mikrofiltrację ZeeWeed w celu oczyszczania wody podziemnej na potrzeby kopalni [9]. Proces uzdatniania składa się z filtracji wstępnej, utleniania Fe i Mn w zbiorniku procesowym oraz mikrofiltracji na membranach ZeeWeed 1000 (3 kasety z membranami) [9]. Woda uzdatniona pozbawiona jest barwy i zawiesin, a zawartość Fe i Mn wynosi odpowiednio 0,014 mg/l i 0,01 mg/l [9].

5.2.Arsen

Do zmniejszenia zawartości arsenu w wodzie do picia można stosować membrany do odwróconej osmozy i nanofiltracji oraz proces hybrydowy koagulacja-MF/UF[9,34].

Membrany do **odwróconej osmozy** firmy Koch (TFC_ULP) [34] usuwały As(V) z wody podziemnej w 99%-ach (obniżenie z 60 µg/l do 0,9 µg/l, natomiast membrany Desal (DK2540F) w 88-96%. Na usunięcie arsenu wywiera wpływ zawartość rozpuszczonej

substancji organicznej oraz pH [34]. Wyższe usunięcie arsenu (V) uzyskiwano dla wód o mniejszej zawartości substancji organicznej (90% w porównaniu do 80% przy wysokiej zawartości NOM). Usunięcie As(III) jest zawsze niższe (np. 5% dla membrany Desal - DK2540F) niż As(V). W badaniach membrany poliamidowej ES-10 i z alkoholu poliwinylowego NTR-729HF, firmy Nitto – Japonia, stwierdzono niższe usunięcie As(III) niż As(V) w zakresie pH 3-10. Usunięcie arsenu(V) za pomocą membrany ES-10 wynosiło 95% w całym zakresie pH, natomiast dla membrany NTR-729HF od 80% przy pH 3 do 95% przy pH w zakresie 5 - 10. Dla arsenu (III) współczynniki retencji wynosiły 75% dla membrany ES-10 w roztworze kwaśnym i rosły do 90% przy pH około 10, natomiast dla membrany NTR-729HF stopień usunięcia wynosił tylko 20% [34].

Do usuwania As stosuje się też membrany **nanofiltracyjne**. Dla membrany NF-70 (FilmTec) uzyskano 97%-we usunięcie As(V) oraz 45% - 90%-we dla membrany NF-45, w zależności od stężenia arsenu w wodzie [9,44]. W przypadku As(III), podobnie jak dla RO, współczynniki retencji są znacznie mniejsze i maleją na ogół z 20% do 10% ze wzrostem stężenia tego jonu w wodzie. Sugeruje to, że mechanizm usuwania arsenu na membranach NF polega częściowo na sitowej separacji cząsteczek obojętnych a częściowo na elektrostatycznym odpychaniu pomiędzy jonami w roztworze i naładowaną membraną. Stopień usunięcia As(V) przez membranę NF-45 rośnie znacznie ze wzrostem pH [44], dzięki różnej hydratacji jonu As, a tym samym większemu jego promieniowi. Nie stwierdzono natomiast wpływu pH w zakresie 4-8 na współczynnik retencji As(III).

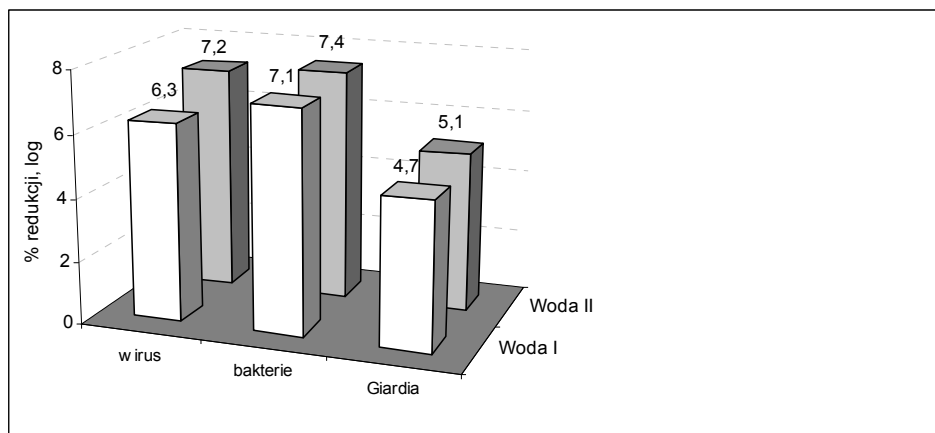
Istnieje również możliwość wykorzystania **mikrofiltracji i ultrafiltracji** do usuwania arsenu z wody [23]. Wielkość porów membran do MF i UF jest zbyt duża by bezpośrednio efektywnie zatrzymać rozpuszczone lub nawet koloidalne związki chemiczne. Jednakże membrany UF o ujemnym ładunku powierzchniowym mogą zostać zastosowane do bezpośredniego usuwania As [9,34]. Pozostałe membrany MF i UF wykorzystuje się do usuwania niektórych form arsenu z wody, w układach zintegrowanych z koagulacją i flokulacją [23,34]. W pracy [34] opisano usuwanie As z wody za pomocą membran o wielkości porów 0,22 i 1,22 μm w połączeniu z koagulantami żelazowymi i kationowymi polimerowymi flokulantami. Otrzymane wyniki wskazują, że efektywność usuwania As jest większa dla systemu hybrydowego niż samej MF, dzięki adsorpcji As na kłaczkach pokoagulacyjnych oraz zatrzymywaniu tych kłaczków na membranach MF. W efekcie można otrzymać wodę o zawartości arsenu poniżej 2 $\mu\text{g/l}$ z wody o zawartości 40 $\mu\text{g/l}$. Usunięcie As(III) jest mniej efektywne niż As(V) i często konieczne jest wstępne utlenienie As(III) do As (V).

