

Membrany w procesie denitryfikacji wody pitnej

Michał Bodzek

Jolanta Bohdziewicz

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Politechnika Śląska
Gliwice

1. Wprowadzenie

O bok węgla, tlenu i wodoru azot jest jednym z podstawowych pierwiastków wchodzących w skład związków organicznych. W środowisku przyrodniczym jego związki ulegają ciągłym przemianom obejmującym procesy syntezy, prowadzące do powstawania organicznych związków azotowych, oraz procesy rozkładu materii organicznej, w których uwolniony początkowo amoniak utleniany jest do azotanów, a te redukowane są do wolnego azotu. Ten naturalny obieg zakłócony zostaje niejednokrotnie przez odprowadzane do rzek i jezior ścieki miejskie i przemysłowe zawierające znaczne ilości jonów amonowych. Również coraz intensywniejszy rozwój rolnictwa oraz stosowane w nim znaczne ilości nawozów azotowych przyczyniły się do zanieczyszczenia nimi wielu naturalnych zbiorników wodnych, wód gruntowych oraz ujęć wody pitnej. Często stężenie azotanów przewyższa zalecane przez Światową Organizację Zdrowia, Komisje Europejskie i polskie ustawodawstwo dopuszczalne stężenie 10-25 mg/dm³, po przekroczeniu którego stają się czynnikiem szkodliwym dla zdrowia ludzkiego (niektórzy autorzy podają jako dopuszczalną zawartość azotanów w wodzie pitnej wartość 50 mg/dm³).

W związku z tym istnieje konieczność poddawania zanieczyszczonej wody dodatkowemu procesowi uzdatniania. Istnieje kilka metod pozwalających na obniżenie stężenia azotanów w wodzie pitnej z różnym stopniem skuteczności i łatwości w realizacji procesu. Zmniejszenie zawartości jonów azotanowych do poziomu określonego normami zostaje dzisiaj najczęściej osiągnięte przez mieszanie z wodami o małej ich zawartości lub stosuje się kosztowne, a nie zawsze skuteczne metody, np. odwróconą osmozę, elektrodializę, wymianę jonową oraz procesy biologiczne (12,15-17). W odróżnieniu od procesów fizykochemicznych, w których w formie produktu odpadowego powstaje stężony roztwór azotanów, procesy biologiczne umożliwiają ich redukcję do azotu gazowego. Proces wymiany jonowej, jakkolwiek skuteczny, jest kosztowny, a usuwanie ługów po regeneracji jonitów stwarza duże problemy techniczne.

Procesy membranowe (odwrócona osmoza, elektrodializa) oraz ultrafiltracja w połączeniu z biodegradacją azotanów i nanofiltracja w połączeniu z wymianą jonową lub odwróconą osmozą, jak się wydaje, są atrakcyjne, biorąc pod uwagę względy techniczne i ekonomiczne.

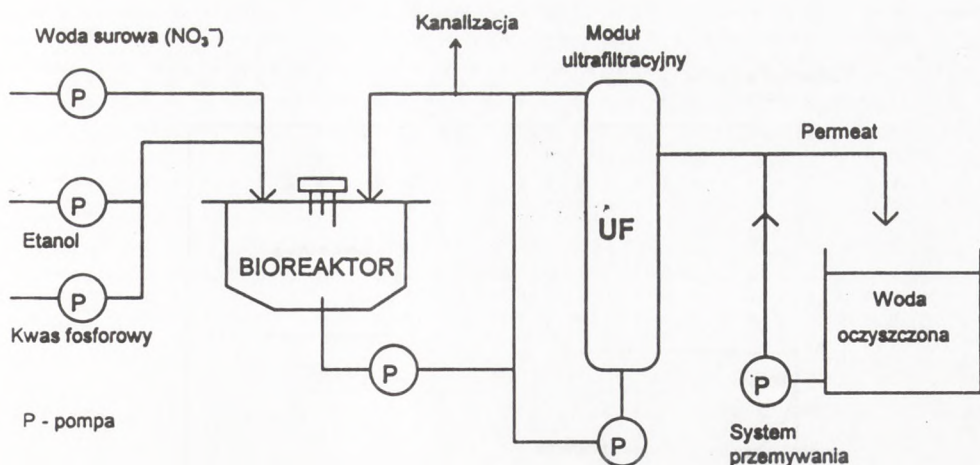
2. Zastosowanie bioreaktorów membranowych do usuwania azotanów z wody pitnej

Użycie mikroorganizmów w procesie denitryfikacji wody pitnej powoduje, że bardzo często występują one w produkcie końcowym w związku z czym woda po tej operacji powinna być filtrowana i poddana działaniu bakterio-bójczemu. W 1992 r. we Francji pracowało 50 takich instalacji dostarczających średnio 400 m³/h oczyszczonej biologicznie wody, jednak jej jakość nie odpowiadała w pełni normom, które powinna spełniać woda pitna (3). Była ona mętna i oprócz zawiesiny substancji koloidalnych zawierała znaczną ilość bakterii. Świadczyło to o tym, że proces biologicznej denitryfikacji może być brany pod uwagę w technologicznym cyklu jej oczyszczania tylko jako proces wstępny, natomiast niezbędne jest wprowadzenie jakiegoś dodatkowego etapu umożliwiającego otrzymywanie wody pozbawionej mikroorganizmów (8). Powszechnie osiąga się to przez dodatkową filtrację na złożu piaskowym, węgla aktywnym i dezynfekcję (11).

Pomimo dużego znaczenia praktycznego, w literaturze spotyka się niewiele informacji dotyczących rozwiązania tego problemu. Dotychczas najbardziej systematyczne prace na ten temat prowadzono we Francji i w Portugalii (1-7,18).

W ostatnich latach stwierdzono, że wprowadzenie do uzdatniania wody porowatych membran mikrofiltracyjnych i ultrafiltracyjnych, umożliwi przeprowadzenie po jej biologicznej denitryfikacji niezbędnego procesu klarowania, a jakość otrzymanej wody w wyniku tej operacji w pełni spełnia europejskie wymagania pod względem mętności oraz parametrów mikrobiologicznych. W związku z tym jako technologię alternatywną w omawianym procesie zaproponowano połączenie procesów: biologicznego oraz filtracji membranowej. Taki bioreaktor membranowy (MBR) posiada zdecydowaną przewagę nad tradycyjnym biologicznym procesem denitryfikacji, głównie właśnie w przypadku wody pitnej, a jedną z podstawowych jego zalet jest brak mikroorganizmów w wodzie oczyszczonej (dezynfekcja wody) i praktycznie całkowita jej denitryfikacja. Należy jednak zaznaczyć, że wydajność filtracji membranowej jest ograniczona w związku z czym system ten jest mało przydatny do filtrowania dużych ilości wody, np. w wodociągach dużych miast. Badania takiego układu prowadzone były przez Changa (1,3-5), a schemat stosowanej instalacji zilustrowano na rys.1.

Podstawowymi elementami układu były: bioreaktor o pojemności 20 dm³ oraz ultrafiltracyjny moduł membranowy w postaci włókien kapilarnych preparowany z pochodnych octanu celulozy o średnicy wewnętrznej 0,93 mm,



Rys. 1. Schemat instalacji stosowanej do denitryfikacji wody pitnej w reaktorze membranowym.

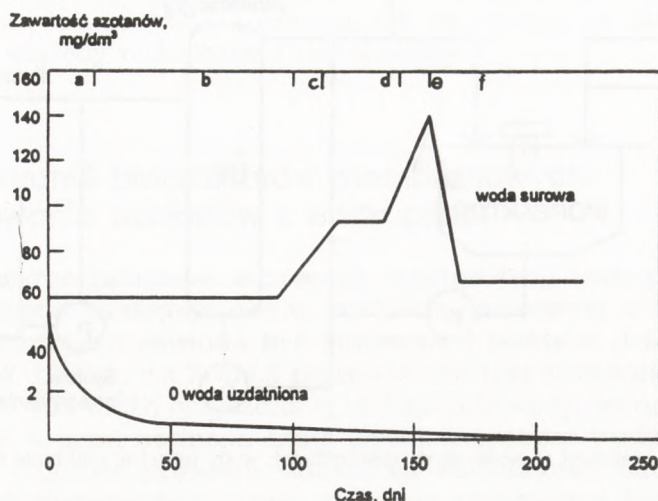
łącznej powierzchni membrany 1 m^2 i średnicy porów $0,01 \mu\text{m}$. Przepuszczalność membran wynosiła $250 - 300 \text{ dm}^3 \text{ wody/m}^2\text{h}$. Bioreaktor zasilano w sposób ciągły wodą wodociagową do której dodawano etanol i kwas fosforowy, zapewniając w ten sposób obecność pierwiastków biogennych niezbędnych do właściwego funkcjonowania bakterii denitryfikacyjnych. Kwasowość roztworu utrzymywano na poziomie 7,5. Eksperyment prowadzono okresowo w ciągu dwustu kilkudziesięciu dni, stosując 0,5-godzinny czas zatrzymania hydraulicznego oraz osad, którego wiek wynosił pięć dni. Stosowane ciśnienie transmembranowe wynosiło poniżej $2,5 \times 10^5 \text{ Pa}$, a temperatura 45°C . Warunki prowadzenia procesu w różnych cyklach doświadczalnych przedstawiono w tab. 1.

Zróżnicowanie obciążenia ładunkiem NO_3^- osiągnęto zmieniając ich stężenie w surowej wodzie. W przypadku kiedy zmieniało się ono w granicach od 58 mg/dm^3 do 130 mg/dm^3 (rys. 2), ładunek zanieczyszczeń w bioreaktorze w tym czasie zmieniał się od $2,7 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3 \times \text{d}$ do $6,2 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3 \times \text{d}$ (tab. 1).

