

Michał BODZEK^{1,2}, Barbara TOMASZEWSKA³

¹Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska

²Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk

³Pracownia Odnawialnych Źródeł Energii
Zakład Odnawialnych Źródeł Energii i Badań Środowiskowych
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk

BOR W WODACH NATURALNYCH I JEGO USUWANIE Z WYKORZYSTANIEM METOD MEMBRANOWYCH

BORON IN NATURAL WATERS AND ITS REMOVAL USING MEMBRANE METHODS

Naturally occurring boron is present in groundwater primarily as a result of leaching from rocks and soils containing borates and borosilicates. The borate content of surface water can be increased as a result of wastewater discharges, but this use has decreased significantly, and levels of boron in wastewater discharges continue to fall. Conventional water treatment (coagulation, sedimentation, filtration) does not significantly remove boron, and special methods need to be used in order to remove boron from waters with high boron concentrations. Ion exchange and reverse osmosis processes may enable substantial reduction but are likely to be prohibitively expensive.

The study assessed the potential of reverse osmosis with low-pressure spiral wound DOW FILMTEC BW30HR-440i polyamide thin-film composite membranes to enhance removal of boron. It was found that the boron removal rate depended on the boron concentration in feed water. The highest removal rate of 56% was obtained in water with 2.5 mg B/l, followed by 48% in water containing 8.98 mg B/l and a very poor final result of 12% in 96.73 mg B/l. High boron removal rates of 96 and 97% were obtained in water with pH 10 and 11.

1. Wprowadzenie

Związki boru występują w przyrodzie dość powszechnie, w mniejszych bądź większych stężeniach. Borany, takie jak boraks, kwas borowy, nadboran sodu, czy też minerały uleksyt lub kolemanit mają znaczenie komercyjne i wykorzystywane są w przemyśle. Bor jest pierwiastkiem biofilnym, niemetalicznym o liczbie atomowej 5 i masie atomowej 10,81, ponieważ tworzy go mieszanina dwu izotopów ¹⁰B (19,78%) i ¹¹B (80,22%). Należy do grupy IIIA układu okresowego pierwiastków i występuje na +3 stopniu utlenienia [1]. Pierwiastek ten nigdy nie występuje w naturze w formie elementarnej. Bor jest istotnym mikroelementem roślin i zwierząt, jednak różnica między dawką konieczną dla prawidłowo-

wego funkcjonowania i nadmierną jest niewielka. Dzienna dawka tolerowana przez dorosłego człowieka nie powinna przekraczać 0,16 mg na kg masy ciała. Przekroczenie tej dawki boru może wywołać teratogenię [1].

Źródłem boru w wodach podziemnych i powierzchniowych są czynniki naturalne i antropogeniczne. Naturalne stężenia boru w wodach słodkich wynikają z geochemicznego charakteru struktur geologicznych, w szczególności zawartości boranów w glebach i skałach, mieszania wód różnych poziomów wodonośnych oraz wpływu intruzji wód morskich. Wietrzenie skał ułatwia przechodzenie boru do roztworu. Tworzy on wówczas szereg anionów: BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_3^{3-} , H_2BO_3^- i H_4BO_4^- [1,2]. Naturalna zawartość boru w wodach podziemnych i powierzchniowych zwykle jest niska i wykazuje zakres w zależności od źródeł pochodzenia, od mniej niż 0,1 do ok. 0,3 mg/l. Jednakże zawartość boru zarówno w wodach podziemnych jak i powierzchniowych może być znacząco wyższa, osiągając stężenia rzędu kilku i więcej mg/l, w wyniku występowania lokalnych anomalii geochemicznych, czy też zanieczyszczeń środowiska, głównie wynikających z odprowadzania do środowiska ścieków komunalnych lub przemysłowych.

Normatywy prawne obowiązujące w krajach Unii Europejskiej i w Polsce przewidują, że dopuszczalne stężenie boru w wodzie pitnej, a także w ściekach odprowadzanych do wód i ziemi winno być niższe od 1,0 mg/l. Z tego względu, w wielu częściach świata prowadzone są szczegółowe badania, mające na celu określenie optymalnych rozwiązań dla osiągnięcia wymaganych celów [3,4].