6. Usuwanie mętności i mikroorganizmów

Mętność wody spowodowana jest obecnością w niej mineralnych i organicznych cząstek zawieszonych o różnej wielkości (koloidy, grube i drobne zawiesiny). Najczęściej stosowanym procesem membranowym do obniżania mętności wody jest **mikrofiltracja** (MF) lub **ultrafiltracja** (UF) [27], której zastosowanie pozwala na uzyskanie wody o mętności poniżej 1 NTU. Taki wynik spełnia wymagania wody do picia w prawie polskim, który wynosi 1 NTU [32]. Literatura poświęca niewiele uwagi temu zagadnieniu, mimo że jak pokazuje praktyka, uzyskanie takiej mętności lub nawet niższej jest możliwe z wody o mętności 100 NTU i większej [37]. Panuje obiegowa opinia, że UF/MF stosuje się do klarowania wody [9]. Na przykład UF na membranach „Aquasource” (Francja) pozwala na uzyskanie wody do picia o mętności 0,03-0,04 NTU z wód o różnej mętności wynoszącej

od 0,1 do 11,5-24,8 NTU [37]. Podobne wyniki uzyskano z zastosowaniem innych modułów w badaniach prowadzonych w USA, Francji i innych krajach [37]. Czasami, gdy mętność wody spowodowana jest obecnością frakcji o rozdrobieniu koloidalnym, filtracja membranowa poprzedzona jest etapem koagulacji, pozwalającym na wytworzenie większych kłaczków [9]. **Odwrócona osmoza i nanofiltracja** również eliminują tego rodzaju zanieczyszczenia i domieszki organiczne, jednak nie stosuje się takiego rozwiązania w praktyce ze względu na fouling.

Woda zawierająca substancje biologicznie aktywne, tj. **wirusy, bakterie i pierwotniaki**, a także inne mikroorganizmy (grzyby, glony, ślimaki, robaki i skorupiaki), stanowi istotne zagrożenie zdrowotne [37]. W polskich przepisach prawnych jakości wody do picia normowane są *Escherichia coli* i Enterokoki, które nie mogą w niej występować, a w wymaganiach dodatkowych bakterie grupy coli, ogólna liczba mikroorganizmów oraz *Clostridium perfringens* [32]. Filtracja membranowa może wspomóc i polepszyć proces dezynfekcji wody metodami tradycyjnymi, ponieważ membrana stanowi barierę dla wirusów, bakterii i pierwotniaków. Wielkość wirusów waha się w granicach 20-80 nm, podczas gdy membrany UF mają wielkość porów około ≤ 10 nm, a więc teoretycznie możliwe jest ich całkowite zatrzymanie. Natomiast bakterie (0,5 - 10 μm) oraz cysty i ocysty (3-15 μm) są większe i całkowite ich usunięcie jest praktycznie możliwe przy użyciu oraz MF [9,37]. Porównanie, więc wielkości porów membran UF/MF i wielkości mikroorganizmów, wskazuje, że proces UF gwarantuje teoretycznie właściwą dezynfekcję wody [9]. Na rys.7 przedstawiono stopnie usunięcia wirusów, bakterii i pierwotniaków dla membran UF [37]. Dla wszystkich mikroorganizmów uzyskano usunięcie wyższe niż 4 log, tzn. 99,99% redukcji zawartości.



Rys. 7. Usunięcie mikroorganizmów metodą UF

Fig. 7. Removal of microorganisms using UF method

7. Usuwanie rozpuszczonych substancji organicznych

Ciśnieniowe procesy membranowe stanowią skuteczną metodę usuwania rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych (DOC) [7]. Naturalne substancje organiczne (NOM), zanieczyszczenia antropogeniczne oraz uboczne produkty dezynfekcji (DBP) i inne mikrozanieczyszczenia są typowymi przykładami tego rodzaju związków.

7.1. Naturalne substancje organiczne (NOM)

Naturalne substancje organiczne, występujące w ekosystemach wodnych, są mieszaniną wielu związków o bardzo zróżnicowanej budowie chemicznej zróżnicowanych właściwościach. Na ogół uważa się, że w ich skład wchodzi rozpuszczalne w wodzie kwasy fulwowe (MW ≤ 2000 Da), bardziej hydrofobowe kwasy humusowe (MW $\leq 2000-5000$ Da) oraz frakcja humusowa (huminy) o charakterze bitumicznym, która nie rozpuszcza się w wodzie [9,14]. W wodach substancje humusowe występują głównie jako związki rozpuszczone, koloidy i domieszki nierozpuszczone, przy czym zawartość danej formy uzależniona jest od pH wody. Rozpuszczona frakcja NOM stanowi ok. 80-90% całkowitej ilości NOM w wodach naturalnych. Substancje humusowe powodują silne zabarwienie wody od brązowego do czarnego, a w wyniku reakcji kompleksowania metali ciężkich bądź adsorbowania toksycznych substancji organicznych, obecność kwasów humusowych w wodzie stwarza zagrożenie dla zdrowia człowieka. Są również prekursorami DBP [14].