TABELA 1
WARUNKI PROWADZENIA PROCESU DENITRYFIKACJI

Doświadczalny przedział czasowy	a	b	c	d	e	f
obciążenie komory reaktora ładunkiem zanieczyszczeń $\text{kg NO}_3^-/\text{m}^3 \times \text{d}$	2,7	3,0	3,5	4,5	6,2	3,5
C/N w wodzie surowej	1,2	1,2	1,5	1,5	1,5	1,5

W ciągu pierwszych kilkudziesięciu dni prowadzenia procesu (przedział czasu a-b) stężenie azotanów w permeacie wynosiło powyżej 20 mg/dm^3 przy stosunku C/N wynoszącym 1,2, a następnie obniżało się do $0,5 - 5,0 \text{ mg/dm}^3$



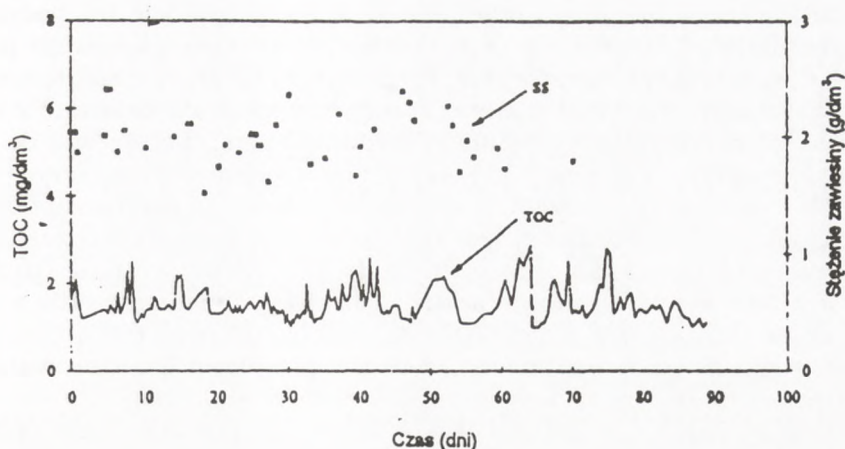
Rys. 2. Zależność efektywności procesu denitryfikacji od stężenia azotanów w wodzie surowej.

przy C/N równym 1,5 (przedział czasowy c-f). Najkorzystniejszy stosunek węgla do azotu dla całego okresu prowadzenia badań, zapewniający prawie całkowite usunięcie azotu kształtował się na poziomie 1,4. Stężenie węgla organicznego (TOC) w oczyszczonej wodzie wynosiło od 1,5 mg/dm³ do 2,1 mg/dm³, podczas gdy w bioreaktorze wahało się w granicach 40 – 50 mg/dm³ (rys. 3). Nie stwierdzono obecności alkoholu w oczyszczonej wodzie.

Obserwując przyrost substancji organicznej osadu czynnego (s.m.o) w bioreaktorze stwierdzono, że rośnie ona proporcjonalnie do obciążenia ładunkiem NO₃⁻. Mikroorganizmy denitryfikacyjne posiadały aktywność właściwą rzędu 1 kgNO₃⁻ / kg sm × d.

Tak jak w przypadku każdego ciśnieniowego procesu membranowego, tak przy denitryfikacji wody w układzie MBR, o ekonomiczności procesu decydują wielkość strumienia permeatu oraz zużycie energii elektrycznej. Na rys. 4 widać, że objętościowy strumień permeatu maleje w omawianym procesie od początkowej wartości 90 dm³/m² × h do 45 dm³/m² × h po 250 godzinach denitryfikacji.

Można zaobserwować wyraźnie dwa etapy tego zjawiska. Krótki okres w ciągu pierwszych 50 godzin, kiedy strumień permeatu maleje bardzo gwałtownie prawie o 40%, aby przez kolejne 200 godzin prawie nie zmieniać swojej wartości. Spadek strumienia permeatu w procesie ultrafiltracji roztworu charakteryzującego się stałym składem i temperaturą, przy stałej wartości ciśnienia transmembranowego jest, jak wiadomo, wynikiem wzrostu całkowitego oporu hydraulicznego układu (R) opisanego następującym równaniem (19):

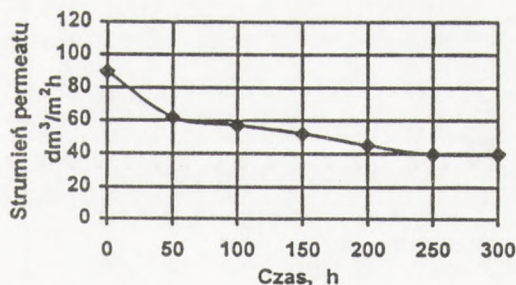


Rys. 3. Stężenie mikroorganizmów (SS — zawiesina) w bioreaktorze i zawartość węgla organicznego w oczyszczonym wodzie (SS — stężenie zawiesiny).

$$R = R_f + R_p + R_{mz} + R_{mw} \quad (1)$$

- gdzie: R_f — opór filtrowanego medium,
 R_p — opór membrany wywołany zjawiskiem polaryzacji stężeniowej,
 R_{mz} — opór membrany wywołany zanieczyszczeniem jej powierzchni,
 R_{mw} — opór wywołany wewnętrznym zanieczyszczeniem membrany.

Z tych czterech parametrów dwa ostatnie są bezpośrednio związane ze zjawiskiem zanieczyszczenia membran wywołanym adsorpcją składników filtrowanego medium na ich powierzchni (ang. *fouling*). Natomiast opór filtrowanego medium oraz opór będący wynikiem zachodzącej na powierzchni membrany polaryzacji stężeniowej dotyczy filtracji i nie zmienia się znacznie z czasem, pod warunkiem, że ładunek zanieczyszczeń jest stały. Jeżeli chodzi natomiast o zjawisko *foulingu* to możliwość jego redukcji rozpatruje się najczęściej w dwóch głównych kategoriach: chemicznej i fizycznej. Chociaż w wyniku

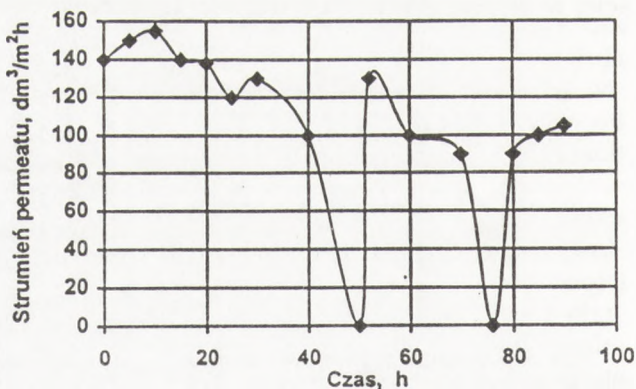


Rys. 4. Zależność objętościowego strumienia permeatu od czasu procesu ultrafiltracji.

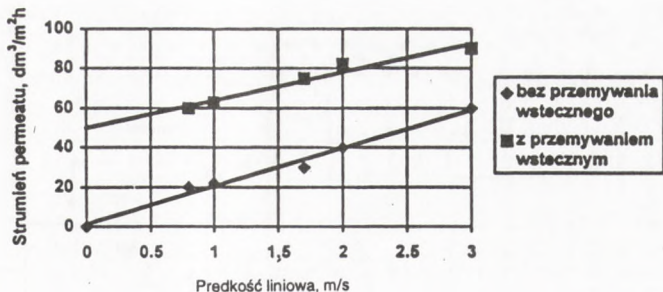
mycia chemicznego membran udaje się z reguły przywrócić im początkową przepuszczalność, to zazwyczaj niezbędne jest przerwanie właściwego procesu filtracji. Czasochłonny okres mycia instalacji związany z usunięciem śladowych ilości myjącego reagenta oraz koszty ekonomiczne związane z chemikaliami są dodatkowymi czynnikami zdecydowanie zniechęcającymi do stosowania tego sposobu regeneracji membran. Opracowano również szereg metod fizycznych zwiększających przepuszczalność membrany w skutek zapobiegania zjawisku polaryzacji stężeniowej, jak np. dodawanie do roztworu zasilającego małych cząsteczek substancji stałych, które nie byłyby w stanie uszkodzić membrany, lecz w sposób mechaniczny usuwałyby zanieczyszczenia z jej powierzchni (8). Inny sposób polegał na ustaleniu określonego reżimu przepływu hydraulicznego. Sugerowano zmiany kierunku przepływu lub stosowanie pulsacji roztworu (0,01 s) przy wysokiej częstotliwości (0,03 Hz).

Najbardziej jednak obiecującym sposobem rozwiązania tego problemu okazało się mycie membrany w przepływie wstecznym (ang. *backflushing*). Polegało ono na filtrowaniu przez membranę roztworu myjącego w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu medium oczyszczanego pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia transmembrańowego (9,19). Efekty jego zastosowania w odniesieniu do MBR zilustrowano na rys. 5. Regeneracja membran w 50. i 78. dniu procesu nie tylko skróciła czas gwałtownego obniżania się strumienia permeatu w pierwszym okresie denitryfikacji (etap 1 rys. 4), ale również w drugim etapie spadek ten był znacznie mniejszy.