W pracy zaprezentowano przegląd metod stosowanych w uzdatnianiu wód bogatych w jony boru oraz zaprezentowano wyniki badań własnych przeprowadzonych w skali półprzemysłowej, w zakresie efektywności usuwania boru przy wykorzystaniu membran BWRO DOW Chemical, dedykowanych dla tego celu.

2. Przegląd metod usuwania jonów boru z wód

Ze względu na charakter molekularny, usuwanie ponadnormatywnych stężeń boru z wód stanowi poważne problemy w gospodarce związanej z zaopatrzeniem w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi, szczególnie w obszarach deficytowych w zasoby wód słodkich, w których podstawę zaopatrzenia stanowią ujęcia wód zasolonych lub morskich, poddawane procesom uzdatniania. Dotyczy również kwestii środowiskowych związanych z odprowadzaniem ścieków do wód i ziemi oraz eksploatacji składowisk odpadów.

Metody usuwania z boru można podzielić na szereg kategorii. Pierwsza obejmuje koagulację i elektrokoagulację, następane dwie kategorie to adsorpcja i wymiana jonowa. Ostatnia obejmuje procesy membranowe takie odwrócona osmoza (RO), nanofiltracja (NF), elektrodializa (ED) i elektrodejonizacja (EDI) oraz ultrafiltracja z kompleksowaniem polimerami [2,5]. Tabela 1 pokazuje efektywność stosowanych metod usuwania boru z różnych rodzajów wód [5]. Najwyższą efektywnością charakteryzują się metody adsorpcji i kompleksowania na żywicach jonowymiennych, dwustopniowa odwrócona osmoza i adsorpcja na węglu aktywnym.

Tab. 1. *Efektywność procesów usuwania boru z wody*Tab. 1. *Processes efficiency in boron removal from water*

Technologia	Woda	Stopień usunięcia (%)
Zmiękczenie	Morska	Nieznaczny
Koagulacja	Do picia	<28%
Węgiel aktywny	Preparowana	Do 90%
Odwrócona osmoza	Morska	43–78%
Żywice specyficzne dla boru	Permeat RO	>99%
2-stopn. RO z korektą pH	Permeat RO Preparo-	40–100%
Kompleksowanie boru	wana	>80%
	Permeat RO	>98%

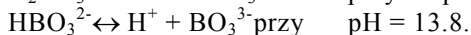
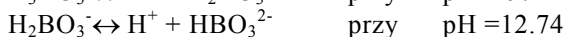
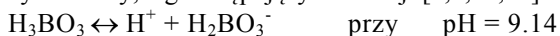
Wykorzystanie procesów ultrafiltracji lub nanofiltracji bez kompleksowania boru nie powoduje jego usunięcia. W efekcie kompleksacji, związki kwasu borowego i boranowe są poddawane reakcji ze związkami chemicznymi, zawierającymi wiele grup hydroksylowych, takimi jak mannitol. Stabilność kompleksów boranowych jest silnie uzależniona od typu zastosowanych dioli. Cechą charakterystyczną żywicy chelatującej, podobnie jak w anionitach, jest obecność grup N-metylogluoaminowych do sorbowania boru. Jeśli diole zawierają grupy OH i zorientowane są w sposób, umożliwiający dokładne dopasowanie tetraedryczne, wówczas bor może tworzyć trwałe kompleksy [6]. Korzystne efekty usuwania boru z wód morskich uzyskali Bryjak i in. [7] przy zastosowaniu hybrydowego procesu sorpcyjno-membranowego. Bor usuwany był za pomocą żywicy jonowymiennej o bardzo małym uziarnieniu (20 μm), a następnie jonit oddzielono na membranie mikrofiltracyjnej. Do usuwania kompleksu żywica-bor stosuje się na ogół mikrofiltracyjne membrany zanurzone (polipropylene 0.4 μm). W ciągu 2 minut realizacji procesu uzdatniania osiągną retencję na poziomie od 87-94% [7]. W procesie sorpcyjno-membranowym stosuje się takie sorbenty, jak żywice jonowymienne Dowex XUS 43594 (DowChemical) iDiaion CRB02 (Mitsubishi) jak również węgiel aktywny i wodorotlenki niklu i glinu [5].