Usuwanie NOM jest jedną z najważniejszych operacji w technologii oczyszczania wody. Główną zaletą stosowania technik membranowych w oczyszczaniu wód jest usuwanie prekursorów DBP, obejmujących część NOM [37,43]. Chlorowanie prowadzone regularnie w uzdatnianiu wody powoduje tworzenie się związków halogenoorganicznych (AOX), w tym trihalometanów (THM), kwasów halogenooctowych, halogenoaldehydów i halogeno- ketonów, halogenoacetonitryli, amin i innych DBP [31]. Ze względu na bardzo szeroki zakres wielkości cząsteczek tworzących NOM (od ok. 1 nm do ok. 0,45 μm), skuteczność usuwania zależy znacząco od właściwości użytych membran [27]. Poprzez wprowadzenie **nanofiltracji** lub **odwróconej osmozy** do uzdatniania wody, można kontrolować powstawanie tej grupy związków, ponieważ membrany półprzepuszczalne zatrzymują NOM, w tym prekursorzy DBP. Usunięcie NOM zmniejsza również zapotrzebowanie na chlor do dezynfekcji, co w konsekwencji redukuje biologiczną aktywność wody w systemie jej dystrybucji [7,43]. Zastosowanie procesu NF lub RO gwarantuje całkowite usunięcie NOM z wody, jednak często ze względu na wysoką zawartość koloidów i zawiesin w wodach powierzchniowych jest bardzo utrudnione [7].

Do oczyszczania wód zawierających znaczne ilości NOM, oprócz procesów NF i RO, stosuje się z powodzeniem **niskociśnieniową filtrację membranową** [38]. Membrany UF i MF zatrzymują substancje koloidalne oraz jonowe i niejonowe związki organiczne o wielkości odpowiadającej przepuszczalności granicznej membrany UF lub MF. Bezpośrednia UF/MF może, więc być wykorzystana do usuwania z wód naturalnych niektórych frakcji NOM i prekursorów DBP o większych masach cząsteczkowych, natomiast związki organiczne średnio- i małowielkościowe - w układach zintegrowanych [6]. Do usuwania substancji humusowych z wody można, zatem stosować, albo bezpośrednią UF, ale z modułami zawierającymi membrany zwarte (np. ok. 1000 Da), albo systemy hybrydowe stanowiące połączenie UF lub MF z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, a nawet utlenieniem (ozonowanie, fotokataliza) [6,38].

Tabela 6 podaje sumarycznie porównawczą ocenę NF, UF, i MF do kontroli zawartości NOM w wodach naturalnych.

Tab. 6. Ocena porównawcza procesów MF, UF i NF w uzdatnianiu wód powierzchniowych

Tab. 6. Comparative assessment of MF, UF and NF processes for surface water treatment

Parametry	MF	UF	NF
Usunięcie NOM	<10%	0±30%	>80%
Usunięcie zawiesin, koloïdów	20±40%	70±90%	>95%
Usunięcie DBP	nie	50% THM; 32% HAA	>80%
Wymagania odnośnie czyszczenia	Wymagane przemysłowe wsteczne	Wymagane cykliczne czyszczenie	Wymagane cykliczne czyszczenie
Problemy eksploatacyjne	Umiarkowany <i>fouling</i>	<i>Fouling</i>	<i>Fouling</i> , zatykanie
Wstępne przygotowanie	Koagulacja in-line lub inny proces	Koagulacja in-line lub inny proces	Brak

7.2. Mikrozanieczyszczenia organiczne

Do mikrozanieczyszczeń antropogenicznych występujących w wodach należy zliczyć między innymi wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i substancje powierzchniowo-czynne. Uboczne produkty dezynfekcji i utleniania chemicznego (DBP), powstające w procesach uzdatniania wody do picia to przede wszystkim lotne trihalometany (THM), a z grupy związków nielotnych tworzą się głównie halogenopochodne kwasów karboksylowych (HAA) [9,31]. W ostatnim okresie zwraca się szczególną uwagę na występujące w wodach naturalnych mikrozanieczyszczenia organiczne aktywne farmaceutycznie PhACs (*Pharmaceutical Active Compounds*) jak i o potwierdzonej estrogenicznej aktywności biologicznej EDCs (*Endocrine Disrupting Compounds*) [3]. Do EDCs zalicza się szeroką gamę mikrozanieczyszczeń jak: ksenoestrogeny, wśród których wymienia się chlorowane pestycydy i herbicydy, alkilfenole, polichlorowane bifenyle, ftalany, naturalne związki chemiczne produkowane przez grzyby (w tym toksyny tzw. mykoestrogeny) i rośliny (fitoestrogeny), oraz żeńskie hormony płciowe, syntetyczne farmaceutyki (np. składniki środków antykoncepcyjnych) oraz inne związki chemiczne i substancje wytwarzane przez człowieka i wprowadzane do środowiska.

Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych w procesach uzdatniania wody odbywa się metodą sorpcji na węglu aktywnym lub metodami zaawansowanego utleniania (*ang.* Advanced Oxidation Processes - AOPs). Metoda pierwsza staje się mniej ekonomiczna w przypadku współwystępowania w wodzie znacznych ilości NOM, natomiast w przypadku AOPs pojawia się niebezpieczeństwo tworzenia produktów ubocznych o niewiadomej aktywności biologicznej [9]. Stwarza to potrzebę poszukiwań innych procesów separacji, wśród których ciśnieniowe procesy membranowe wydają się być dobrym rozwiązaniem.