Wspomniano już, że o ekonomiczności procesu w znacznym stopniu decyduje zużycie energii elektrycznej limitowane w procesie ultrafiltracji, m.in. szybkością cyrkulacji filtrowanego medium. Dlatego też przeprowadzono serię badań mających na celu określenie zależności zmiany przepuszczalności membrany oraz zużycia energii od prędkości przepływu nad powierzchnią membrany wody pozbawianej azotanów. Prędkość liniową zmieniano w zakresie od 0 – 4 m/s zachowując każdorazowo niezmiennie pozostałe warunki pracy układu biomembrańowego, a zatem stężenie azotanów w wodzie wynosiło $2,5 \text{ mg/dm}^3$, natomiast stężenie suchej masy osadu utrzymywano na poziomie 2 g/dm^3 . Dla każdej prędkości (0,9; 1,7; 2,0; 3,0 m/s) prowadzono



Rys. 5. Wpływ mycia wstecznego membrany na wielkość objętościowego strumienia permeatu.

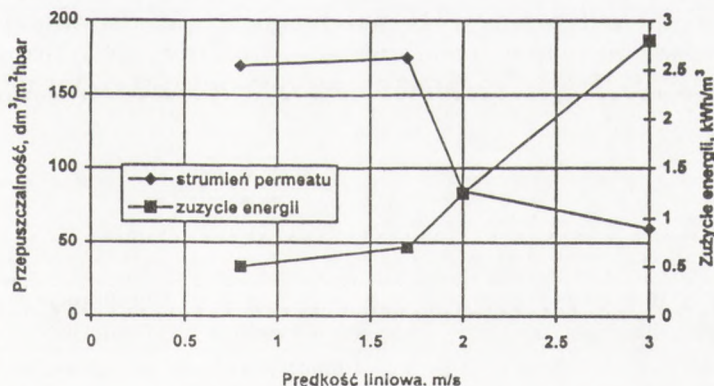


Rys. 6. Zależność objętościowego strumienia permeatu od liniowej prędkości przepływu filtrowanego medium nad powierzchnią membrany.

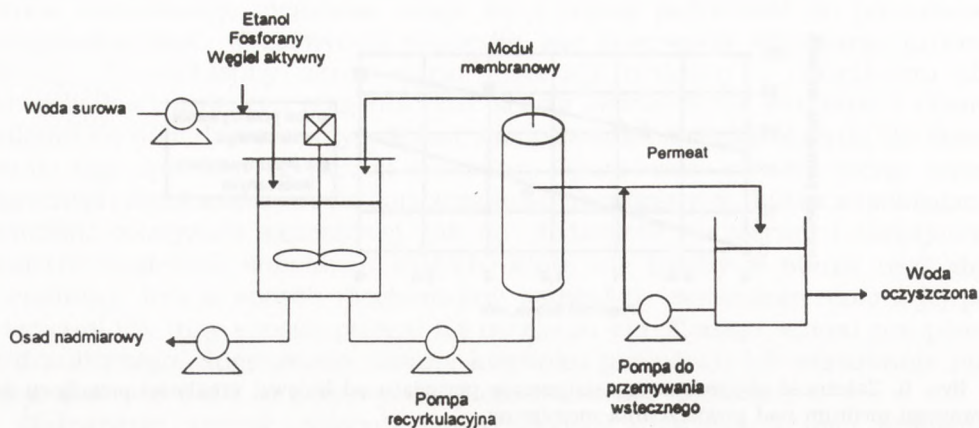
proces filtracji aż do momentu ustabilizowania się strumienia permeatu. Następnie membrana była myta, a proces filtracji ponawiany. Zależność strumienia permeatu od prędkości przepływu wody nad powierzchnią membrany poddawanej procesowi mycia i bez przeprowadzania tej operacji przedstawiono na rys. 6.

W pierwszym przypadku obserwuje się liniowy charakter omawianej zależności tylko do prędkości 2 m/s, natomiast gdy membrany nie są myte prostoliniowy charakter funkcji obejmuje cały zakres przebadanych wartości tego parametru. Widać jednak wyraźnie, że wprowadzenie dodatkowej operacji mycia membrany w przepływie wstecznym w tym procesie przyczynia się do kilkukrotnego zwiększenia wydajności.

Zależność zmiany przepuszczalności membrany i teoretycznego zużycia



Rys. 7. Przepuszczalność membrany i teoretyczne zużycie energii dla różnych liniowych prędkości przepływu.



Rys. 8. Schemat instalacji stosowanej do usuwania z wody surowej azotanów i fosforanów w układzie MBR.

energii w funkcji prędkości przepływu przedstawiono na rys. 7. Zużycie energii obliczono dla układu pracującego z okresowym myciem membran. Wykazano, że maksymalną przepuszczalność osiągnięto dla prędkości przepływu równej 1,7 m/s, a dalsze jej zwiększanie przyczyniało się do gwałtownego wzrostu zużycia energii. Prowadząc proces denitryfikacji w sposób ciągły w ciągu 36 dni pod ciśnieniem $0,42 \times 10^5 \text{ Pa}$ oraz stosując optymalną liniową prędkość przepływu wody równą 1,7 m/s otrzymywano niezmienny strumień permeatu równy $0,75 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \times \text{h}$.

W Loiret we Francji przez 6 miesięcy prowadzono proces denitryfikacji wody pitnej w układzie MBR na skalę pilotową i przemysłową (16). Dodatkowo oprócz azotanów z wody pitnej usuwano pestycydy wskutek ich adsorpcji na węglu aktywnym. Schemat instalacji przedstawiono na rys. 8. Badania prowadzone były na membranach ultrafiltracyjnych firmy Aquasource Company, a stosowane warunki operacyjne procesu zestawiono w tab. 2.

TABELA 2
WARUNKI PROWADZENIA PROCESU MBR NA SKALĘ PILOTOWĄ

Bioreaktor		Ultrafiltracja	
czas zatrzymania hydraulicznego, h	2,5	powierzchnia membran, m^2	7,2
wiek osadu, dni	5	liniowa prędkość przepływu, m/s	0,9
ładunek azotanów w bioreaktorze, $\text{kg NO}_3^-/\text{m}^3 \times \text{d}$	0,6	objętościowy strumień permeatu, $\text{dm}^3/\text{m}^2 \times \text{h}$	50
źródło węgla	etanol	stężenie węgla aktywnego, g/m^3	10

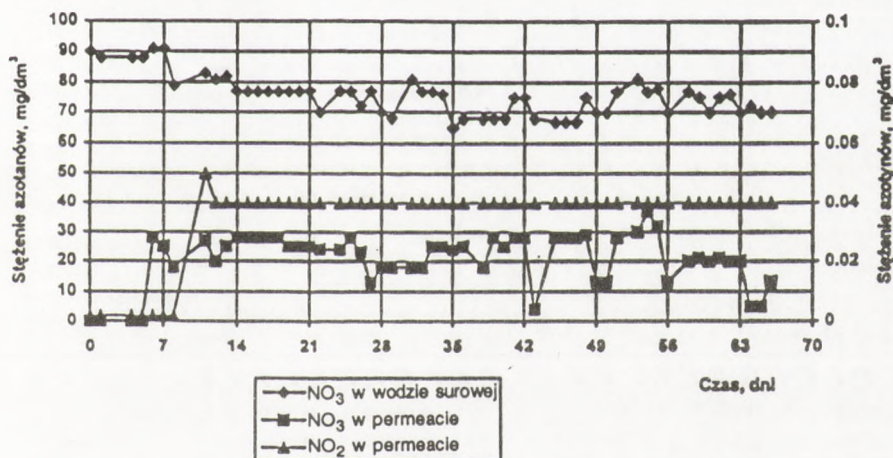
Warunki prowadzenia biologicznego procesu denitryfikacji w tym układzie podano w tab. 3.

TABELA 3
CHARAKTERYSTYKA PROCESU DENITRYFIKACJI PROWADZONEGO W CIĄGU 66 DNI

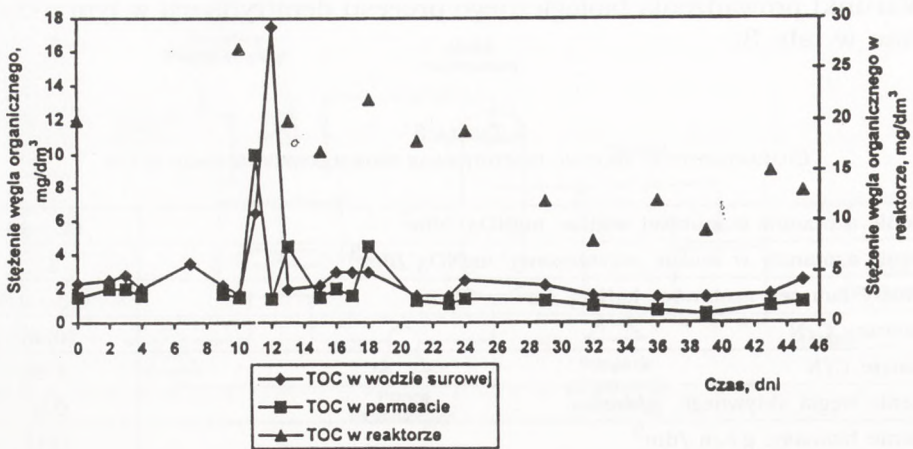
stężenie azotanów w surowej wodzie, $\text{mgNO}_3^-/\text{dm}^3$	62 – 90
stężenie azotanów w wodzie oczyszczonej, $\text{mgNO}_3^-/\text{dm}^3$	21
usunięty ładunek azotanów, $\text{kgNO}_3^-/\text{m}^3$	0,3 – 0,8
stosowane C/N	0,98
usunięte C/N	1,39
stężenie węgla aktywnego, g/dm^3	0,5
stężenie biomasy, $\text{g.s.m.}/\text{dm}^3$	0,45
sucha pozostałość, g/dm^3	0,95
osad nadmierny, $\text{kg s.m.}/\text{kgNO}_3^-$	0,2

s.m. — sucha masa

Natomiast zmianę stężenia azotanów oraz węgla organicznego w trakcie procesu denitryfikacji zilustrowano na rys. 9 i 10. Ilość dodawanego etanolu była taka, aby w permeacie utrzymać stężenie azotanów poniżej $20 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Stężenie rozpuszczonego węgla organicznego (TOC) w wodzie oczyszczonej w porównaniu z wodą surową było zawsze niższe, podczas gdy pestycydy, których stężenie w nadawie kształtowało się na poziomie $0,05 - 0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$,



Rys. 9. Zmiana stężenia azotanów i azotynów w procesie MBR w wodzie surowej i oczyszczonej podczas procesu denitryfikacji.