Prowadzone są również badania nad usuwaniem boru z wodnych roztworów za pomocą procesu ultrafiltracji wspomaganego polimerami (PEUF) [5]. Do tego celu stosuje się specjalnie syntetyzowane polimery, jak na przykład związek otrzymany w reakcji szczepienia N-metylo-D-gluoaminy (NMG) na poli(epichlorohydrynie), pochodne poli(amido amin) oraz poli(alkohol winylowy) [5]. Do separacji powstających kompleksów wykorzystuje się UF membrany kapilarne pracujące w szarżowym systemie zatażenia typu crossflow [5].

Uzdatnianiu wód bogatych w bor, na skalę przemysłową stosowane są głównie dwie metody, tj. odwrócona osmoza (RO) i wymiana jonowa [5-8]. Badania prowadzone przez wielu badaczy [9,10] wykazały, że na współczynnik retencji boru w procesie RO istotnie wpływają, odczyn wody „surowej” i jej temperatura, siła jonowa oraz ciśnienie operacyjne procesu. Zaobserwowano, że stopień usunięcia maleje ze wzrostem temperatury.

Retencja boru przez membrany do odwróconej osmozy przy niskim bądź obojętnym pH, charakterystycznym dla większości wód podziemnych nie przekracza zwykle 60%, co w wielu przypadkach jest niewystarczające dla osiągnięcia standardów dla wód pitnych. Tak niski efekt usunięcia wynika z formy występowania boru w wodach

i procesu dysocjacji kwasu borowego, który ulega hydratacji dopiero przy wysokim odczynie wody, wg następujących reakcji [7,8,11,12]:



Uwodniona forma boru charakteryzuje się większą średnicą i ujemnym ładunkiem, co pozwala na jego wyższą retencję. Jednakże podwyższanie odczynu wody zasilającej system odwróconej osmozy naraża powierzchnię membran na skaling i fouling, stąd w systemach związanych z uzdatnianiem wód zawierających wysokie stężenia boru, istotną rolę odgrywają procesy wstępnego uzdatniania wód, ukierunkowane na usuwanie zwłaszcza jonów dwuwartościowych (Ca^{2+} , Mg^{2+}), np. w procesie nanofiltracji bądź wielostopniowe systemy RO, w których bor usuwany jest z permeatu (po korekcie jego odczynu) uzyskanego po pierwszym lub kolejnym stopniu RO [5].

Wysokiego odczynu wody zasilającej wymaga również usuwanie boru metodą elektrodializy (ED). Zaletą tej metody jest mniejsza wrażliwość membran jonowymiennych na wysoki odczyn wody i fouling, choć podobnie jak w przypadku RO obserwuje się tendencję do skalingu membran minerałami węglanowymi i/lub dolomit. Mała ruchliwość jonów boru powoduje, że w procesie ED stosuje się zwykle membrany monopolarne, umożliwiające proces uzdatniania w pominięciem głębokiej demineralizacji diulatu [5]. Kabay et al. [13] badali usuwanie boru z roztworów wodnych metodą ED z zastosowaniem membran Neosepta CMX i AMX. Efektywność procesu zależała od pH roztworu, początkowego stężenia boru w nadawie i obecności innych elektrolitów jak chlorki i siarczany. Stwierdzono, że największy transport boru występuje przy pH 10,5, z powodu większej dysocjacji kwasu borowego. Procent usunięcia boru rośnie ze wzrostem początkowego stężenia boru w roztworze, natomiast maleje w obecności chlorków, co wydłuża czas procesu. Turek et al. [14] przeprowadzili badania elektrodializy usuwania boru z wody symulującej permeaty po 1. stopniu odsalania wody morskiej w procesie RO. Proces ED prowadzono do uzyskania stężenia boru 0,4 mg/l. W tych warunkach diluat był całkowicie zdejonizowany, ponieważ jego przewodnictwo wynosiło około 0,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Turek et al. [15] przeprowadzili również laboratoryjne badania elektrodializy usuwania boru ze ścieków (przemysłowe wysypiskowe), zawierających 63,5–76,5 mg/l boru. Elektrodializer był wyposażony w membrany Neosepta AMX and CMX (Tokuyama Co.). Odcieki były oczyszczane w dwóch stopniach. W pierwszym, lekko zakwaszony odciek był odsalany częściowo do momentu usunięcia około 80% zasolenia. W drugim, w warunkach zasadowych (pH = 9–10), uzyskano usunięcie boru w 97%.