7.2.1. Uboczne produkty dezynfekcji i utlenienia NOM oraz inne zanieczyszczenia antropogeniczne

W tabeli 7 zestawiono wyniki badań usuwania wybranych **wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)**, o zbliżonych stężeniach, na membranach odwróconej osmozy i nanofiltracji [16]. Najskuteczniej wymienione węglowodory usuwała membrana nanofiltracyjna MQ16 (85,9%-99%), niezależnie od masy molowej związku. Dla pozostałych membran współczynnik retencji wzrastał wraz z masą molową usuwanego związku. Suma WWA, tj. benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu, indeno(1,2,3-cd)piren, nie powinna przekraczać w wodzie do picia wartości 0,1 mg/l, a samego benzo(a)pirenu - 0,01 mg/l [32].

Tab. 7. *Porównanie współczynników retencji WWA usuwanych podczas procesów RO i NF (membrany firmy Osmonics, USA)*

Tab. 7. *Comparison of retention coefficients of PAHs removed during RO and NF processes (membranes from Osmonics company, USA)*

Nazwa	Stężenia w wodzie, ng/l	Współczynnik retencji R [%]		
		RO-SS10	NF-SF10	NF-MQ16
Fluoranten	50	39,6	45,9	89,9
Benzo(b)fluoranten	60	64,4	97,8	85,9
Benzo(a)piren	50	62,8	96,4	99,2
Benzo(g,h,i)perylen	70	96,8	91,1	93,3

Specyficznym składnikiem zanieczyszczeń antropogenicznym wód są **związki powierzchniowo-czynne (SPC)**. Wpływają one niekorzystnie na sprawność oczyszczalni ścieków działając toksycznie na biocenozę osadu czynnego, powodują pienienie wody, zwiększając rozpuszczalność wielu niebezpiecznych substancji itp. Ciśnieniowe techniki membranowe stanowią alternatywę usuwania SPC z wody dla metod konwencjonalnych, przy czym dla stężeń powyżej krytycznego stężenia micelnego (cmc) proponuje się proces ultrafiltracji, mimo niższych mas cząsteczkowych niż graniczna rozdzielczość membrany. Membrany o granicznej rozdzielczości 5-30 tys. Da usuwają dodecylosiarczan sodu (SDS) (100 mg/l) w zakresie 12,5-78% w zależności od zawartości membrany i rodzaju polimeru membrano twórczego [29]. Natomiast dla stężeń mniejszych od cmc wskazane jest zastosowanie nanofiltracji, ewentualnie odwróconej osmozy. Na przykład NF membrana Desal 5K usuwa SPC przy stężeniu <cmc w 90-96%, natomiast przy >cmc w 92-99% [29].

Do usuwania **trihalometanów (THM-ów)**, **kwasów halogenooctowych (HHA)** i innych halogenopochodnych węglowodorów z wód najczęściej stosuje się **RO** i **NF** [9,12,40,45]. W Polsce w wodzie do picia dopuszczalne zawartości THM wynoszą: suma THM - < 100 µg/l, chloroform - 30 µg/l, bromodichlorometan - 15 µg/l [32].

W badaniach prowadzonych z wykorzystaniem membran RO i NF firmy Osmonics (SS10 i MQ16) zaobserwowano, że stopień usunięcia jest uzależniony od osiąganych na danej membranie wydajności, tzn. im wyższy strumień permeatu, tym niższy współczynnik retencji [9,45]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej chlorowcopochodnej na ogół zwiększa się współczynnik retencji zgodnie z szeregiem: $\text{CHCl}_3 < \text{CHBrCl}_2 < \text{CHBr}_3 < \text{CHBr}_2\text{Cl}$. Stopień usunięcia chloroformu wahał się od 67 do 87%, bromodichlorometanu 65-96,5%, dibromochlorometanu 57-95% i tribromometanu 48,3-95% w zależności od rodzaju zastosowanej membrany RO i NF [45]. W

innych badaniach efektywności usuwania THM metodą nanofiltracji (NF) z zastosowaniem membran NF200 i DS5 Osmonics [40] wskazano, że ciśnienie nie wywiera znacznego wpływu na retencję THM, natomiast stężenie THM wywołuje niewielką zmianę zarówno wydajności jak i retencji. Membrana NF200 usuwała THM w większym stopniu niż membrana DS5. Uzyskano też wyższą efektywność usuwania dibromochlorometanu niż innymi THM-ów, co jest związane z większą masą atomową bromu i tym samym większym wymiarem cząsteczki.

Do usuwania kwasów halogenooctowych (HHA) (kwas chloro-, dichloro- i trichlorooctowy; kwas bromo- i dibromooctowy) odpowiednią metodą jest również nanofiltracja [12]. Stwierdzono wysoką redukcję zawartości HHA dla zwartej ujemnie naładowanej membrany ES10 z aromatycznego poliamidu, w porównaniu do otwartej ujemnie naładowanej membrany NTR7410 z sulfonowanego polisulfonu oraz membrany o obojętnym ładunku powierzchniowym NTR729HF wykonanej z alkoholu poliwinylowego. Są to membrany komercyjne firmy Nitto Denco Corp. (Japonia). Przyczyną dobrej separacji są większe siły odpychające (wykluczenie Donanna) i efekt sitowy. Membrana ES10 usuwa HHA z efektywnością 90%–100% nawet przy niskim ciśnieniu wynoszącym 10^5 Pa, przy czym zmiana szybkości liniowej nie wpływa na efektywność membran [12]. Zwiększając stężenie kwasów uzyskuje się obniżenie stopnia usunięcia dla wszystkich trzech membran, dzięki większej intensywności polaryzacji stężeniowej, która jest siłą napędową dyfuzji anionów HAA przez membranę.

Wyniki badań sugerują, że membranowy proces nanofiltracji jest najlepszą dostępną technologią do usuwania THM i HHA.