Rys. 10. Zmiana stężenia węgla organicznego w bioreaktorze, w wodzie surowej i oczyszczonej podczas procesu denitryfikacji.

usuwane były do stężenia $0,02 \mu\text{m}/\text{dm}^3$. W procesie prowadzonym w tych warunkach w okresie 48 dni, pod ciśnieniem $0,5 \times 10^5 \text{Pa}$, w temperaturze 12°C otrzymano stały strumień permeatu wynoszący $50 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \times \text{h}$.

Spadek ciśnienia na module membranowym nie zmieniał się i wynosił około $0,1 \text{ MPa}$, nawet jeżeli układ nie był myty w ciągu 24 godzin. W przeprowadzonych analizach mikrobiologicznych potwierdzono nieobecność bakterii w oczyszczonej wodzie. Parametry operacyjne procesu denitryfikacji w bioreaktorze membranowym dla instalacji pilotowej i technicznej podano w tab. 4.

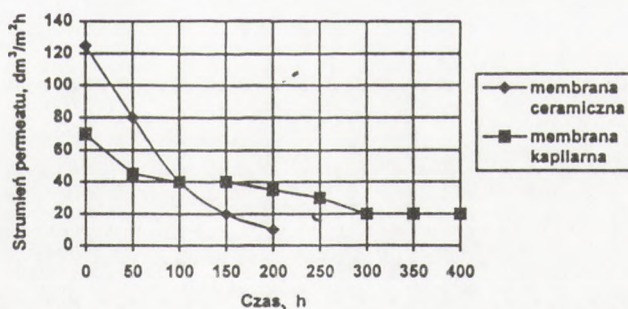
TABELA 4
PARAMETRY OPERACYJNE PROCESU DENITRYFIKACJI WODY PITNEJ W UKŁADZIE MBR
DLA INSTALACJI PILOTOWEJ I TECHNICZNEJ

Parametry	Instalacja pilotowa	Instalacja przemysłowa
hydrauliczny czas zatrzymania, h	2,5	
wiek osadu, dni	5	
stężenie węgla aktywnego, g/dm^3	10 ($5\text{g}/\text{dm}^3$ w MBR)	
prędkość przepływu, m/s	0,9	
strumień permeatu, $\text{dm}^3/\text{m}^2 \times \text{h}$	50	
mycie wsteczne, $\Delta P=2,5 \times 10^5 \text{Pa}$	co 2 godziny	
powierzchnia membran, m^2	7,2	405
wydajność, m^3/d	8,4	400
straty wody, %	14	—

ΔP — różnica ciśnień po dwóch stronach membrany

Podobne prace dotyczące denitryfikacji wody pitnej na skalę laboratoryjną prowadzone były również w Portugalii przez Crespo i wsp. (1,2,6,7). W badaniach stosowano reaktory ciągłe z mieszaniem i pełną recyrkulacją oraz membrany ceramiczne o przepuszczalności wody $144 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \times \text{h}$ i charakteryzujące się graniczną masą molową (ang. *cut-off*), wynoszącą 300 kD, jak również kapilarne membrany polisulfonowe o granicznej masie molowej 500 kD. Ciśnienie transmembranowe wynosiło 0,1 MPa, a liniowa prędkość przepływu w układzie wahała się na poziomie 3,02 m/s w przypadku membran ceramicznych oraz 1,5 MPa i 1,52 m/s dla membran kapilarnych. Do denitryfikacji wykorzystano czystą kulturę bakterii *Pseudomonas fluorescens*. Odpowiednie stężenie węgla w układzie biomembranowym zapewniał nie etanol, lecz kwas octowy. Otrzymano całkowite usunięcie azotanów, a stężenie azotanów wynosiło poniżej wartości dopuszczalnej dla wód pitnych ($0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$). W warunkach panujących w reaktorze szybkość usuwania azotanów wynosiła $0,96 \text{ kgNO}_3/\text{m}^3$ reaktora w ciągu doby. Zmiany strumienia permeatu w trakcie procesu denitryfikacji przedstawiono na rys. 11. W przypadku membran ceramicznych, mimo stosowania wysokiej prędkości liniowej (liczba Reynoldsa 2200), obserwuje się znaczny spadek strumienia permeatu spowodowany hydrofilowym charakterem powierzchni membran, co prowadzi do znacznego ich zanieczyszczenia w wyniku adsorpcji hydrofilowych substancji organicznych i jonowych. Zastosowanie membran kapilarnych z polisulfonu pozwoliło na otrzymanie bardziej stabilnego strumienia permeatu przez długi okres.

W podsumowaniu wyników przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że proces biomembranowy w usuwaniu azotanów z wody pitnej jest jedną z najbardziej obiecujących technologii, mogących obecnie konkurować z innymi klasycznymi metodami.

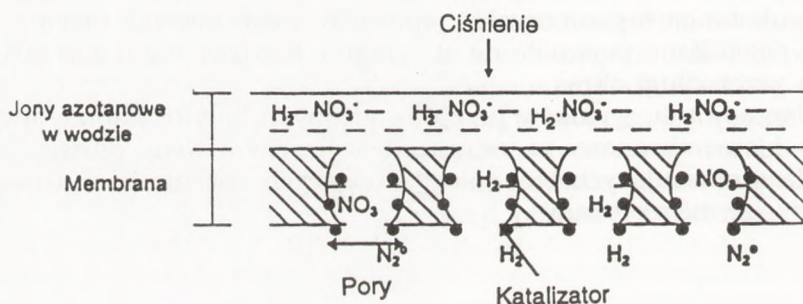


Rys. 11. Zmiana strumienia permeatu w czasie procesu denitryfikacji z zastosowaniem filtra ceramicznego ($\Delta P=1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $u=3,02 \text{ m/s}$) i kapilarnego ($\Delta P=0,15 \times 10^5 \text{ Pa}$, $u=1,52 \text{ m/s}$).

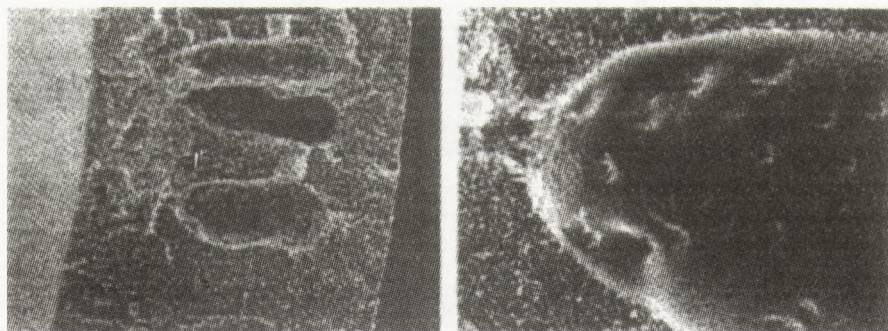
3. Redukcja azotanów na membranach katalitycznych

W ostatnich latach naukowcy niemieccy z Solvay Umweltchemie GmbH i Technical University of Braunschweig, zastosowali do redukcji azotanów w wodzie pitnej, membrany polimerowe zawierające tlenek glinu i pokryte aktywnym palladem i miedzią, spełniającymi rolę reduktorów (13). Schemat membrany katalitycznej zawierającej heterogenny katalizator zilustrowano na rys. 12.

Porowate membrany płaskie preparowano z polieteroiminy, polimeru charakteryzującego się ściśle zdefiniowaną strukturą i wysoką odpornością chemiczną. Z roztworu błonotwórczego, będącego mieszaniną polimeru z katalizatorem, wylewano membrany stosując metodę inwersji fazowej w temperaturze otoczenia, a następnie w celu wypłukania rozpuszczalnika przemywano je ciepłą wodą i suszono w suszarce. Zdjęcie membrany obojętnej oraz katalitycznej wykonane pod mikroskopem elektronowym przedstawiono na rys. 13. Lepkość roztworu błonotwórczego, a w związku z tym przepuszczalność syntetyzowanych membran, uzależniona była od ilości Al_2O_3 (tab. 5). Całkowita ilość metalu szlachetnego w matrycy membrany wynosiła 1,9%, a tak otrzymane membrany redukowały azotany w ilości $7,2 \text{ gNO}_3^- / \text{h} \times \text{m}^2$.



Rys. 12. Redukcja jonów azotanowych na membranie polimerowej zawierającej tlenek glinowy pokryty aktywnym palladem i miedzią.