Z uwagi na odpowiednio wyższe koszty realizacji procesu uzdatniania w systemach wielostopniowych lub hybrydowych, zwłaszcza łączących procesy RO i wymiany jonowej, producenci membran do RO proponują rozwiązania dedykowane specjalnie dla potrzeb uzdatniania wód bogatych w jon boru. Ich struktura ukierunkowana jest głównie na zmniejszenie powinowactwa względem boru i wzmocnienie powinowactwa względem wody wraz z budową membran o ścisłej strukturze molekularnej (z mniejszymi rozmiarami porów umożliwiającymi usuwanie cząsteczek kwasu borowego). Membrany takie posiadają w swej ofercie m.in. firmy Toray, DOW Chemical i Hydranautics [16–18]. Gwarantowaną przez producentów retencję boru dla wybranych membran przedstawiono w tabeli 2. Określa ona stopień odrzucenia analizowanego wskaźnika przy standardowej zawartości 5 mg B/l w testowanej wodzie.

Według specyfikacji i testów przeprowadzonych przez producentów membran, lepsze efekty usuwania boru z wód uzyskuje się przy wykorzystaniu membran SWRO (ang. *seawaterreverseosmosis*), 91 do 96% przy pH 8. Firma Hydranautics deklaruje poziom usuwania boru 95% dla membran SWC4B, SWC4B MAX, nawet przy naturalnym lub lekko kwaśnym odczynie wody. Dla membran stosowanych w procesie uzdatniania wód lekko zasolonych (ang. *brackishwater*) skuteczność membran oceniana jest na poziomie ok. 80% przy pH 8 i 95% przy pH 10 [16-18].

Tab. 2. Przykładowe membrany RO dedykowane dla wód zawierających bor (na podstawie [16-18]).

Tab. 2. Examples of RO membranes dedicated to water containing boron (based on [16-18]).

Producent	Typ membrany	Gwarantowana przez producenta retencja boru
SWRO		
Toray	TM820E-400	91% ¹
	TM840V-1760	92% ¹
	TM810C, TM820-400, TM820A-370, TM820A-400,	93% ¹
	TM820M-400, TM820M-440, TM840M-1760,	95% ¹
	TM820K-400, TM820K-440	96% ¹
DOW Chemical	FILMTEC SW30XLE-400i, SW30XLE-440i	91,5% ¹
	FILMTEC SW30HR LE-400i, FILMTEC SW30HR-320	91% ¹
	SW30HRLE-370/34i	92% ¹
Hydranautics	SWC4 MAX, SWC4+, SWC4-LD	93% ¹
	SWC4B, SWC4B MAX	95% ³
BWRO (brackish water reverse osmosis)		
Toray	TM720C-440	95% ²
DOW Chemical	BW30XFR-400/34i	80% ¹
	BW30HR-440i	83% ¹

¹ - przy pH 8, ² - przy pH 10, ³ - przy pH 6,5-7

3. Testy usuwania boru z wód z wykorzystaniem wybranej membrany BWRO (DOW Chemical)

3.1. Metodyka badań

Badania ukierunkowane były na ocenę efektywności usuwania boru z wód termalnych zawierających naturalnie podwyższone stężenia boru, od 2,5 do 96,7 mg/l (tabela 3). Testy zrealizowano w skali półtechnicznej w Laboratorium Geotermalnym Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk.

3.1.1. Jakość wód

Badane wody termalne posiadały różną mineralizację, od 2,5 do 24,4 g/l, podwyższoną i wysoką zawartość boru (od 2,5 do 96,7 mg/l), żelaza, strontu, krzemionki, i kilku metali ciężkich. Temperatura badanych wód wynosiła 30°C w przypadku ujęć GT-1 i GT-2, oraz 22°C z GT-3. Odczyn wody wahał się od słabo kwaśnego do zasadowego [19].