7.2.2. Związki o estrogenicznej aktywności biologicznej (EDCs)

W wodach naturalnych związki o estrogenicznej aktywności biologicznej występują na poziomie stężeń od ng/l do µg/l.

Środki ochrony roślin (pestycydy, herbicydy, insektycydy), należące do ksenoestrogenów, dostają się do wód powierzchniowych przede wszystkim z wodami spływów powierzchniowych. Są to związki o małych masach cząsteczkowych i stąd ich skuteczną eliminację z wody (ponad 90%) uzyskuje się w przypadku zastosowania membran NF oraz zintegrowanych procesów membranowych, w których niskociśnieniowe procesy (MF lub UF) poprzedzone są adsorpcją na pylistym lub granulowanym węglu aktywnym [37]. Normy jakości wody do picia przewidują 0,1 i 0,5 µg/l dla poszczególnych związków oraz ich sumy [32].

Membrany NF usuwają pestycydy o masie cząsteczkowej >190 Da poniżej poziomu wykrywalności, a ogólny współczynnik retencji wynosi 50-100% w zależności od masy cząsteczkowej i stężenia pestycydów w wodzie oraz obecności związków organicznych i nieorganicznych [9,37]. Tworzenie kompleksów pomiędzy substancją organiczną, zwłaszcza kwasami humusowymi, a cząsteczkami pestycydów przyczynia się do zwiększenia retencji tych związków [9,49]. Z kolei obecność substancji nieorganicznej w wodzie, obniża ujemny potencjał zeta membrany jak i usunięcie tych związków, na skutek rozbicia kompleksów pestycydów z kwasami humusowymi i tym samym uwolnienie mikrozanieczyszczenia [37].

Obecność **ftalanów** w środowisku związana jest przede wszystkim z masową produkcją i użytkowaniem tworzyw sztucznych, głównie PCV, gdzie stosuje się je jako plastyfikatory. Z uwagi na szkodliwe oddziaływanie tych związków na organizmy żywe, ich stężenia w różnych elementach środowiska, a w szczególności w wodach do picia powinny być kontrolowane. W Polsce w wodzie do picia normowany jest ftalan di-n-

butylu na poziomie do 20 µg/l [32]. Zaskakująco wysoką retencję ftalanów obserwowano zarówno w procesie RO jak i NF (stężenie 40 µg/l) (tabela 8) [5]. Rezultaty usuwania ftalanów o różnej masie cząsteczkowej w zakresie 222 – 391 Da wykazały, iż wielkość cząsteczek tych związków nie miała wpływu na uzyskany efekt usunięcia.

Tab. 8. Usunięcie ftalanów w procesie RO, NF i UF (membrany firmy Osmonics, USA)

Tab. 8. Removal of phthalates with RO, NF and UF processes (membranes from Osmonics company, USA)

Ftalan	Masa cząsteczkowa, Da	Stężenie w wodzie, µg/l	Proces (membrana)	
			RO (DS-3-SE)	NF (DS-5-DK)
			Współczynnik retencji, %	
dietylu, DEP	222,2	40	95,1	99,9
di-n-butylu, DBP	278,3		95,1	99,9
di-2-etyloheksylu, DEHP	390,6		99,9	99,9

Coraz częściej w wodach powierzchniowych stwierdza się występowanie związków chemicznych wpływających na gospodarkę hormonalną organizmów żywych. Do tej grupy zanieczyszczeń zaliczane są m.in. **naturalne i syntetyczne hormony płciowe**, których eliminacja ze strumieni wodnych możliwa jest przy użyciu procesów membranowych [17]. Ze względu na stosunkowo niskie masy cząsteczkowe tych związków wymagane jest użycie membran zwartych (RO lub NF), przy czym membrany RO usuwają całkowicie poszczególne hormony, natomiast w przypadku NF i UF, uzyskane wartości retencji są mniejsze od 100% [17]. W przypadku estrogenów naturalnych nie obserwuje się wpływu stężenia mikrozanieczyszczenia (10-1000 ng/l) na efektywność separacji, natomiast w przypadku estrogenów syntetycznych wraz ze wzrostem stężenia następuje wzrost tego parametru [17]. W procesach NF i UF retencja hormonów jest wyraźnie uzależniona od hydrofobowości tych związków i masy cząsteczkowej. Hormony naturalne tj. estron, estriol i estradiol usuwane są z mniejszym skutkiem od ich syntetycznych odpowiedników – etynyloestradiolu i mestranolu (większa hydrofobowość) (tabela 9). Stwierdzono również, że dobrą alternatywą w stosunku do pojedynczych metod eliminacji hormonów płciowych, jest proces hybrydowy tj. koagulacja – NF [17].

Do usuwania z wód **ksenoestrogenów fenolowych** (oktylofenolu, nonylofenolu, bisfenolu A i bisfenolu F) proponuje się nanofiltrację. Współczynnik retencji jak i stopień adsorpcji ksenoestrogenów jest wyraźnie uzależniony od rodzaju usuwanego związku (tabela 10) jak i rodzaju membrany. Wysoka retencja dla oktylofenolu i nonylofenolu w zakresie 61 – 73% obserwowana jest w przypadku membrany SF – 10 i DS – 5 – DK, a dla bisfenolu A z wykorzystaniem membran DS – 5 – DK (69%) i MQ – 16 (75%) [15].