Rys. 13. Mikroprorowata membrana obojętna i katalityczna z 26% zawartością $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

TABELA 5

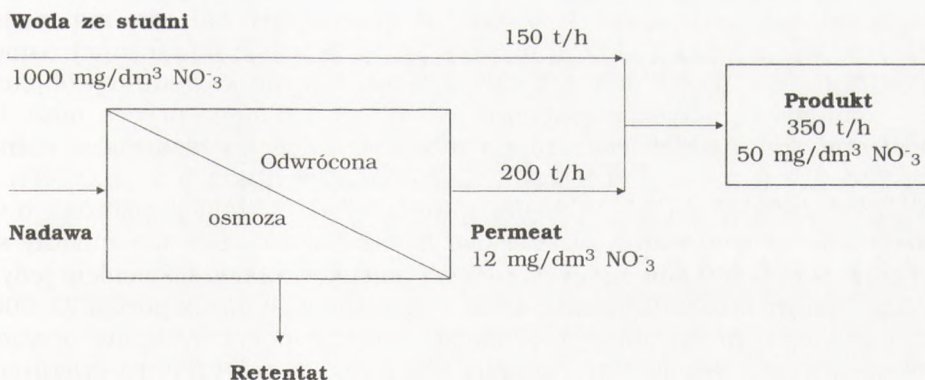
WPLYW STĘŻENIA Al_2O_3 W ROZTWORZE BŁONOTWÓRCZYM NA PRZEPUSZCZALNOŚĆ MEMBRANY

Stężenie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. % wag. (średnica cząstek $2\mu\text{m}$)	Przepuszczalność membrany $L_w \times 10^5$, dm^3 wody/ $\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{Pa}$	Lepkość cP
0	553	1142
10	390	1223
20	674	1251
30	883	1332
40	940	1387
50	1020	1550

4. Zastosowanie odwróconej osmozy

Odwrócona osmoza jest odpowiednią metodą do redukcji zawartości azotanów w wodach do poziomu dopuszczalnego przez przepisy. Względne koszty oczyszczania są porównywalne z procesami wymiany jonowej i elektrodializy, uwzględniając koszty odprowadzenia koncentratu, które są w tym przypadku niewielkie.

Dostępne na rynku klasyczne membrany do odwróconej osmozy charakteryzują się wysoką selektywnością w odniesieniu do soli nieorganicznych. Dlatego wymagane zmniejszenie stężenia azotanów można uzyskać poprzez kierowanie do instalacji odwróconej osmozy jedynie części uzdatnianej wody (rys.14) (15). Membrany do odwróconej osmozy nie są całkowicie selektywne w odniesieniu do azotanów i dlatego w permeacie będą zmniejszone stężenia wszystkich soli (tab. 6) (15).



Rys. 14. Usuwanie azotanów z wód naturalnych z zastosowaniem odwróconej osmozy.

TABELA 6
PORÓWNANIE SKŁADU JONOWEGO WODY SUROWEJ I PERMEATU PO ODWRÓCONEJ OSMOZIE

Jon	Woda surowa I	Permeat	Woda surowa II	Permeat
pH	5,9	5,3	5,7	5,1
Ca ²⁺ (mg/dm ³)	96	4	96,4	8
Mg ²⁺ (mg/dm ³)	18,8	0	23,1	1,2
Na ⁺ (mg/dm ³)	26	7	24	6,4
K ⁺ (mg/dm ³)	2	1	2,1	0,8
SO ₄ ²⁻ (mg/dm ³)	14,5	1,5	188	<10
HCO ₃ ⁻ (mg/dm ³)	24,4	12,2	30	9
NO ₃ ⁻ (mg/dm ³)	95	12	94	14
Cl ⁻ (mg/dm ³)	85	5	78	9
SiO ₂ (mg/dm ³)	13,6	1	—	—
Fe (mg/dm ³)	—	—	<0,005	0
Mn (mg/dm ³)	—	—	<0,005	0
	czas eksploatacji: 2028 h, ciśnienie: 1,1 MPa, temperatura: 16°C, odzysk wody: 85%, strumień: 23 dm ³ /min		czas eksploatacji: 24 400 h, ciśnienie: 1,23 MPa, temperatura: 12°C, odzysk wody: 70%, strumień: 14 dm ³ /min	

Zatężanie wody surowej powoduje wzrost ciśnienia osmotycznego po wysokociśnieniowej stronie membrany oraz możliwość zanieczyszczenia membrany, ponieważ jeden ze składników może osiągnąć stężenie roztworu nasyconego. Dotyczy to przede wszystkim siarczanu wapnia, krzemionki i, jeżeli nie stosuje się zakwaszania, węglanu wapnia. Współczynnik redukcji objętości wody przy usuwaniu wapnia będzie zależał od stężenia nasycenia jednego ze składników mogących tworzyć kamień membranowy. W odniesieniu do badanej wody wynosi on 86% (tab. 6). Powyżej tej wartości ma miejsce wytrącanie krzemionki i siarczanu wapnia. W procesie odwróconej osmozy tego rodzaju wód, nawet przy tak wysokim współczynniku redukcji objętości wody, ciśnienie osmotyczne roztworu jest niskie i dlatego proces może być prowadzony przy niskich ciśnieniach roboczych. Jest to zasadnicza różnica między odsalaniem wód, gdzie ciśnienia robocze wynoszą 5,5 – 8,0 MPa.

W stacji uzdatniania w Gatzweiler zainstalowano instalację pilotową o wydajności 2 m³/h permeatu, gdzie sekcja membranowa zawierała moduły spiralne z membranami kompozytowymi FT 30 pracującymi pod ciśnieniem jedynie 1,4 MPa (15). Instalacja filtrowała wodę w sposób ciągły przez ponad 27 000 h z jednym zestawem membran bez spadku selektywności. Wstępne przygotowanie obejmowało jedynie filtrację przez filtr o porowatości 5 µm i ewentualne dozowanie kwasu w celu zapobieżenia wytrącaniu się węglanu wapnia. Moduły były czyszczone rozcieńczonym kwasem cytrynowym raz na 2 – 3 miesiące. Obserwowany współczynnik retencji azotanów wynosił 93 – 96%.

Badania te prowadzą do wniosku, że przy zastosowaniu odwróconej osmozy z membranami FT 30 można uzyskać współczynnik retencji wynoszący 90%, przy współczynniku redukcji objętości 80% w instalacji na skalę przemysłową. Należy wówczas uwzględnić następujące uwarunkowania:

— nie wszystkie membrany do odwróconej osmozy są odpowiednie do usuwania azotanów, ponieważ niektóre charakteryzują się niskim współczynnikiem retencji azotanów przy odpowiedniej retencji innych jonów,

— wstępne przygotowanie wody oraz współczynnik redukcji objętości muszą być ustalone indywidualnie w zależności od składu i obciążenia wody (przede wszystkim należy zwrócić uwagę na zawartość: Ca, Sr, Ba, Si, HCO_3/CO_2 , SO_4),

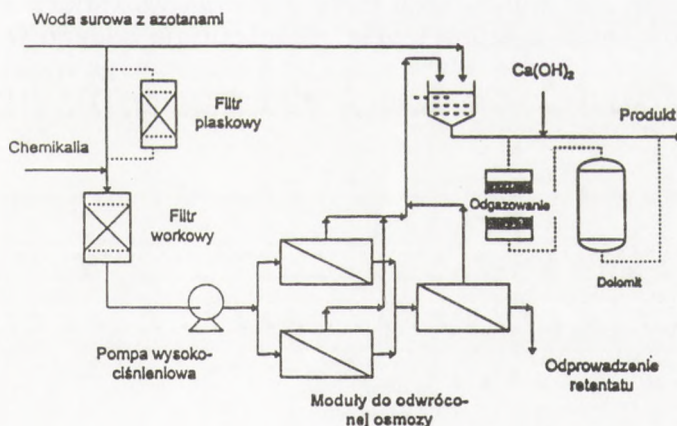
— ponieważ CO_2 przechodzi przez membranę praktycznie w całości, permeat musi być poddany procesowi usunięcia CO_2 metodą przedmuchiwanie, działaniem wapna lub innym.

Ogólny schemat instalacji przemysłowej do usuwania azotanów z wód przedstawiono na rys. 15 (15).

Skład instalacji, wymaganą powierzchnię membran oraz koszty inwestycyjne i zużycie energii obliczono na podstawie badań pilotowych oraz ofert różnych firm.

W celu zredukowania stężenia azotanów wynoszącego 100 mg/dm^3 w wodzie naturalnej do poziomu 50 mg/dm^3 , wymagana jest produkcja permeatu 200 t/d dla wydajności ogólnej wynoszącej 350 t/d. (rys. 14). Według obliczeń koszty uzdatniania dla takiej instalacji będą wynosiły 0,31 DM/t wody (15). Wartość ta jest oparta na założeniach podanych w tab. 6 przy koszcie energii wynoszącej 0,18 DM/kWh.

W Tustin w Kalifornii (USA) (12) na początku lat dziewięćdziesiątych przeprowadzono bardzo interesujące badania oceny usuwania azotanów z wód podziemnych metodami wymiany jonowej i odwróconej osmozy. Dwie instalacje o wydajności $1900 \text{ m}^3/\text{d}$ pracowały w sposób ciągły przez 3 lata, w cza-



Rys. 15. Schemat przemysłowej instalacji do oddzielania azotanów z zastosowaniem metody odwróconej osmozy.

sie których monitorowano parametry filtracji i koszty procesu. Otrzymano następujące wyniki:

— koszty inwestycyjne (ceny z 1990 r.):

- odwrócona osmoza: 1,1 mln funtów angielskich,
- wymiana jonowa 650 tys. funtów angielskich,

— koszty eksploatacyjne były podobne dla obydwu metod, ale odwrócona osmoza była łatwiejsza w eksploatacji.

Ostatnie osiągnięcia w preparatyce membran pozwoliły na wprowadzenie do eksploatacji osmotycznych membran niskociśnieniowych o wyższym współczynniku retencji azotanów, co zdecydowanie obniżyło koszty eksploatacyjne procesu i poprawiło jego efektywność.