Tab. 3. Właściwości fizyczne i skład chemiczny badanych wód geotermalnych.

Tab. 3. Physical and chemical parameters of geothermal water tested.

Wskaźnik	GT-1	GT-2	GT-3
Mineralizacja, mg/l	2561,8	6556,0	24447,0
Na, mg/l	466,8	2297,0	9492,0
K, mg/l	45,2	27,2	83,1
Ca, mg/l	196,0	146,8	71,24
Mg, mg/l	42,7	26,2	36,56
Cl, mg/l	536,0	3574,0	12815,0
SO ₄ , mg/l	938,2	193,7	<3,0
Cr, mg/l	0,055	0,044	0,758
B, mg/l	8,98	2,53	96,73
Fe, mg/l	3,890	1,93	1,378
As, mg/l	0,03	0,009	0,094
F, mg/l	2,60	0,696	1,050
SiO ₂ , mg/l	42,73	35,78	11,63

3.1.2. Aparatura

Stacja odwróconej osmozy wyposażona została w membrany DOW FILMTEC BW30HR-440i: poliamidowe, cienkowarstwowe membrany kompozytowe. Specyfikacja producenta określa maksymalną temperaturę nadawy poniżej 45°C, maksymalne

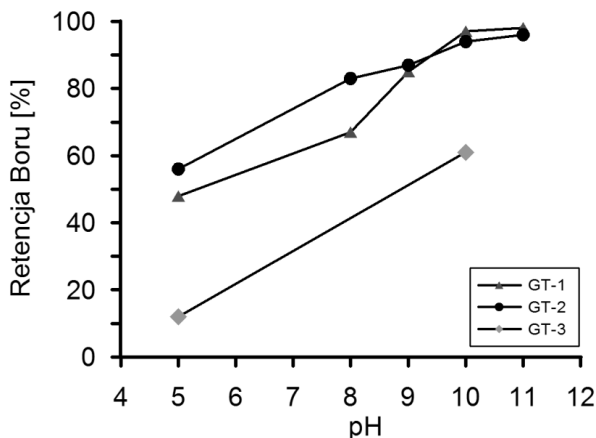
ciśnienie 4,1 MPa, zakres pH od 2 to 11, maksymalny SDI wynosi 5. Minimalne usuwanie soli 99,4%, usuwanie krzemionki (SiO_2) ok. 99,9%, boru 83% przy ciśnieniu 1,55 MPa, temperaturze wody 25°C i pH=8. Membrany mogą być wykorzystywane do produkcji wody pitnej. Na pierwszym stopniu systemu odwróconej osmozy (RO-1) zabudowano dwa moduły filtracyjne, a na stopniu drugim (RO-2) jeden. W każdym module znajdowała się jedna membrana BWRO.

Testy krótkotrwałe dla wody z otworów GT-1, GT-2 i GT-3 obejmowały badania poziomu retencji boru przy stałym ciśnieniu 1,1 MPa, kwaśnym odczynie nadawy zasilającej RO-1 (ok. 5) i zasadowym odczynie od 8 do 11 wody zasilającej RO-2.