Tab. 9. Retencja syntetycznych i naturalnych hormonów w ciśnieniowych procesach membranowych (stężenie w wodzie 1 µg/l) (membrany firmy Osmonics, USA)

Tab. 9. Retention of synthetic and natural hormones in pressure driving membrane processes (concentration in water 1 µg/l) (membranes from Osmonics company, USA)

Proces (membrana)	Hormony (estrogeny)					
	Naturalne			Syntetyczne		
	estron	17β-estradiol	estriol	Mestranol	17α-etynyloestradiol	Dietylostilbestrol
Współczynnik retencji, %						
UF (DSGM)	36,8	35,3	28,1	68,5	55,3	70,1
NF (DS-5-DK)	63,0	76,7	71,1	100	90,4	86,1
RO (DS-3-SE)	100	100	100	100	100	100

Tab. 10. Współczynniki retencji i stopnie adsorpcji ksenoestrogenów fenolowych w procesie nanofiltracji (membrany firmy Osmonics, USA)

Tab. 10. Retention coefficients and adsorption degrees of phenol xenoestrogens in nanofiltration process (membranes from Osmonics company, USA)

Związek	Membrana nanofiltracyjna			
	SF-10	DS-5-DK	MQ-16	DS-51-HL
	Współczynnik retencji/adsorpcja, [%]			
4-tert-oktylofenol (4tOP)	71,8 / 52,2	72,7 / 51,4	47,0 / 17,9	48,0 / 19,5
4-nonylofenol (4NP)	60,5 / 68,0	70,3 / 68,0	50,0 / 52,5	43,5 / 57,3
bisfenol A (BPA)	45,8 / 52,5	68,8 / 69,3	75,0 / 75,0	60,7 / 33,4

7.2.3. Związki aktywne farmaceutycznie (PhACs)

Głównym źródłem zanieczyszczeń środowiska wodnego farmaceutykami są gospodarstwa domowe oraz szpitale, a ponadto jednostki diagnostyczne, zakłady farmaceutyczne, a także farmy zwierząt hodowlanych. Leki zażywane przez chorych, nie ulegają całkowicie metabolizmowi w ich organizmach i wraz z moczem lub kałem trafiają do systemu kanalizacji, a stamtąd do oczyszczalni ścieków. Związki te są wykrywane w ściekach, wodach powierzchniowych i gruntowych oraz wodzie do picia [30]. Stężenia farmaceutyków w Polsce określane są na poziomie kilku µg/l [30]. Do metod usuwania leków z wody i ścieków zalicza się metody zaawansowanego utleniania, filtrację na granulowanym węglu aktywnym [30] oraz filtrację membranową z zastosowaniem nanofiltracji (NF) lub odwróconej osmozy (RO) [24,35], a w przypadku oczyszczania ścieków bioreaktory membranowe (MBRs) [13].

Pierwsze wyniki badań komunalnych oczyszczalni ścieków stosujących **bioreaktory membranowe** (MBR) zawierające membrany MF lub UF wskazują, że usunięcie śladowych zanieczyszczeń organicznych jest porównywalne do otrzymywanych w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków [13]. Zwiększony wiek osadu i wydłużony czas kontaktu, często osiągnany w MBR, polepszają degradację biologiczną i usunięcie poszczególnych PhAC i EDC.

Nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO), stosowane do oczyszczania wód naturalnych i ścieków wykorzystywanych do produkcji wody do picia, mogą obok innych zanieczyszczeń usuwać pozostałości po farmaceutykach [24,35]. Na przykład Snyder et al. [35] testowali procesy filtracji membranowej (MF, UF, NF i RO) w kierunku usuwania EDCs, farmaceutyków i produktów higieny osobistej w instalacjach na skalę pilotową i przemysłową. Badano ścieki komunalne surowe, odcieki po pierwszym-, drugim i trzecim stopniu oczyszczania oraz zasolone wody gruntowe, do których wprowadzono określone mikrozanieczyszczenia. Badania wykazały, że jedynie nieliczne związki tego typu były zatrzymywane przez membrany MF i UF, natomiast membrany NF i RO wykazywały znaczną retencję prawie wszystkich badanych związków.

W latach 2001-2004 Heberrer et.al. [24] przeprowadzili obszerne badania pilotowe usuwania PhAC na ruchomej instalacji do oczyszczania wody do picia opartej na RO, przeznaczonej do stosowania w przypadku klęsk żywiołowych lub operacji militarnych. Badaniami objęto wodę z kanału Teltow (Berlin) i ścieki oczyszczone z oczyszczalni Ruhleben w Berlinie. Prototypowa trójstopniowa instalacja o wydajności 10 tys. l/h obejmowała: filtrację na filtrach szelinowych, ultrafiltrację i odwróconą osmozę, przy czym instalacja RO mogła pracować w układzie 1.- lub 2.stopniowym. W oczyszczonej wodzie (woda do picia) z kanału Teltow nie stwierdzano PhAC, natomiast w permeacie po RO otrzymanym z oczyszczonych ścieków farmaceutyki występowały w stężeniu poniżej 10 ng/l zarówno w systemie 1. stopniowym jak i 2.stopniowym (tabela 11).