Przeprowadzono również badania pilotowe z zastosowaniem różnych membran do uzdatniania wód zasolonych firmy Fluid Systems (12). Membrany tradycyjne tej firmy (TFC-ULP), pracujące pod ciśnieniem 1,7 MPa i przy współczynniku redukcji objętości wynoszącym 85%, wykazywały współczynnik retencji azotanów wynoszący 91%. Nowe membrany, które są obecnie dostępne na rynku, mogą usuwać znaczne ilości azotanów pod dużo mniejszymi ciśnieniami, a mianowicie:

- Fluid Systems TFC-HR 1,3 MPa współczynnik retencji NO_3^- 95%,
- Fluid Systems TFC-ULP 0,6 MPa współczynnik retencji NO_3^- 80%.

W badaniach tych założono, że 3900 m³/d wody zawierającej 60 mg/dm³ azotanów jest mieszanych z permeatem z instalacji membranowej, która przerabiała 1900 m³/d wody przy współczynniku redukcji objętości wynoszącym 85%. We wszystkich przypadkach otrzymywano wodę po zmieszaniu zawierającą 44 mg/dm³ azotanów regulując różne współczynniki retencji ilością wody podawaną na membrany.

Przyjęto następujące założenia:

- strumień permeatu taki sam dla wszystkich membran,
- współczynnik redukcji objętości wody surowej 85%,
- wstępne przygotowanie wody takie same dla wszystkich membran.

Wyniki badań oraz wstępną analizę ekonomiczną podano w tab. 7 (12).

Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują, że koszty energii mogą być zmniejszone o ok. 60% przy zastosowaniu nowej membrany TFC-ULP.

TABELA 7

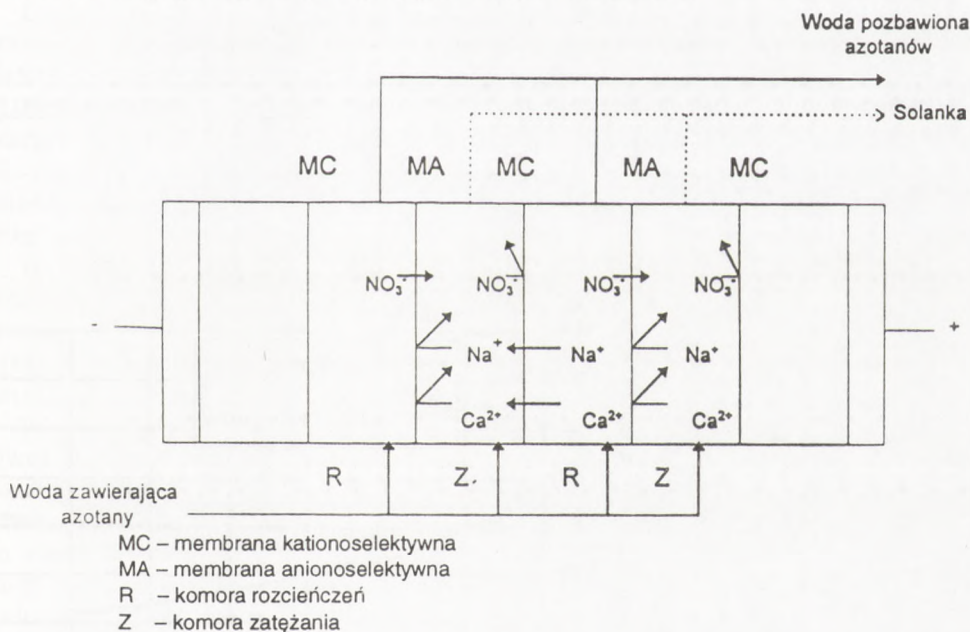
WYNIKI USUWANIA AZOTANÓW METODĄ ODWRÓCONEJ OSMOZY UZYSKANE W TUSTIN (USA)

Rodzaj membrany	TFCL-LP	TFCL-HR	TFC-ULP
współczynnik retencji azotanów, %	91	95	80
stężenie NO_3^- w permeacie	5,4	3	12
mieszanie (woda/permeat)	2,4:1	2,56:1	2:1
strumień nadawy, m ³ /d	1900	1790	2290
ciśnienie, Mpa	1,7	1,2	0,6
zużycie energii, kWh	45,8	30,5	19,5
roczny koszt energii, tys. £	20	13,4	8,6

5. Zastosowanie elektrodializy

Usuwanie azotanów z wody za pomocą elektrodializy stosuje się w przypadku, kiedy wymagany jest wysoki stopień jej odzysku (10,15). Zastosowanie wówczas elektrodializy, szczególnie odwracalnej, jest bardziej ekonomiczne niż odwróconej osmozy, ponieważ możliwy do uzyskania współczynnik redukcji objętości wody wynosi 99%.

Zasadę usuwania azotanów z wody zasolonej metodą elektrodializy przedstawiono na rys. 16 (10). Jest to proces rozdzielania jonowych składników roztworów ciekłych, które przenikają przez membrany jonoselektywne pod wpływem pola elektrycznego. Woda zasolona zawierająca m. in. jony azotanowe doprowadzana jest do wszystkich komór elektrodializera. Po połączeniu elektrod ze źródłem prądu stałego, pomiędzy nimi wytwarza się pole elektryczne wywołujące wędrówkę wszystkich jonów w kierunku zależnym od ich znaku. Układ membran jonoselektywnych jest taki, że z komór rozcieńczenia (R), jony migrujące w kierunku odpowiednich elektrod mogą się przedostać do komór sąsiednich (komór zateżnienia-Z), natomiast odpływ jonów przez te same membrany jest niemożliwy. W wyniku tego stężenie jonów w komorach rozcieńczania zmniejsza się, a w komorach zateżnienia wzrasta. Otrzymuje się zatem dwa strumienie: zateżony, zawierający niemalże składniki jonowe znajdujące się w wodzie surowej i rozcieńczony prawie całkowicie ich pozbawiony. Układ taki byłby idealny gdyby membrany anionowymienne były selektywne w stosunku do jonów azotanowych ponieważ usuwanie wszystkich jonów z wody pitnej w tym przypadku jest bezcelowe.



Rys. 16. Zasada usuwania azotanów z wody za pomocą metody elektrodializy.

Lutin i Guerif (10) przeprowadzili badania mające na celu wytypowanie membrany selektywnej dla denitryfikacji wody do picia. Testowano dwie handlowe membrany NEOSEPTA i nową membranę, wprowadzoną ostatnio do eksploatacji przez firmę TOKUYAMA SODA Ltd., a mianowicie: standardowa membrana anionoselektywną (AMR-1) i monoanionową membranę perm-selektywną (AMR-2) oraz membranę nową (NVM).

W badaniach powierzchnia aktywna membrany wynosiła 5 dm², a komory rozcieńczania i zateżniania były zasilane 5 dm³ roztworu zawierającego: 0,213 mg NaNO₃/dm³, 0,146 mg NaCl/dm³, 0,355 mg Na₂SO₄/dm³ i 0,21 mg NaHCO₃/dm³ (po 2,5 mmol/dm³ soli), co odpowiada standardowemu zasoleniu wód zawierających azotany. Określano selektywność membran (P(NO₃/X)), w odniesieniu do jonów Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, definiowaną jako stosunek liczby przenoszenia jonów NO₃⁻ i X⁻ do stosunku stężenia tych dwóch jonów po 1 godz. elektrodializy przy gęstości prądowej wynoszącej 1 mA/cm²:

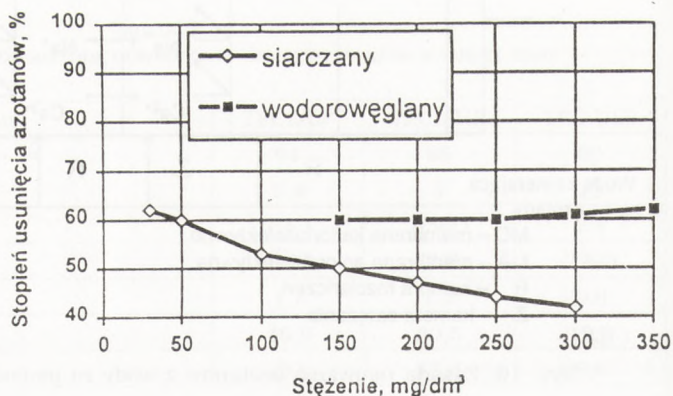
$$P_{(\text{NO}_3^- / \text{X}^-)} = \frac{t_{\text{NO}_3^-} / t_{\text{X}^-}}{C_{\text{NO}_3^-} / C_{\text{X}^-}}$$

gdzie: $t_{\text{NO}_3^-}$, t_{X^-} — liczby przenoszenia jonów NO₃⁻ i X⁻,
 $C_{\text{NO}_3^-}$, C_{X^-} — stężenia jonów NO₃⁻ i X⁻,

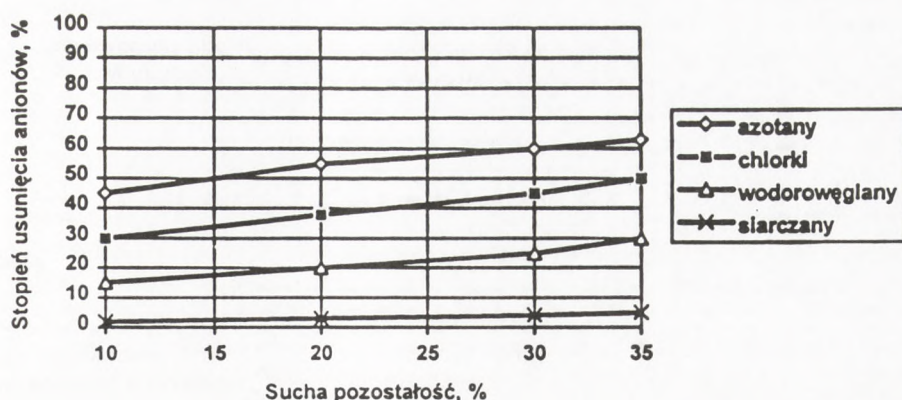
Wyniki selektywności wszystkich trzech rodzajów badanych membran podano w tab. 8.