3.2. Wyniki badań

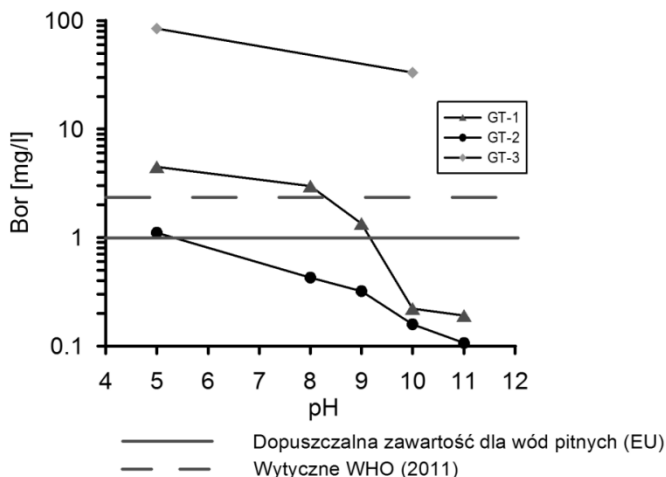
Wykorzystując metodę modelowania geochemicznego (programem PhreeqC) dokonano analizy form występowania boru w badanych wodach, w funkcji pH. Stwierdzono, że przy obojętnym pH wody, bor występuje w 98% w postaci niezdisocjowanego kwasu borowego H_3BO_3^0 . Pozostałe 2% to jon metaborowy H_2BO_3^- oraz poliborany fluoru; $\text{BF}(\text{OH})_3^-$, $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$, BF_3OH^- oraz BF_4^- . Po modyfikacji odczynu pH do lekko kwaśnego (5-6) kwas borowy to dominująca forma występowania boru w wodzie (99,98%). Natomiast przy pH powyżej 10, główną formą migracji boru (95,53%) jest anion metaborowy H_2BO_3^- .

Przy kwaśnym odczynie nadawy (pH=5, dla RO-1) zaobserwowano zależność współczynnika retencji od stężenia boru w nadawie (rys. 1). Najwyższy stopień usunięcia boru 56%, uzyskano dla wody z ujęcia GT-2. Stężenie boru w nadawie wynosiło 2,53 mg/l, a w permeacie po RO-1 uzyskano zawartość nieco powyżej granicznej wartości dla wód pitnych (1 mg/l). Z kolei dla wody z ujęcia GT-1 (stężenie w nadawie 8,98 mg/l) stopień usunięcia wyniósł 48%. Zawartość boru w permeacie wynosiła 4,51 mg/l. Najsłabsze efekty uzyskano dla wody z ujęcia GT-3 (stężenie w nadawie 96,73 mg/l). Współczynnik retencji wyniósł tylko 12% (rys. 1, 2). Korzystne współczynniki retencji 96 i 97% uzyskano odpowiednio przy pH równym 10 i 11 zarówno dla wody z GT-1 i GT-2. Próby odsalania wody o całkowitej zawartości substancji rozpuszczonych 24,4 g/l nie przebiegły pomyślnie. Przepuszczalność membrany BW30HR-440i, przy ciśnieniu transmembranowym 1,1 MPa spadła do 0 po jednej godzinie eksploatacji. Współczynnik retencji boru przy pH równym 10 nie przekroczył 66%, a stężenie boru z wykorzystaniem badanych membran zostało obniżone z 96,73 mg/l do 32,98 mg/l (rys. 1, 2). Odnosząc się do deklaracji producenta badanych membran, przeprowadzone testy przy niższym ciśnieniu operacyjnym (1,1 MPa) i pH=8 wykazały poziom retencji od 67 do 83%, zależny od stężenia boru w nadawie. Lepsze efekty uzyskano dla wody o niższym stężeniu boru w wodach zasilających system RO.



Rys. 1. Współczynnik retencji boru w funkcji pH nadawy (ciśnienie operacyjne 1,1 MPa, temperatura nadawy: 30°C GT-1 i GT-2 oraz 22°C GT-3)

Fig. 1. Boron rejection ratio as a function of feedwater pH (operating pressure 1.1 MPa, temperature: 30°C GT-1 and GT-2 and 22°C GT-3)



Rys. 2. Stężenie boru w permeacie, w funkcji pH (ciśnienie operacyjne 1,1 MPa, temperatura nadawy: 30°C GT-1 i GT-2 oraz 22°C GT-3). Linią ciągłą zaznaczono dopuszczalne stężenie boru w wodach pitnych wg regulacji UE (1 mg B/l), a linią przerywaną stężenie rekomendowane przez WHO (2,4 mg B/l)

Fig. 2. Boron concentration in the permeate as a function of pH (operating pressure 1.1 MPa, temperature: 30°C GT-1 and GT-2 and 22°C GT-3). The continuous line marks the maximum permissible boron concentration in the EU (1 mg B/L) and the broken line marks the new WHO recommendation (2.4 mg B/L)

4. Wnioski

Efektywne usuwanie związków boru z wód powierzchniowych i podziemnych stanowi poważny problem eksploatacyjny. Przeprowadzone w ostatnich latach liczne badania i eksperymenty w tym zakresie wskazują, że kluczowym czynnikiem jest odpowiednia konfiguracja zastosowanych systemów uzdatniania wód (łączenie w sposób szeregowy kolejnych modułów RO, z korektą odczynu nadawy), wykorzystywanie membran cechujących się zmniejszonym powinowactwem względem boru i podwyższonym powinowactwem względem wody oraz łączenie procesów RO i wymiany jonowej.