Tab. 11. Średnie stężenia farmaceutyków w biologicznie oczyszczonych ściekach i w permeacie po oczyszczeniu w 2.stopniowym systemie RO

Tab. 11. The average concentrations of pharmaceuticals in biological treated wastewater and permeate after treatment with two-stage RO system

Związek	Stężenie, ng/l		Współczynnik retencji,%		
	Woda surowa	Permeat	Po wstępnej filtracji i UF	Po 1. stopniu RO	Po 2. stopniu RO
AMDOPH	811	<1	32	>99,9	>99,9
Benzafibrat	257	<5	7	96,0	>99,9
Carbamazepina	2282	<1	13	>99,9	>99,9
Kwas klofibrowy	178	<1	20	>99,4	>99,4
Diklofenak	869	<1	44	>99,9	>99,9
Kwas fenofibrowy	705	<1	22	97,0	>99,9
Gemfibrozil	16	<1	38	>93,3	>99,3
Ibuprofen	87	<1	12	98,5	>98,9
Indometacyn	46	<1	0	92,0	>97,8
Ketoprofen	99	<1	20	>99,0	>99,0
Naproksen	224	<1	0	98,2	>99,5
Oksazepam	153	<5	0	>99,3	>99,3
Piramidon	734	<1	0	>99,9	>99,9
Propyfenazon	309	<1	46	99,3	>99,7

AMDOPH – 1-acetylo-1-metylo-2-dietylooksymoyl-2-fenylodrazyna

8. Uwagi końcowe

Wprowadzenie do praktyki i rozwój technik membranowych w ostatnich 30. latach, jest uważane jako znaczący krok w dziedzinie skuteczności uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Szczególną rolę odegrały w tym zakresie zarówno wysoko- jak i niskociśnieniowe procesy membranowe. Odsalanie wody morskiej i zasolonych wód podziemnych jest częstym sposobem otrzymywania wody do picia. Znaczne ulepszenia technologii i projektowania procesu odwróconej osmozy, dostępności alternatywnych źródeł energii, możliwości wstępnego oczyszczania oraz stosowanych materiałów spowodowały, że proces stał się przyjaznym ekologicznie źródłem wody słodkiej w wielu regionach świata, szczególnie w tych, gdzie ich źródła są ograniczone. W latach 80. wzrosło zainteresowanie nanofiltracją i w pewnym zakresie odwróconą osmozę jako metodami zmiękczenia wody, natomiast w latach 90. zaczęto je stosować do usuwania prekursorów produktów ubocznych dezynfekcji oraz mikrozanieczyszczeń z wody i ścieków. Wykorzystaniu mikrofiltracji i ultrafiltracji w procesie oczyszczania wody wychodzą naprzeciw najnowsze uregulowania prawne, które wymuszają konieczność skuteczniejszego usunięcia mętności i mikroorganizmów w procesie oczyszczania opartym na filtracji konwencjonalnej. Efektywne usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych biologicznie aktywnych jak i nieorganicznych z wód i ścieków, w procesach jej oczyszczania, stanowi na dzień dzisiejszy jedno z ważniejszych zadań z zakresu inżynierii i ochrony środowiska.

Problemem w eksploatacji technik membranowych jest „fouling” membran, powodujący ciągle spadek wydajności membrany oraz pogarszanie się jakości permeatu. Jako metody zapobiegające „foulingowi” poleca się stosowanie systemów hybrydowych łączących filtrację membranową z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, filtracją biologiczną, utlenianiem i wymianą jonową.

Uważa się, że technologie membranowe w zastosowaniach związanych z oczyszczaniem wody i ścieków należą do tzw. najlepszych dostępnych technologii (BAT – best available technology).

Bibliografia

- [1] Amor Z., Bariou B., Mameri N., Taky M., Nicolas S., Elmidaoui A., Fluoride removal from brackish water by electro dialysis, *Desalination*, 133 (2001) 215-223.
- [2] Bae B., Jung Y., Han W., Shin H., Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange, *Water Research*, 36 (2002) 3330-3340.
- [3] Biłyk A., Nowak-Piechota G., Zanieczyszczenie środowiska substancjami powodującymi zakłócenie funkcji endokrynologicznych organizmu, *Ochrona Środowiska*, 26(3) (2004) 29-35.
- [4] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- [5] Bodzek M., Dudziak M., Luks – Betlej K., Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates, *Desalination*, 162 (2004) 121 – 128.

- [6] Bodzek M., Konieczny K., Skojarzone systemy membranowe w uzdatnianiu wody – stan wiedzy, Materiały VII Międzynarodowej Konferencji: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, Zakopane, czerwiec 2006, tom I, 43-61.
- [7] Bodzek M., Konieczny K., Dudziak M., Możliwości wykorzystania technik membranowych w procesach uzdatniania wody do picia, Monografie Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, nr 149, Seria: Inżynieria Środowiska, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2008, 7-37.
- [8] Bodzek M., Konieczny K., Membrane processes in water treatment – State of art, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 9 (2006) 129-159.
- [9] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz 2005.
- [10] Bodzek M., Wesołowska K., Zastosowanie technik membranowych w procesie zmiękczenia wody, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2 (3-4) (1999), 347-365.
- [11] Bryjak M., Wolska J., Kabay N., Removal of boron from seawater by adsorption–membrane hybrid process: implementation and challenges, Desalination, 223 (2008) 57–62.
- [12] Chalati R., Chawalit R., Nopawan R., Removal of haloacetic acids by nanofiltration, Journal of Environmental Sciences, 21 (2009) 96-100.
- [13] Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H., Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants, Water Res., 39 (2005) 4797–4807.
- [14] Domany Z., Galambos I., Vatai G., Bekassy-Molnar E., Humic substances removal from drinking water by membrane filtration, Desalination, 145 (2002) 333–337.
- [15] Dudziak M., Bodzek M., Ksenoestrogeny w środowisku wodnym oraz próby ich usuwania z wykorzystaniem nanofiltracji, w: Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, Poznań-Gniezno, czerwiec 2008, tom I, str. 409-424.
- [16] Dudziak M., Luks-Betlej K., Bodzek M., Usuwanie WWA z wód z wykorzystaniem procesów membranowych, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 6(4-4), (2003) 299-311.
- [17] Dudziak M., Wybrane biomimetyki hormonalne (Hormone Disrupters) w środowisku wodnym oraz próby usuwania ich z wykorzystaniem technik membranowych, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2006.
- [18] Ellis D., Bouchard C., Lantagne G., Removal of iron and manganese from ground-water by oxidation and microfiltration, Desalination, 130 (2000) 255-264.
- [19] Ergas S.J., Rheinheimer D.E., Drinking water denitrification using a membrane bioreactor, Water Research, 38 (2004) 3225-3232.
- [20] Ergun E., Tor A., Cengeloglu Y., Kocak I., Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions, Separation and Purification Technology, 64 (2008) 147–153.