TABELA 8
 SELEKTYWNOŚĆ MEMBRAN AMR-1, AMR-2 I NVM W STOSUNKU DO RÓŻNYCH ANIONÓW

Selektywność	Membrana AMR-1	Membrana AMR-2	Membrana NVM
$P_{(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)}$	1,36	1,60	2,40
$P_{(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})}$	0,58	—	—
$P_{(\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^-)}$	5,03	7,20	8



Rys. 17. Wpływ stężenia siarczanów i wodorowęglanów na usunięcie azotanów.



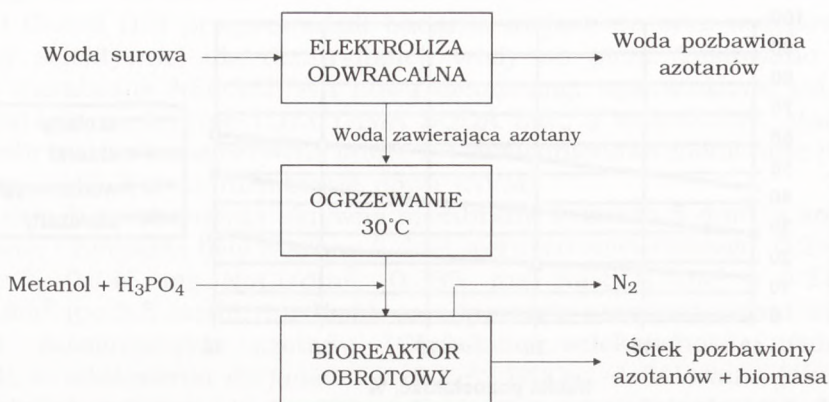
Rys. 18. Stopień usunięcia anionów w zależności od zasolenia wody.

Transport anionów przez membranę standardową (AMR-1) odbywa się w następującej kolejności: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , podczas gdy dla membrany monoanionowej (AMR-2) kolejność ta jest następująca: NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Selektowność $P_{(\text{NO}_3/\text{Cl})}$ może zostać zwiększona z 1,60 do 2,40 przez przyłączenie różnych grup aminowych do membrany AMR-2. Istnieje również możliwość osiągnięcia tego samego rezultatu w odniesieniu do SO_4^{2-} i HCO_3^- $P_{(\text{NO}_3/\text{SO}_4)}$ i $P_{(\text{NO}_3/\text{HCO}_3)}$. W ten sposób membrana AMR-2 staje się membraną selektywną w odniesieniu do jonów NO_3^- .

Dalsze badania, przeprowadzone przez tych samych autorów, polegały na przeprowadzeniu szeregu testów stosując wodę wodociagową zawierającą NaNO_3 w ilości 80 mg/dm^3 przy użyciu przemysłowego elektrodializera (typ EUR 20-100) (10). Stopień usunięcia azotanów w zależności od stężenia siarczanów i wodorowęglanów w badanych próbkach wody przedstawiono na rys. 17. Natomiast, stopień usunięcia różnych jonów w zależności od stopnia zasolenia wody w zakresie 10 – 35% zilustrowano na rys. 18. Stopień usunięcia NO_3^- wynosił 45 – 63%.

W otrzymanych wynikach dla wód o różnych składach, oczyszczanych za pomocą elektrodializera EUR-20, pracującego w warunkach optymalnej gęstości prądowej, wykazano, że z wody zawierającej wodorowęglany usuwanych jest 61% azotanów, podczas gdy w przypadku wód siarczanowych jest usuwanych ponad 90 mg/dm^3 azotanów.

W ostatnim etapie ci sami autorzy przeprowadzili badania w skali pilotowej z wodą zawierającą początkowo 64 mg/dm^3 azotanów, a w końcowej fazie 80 mg/dm^3 . Instalacja składała się z elektrodializera do elektrodializy odwracalnej oraz bioreaktora do rozkładu nadmiaru azotanów z koncentratu po elektrodializie. Konwencjonalna elektrodializa stosowana do demineralizacji wody powoduje tworzenie się osadu CaCO_3 na membranach. Proces elektrodializy odwracalnej eliminuje tę niedogodność poprzez periodyczną zmianę pola elektrycznego. Schemat procesu zastosowanego do badań pilotowych nad denitryfikacją wody przedstawiono na rys. 19.



Rys. 19. Schemat procesu denitryfikacji wody z zastosowaniem elektrodializy odwracalnej.

Parametry testowania były następujące:

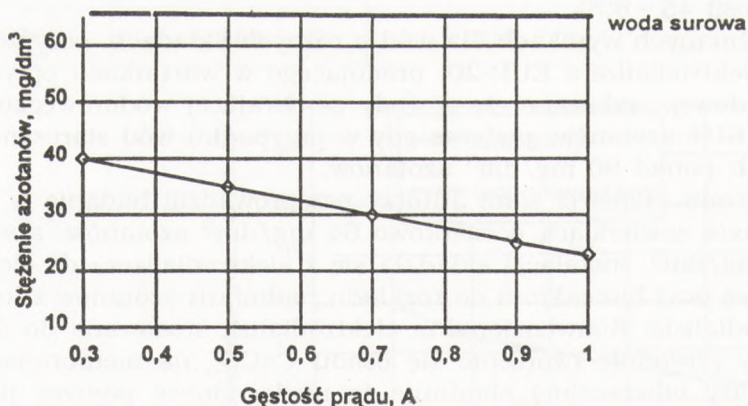
Woda surowa:

- przewodność elektryczna właściwa: 880 $\mu\text{S}/\text{cm}$,
- stężenie NO_3^- : 63 – 64 mg/dm^3 ,
- temperatura: 8 – 10°C.

Elektrodializator odwracalny:

- przepływ: 1200 dm^3/h ,
- natężenie prądu: 0,3 – 0,8 A.

Stopień usunięcia azotanów zależał od zastosowanej gęstości prądu elektrycznego (rys. 20). Zmieniając gęstość prądową w podanym zakresie, stężenie azotanów może zostać zmniejszone do wartości 23 mg/dm^3 , czyli o 64%. Straty wody są niewielkie ponieważ uzyskiwano bardzo wysoki współczynnik redukcji objętości wody wynoszący zawsze ponad 98%, przy denitryfikacji do 40 mg/dm^3 .



Rys. 20. Zależność stopnia usunięcia azotanów z wody od gęstości prądu stosowanej w elektrodializatorze.

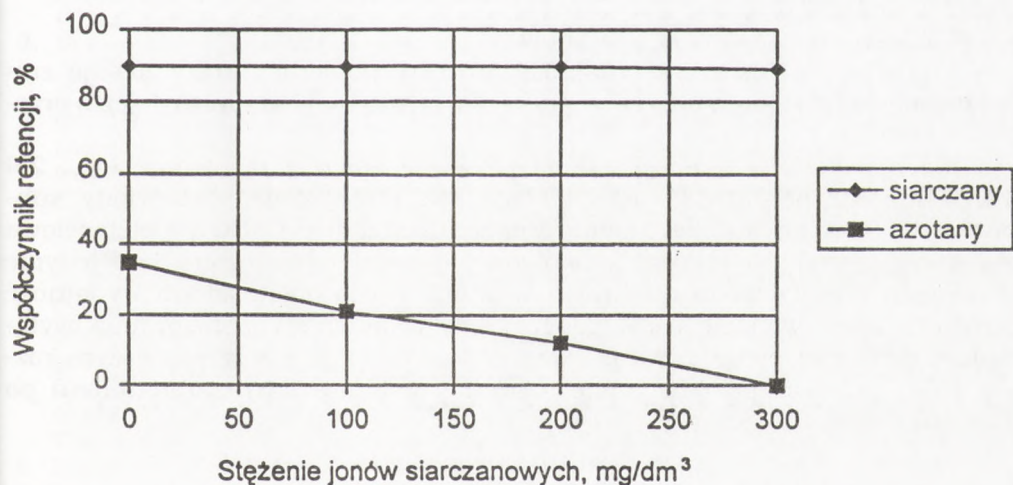
W testach wykonanych przez stacje uzdatniania wody wykazano pełną skuteczność elektrodializy w usuwaniu azotanów z wody do picia (tab. 9).