Dedykowana przez producentów membran efektywność usuwania boru z wód w systemach SWRO, przy odczynie nadawy na poziomie 8, waha się od 91 do 96%, a dla systemów BWRO, od ok. 80% przy pH 8 do 95% przy pH 10.

Przeprowadzone przez Autorów pracy testy wybranej membrany DOW FILMTEC BW30HR-440i wykazały, iż poziom retencji uzależniony jest również od stężenia boru w nadawie. Przy zastosowanym ciśnieniu operacyjnym na poziomie 1,1 MPa i odczynie nadawy 8, retencja wynosi od ok. 60 do 80%, przy czym lepsze efekty uzyskuje się przy niższym stężeniu boru w nadawie. Zawartość boru w nadawie nie odgrywa istotnej roli w przypadku odsalania wód przy wysokim pH, na poziomie 10, 11. Poziom retencji jest stosunkowo stabilny i osiąga wartość ok. 97-98%.

Bibliografia

- [1] WHO 2011, World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth edition. www.who.int, 2011, ISBN 978 92 4 154815 1.
- [2] 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, 281-289.
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. z 2007 r. Nr 61 poz. 417 z późn. zm.
- [4] 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. z 2006 r. Nr 137, poz. 984 z późn. Zm
- [5] Bodzek, M. and Konieczny K. Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
- [6] Tu, K. L., Nghiem, L.D. and Chivas, A.R. Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications. *Separation and Purification Technology* 75 (2010) 87-101
- [7] Bryjak, M., Wolska, J. and Kabay, N. Removal of boron from seawater by adsorption-membrane hybrid process: implementation and challenges. *Desalination* 223 (2008) 57-62

- [8] Bodzek, M. and Konieczny, K. Membrane techniques in the removal of inorganic anionic micropollutants from water environment-state of the art. *Archives of Environmental Protection* 37/2 (2011) 15-29.
- [9] Güler, E., Kabay, N., Yüksel, M., Yigit, N.Ö., Kitis, M. and Bryjak, M. Integrated solution for boron removal from seawater using RO process and sorption-membrane filtration hybrid method. *Journal of Membrane Science* 375 (2011) 249–257
- [10] Faigon, M. and Hefer, D. Boron rejection in SWRO at high pH conditions versus cascade design. *Desalination* 223 (2008) 10–16
- [11] Redondo, J., Busch, M. and De Witte, J.-P. Boron removal from seawater using FILMTECTM high rejection SWRO membranes. *Desalination* 156 (2003) 229-238
- [12] Kołtuniewicz, A.B. and Drioli E. Membranes In Clean Technologies, Wiley-VchVerlag GmbH, Weinheim 2008
- [13] Kabay, N., Arar, O., Acar, F., Ghazal, A., Yuksel, U. andYuksel, M. Removal of boron from water by electrodialysis: effect of feed characteristics and interfering ions *Desalination*223 (2008) 63–72.
- [14] Turek, M., Bandura, B. andDydo P. Electrodialytic boron removal from SWRO permeate.*Desalination* 223 (2008) 17–22.
- [15] Turek, M., Dydo, P., Trojanowska, J. and Bandura B.Electrodialytic treatment of boron-containing wastewater.*Desalination* 205 (2007) 185–191.
- [16] <http://www.toraywater.com>
- [17] <http://www.dow.com>
- [18] <http://www.membranes.com>
- [19] Tomaszewska, B. and Bodzek, M. Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part I: Boron removal in pilot-scale tests. *Desalination* 319 (2013) 99–106