- [21] Fritzmann C., Löwenberg J., Wintgens T., Melin T., State-of-the-art of reverse osmosis desalination, *Desalination* 216 (2007) 1–76
- [22] Gorenflo A., Valazquez-Padron D., Frimmel F.H., Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: performance and costs, *Desalination*, 151 (2002) 253–265.
- [23] Han B., Runnells T., Zimbron J. i Wickramasinghe R., Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, *Desalination*, 145 (2002) 293–298.
- [24] Heberer T., Feldmann D., Removal of Pharmaceutical Residues from Contaminated Raw Water Sources by Membrane Filtration, w: *Pharmaceutical in the Environment*, Springer, Berlin-Heidelberg 2008, 427–453.
- [25] Hu K., Dickson J.M., Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water, *Journal of Membrane Science*, 279 (2006) 529–538.
- [26] Kabay N., Arar O., Acar F., Ghazal A., Yuksel U., Yuksel M., Removal of boron from water by electrodialysis: effect of feed characteristics and interfering ions, *Desalination* 223 (2008) 63–72.
- [27] Kabsch-Korbutowicz M., Ciśnieniowe procesy separacji membranowej (MF/UF/NF/RO) w uzdatnianiu wód do celów pitnych, IX Szkoła membranowa organizowana przez Uniwersytet Politechnikę Śląską w Gliwicach, Instytut Inżynierii wody i Ścieków, Gliwice-Pyskowice, 6 – 9 maja 2007, materiały: CD-ROM.
- [28] Kołtuniewicz A.B., Drioli E., *Membranes In Clean Technologies*, Wiley-VchVerlag GmbH, Weinheim 2008.
- [29] Kowalska I., Separacja membranowa jako metoda usuwania surfaktantów z roztworów wodnych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, 49 (2008) 239–242.
- [30] Marciocha D., Usuwanie związków refrakcyjnych z grupy farmaceutyków z roztworów wodnych i uryny z zastosowaniem soli żelaza (II) i innych katalizatorów, *Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2009.*
- [31] Nawrocki J., Uboczne produkty utlenienia i dezynfekcji wody, *Ochrona Środowiska*, 27(4) (2005) 3–12.
- [32] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [33] Sehn P., Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland, *Desalination*, 223 (2008) 73–84.
- [34] Shih M.-C., An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes, *Desalination*, 172 (2005) 85–97.
- [35] Snyder S., Adham S., Redding A., Cannon F., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E., Yoon Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, 202 (2007) 156–181.

- [36] Tahaikt M., Haddou A., El Habbani R., Amor Z., Elhannouni F., Taky M., Kharif M., Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui A., Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. Continuous operations, *Desalination*, 225 (2008) 209–219.
- [37] Taylor J.S., Wiesner M., Membranes, in: *Membrane Processes in Water Quality and Treatment* (Letterman R.D., Ed), McGraw Hill, New York 2000.
- [38] Thorsen T., Membrane filtration of humic substances – State of art, *Water Sci.Technol.*, 40(9) (1999) 105-112.
- [39] Turek M., Usuwanie boru z wody i ścieków, *Monografie Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska*, nr 149, Seria: Inżynieria Środowiska, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2008, str.281-289.
- [40] Uyak V., Koyuncu I., Oktem I., Cakmakci M., Toroz I., Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 789-794.
- [41] Van der Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C., Application of nanofiltration for the removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: retention properties and economic evaluation, *J.Membr.Sci.*, 193 (2001) 239-248.
- [42] Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Distillation vs. membrane filtration: Overview of process evolutions in seawater desalination, *Desalination* 143 (2002) 207-218.
- [43] Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Removal of pollutants from surface water and ground water by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water, *Environmental Pollution*, 122 (2003) 435-445.
- [44] Vrijenhoek E.M. i Waypa J.J., Arsenic removal from drinking water by a “loose” nanofiltration membranes, *Desalination*, 2000, 130, 265-277.
- [45] Waniek A., Bodzek M., Konieczny K., Luks-Betlej K., Efektywność uzdatniania wód naturalnych przy użyciu ciśnieniowych technik membranowych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, Seria: Inżynieria Środowiska, z.47 (2002) 131-144.
- [46] Wesołowska K., Bodzek M., Koter S., NF- and RO- membranes in drinking water production, w: *Proceedings of Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002*, Mulheim an der Ruhr, Germany, B.37a (2002) 357-363.
- [47] Wilf M., *The Guidebook to Membrane Desalination Technology*, Balaban Desalination Publications, L’Aquila 2007.
- [48] Wiśniewski J., Różańska A., Usuwanie azotanów z roztworów wodnych metodą elektrodializy, *Ochrona Środowiska*, 4 (2002) 11-15.
- [49] Zhang Y., Van der Bruggen B., Chen G.X., Braeken L., Vandecasteele C., Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix, *Separation and Purification Technology*, 38 (2004) 163 – 172.