TABELA 9
REDUKCJA ZAWARTOŚCI AZOTANÓW W WODZIE PITNEJ METODĄ ELEKTRODIALIZY

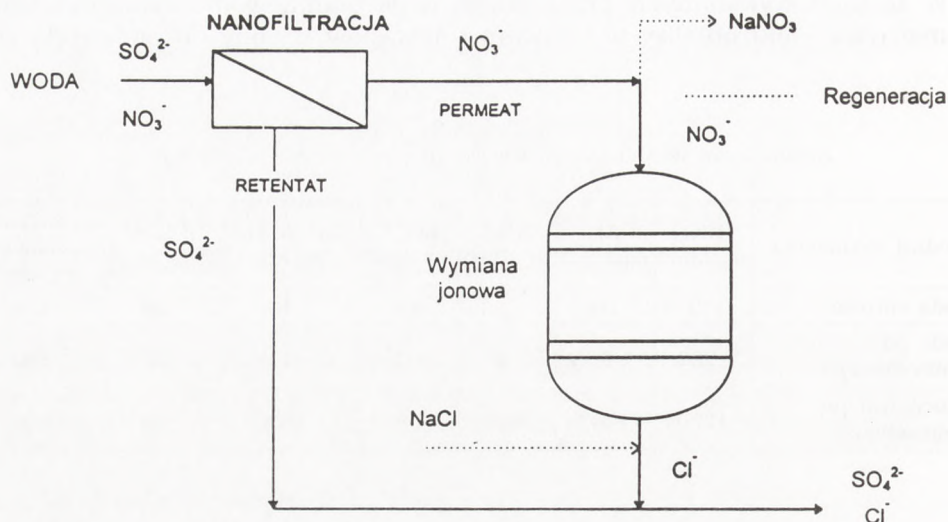
Rodzaj strumienia	HCO ₃ ⁻ mg/dm ³	Cl ⁻ mg/dm ³	NO ₃ ⁻ mg/dm ³	SO ₄ ²⁻ mg/dm ³	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ mg/dm ³	Na ⁺ mg/dm ³	Sucha pozostałość mg/dm ³
woda surowa	271,5	71,4	59	88	159	29	678
woda po denitryfikacji	252	46,2	30	85	117	27	557
koncentrat po elektrodializie	1220	1407	2010	98	1800	66	6600

6. Zastosowanie nanofiltracji do usuwania azotanów w przygotowaniu wody do picia

Membrany nanofiltracyjne oferują nowe interesujące rozwiązanie problemu usuwania azotanów z wód, ponieważ mają zdolność zmiennej retencji anionów o różnej wartościowości. Wyniki obniżenia współczynników retencji jonów azotanowych przez dodanie siarczanu sodu do wody surowej uzyskane przy użyciu membrany NF 40 (FilmTec) przedstawiono na rys. 21 (14).



Rys. 21. Zmniejszenie współczynnika retencji jonów azotanowych poprzez dodanie siarczanu sodu ($\Delta P = 2$ MPa, $T = 298$ K, stężenie azotanów = 100 mg/dm³, membrana NF - 40 - FilmTec).

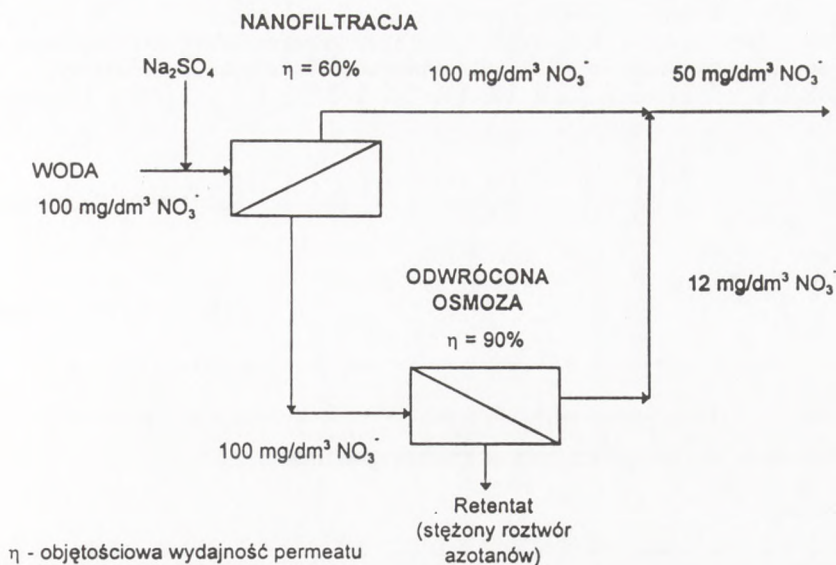


Rys. 22. Schemat procesu Nanex stosowanego do selektywnego usuwania azotanów z wody.

Diagram procesu służącego do usuwania jonów azotanowych z wody, obejmującego nanofiltrację i etap wymiany jonowej (proces Nanex) przedstawiono na rys. 22 (14). W wyniku nanofiltracji otrzymuje się permeat zawierający azotan sodu i chlorek sodu, jeżeli ten ostatni znajduje się w nadawie. Po wymianie jonu azotanowego na jon chlorkowy na złożu zawierającym anionit, permeat jest mieszany z retentatem po nanofiltracji. Zalety takiego procesu są następujące:

- selektywna separacja azotanów,
- wysoka objętościowa wydajność procesu, ponieważ straty zostają zredukowane jedynie do wody niezbędnej do regeneracji anionitu i jego przepłukiwania.

Zamiast wymiany jonowej można stosować odwróconą osmozę (rys. 23) (14). Ponieważ permeat po nanofiltracji jest praktycznie pozbawiony substancji tworzących kamień membranowy (CaSO_4 lub CaCO_3) objętościowa wydajność permeatu stopnia odwróconej osmozy ograniczona jest jedynie ciśnieniem osmotycznym retentatu. W wyniku tego objętościowa wydajność permeatu może wynosić 94%, podczas gdy w przypadku stosowania wyłącznie odwróconej osmozy wynosi ona 80%. Podobnie jak w pierwszym rozwiązaniu, permeat po odwróconej osmozie jest mieszany z retentatem po nanofiltracji.



Rys. 23. Selektywne usuwanie azotanów z wody przez połączenie nanofiltracji i odwróconej osmozy.

Literatura

1. Arnot T., Zahir N., (1995), *Towards Hybrid Membrane and Biotechnology Solutions for Polish Environmental Problems*, Eds. J. A. Howell, A. Noworyta, Wrocław Technical University Press, Wrocław, 149-161.
2. Barreiros A., Reis M. A. M., Crespo J. S. P. G., (1995), *Proceedings of EUROMEMBRANE95 Conference*, Eds. W. R. Bowen, R. W. Field, J. A. Howell, University of Bath (UK), 1, 501-504.
3. Chang J., Erb M., Manem J., (1992), *Recents Progress an Genie des Procedes, Membrane Processes, Water Treatment Pervaporation*, Eds. P. Aimar, P. Aptel, Lavoisier Press, Paris, 6, 21, 103-108.
4. Chang J., Manem J., Beaubien A., (1993), *J. Membr. Sci.*, 80, 233-239.
5. Chang J., Maneme J., Beaubien A., (1992), *Application of ultrafiltration membrane in biological denitrification processes for drinking water supply*, Presented at the Conference of Engineering of membrane processes, Garnisch-Partenkirchen, Germany.
6. Crespo J. P. S. G., Coelho I. M., Almeida J. S., Carrondo M. J. T., Reis M. A. M., (1994), *Membrane bioreactor for water denitrification*, Presented at the International Congress of Engineering of membrane processes II, II Ciocco, Włochy.
7. Crespo J. P. S. G., Coelho I. M., Almeida J. S., Reis M. A. M., (1994), *Proceedings of the 2nd International Symposium Progress in Membrane Science and Technology 1994*, The Netherlands, 13.
8. Dahab M. F., Lee Y. W., (1988), *Journal WPCF*, 60, 9-14.
9. Lee M. S., Howell J. A., (1985), *Comprehensive Biotechnology*, Ed. M. Moo-Young, Pergamon Press Oxford, 1, 383-409.
10. Lutin F., Guerif G., (1992), *Recents Progress an Genie des Procedes, Membrane Processes, Water Treatment Pervaporation*, Eds. P. Aimar, P. Aptel, Lavoisier Press, Paris, 6, 21, 103-108.

11. Miquel A. F., (1991), *Membrane Technology*, 17, 248-259.
12. Murrer J., Filteau G., (1995), *Proceedings of EUROMEMBRANE'95 Conference*, Eds. W. R. Bowen, R. W. Field, J. A. Howell, University of Bath (UK), 1, 476-481.
13. Ohlrogge K., Peinemann K. V., Kasche V., Behling R. D., (1994), *Preprints of 7th International Symposium on: Synthetic Membranes in Science and Industry*, Tübingen, Niemcy, 431-433.
14. Rautenbach R., Gröschl A., (1990), *Desalination*, 77, 73-84.
15. Rautenbach R., Kopp W., van Opbergen G., Hellekes R., (1987), *Desalination*, 65, 241-258.
16. Richard Y., (1989), *J. IWEM*, 3, 154-163.
17. Richard Y., Buniat J., (1988), *T.S.M.*, 227-238.
18. Urbain V., Manem J., (1994), *Presented at the International Congress of Engineering of membrane processes II*, II Ciocco, Włochy.
19. Visvanathan C., Ben Aim R., (1983), *J. Membr. Sci.*, 45, 3-14.

Membranes in denitrification of drinking water

Summary

Numerous municipal waterworks face the problem of increasing concentration of nitrates in surface and ground waters. At present, it is possible to reduce these nitrate concentrations to the European Community, the World Health Organization and Polish permitted standards of 10 - 25 mg/dm³ by mixing ground waters with the water from sources with low nitrate concentration. In the cases without such options, a reliable and cost-effective process for the separation must be applied. Ion exchange and biological denitrification processes are offered as a solution to the problem.

Membrane processes (reverse osmosis, electrodialysis) as well as ultrafiltration combined with biodegradation and nanofiltration combined with ion exchange or reverse osmosis can be more effective than classical solutions, as far as the technical and economic aspects are concerned.

The paper presents applications of membrane processes in the denitrification of drinking water.

Key words:

water denitrification, reverse osmosis, electrodialysis, catalytically active membranes, nanofiltration.

Adres do korespondencji:

Jolanta Bohdziewicz, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice.