

Urszula Olsińska

Charakterystyka metod usuwania bromianów(V) z wody przeznaczonej do spożycia

Ozon w technologii wody może spełniać zarówno rolę środka dezynfekcyjnego, jak i utleniacza, co oznacza, że bromiany(V) mogą powstawać na różnych etapach oczyszczania wody zawierającej bromki. Jakkolwiek zawartość bromków w ujmowanej wodzie mniejsza niż $20 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$ nie powinna skutkować powstawaniem nadmiernych ilości bromianów(V), to jednak poważne problemy w zastosowaniu ozonu do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia może powodować ich obecność w ilości $>100 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$. Należy jednak zauważyć, że progowa zawartość bromków, przy której ilość bromianów(V) nie przekroczy ich wartości dopuszczalnej ($10 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$), jest wielkością zmienną, zależną od wielu innych parametrów procesowych oraz jakości ujmowanej wody.

Jeżeli zawartość jonów BrO_3^- w wodzie oczyszczonej jest większa od wartości dopuszczalnej, wówczas wymagane jest ich usunięcie z wody przed jej wprowadzeniem do systemu dystrybucji. Do rozpatrywanych obecnie metod usuwania bromianów(V) z wody należy zaliczyć takie techniki, jak adsorpcja na węglu aktywnym, wymiana jonowa na żywicach anionowymiennych, procesy biologiczne i membranowe (nanofiltracja, odwrócona osmoza, elektrodializa, elektrodializa odwracalna, dializa Donnana), redukcja fotokatalityczna, chemiczna i elektrochemiczna, a także metody oparte na wykorzystaniu właściwości nanomateriałów czy działanie promieniami nadfioletowymi lub wiązką elektronów.

Celem niniejszej pracy była charakterystyka skuteczności różnych metod usuwania bromianów(V) oraz ocena ich potencjalnych możliwości zastosowania w systemach oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia.

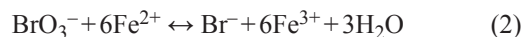
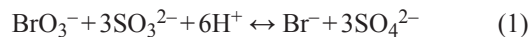
Koagulacja

Konwencjonalne metody oczyszczania wód powierzchniowych, do których zalicza się koagulację i następujące po niej procesy klarowania wody, są niestety mało skuteczne w usuwaniu bromianów(V), ze względu na niewielką zdolność wodorotlenków metali do adsorpcji jonów BrO_3^- w szczególności, gdy wartość pH wody jest większa od wartości pH w punkcie izoelektrycznym. W wodzie o wartości pH zbliżonej do 7 stopień usunięcia bromianów(V) na produktach hydrolizy związków żelaza(III) i glinu(III)

nie przekracza odpowiednio 20% (dawka $60 \text{ gFe}/\text{m}^3$) i 5% (dawka $60 \text{ gAl}/\text{m}^3$) [1]. Nieznacznie większą skuteczność procesu stwierdzili autorzy pracy [2] – do maksymalnie 26% – stosując dawkę siarczanu glinu równą $100 \text{ gAl}/\text{m}^3$. Zwiększenie skuteczności usuwania bromianów(V) o kilka procent umożliwia także dawka siarczanu żelaza(III) równa $150 \text{ gFe}/\text{m}^3$ [3].

Redukcja chemiczna/elektrochemiczna

Z termodynamicznego punktu widzenia możliwa jest redukcja jonów BrO_3^- z użyciem silnych reduktorów, jakimi są sole żelaza Fe(II) czy też związki siarki(IV) – tiosiarczany, siarczany, dwutlenek siarki, które reagują z bromianami(V) zgodnie z równaniami:



Redukcja jonów BrO_3^- przez siarczany(IV) jest procesem nieskutecznym [4], natomiast zastosowanie soli żelaza(II) (np. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) umożliwia nie tylko redukcję bromianów(V), ale także usunięcie rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w stopniu porównywalnym do osiąganego w wyniku dawkowania soli żelaza(III) [1]. Żelazo(II) dawkowane do komory szybkiego mieszania w ilości $15 \text{ gFe}/\text{m}^3$ umożliwia zmniejszenie ilości jonów BrO_3^- z $50 \text{ mg}/\text{m}^3$ do wartości dopuszczalnej (pH=7,5, czas kontaktu 30 min). Jednocześnie obserwowano zmniejszenie zawartości Fe(II) o około 80% w wodzie zawierającej tlen w ilości $7 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ oraz o ponad 98% w obecności tlenu w wodzie w ilości $10 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ (wartość porównywalna do zawartości tlenu w wodzie po ozonowaniu). W wyniku adsorpcji na powierzchni kłaczków częściowo usuwane są także bromki (do 32%) [1]. Pozostałe jony Br^- mogą być ponownie utlenione do BrO_3^- , jeżeli w ciągu technologicznym oczyszczania wody przewidywane jest ozonowanie pośrednie lub też tworzyć organiczne bromopochodne podczas dezynfekcji chlorem.

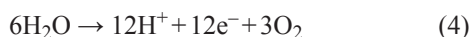
Reduktory nie są powszechnie stosowane w technologii wody, ponieważ optymalne warunki ich działania są często trudne do spełnienia podczas oczyszczania wód naturalnych. Na przykład, redukcja bromianów(V) w obecności jonów żelaza(II) teoretycznie przebiega zgodnie z kinetyką reakcji I rzędu względem obu substratów, przy stechiometrycznym stosunku Fe(II) do BrO_3^- równym 6:1. Tymczasem w zakresie wartości pH, charakterystycznych

w przypadku wody przeznaczonej do spożycia, redukcji ulega tylko 40% bromianów(V) pod warunkiem zastosowania dawki Fe(II) 50-krotnie przewyższającej dawkę wynikającą z obliczeń stechiometrycznych [1]. Zaniżoną w stosunku do obliczeń teoretycznych skuteczność tego procesu można wyjaśnić konkurencyjnym oddziaływaniem takich czynników, jak tlen rozpuszczony, wodorowęglany/węglany oraz RWO, przy czym jego sprawność rośnie w miarę zmniejszania wartości pH i zwiększania temperatury wody. W przypadku wód powierzchniowych o pH około 8 i zawartości tlenu równej $10 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, sprawność redukcji bromianów(V) mieści się w przedziale 30÷50% [1].

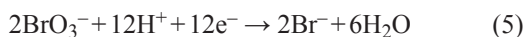
Bromiany(V) mogą być także usuwane na drodze katalizy heterogenicznej z zastosowaniem tlenku rutenu(IV) jako katalizatora reakcji [5]:



Reakcja (3) przebiega zgodnie z modelem elektrochemicznym. Cząstki rozproszonego w wodzie katalizatora stanowią mikroelektrody, na których zachodzi reakcja utleniania:



powiązana z redukcją bromianów(V) z przeniesieniem elektronu przez cząstki katalizatora:



Wydajność reakcji (5) zależy od ilości jonów BrO_3^- , dawki katalizatora, temperatury oraz obecności innych anionów (np. Cl^- i Br^-). Rozkład bromianów(V) jest inhibowany głównie przez jony Br^- , a w obecności związków organicznych (metanol, etanol, propanol) szybkość rozkładu zwiększa się 24÷34-krotnie [5].

Adsorpcja na węglu aktywnym

Wykorzystanie procesu adsorpcji na węglu aktywnym – stosowanego powszechnie w technologii wody – do usuwania bromianów(V) byłoby w wielu zakładach oczyszczania wody rozwiązaniem najekonomiczniejszym. Stąd też tak wiele uwagi poświęca się badaniom adsorpcji bromianów(V) na węglu aktywnym i produkcji węgla zdolnych do ich skutecznego usuwania z wody. Zastosowanie do tego celu może znaleźć zarówno węgiel pyłowy, jak i granulowany, przy czym [6] zjawiskiem ograniczającym szybkość adsorpcji na węglu pyłowym jest dyfuzja jonów przez podwarstwę laminarną tworzącą się wokół cząstek węgla.

Bromiany(V) są usuwane głównie w wyniku adsorpcji na powierzchni węgla, gdzie ulegają redukcji do bromianów(I), a następnie do bromków [6–9], przy czym w redukcji jonów BrO_3^- biorą udział powierzchniowe grupy funkcyjne węgla aktywnego. Spośród dostępnych na rynku węgla aktywnych lepiej sprawdzają się te, na powierzchni których dominują zasadowe grupy funkcyjne, charakteryzują się większą wartością pH w punkcie izoelektrycznym i nie zawierają jonów metali (np. Ti, V, Sr, Fe) [6, 7, 10]. O dużym znaczeniu obecności zasadowych grup funkcyjnych może świadczyć fakt, że węgiel aktywny z zasadowymi grupami funkcyjnymi w ilości 0,78 mval/gC zapewnia skuteczność usunięcia bromianów(V) w zakresie 57÷92% (średnio 75%), a zawierający 0,47 mval/gC i 0,59 mval/gC – odpowiednio 19% i 26% (w identycznych warunkach procesowych) [7].

Jakkolwiek adsorpcja na węglu aktywnym jest skuteczna w usuwaniu z wody na przykład aldehydów, ketonów, trójhalemtanów i ich prekursorów, to w odniesieniu do bromianów(V) nie jest już tak sprawna [11, 12], ponieważ wysoki stopień ich usuwania (90÷95% na świeżym węglu) można uzyskać tylko pod nieobecność związków organicznych w oczyszczanej wodzie [13, 14]. Również w przypadku wód naturalnych nie osiąga się wysokiego stopnia usunięcia jonów BrO_3^- , ponieważ zależy on od rodzaju użytego węgla aktywnego, czasu kontaktu i jakości wody. Obecność rozpuszczonego węgla organicznego oraz jonów Br^- , NO_3^- i SO_4^{2-} osłabia adsorpcję jonów BrO_3^- , podczas gdy zmniejszenie wartości pH wody ją przyspiesza, wskutek wzrostu reaktywności bromianów(V), zwiększenia liczby dodatnio naładowanych miejsc aktywnych i zmniejszenia liczby anionowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego [6–8, 14]. Na zawartość jonów BrO_3^- w wodzie po procesie adsorpcji wpływa również ich początkowa ilość, strumień objętości wody przepływającej przez złożo (czas kontaktu) oraz temperatura [7, 8, 14].

Wraz ze wzrostem ilości bromianów(V) oraz wartości strumienia objętości oczyszczanej wody wydajność procesu adsorpcji maleje, natomiast poprawia ją zwiększenie czasu kontaktu i podwyższenie temperatury [14]. Wydłużenie czasu kontaktu na skutek zwiększenia wysokości złoża do 1,30 m może poprawić stopień usunięcia bromianów(V) nawet o 57% [7]. Jeżeli jednak wzrost czasu kontaktu będzie wynikiem zmniejszenia strumienia objętości oczyszczanej wody, to w konsekwencji maleją siły ścinające działające na powierzchni cząstek węgla, co sprzyja immobilizacji biomasy w złożu i przekształceniu go w filtr biologicznie aktywny. Badania wykazały, że tworząca się stopniowo błona biologiczna (czas potrzebny do wpracowania złoża wynosi 2÷3 miesiące, w zależności od jakości wody [7, 10, 15]) blokuje pory węgla, ogranicza dostęp jonów BrO_3^- do redukujących grup funkcyjnych i osłabia ich przyciąganie elektrostatyczne, przyczyniając się tym samym do ograniczenia skuteczności chemisorpcji [8]. Stąd sprawność usuwania bromianów(V) z wód naturalnych na węglu biologicznie aktywnym jest zazwyczaj mniejsza niż w przypadku klasycznego filtra węglowego i wynosi średnio 30÷40% [6] w testach laboratoryjnych oraz 75÷96% w badaniach w skali pilotowej [7, 16]. Dodatni wpływ na skuteczność biologicznie aktywnych filtrów węglowych w usuwaniu jonów BrO_3^- ma obojętna wartość pH wody, podczas gdy obecność azotanów jako akceptora elektronów i podwyższona zawartość tlenu rozpuszczonego (do $13,6 \text{ gO}_2/\text{m}^3$) wpływają ujemnie na bakterie redukujące bromiany(V) [17].

W trakcie eksploatacji złoża węglowego maleje ilość usuwanych bromianów(V), także na skutek stopniowego wyczerpywania się jego pojemności sorpcyjnej. Czas akumulacji bromianów(V) do stanu wysycenia jest zazwyczaj krótszy niż w przypadku naturalnych związków organicznych [7], co oznacza konieczność częstszej regeneracji złoża i ma negatywny wpływ na ekonomiczność procesu. Przemycanie węgla kwasami, poprzedzone regeneracją termiczną, umożliwia przywrócenie mu pojemności adsorpcyjnej i zdolności do usuwania bromianów(V) [1, 7].

Do poprawy skuteczności usuwania bromianów(V) w procesie adsorpcji proponuje się stosowanie modyfikowanych węgla aktywnych. Modyfikacja właściwości powierzchniowych materiałów węglowych jest atrakcyjną metodą otrzymywania adsorbentów, katalizatorów czy nośników katalizatorów. W wyniku termicznej obróbki

w atmosferze gazu obojętnego lub redukującego można otrzymać węgiel aktywny o małej zawartości tlenu, właściwościach zasadowych, silnie hydrofilowym charakterze i podwyższonej odporności na ścieranie, a więc spełniający określone kryteria [6]. Zarówno naturalne, jak i syntetyczne węgle amorficzne mogą być aktywowane z wykorzystaniem wielu różnych procedur w celu otrzymania mezo- i mikroporowatych adsorbentów, charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą (>3000 m²/g) i znaczną objętością mikroporów (>1 cm³/g) [18].

Jak wykazali autorzy pracy [19], mezoporowaty węgiel o uporządkowanej strukturze może być wykorzystany jako wydajny adsorbent bromianów(V). Maksymalna pojemność adsorpcyjna takiego węgla, wyznaczona w temperaturze 298 K, wynosiła 17,6 mgBrO₃⁻/g i tylko nieznacznie zależała od obecności innych anionów oraz wartości pH wody, a ilość usuniętych bromianów(V) była proporcjonalna do ich początkowej zawartości. Skuteczne w usuwaniu bromianów(V) są również węgle aktywne modyfikowane takimi związkami organicznymi, jak C₂₁H₃₈ClN (chlorek cetylopirydyniowy – CPD) [20] i kationowy środek powierzchniowo czynny (C₁₆H₃₃N(CH₃)₃) Cl (chlorek cetylotrimetyloamoni – CTAC) [21]. Modyfikacja granulowanego węgla aktywnego za pomocą CPD zwiększa 7-krotnie jego zdolność do usuwania bromianów(V) – głównie poprzez zwiększenie liczby zasadowych grup funkcyjnych. Podobny rezultat zapewnia drugi modyfikator – CTAC (zmiana pojemności adsorpcyjnej z 5,5 mgBrO₃⁻/g do 30,3 mgBrO₃⁻/g), którego obecność na powierzchni węgla powoduje podwyższenie pH punktu izoelektrycznego z 6,2 (węgiel niemodyfikowany) do 9,8 (węgiel modyfikowany). Dzięki temu jego skuteczność nie zmienia się znacząco przy zmianie pH w zakresie wartości dopuszczalnych w przypadku wody przeznaczonej do spożycia, aczkolwiek zależy od obecności innych anionów. Przy identycznym stosunku molowym jony jednowartościowe (np. ClO₄⁻, NO₃⁻) mają większy wpływ na obniżenie jego skuteczności niż jony dwu- i trójwartościowe (np. SO₄²⁻ i PO₄³⁻). Po modyfikacji węgla aktywnego za pomocą CTAC, bromiany(V) są usuwane przede wszystkim na drodze wymiany jonowej. Ilość uwolnionych jonów Cl⁻ odpowiada 60÷83% usuniętych z wody anionów BrO₃⁻ i – co istotne – nie stwierdzono wymywania CTAC przy pH < 10 [22].

Zmianę struktury węgla aktywnego i zwiększenie ilości zasadowych grup funkcyjnych można także uzyskać podczas jego modyfikacji kwasem azotowym(V), nadtlenkiem wodoru i wodorotlenkiem sodu. Spośród tak modyfikowanych węgla najmniejszym udziałem kwasowych grup funkcyjnych charakteryzuje się węgiel poddany działaniu zasady, natomiast najmniejszą utratę sprawności usuwania bromianów(V) w obecności związków organicznych naturalnie obecnych w wodzie zaobserwowano w wypadku węgla modyfikowanego HNO₃ [22].

Węgle aktywne po modyfikacji (termicznej czy chemicznej) mają teoretycznie większą zdolność do usuwania bromianów(V) niż przed modyfikacją. Jednak o ich przydatności w oczyszczaniu wód naturalnych decydować będzie pojemność adsorpcyjna określona w obecności związków organicznych w wodzie oraz długość cyklu pracy modyfikowanego węgla aktywnego. Ponieważ oba parametry zależą od jakości uzdatnianej wody, zatem wybór węgla aktywnego powinien być w każdym indywidualnym przypadku poprzedzony badaniami pilotowymi (zgodnie z zasadami teorii podobieństwa zjawisk przepływowych).

Węgiel aktywny może być wykorzystany również pośrednio, jako wypełnienie elektrod umożliwiających redukcję elektrochemiczną bromianów(V) do bromków w procesie elektrolizy. W tym poroście możliwe jest szybkie usunięcie bromianów(V) ze 100 mgBrO₃⁻/m³ do 48 mgBrO₃⁻/m³ w czasie 9,2 s. Szybkość redukcji elektrochemicznej rośnie wraz z obniżeniem pH wody. Jednakże w zakresie wartości pH charakterystycznych w przypadku wody przeznaczonej do spożycia, wydajność prądowa tego procesu nie jest jeszcze zadowalająca [23].

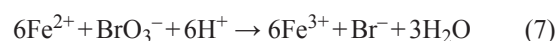
Zastosowanie nanomateriałów

Nowe perspektywy w zakresie usuwania bromianów(V) otwierają nanomateriały, które ze względu na znaczną powierzchnię właściwą i łatwość modyfikacji (przez wprowadzenie na ich powierzchnię różnych grup atomów/cząstelek zwiększających ich powinowactwo do określonego zanieczyszczenia wody) w celu spotęgowania ich właściwości jonowymiennych, sorpcyjnych czy katalitycznych mogą znaleźć szerokie zastosowanie w technologii wody, w tym również do usuwania jonów BrO₃⁻. Potencjalną przydatność nanomateriałów do usuwania bromianów(V) można obecnie ocenić przede wszystkim na podstawie wyników badań laboratoryjnych, które są prowadzone w reaktorach porcjowych i ukierunkowane na dobór materiału i wielkości cząstek, możliwość ich łączenia z innymi materiałami (nośnikami) oraz kinetykę reakcji. Wśród nich na uwagę zasługują badania nad wykorzystaniem nanocząstek tlenku glinu (Al₂O₃), [24], warstwowych podwójnych wodorotlenków (LDH) magnezowo-glinowych (Mg-Al) [25] oraz cynkowo-glinowych (Zn-Al) [26], ich kalcynowanych produktów (CLDH), a także żelaza w postaci Fe(0) [27–30] oraz Fe@Fe₂O₃ [31]. Interesująca jest również perspektywa wykorzystania redukcji elektrokinetycznej do usuwania bromianów(V) za pomocą nanorurek węglowych modyfikowanych molibdenianem fosforu (PMo₁₂) [32].

Nanocząstki tlenku glinu (Al₂O₃) charakteryzują się dosyć dużym potencjałem adsorpcyjnym, ocenianym na około 6 mgBrO₃⁻/g, a adsorpcja bromianów(V) na ich powierzchni przebiega stosunkowo szybko. Stan równowagi osiągany jest po 120 min, przy czym połowa jonów bromianowych(V) jest adsorbowana już w ciągu pierwszych 10 min [24]. Wolniej natomiast przebiega adsorpcja na kalcynowanych warstwowych wodorotlenkach magnezowo-glinowych (niewykazujących zdolności do usuwania bromianów) – w tym przypadku stan równowagi jest osiągany po 48 h [25]. Nie mniej atrakcyjnym materiałem jest kalcynowany warstwowy wodorotlenek cynkowo-glinowy, który zapewnia usunięcie 98% bromianów(V) z wody o obojętnym pH, temperaturze 293 K i początkowej ich zawartości równej 100 mgBrO₃⁻/m³ [26]. W przypadku tych nanomateriałów bromiany(V) usuwane są na drodze adsorpcji opisanej izotermą Langumira (nanocząstki Al₂O₃) lub też izotermą Freundlicha (CLDH Mg-Al i CLDH Zn-Al) [24–26]. W odróżnieniu od nich, nanocząstki żelaza zerwartościowego (ZVI) są aktywne przede wszystkim w reakcjach utleniająco-redukcyjnych. Proponowany mechanizm redukcji bromianów(V) obejmuje zarówno reakcję z Fe(0) [33]:



jak i reakcję z produktami jego korozji:



Część kationów Fe(II) jest uwalniana do wody, a część zostaje zaadsorbowana na powierzchni nanocząstek i również bierze udział w redukcji bromianów(V) [31]. Znaczenie związanej powierzchniowo Fe(II) potwierdziły badania nad usuwaniem BrO_3^- z użyciem $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$, którego rdzeń stanowi nanocząstka Fe(0), a warstwę zewnętrzną (o grubości 4÷6 nm) nanocząstki Fe_2O_3 . Redukcja bromianów(V) w obecności Fe_2O_3 jest 1,5-krotnie szybsza niż w przypadku Fe(II) zaadsorbowanego bezpośrednio na powierzchni Fe(0). Zastosowanie nanoprętów $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ w warunkach beztlenowych umożliwia usunięcie 100% bromianów(V) w ciągu 90 min, jednak szybkość reakcji maleje 2,5-krotnie w wodzie natlenionej [31]. Oznacza to, że wykorzystanie w pełni potencjału tego procesu w praktyce jest mało prawdopodobne, ponieważ woda po ozonowaniu jest dobrze natleniona i wymagałaby odgazowania.

Skuteczność redukcji jonów BrO_3^- za pomocą żelaza zerwartościowego zależy od ilości wprowadzonych do roztworu nanocząstek Fe(0), początkowej ilości bromianów oraz pH i temperatury wody, a także zawartości tlenu rozpuszczonego [31] i kwasów huminowych [29, 30]. Niestety w obecności tych ostatnich ilość redukowanych bromianów(V) może ulec nawet dwukrotnemu zmniejszeniu [30]. Nie mniej istotny wpływ na wydajność procesu chemicznej redukcji bromianów(V) mają właściwości powierzchniowe zastosowanego żelaza(0), a więc wielkość powierzchni i jej morfologia, które w dużym stopniu zależą od metody syntezy Fe(0) i ewentualnie zastosowanej modyfikacji tych nanocząstek. Reaktywność świeżych nanocząstek Fe(0) stabilizowanych argonem, azotem lub dwutlenkiem węgla (99% BrO_3^- zredukowanych w ciągu 20 min) czy modyfikowanych etanolem jest znacznie większa niż mikrocząstek [27, 28]. Należy jednak pamiętać, że nanocząstki Fe(0) ulegają starzeniu (pokrywa je pasywna warstwa złożona głównie z tlenków i wodorotlenków Fe(III)/Fe(II) oraz związków kompleksowych, zawierających zarówno grupy tlenkowe, jak i wodorotlenkowe), a ich zdolność do redukcji bromianów(V) maleje [27, 30]. Wyniki badań przedstawionych w pracy [28] wskazują, że możliwa jest regeneracja nanocząstek Fe(0) w temperaturze około 20°C, lecz ich reaktywność jest mniejsza niż świeżych nanocząstek. Ponadto ich wielokrotne użycie ma wpływ na ilość jonów żelaza(II) przenikających do oczyszczanej wody, która w początkowej fazie procesu może wahać się od kilku mikrogramów do kilku miligramów w odniesieniu do jednego grama Fe(0) [30]. Metodę tę można uznać za skuteczną pod warunkiem, że rozpuszczalne w wodzie związki Fe(II), przenikając do wody z warstwy pasywnej otaczającej cząstki Fe(0), nie spowodują wzrostu ich ilości w oczyszczonej wodzie ponad wartość dopuszczalną.

Właściwości nanocząstek metali budzą duże zainteresowanie i są przedmiotem licznych prac badawczych. Jednak, aby można je było skutecznie wykorzystać w technologii wody, potrzebny jest materiał, który będzie pełnił funkcję jednocześnie stabilizatora i nośnika (aby uniknąć wynoszenia cząstek wraz ze strumieniem oczyszczonej wody). W tej roli sprawdzają się na przykład mezoporowate węgle aktywne z uwagi na takie właściwości fizykochemiczne, jak duża powierzchnia właściwa, łatwość modyfikacji oraz wysoki stopień uporządkowania, zapewniający równomierne rozmieszczenie różnych reaktywnych indywiduali. W pracy [34] zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania właściwości nanocząstek Fe(0) do poprawy skuteczności usuwania bromianów(V) na węglu aktywnym – potencjał adsorpcyjny tak modyfikowanego węgla sięgał

25 $\text{mgBrO}_3^-/\text{g}$. Podobną skuteczność w usuwaniu bromianów(V), dzięki wykorzystaniu synergicznego efektu ich adsorpcji i redukcji, wykazano w przypadku węgla aktywnego modyfikowanego kwasem azotowym i/lub amoniakiem z naniesionymi nanocząstkami Fe(0) [35]. Jeżeli natomiast mechanizm procesu usuwania bromianów polegał głównie na wymianie jonowej, wówczas potencjał adsorpcyjny był 1,5-krotnie mniejszy w przypadku granulowanego wodorotlenku żelaza(III) [36] i znacznie mniejszy, gdy dominującym mechanizmem była adsorpcja fizyczna, na przykład na piasku kwarcowym z naniesionymi nanokryształami akagenitu (37,8 $\text{mgBrO}_3^-/\text{kg}$) [37].

Przykłady te pokazują, że adsorbenty nanocząsteczkowe mogą być wykorzystane do usuwania bromianów(V), jednak ich wdrożenie w skali technicznej, szczególnie w dużych systemach zaopatrzenia w wodę, będzie zależało od ich stabilności oraz kosztów produkcji i eksploatacji, w tym kosztów regeneracji i wymiany adsorbentu.

Techniki membranowe

Skutecznego usuwania bromianów(V) z wody, podobnie jak w przypadku bromków, można oczekiwać w wyniku zastosowania ciśnieniowych procesów membranowych (nanofiltracja, odwrócona osmoza). Wartość współczynnika retencji bromianów(V) w procesie nanofiltracji waha się od 77% ($c_0=300 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$, $p=1,7 \text{ MPa}$) [13] do 95% ($c_0=285 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$, $p=739,5 \text{ kPa}$) [38]. Możliwość uzyskania 89% skuteczności procesu nanofiltracji w szerokim zakresie pH (6,8÷9,3) potwierdzają wyniki badań przedstawionych w pracy [39]. W procesie odwróconej osmozy skuteczność usuwania bromianów(V), przy ich początkowej zawartości równej 285 $\text{mgBrO}_3^-/\text{m}^3$, dochodzi do 97% (wartość średnia uzyskana przy wartościach ciśnienia 276 kPa i 517,5 kPa) [38], przy czym proces ten zapewnia również wysoką skuteczność odzyskiwania bromków [40]. Jednakże stosowanie go na początku ciągu technologicznego oczyszczania wód naturalnych nie jest praktykowane, ze względu na wymagany wysoki stopień wstępnego oczyszczenia wody, którego koszt może stanowić połowę kosztów całkowitych [41].

Alternatywą procesów ciśnieniowych mogą być membranowe procesy wymiany anionowej (dializa Donnana, elektrodializa i elektrodializa odwracalna). Stopień usunięcia bromianów(V) w procesie dializy Donnana zależy od rodzaju membrany jonowymiennej i stężenia soli w roztworze odbierającym. Jeżeli proces jest prowadzony z recyrkulacją roztworu zasilającego (oczyszczanego) i odbierającego (roztwór NaCl o stężeniu 200 mol/m^3), to skuteczność usuwania jonów BrO_3^- mieści się w przedziale od 76% do 94% [42]. Podane wartości dotyczą stanu równowagowego, osiągniętego po 4,0÷4,5 h [43], co oznacza, że proces ten jest bardzo wolny. Poprawę szybkości transportu jonów BrO_3^- i jednocześnie zwiększenie jej skuteczności do 99% zapewnia proces elektrodializy przy gęstości prądu 20 A/m^2 [44].

W systemach oczyszczania wody, gdzie konieczne jest zachowanie ciągłości jej dostarczania, coraz częściej odwróconą osmozę i elektrodializę zastępuje elektrodializa odwracalna, w której zmiana biegunowości elektrod (3÷4-krotnie w ciągu godziny [40]) zmniejsza zagrożenie blokowania membran (fouling, scaling). Dwustopniowe systemy elektrodializy odwracalnej z membranami typu AR 204-SZRA (Ionics) umożliwiają usunięcie z wody o temperaturze 275,4 K około 64% bromianów(V) [40].

W typowych trójstopniowych systemach elektrodializy odwracalnej istnieje możliwość zwiększenia stopnia usunięcia jonów BrO_3^- do 78% [40]. Korzystniejsze jest zatem stosowanie 3-stopniowego systemu elektrodializy odwracalnej w celu skutecznego (do 95%) usunięcia bromków z wody przed poddaniem jej ozonowaniu, co pozwala na uniknięcie powstania nadmiernej ilości bromianów(V) nawet przy początkowej zawartości bromków około $300 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$ i ekspozycji ozonu w zakresie $15\text{--}20 (\text{g}\cdot\text{min})/\text{m}^3$ [40]. Na korzyść takiego rozwiązania w porównaniu z procesem odwróconej osmozy przemawia także dwukrotnie mniejsze zużycie energii, trzykrotnie mniejsze zużycie środków chemicznych [45] i stosunkowo nieduże obciążenie środowiska (ilość wymagającego zagospodarowania koncentratu soli stanowi 50–66% ilości powstającej w procesie odwróconej osmozy [40]), a zużycie środków chemicznych jest sześciokrotnie mniejsze. Jednakże systemy oparte na elektrodializie odwracalnej są bardziej podatne na wpływ temperatury (sprawność odsalania maleje o 0,8% w wyniku obniżenia temperatury o 1°C [40]) i nie stanowią dodatkowej bariery w stosunku do mikroorganizmów i niepolarnych domieszek wody. Należy także mieć na uwadze, że w wyniku wymiany anionów zmianie ulega skład jonowy wody – maleje udział molowy współwystępujących w niej wodorowęglanów, siarczanów i azotanów, a rośnie udział molowy chlorków (z około 30% do około 90% [42]), co może wykluczać zastosowanie membranowych procesów wymiany jonowej w przypadku wód o podwyższonej zawartości tych anionów.

O wyborze pomiędzy różnymi technikami membranowymi powinna decydować analiza takich czynników, jak wymagany stopień oczyszczania wody (w tym usunięcia bromianów), konieczność jej wstępnego oczyszczenia, zużycie środków chemicznych i energii oraz żywotność membran eksploatowanych w konkretnych warunkach. W pełnej analizie ekonomicznej procesu należy dodatkowo uwzględnić dwa fakty. Po pierwsze, stosowanie technik membranowych prowadzi do silnej (w szczególności w przypadku odwróconej osmozy) dejonizacji wody [46], przez co oczyszczona woda przed wprowadzeniem do systemu dystrybucji może wymagać ponownej mineralizacji. Po drugie, w procesach membranowych powstają silnie zasolone ścieki (retentat, roztwór odbierający) [47], które przed odprowadzeniem do środowiska wodnego czy też kanalizacji wymagają rozcieńczenia lub oczyszczenia [48, 49]. Stąd też zastosowanie technik membranowych wyłącznie w celu usunięcia bromianów(V) może być ekonomicznie nieuzasadnione, szczególnie wówczas, gdy przekroczenie ich dopuszczalnej zawartości w wodzie po ozonowaniu jest niewielkie (około kilkunastu $\text{mg BrO}_3^-/\text{m}^3$).

Zastosowanie żywic anionowymiennych

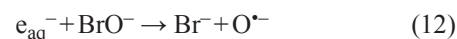
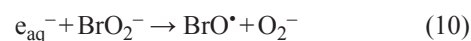
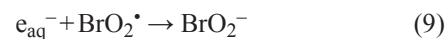
Powinowactwo jonów tego samego pierwiastka do jonitów teoretycznie zwiększa się wraz z wartościowością danego jonu [50], a zatem w procesie wymiany jonowej bromiany(V) powinny być skuteczniej usuwane z oczyszczanej wody niż bromki. Wysoką skuteczność tego procesu w usuwaniu bromianów(V) z wody o obojętnym pH potwierdzają testy kinetyczne przeprowadzone z użyciem żywicy MIEX[®] (Magnetic Ion EXchange) [51]. Jednak stopień ich usunięcia jest zmienny, ponieważ w dużej mierze zależy od zawartości pozostałych anionów, zwykle obecnych w oczyszczanej wodzie [52]. Znacznie większą selektywnością i zdolnością jonowymienną

bromianów(V) niż żywica MIEX[®] (maksymalna pojemność jonowymienna wyznaczona w temperaturze 298 K wynosi $292,81 \text{ mgBrO}_3^-/\text{g}$) charakteryzuje się silnie zasadowa żywica pracująca w cyklu chlorkowym (D201-Cl), impregnowana za pomocą $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (D201-Cl(HFO-201)) [52]. Jony BrO_3^- wykazują duże powinowactwo również do silnie zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlite[®] IRA-400 w formie chlorkowej [53]. Jest to żywica o szkieletcie styreno-dwuwinylowo-benzenowym i – podobnie jak MIEX[®] – cechuje się wysoką zawartością czwartorzędowych grup amoniowych. Poza wartością pH, istotny wpływ na skuteczność tego procesu ma początkowa zawartość jonów BrO_3^- , temperatura wody i czas kontaktu [53].

Zastosowanie silnie zasadowych żywic anionowymiennych w formie chlorkowej w dużych zakładach oczyszczania wody może być problematyczne, głównie ze względu na stopniowe wyczerpywanie ich zdolności wymiennej podczas regeneracji (do 40% po 15 cyklach regeneracyjnych [54]) i objętość ścieków powstających w trakcie regeneracji anionitu, które wymagają oczyszczenia przed ich odprowadzeniem do środowiska naturalnego. Należy również pamiętać, że anionit silnie zasadowy pracujący w cyklu chlorkowym powoduje wzrost ilości chlorków w oczyszczanej wodzie, zwiększając jej agresywność.

Zastosowanie wiązki elektronów

Skuteczne usunięcie bromianów(V) umożliwia również napromieniowane wody wiązką elektronów. W wyniku tego działania powstają formy redukujące – uwodnione elektrony (e_{aq}^-) i atomy wodoru oraz utleniające rodniki ($\cdot\text{OH}$). Decydujące znaczenie w redukcji jonów BrO_3^- mają wytworzone w fazie ciekłej elektrony [1], szybko reagujące z bromianami(V) oraz z produktami przejściowymi [55]:



Całkowita konwersja bromianów(V) do bromków jest możliwa wyłącznie w roztworach modelowych (woda zdejonizowana + bromiany) i po zastosowaniu dawki promieniowania nie mniejszej niż 3000 J/kg , przy czym dawka promieniowania w zakresie $500\text{--}1000 \text{ kJ/kg}$ umożliwia nawet 50% usunięcie bromianów(V) w bardzo krótkim czasie napromieniowania (20 s) [1]. W wodach naturalnych sprawność tego procesu jest na ogół mniejsza i zależy od zasadowości oraz zawartości rozpuszczonych związków organicznych i azotanów. Zaletą tej metody jest to, że w wyniku reakcji utleniania pod wpływem wiązki elektronów niszczone są również lotne związki organiczne (np. trójhalometany zawierające atomy bromu, powstające podczas ozonowania wód zawierających bromki) [56].

Jakkolwiek napromieniowanie wiązką elektronów znajduje szerokie zastosowanie technologiczne (utrwalanie/sterylizacja żywności, spawanie, modyfikacja polimerów, radioterapia), to nie jest ono dotychczas wykorzystywane w technologii wody. Częściowo wiąże się to ze skończonym zasięgiem wiązki elektronów i szybkim spadkiem wartości dawki wraz ze wzrostem wysokości warstwy wody, a częściowo z dużym zapotrzebowaniem na energię elektryczną i kosztami inwestycyjnymi.

Naświetlanie w nadfiolecie

Fotoliza bromianów(V) w wyniku działania promieni nadfioletowych, której skuteczność nie zależy od pH wody, stanowi pewną alternatywę dla redukcji chemicznej. Promieniowanie UV o długości fali 180÷300 nm dostarcza wystarczającej energii (314÷628 kJ/mol) do rozkładu bromianów(V) [12]. Produktami końcowymi ich fotolizy są bromki i tlen, a trwałymi formami przejściowymi HOBr/BrO⁻ [1, 57–59]. Skuteczność redukcji fotolitycznej bromianów(V) zależy od długości fali światła emitowanego przez lampę UV i dawki promieniowania oraz składu fizyczno-chemicznego wody, w tym od zawartości naturalnych związków organicznych, azotanów oraz temperatury [1, 58, 59]. Zarówno obecność substancji organicznych, jak i jonów NO₃⁻ powoduje zmniejszenie wydajności redukcji BrO₃⁻. Skuteczność procesu dodatkowo ogranicza niska absorpcja promieniowania UV przez bromiany(V) przy długości fali 254 nm (współczynnik ekstynkcji 13,8 dm³/(mol·cm)) [60]. W przypadku światła emitowanego przez rтęciovie średniociśnieniowe lampy UV (UV-MP), do uzyskania 19% rozkładu bromianów(V) konieczne jest stosowanie stosunkowo dużej dawki promieniowania w zakresie 300÷630 mJ/cm² [59]. Przy mniejszych dawkach rozkład bromianów(V) w wodach naturalnych nie jest znaczący. Dla porównania, dawka UV zwykle przyjmowana do dezynfekcji wody wynosi 40 mJ/cm², dawka potrzebna do unieszkodliwienia wirusów na poziomie 99,99% w żelazionych wodach podziemnych (>0,65 gFe(II)/m³) sięga 140 mJ/cm², a dawka wymagana do inaktywacji 99% oocyst *Cryptosporidium parvum* jest nie mniejsza niż 8000 mJ/cm² [61]. Tak więc nie w każdym przypadku uzyskany rozkład bromianów(V) będzie ekonomicznie uzasadniony. Lepsze rezultaty uzyskano stosując lampy niskociśnieniowe UV (UV-LP) [59, 62]. Według autorów pracy [60] promieniowanie emitowane przez lampy UV-LP umożliwia nawet 82% rozkład bromianów(V) w roztworze modelowym (BrO₃⁻ + kwas humusowy), jednak przy nierealnie wydłużonym czasie naświetlania do około 3 h. Większą skuteczność zapewniają pulsacyjne lampy UV. W badaniach laboratoryjnych, zrealizowanych zgodnie z metodą przedstawioną w pracy [63], do naświetlania wody z ujęcia głębinowego zastosowano lampę UV-MP oraz pulsacyjną lampę ksenonową (UVP) z wbudowaną przetwornicą częstotliwości, umożliwiającą wytwarzanie mikrosekundowych impulsów o częstotliwości 1÷15 Hz. Stosując dawkę promieniowania równą 425 mJ/cm² w eksperymencie z lampą UV-MP uzyskano zmniejszenie ilości bromianów(V) o około 30%, podczas gdy z użyciem lamp UVP stosując dawkę 68 mJ/cm² osiągnięto skuteczność większą o około 20 punktów procentowych.

Do zwiększenia skuteczności naświetlania w nadfiolecie proponuje się również tak zwane procesy pogłębionej redukcji. Jedną z metod będących przedmiotem badań jest naświetlanie promieniami UV połączone z dawkowaniem siarczanów(IV) jako czynnika redukującego. Mechanizm procesu polega na powstawaniu rodników SO₃^{-•} i uwodnionego elektronu w wyniku oddziaływania fotonów na jony SO₃²⁻. Wytworzone elektrony redukują jony BrO₃⁻ do Br⁻ zgodnie z reakcjami (8)–(12). Skuteczność tego procesu w usuwaniu bromianów(V) waha się od 80% do 90% [60]. Niecelowe jest natomiast stosowanie procesu pogłębionego utleniania O₃/UV, w którym bromiany(V) powstają zarówno w reakcjach z ozonem, jak i rodnikami •OH [64].

Jeżeli jednak pogłębione utlenianie jest niezbędne do usunięcia związków wymagających intensyfikacji reakcji rodnikowych, to wskazana jest kontrola powstawania bromianów(V) innymi metodami, na przykład przez zmniejszenie wartości pH wody i dawkowanie amoniaku [65].

Ponieważ bromiany(V) nie powstają w wyniku naświetlania w nadfiolecie [61, 66], to dezynfekcja promieniami emitowanymi przez lampy średniociśnieniowe UV może być rozpatrywana jako alternatywa dla ozonowania, w szczególności, gdy wymagane są większe dawki ozonu do przeprowadzenia skutecznej inaktywacji mikroorganizmów w wodzie silnie zasadowej, zawierającej bromki w ilości ≥200 mgBr⁻/m³ [63].

Fotokataliza

W celu zwiększenia skuteczności redukcji bromianów do bromków podczas naświetlania wody promieniami UV o długości fali 254 nm możliwe jest zastosowanie fotokatalizatora półprzewodnikowego – platynowanego dwutlenku tytanu(IV) o wagowym udziale Pt równym 0,5% [67]. Związek ten jest tanim, chemicznie i biologicznie obojętnym, fotoaktywnym i skutecznym katalizatorem mineralizacji szeregu związków organicznych, w tym trójhalemtanów, a obecność platyny zwiększa jego fotoaktywność 2÷4-krotnie. Rozkład fotokatalityczny bromianów(V) z użyciem katalizatora Pt/TiO₂ następuje zgodnie z reakcją pierwszego rzędu względem jonów BrO₃⁻ i jest 4,4-krotnie szybszy niż ich rozkład w wyniku fotolizy. Wydajność fotokatalizy bromianów(V) może maleć wskutek absorpcji promieniowania przez inne jony (Br⁻, SO₄²⁻). Zaletą tego procesu jest brak zależności od wartości pH wody w zakresie 7,0÷8,7 [67]. Znane są także inne modyfikacje dwutlenku tytanu(IV) (Ti/TiO₂ [68], Al/TiO₂ [69], γ-AlO@OH@TiO₂ [70]), umożliwiające poprawę jego skuteczności w katalizowaniu fotolizy bromianów(V) przez zwiększenie dodatniego ładunku na jego powierzchni.

Bardzo wysoki stopień redukcji jonów (do 93%) BrO₃⁻ można również osiągnąć stosując nanocząstki Bi₂MoO₆ modyfikowanego – w celu zwiększenia jego aktywności fotokatalitycznej – fulerem C₆₀. Jednak warunki prowadzenia tego procesu zapewniające 93% jego skuteczność (pH=3,6, czas naświetlania 240 min, λ=420 nm) [71] są nie do zaakceptowania w przypadku oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia, głównie ze względu na wymóg znacznej korekty wartości pH wody. Zastosowania promieniowania z zakresu spektrum światła widzialnego (λ>420 nm) wymaga także kompozytowy fotokatalizator Ag/BiVO₄/RGO (RGO – zredukowany tlenek grafenu) [72].

Procesy biologiczne

Spośród procesów biologicznych najskuteczniejsza w eliminacji bromianów(V) jest denitryfikacja z udziałem bakterii *Pseudomonas* spp., której wydajność jest 2÷3-krotnie większa niż procesu z wykorzystaniem mieszanych kultur mikroorganizmów heterotroficznych [73, 74]. Zdolność do redukcji bromianów(V) wykazują zarówno mieszane, jak i czyste kultury bakterii denitryfikacyjnych. Istnienie mikroorganizmów wykorzystujących bromiany(V), jako wyłączne akceptory elektronów, gdy ich donorami są octany, potwierdzili autorzy pracy [75], prowadząc badania w reaktorze zasilanym osadem czynnym, osadem z komór

fermentacyjnych oraz osadem zaadaptowanym. W takich warunkach bromiany(V) były redukowane w 100% do bromków dopiero po wyczerpaniu tlenu cząsteczkowego w środowisku reakcji, to jest po wpracowaniu biomasy trwającym około dwa tygodnie. Skuteczność procesu malała, gdy zawartość bromianów(V) przekraczała $1,5 \text{ mol/m}^3$, co prawdopodobnie miało związek z akumulacją toksycznych produktów pośrednich ich rozkładu, wskutek której następowała inaktywacja mikroorganizmów. Stosunkowo wolny rozkład bromianów(V) można przyspieszyć nawet trzykrotnie, szczepiąc biomasę zawieszoną w reaktorze (osad czynny lub osad z komór fermentacji) osadem zaadaptowanym do wzrostu w warunkach, gdy jedynym akceptorem elektronów były jony BrO_3^- [75]. Redukcja bromianów(V) jest również możliwa w obecności mikroorganizmów odpowiedzialnych za dysproporcjonowanie siarki [76] czy bakterii z rodzajów *Clostridium* i *Citrobacter* [77]. Bioreaktory tego typu raczej nie znajdują zastosowania w technologii wody, ze względu na konieczność usuwania nadmiaru etanolu czy octanów oraz możliwość skażenia mikrobiologicznego oczyszczonej wody, ale mogą być wykorzystane do usuwania jonów BrO_3^- z zateżonych roztworów soli powstających w wyniku regeneracji żywic anionowymiennych czy retentatów.

Z eksploatacyjnego punktu widzenia korzystniejszym rozwiązaniem są bioreaktory z wypełnieniem z tworzywa sztucznego, zasiedlonym przez mikroorganizmy tworzące błonę biologiczną. Proces prowadzony w warunkach beztlennych w obecności bakterii denitryfikacyjnych umożliwia usunięcie 87÷90% bromianów(V) po czasie kontaktu odpowiednio równym 40 h i 80 h [78]. Wymagany czas biodegradacji wskazuje, że proces ten nie może być stosowany bezpośrednio w ciągu technologicznego oczyszczania wody, chociaż może być użyty do wstępnego usunięcia bromianów(V) (w sytuacji awaryjnego zanieczyszczenia) i azotanów z wód podziemnych, przy czym konieczna jest dezynfekcja wody odpływającej z bioreaktora oraz zastosowanie zbiornika wyrównawczego o pojemności umożliwiającej zachowanie ciągłości dostarczania wody.

Efekt synergiczny różnych metod

Z analizy procesów jednostkowych wynika, że obniżenie ilości bromianów(V) w wodzie do wartości dopuszczalnej często można osiągnąć poprzez ich optymalizację lub łączenie. Jeżeli w ciągu technologicznego zakładu oczyszczania wody powierzchniowej przewidziano ozonowanie wstępne poprzedzające koagulację, to skuteczność usuwania anionów BrO_3^- w tym procesie można zwiększyć przez dawkowanie pyłowego węgla aktywnego do komory flokulacji [79] lub dodatek reduktora do komory szybkiego mieszania. Wymierny skutek daje także optymalizacja procesów ozonowania i koagulacji [2].

W systemach oczyszczania wód podziemnych, gdy ozon wykorzystywany jest do utleniania żelaza(II) i manganu(II), można zaproponować uzupełnienie ciągu technologicznego o filtry z granulowanym węglem aktywnym i lampy emitujące promienie nadfioletowe [6]. W ramach modernizacji zakładu oczyszczania wody można wymienić część złoża piaskowego w filtrach pospiesznych na odpowiednio dobrany (np. modyfikowany) granulowany węgiel aktywny, ograniczając w ten sposób koszty inwestycyjne.

Bardzo dobre efekty osiągane są w procesach hybrydowych, opartych na połączeniu aktywności mikrobiologicznej i technik membranowych. Autorzy pracy [80] wykazali możliwość 99% usunięcia bromianów(V) w bioreaktorze z membranami kapilarnymi, po zaszczepieniu układu mieszalnią kultur bakterii denitryfikacyjnych. Warunkiem osiągnięcia tak wysokiego stopnia redukcji anionów BrO_3^- jest prowadzenie procesu przy obojętnym pH wody i zawartości bromianów(V) nie większej niż $50 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$, ponieważ w większej ilości stają się one czynnikiem inhibującym proces denitryfikacji. Wprowadzenie do tego samego bioreaktora mieszanych kultur mikroorganizmów heterotroficznych, przy początkowej zawartości tlenu $8 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ i azotanów $5 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$, pozwala na uzyskanie porównywalnego stopnia rozkładu bromianów(V) w wodzie o obojętnym pH. Według autorów pracy [81] redukcja bromianów(V) na poziomie 95% jest osiągalna już po czasie 25 min, gdy donorem elektronów jest wodór. Różnicę pomiędzy stopniem redukcji, uzyskanym w bioreaktorze membranowym w warunkach anaerobowych i bioreaktorze z niezaadaptowanymi kulturami bakterii heterotroficznych, można tłumaczyć tym, że w pierwszym przypadku bromiany(V) są wyłącznym akceptorem elektronów, a w drugim wtórnym (pierwotnym akceptorem elektronów jest tlen).

Interesującym rozwiązaniem jest również połączenie procesu dializy Donnana z redukcją bromianów(V) w procesach biologicznych zachodzących w biofilmie, wytworzonym na powierzchni membrany, oddzielającej strefę biologiczną od strumienia oczyszczanej wody [82,83]. W bioreaktorach tego typu najczęściej wykorzystywane są bakterie denitryfikacyjne. Zaletami takiego rozwiązania są możliwość osiągnięcia wysokiego stopnia usunięcia jonów BrO_3^- (>95%) w obecności znacznej ilości azotanów ($60 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$) bez zanieczyszczenia oczyszczanej wody mikroorganizmami i produktami ich metabolizmu oraz uniezależnienie wydajności układu od stosunkowo powolnego rozkładu bromianów(V) ($0,1 \div 0,9 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$) [83].

Wnioski

◆ Do metod usuwania bromianów(V) z wody, które obecnie mogą być bezpiecznie wdrożone w skali technicznej, należy zaliczyć redukcję chemiczną, adsorpcję na węglu aktywnym, wymianę jonową na żywicach anionowymiennych, procesy membranowe, procesy skojarzone oraz redukcję katalityczną. Niestety część z bardzo dobrze rokujących metod usuwania jonów BrO_3^- pozostaje na etapie badań laboratoryjnych (np. zastosowanie nanomateriałów), a część nie znajduje większego zastosowania, głównie ze względów ekonomicznych (np. napromieniowanie wiązką elektronów, fotokataliza półprzewodnikowa).

◆ Eliminacja bromianów(V) w procesach biologicznych może znaleźć zastosowanie do oczyszczania silnie stężonych roztworów soli powstających w wyniku regeneracji żywic anionowymiennych czy retentatów.

◆ Głównym kryterium wyboru metody usuwania bromianów(V) z wody powinien być wymagany stopień ich eliminacji.

◆ Wybór metody usuwania bromianów(V) z wody w każdym przypadku powinien być poprzedzony analizą ekonomiczną, uwzględniającą wszystkie czynniki wpływające na koszty, a także analizą niezawodności i oceną wpływu na środowisko naturalne.

LITERATURA

1. M. SIDDIQUI, G. AMY, K. OZEKIN, W. ZHAI, P. WESTERHOFF: Alternative strategies for removing bromate. *Journal American Water Works Association* 1994, Vol. 86, No. 10, pp. 81–96.
2. H. SELCUK, Y. VITOSOGLU, S. OZAYDIN, M. BEKBOLET: Optimization of ozone and coagulation processes for bromate control in Istanbul drinking waters. *Desalination* 2005, Vol. 176, pp. 211–217.
3. K. LISTIARINI, T.J. TONG, D.D. SUN, J.O. LECKIE: Hybrid coagulation-nanofiltration membrane for removal of bromate and humic acid from water. *Journal of Membrane Science* 2010, Vol. 365, No. 1–2, pp. 154–159.
4. G. GORDON, R.D. GAUW, G.L. EMMET, B. BUBNIS: Chemical reduction methods for bromate ion removal. *Journal American Water Works Association* 2002, Vol. 94, No. 2, pp. 91–98.
5. A. MILLS, G. MEADOWS: Heterogeneous redox catalysis: A novel route for removing bromated ions from water. *Water Research* 1995, Vol. 29, No. 9, pp. 2181–2185.
6. M. SIDDIQUI, W. ZHAI, G. AMY, C. MYSORE: Bromate ion removal by activated carbon. *Water Research* 1996, Vol. 30, No. 7, pp. 1651–1660.
7. M.L. BAO, O. GRIFFINI, D. SANTIANNI, K. BARBIERI, D. BURRINI, F. PANTANI: Removal of bromate ion from water using granular activated carbon. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 13, pp. 2959–2970.
8. M.J. KIRISTIS, V.L. SNOEYINK, J.C. KRUIHOF: The reduction of bromate by granular activated carbon. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 7, pp. 4250–4260.
9. R. MAHMUDOV, C.P. HUANG: Selective adsorption of oxyanions on activated carbon exemplified by Filtrasorb 400 (F400). *Separation and Purification Technology* 2011, Vol. 77, No. 3, pp. 294–300.
10. W.J. HUANG, L.Y. CHEN: Assessing the effectiveness of ozonation followed by GAC filtration in removing bromate and assimilable organic carbon. *Environmental Technology* 2004, Vol. 25, No. 4, pp. 403–412.
11. J.M. SYMONS, G.E. SPEITEL, A.C. DIEHL, H.W. SORENSEN: Precursor control in waters containing bromide. *Journal American Water Works Association* 1994, Vol. 86, No. 6, pp. 48–60.
12. M. SIDDIQUI, G. AMY, R.G. RICE: Bromate ion formation: A critical review. *Journal American Water Works Association* 1995, Vol. 87, No. 10, pp. 58–70.
13. M.J. PRADOS-RAMIREZ, N. CIBA, M.M. BOURBIGOT: Available techniques for reducing bromate in drinking water. *Water Supply* 1995, Vol. 13, pp. 61–70.
14. A.H. KONSOWA: Bromate removal from water using granular activated carbon in a batch recycle. *Desalination and Water Treatment* 2009, Vol. 12, No. 1–3, pp. 375–381.
15. M. ASAMI, T. AIZAWA, T. MORIOKA, W. NISHIJIMA, A. TABATA, Y. MAGARA: Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological activated carbon (BAC). *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 12, pp. 2797–2804.
16. W.J. HUANG, H.S. PENG, M.Y. PENG, L.Y. CHEN: Removal of bromated and assimilable organic carbon from drinking water using granular activated carbon. *Water Science and Technology* 2004, Vol. 50, No. 8, pp. 73–80.
17. M.J. KIRISTIS, V.L. SNOEYINK, H. INAN, J.C. CHEE-SANFORD, L. RASKIN, J.C. BROWN: Water quality factors affecting bromate reduction in biologically active carbon filters. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 4, pp. 891–900.
18. J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, M. JARONIEC: Właściwości i zastosowanie węgla aktywnych otrzymanych z materiałów polimerowych (Properties and applications of activated carbons obtained from polymeric materials). *Ochrona Środowiska* 2014, vol. 36, nr 2, ss. 3–16.
19. C. XU, X. WANG, X. SHI, S. LIN, L. ZHU, Y. CHEN: Bromate removal from aqueous solutions by ordered mesoporous carbon. *Environmental Technology* 2014, Vol. 35, No. 8, pp. 984–992.
20. H. YAN, X. DU, P. LI, S. YU, Y. TANG: Adsorption of bromate from aqueous solutions by modified granular activated carbon: batch and column tests. *Ozone: Science & Engineering* 2015, Vol. 37, No. 4, pp. 357–370.
21. W. CHEN, Z.-Y. ZHANG, Q. LI, H.-Y. WANG: Adsorption of bromate and competition from oxyanions on cationic surfactant-modified granular activated carbon (GAC). *Chemical Engineering Journal* 2012, Vol. 203, pp. 319–325.
22. L. GU, D. WANG, R. DENG, H. LIU, H. AI: Effect of surface modification of activated carbon on its adsorption capacity for bromate. *Desalination and Water Treatment* 2013, Vol. 51, No. 13–15, pp. 2592–2601.
23. N. KISHIMOTO, N. MATSUDA: Bromate ion removal by electrochemical reduction using an activated carbon felt electrode. *Environmental Science & Technology* 2009, Vol. 43, No. 6, pp. 2054–2059.
24. A. BHATNAGAR, M. SILLANPÄÄ: Sorption studies of bromate removal from water by nano- Al_2O_3 . *Separation Science and Technology* 2012, Vol. 47, No. 1, pp. 89–95.
25. R. CHITRAKAR, A. SONODA, Y. MAKIA, T. HIROTSU: Calcinated Mg-Al layered double hydroxides for uptake of trace levels of bromate from aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, Vol. 50, No. 15, pp. 9280–9285.
26. Y. ZHANG, X. LI, H. LIU: A novel process for bromate removal from water using calcinated Zn-Al layered double hydroxides. *Desalination and Water Treatment* 2015, Vol. 55, No. 5, pp. 1325–1332.
27. Q. WANG, S. SNYDER, J. KIM, H. CHOI: Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: Synthesis, characterization, and reactivity. *Environmental Science and Technology* 2009, Vol. 43, No. 9, pp. 3292–3299.
28. Q. WANG, S. LEE, H. CHOI: Aging study on the structure of Fe^0 nanoparticles: Stabilization, characterization, and reactivity. *The Journal of Physical Chemistry* 2010, Vol. 114, No. 5, pp. 2027–2033.
29. Y. ZHANG, H. LIU, R. LIU: Kinetic model of the ozone oxidation by-product bromate removal by nanoparticle zero iron. *Desalination and Water Treatment* 2015, Vol. 53, No. 2, pp. 469–474.
30. L. XIE: Factors and mechanisms controlling bromate removal by zerovalent iron. PhD thesis, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 2005.
31. W. SHEN, F. LIN, X. JIANG, H. LI, Z. AI, L. ZHANG: Efficient removal of bromate with core-shell $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanowires. *Chemical Engineering Journal* 2017, Vol. 308, pp. 880–888.
32. M. SKUNIK, P.J. KULESZA: Phosphomolybdate-modified multi-walled carbon nanotubes as effective mediating systems for electrocatalytic reduction of bromate. *Analytica Chimica Acta* 2009, Vol. 631, No. 2, pp. 153–160.
33. L. XIE, C. SHANG: The effects of operational parameters and common anions on the reactivity of zero-valent iron in bromate reduction. *Chemosphere* 2007, Vol. 66, pp. 1652–1659.
34. C. XU, X. WANG, S. LIN, L. ZHU, Y. CHEN: Enhanced removal efficiency of bromate from aqueous solutions by nanoscale zero-valent iron immobilized on activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 2015, Vol. 54, No. 9, pp. 2480–2489.
35. X. WU, Q. YANG, D. XU, Y. ZHONG, K. LUO, X. LI, H. CHEN, G. ZENG: Simultaneous adsorption/reduction of bromate by nanoscale zerovalent iron supported on modified activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, Vol. 52, No. 35, pp. 12574–12581.

36. A. BHATNAGAR, Y.H. CHOI, Y.J. YOON, Y. SHIN, B.H. JEON, J.W. KANG: Bromate removal from water by granular ferric hydroxide (GFH). *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 170, No. 1, pp. 134–140.
37. C. XU, J. SHI, W. ZHOU, B. GAO, Q. YUE, X. WANG: Bromate removal from aqueous solutions by nano crystalline akageneite (B-FEOOH)-coated quartz sand (CACQS). *Chemical Engineering Journal* 2012, Vol. 187, pp. 63–68.
38. R. BUTLER, A. GODLEY, L. LYTTON, E. CARTMELL: Bromate environmental contamination: Review of impact and possible treatment. *Critical Reviews in Environmental Science Technology* 2005, Vol. 35, No. 3, pp. 193–217.
39. T.F. MARHABA, K. BENGRAINE: Review of strategies for minimizing bromate formation resulting from drinking water ozonation. *Clean Technologies and Environmental Policy* 2003, Vol. 5, pp. 101–112.
40. J.P. van der HOEK, J.A.M.H. HOFFMAN, P.A.C. BONNÉ, D.O. RIJNBENDE: The use of electrodialysis at Amsterdam Water Supply. In: *Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment*, RSC, Cambridge 2000.
41. A. BERNARDES, M.A.S. RODRIGUES, J.Z. FERREIRA: *Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2014.
42. J.A. WIŚNIEWSKI, S. KLIBER: Usuwanie bromianów z roztworów wodnych w membranowym procesie wymiany anionowej (Removal of bromates from aqueous solutions by anion exchange in a membrane process). *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 2, ss. 35–39.
43. S. KLIBER, J.A. WIŚNIEWSKI: Removal of bromate and associated anions from water by Donnan dialysis with anion-exchange membrane. *Desalination and Water Treatment* 2011, Vol. 35, No. 1–3, pp. 158–163.
44. J.A. WIŚNIEWSKI, S. KLIBER: Bromate removal from water in electrodialysis process. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2010, Vol. 66, pp. 305–313.
45. J.P. van der HOEK, D.O. RIJNBENDE, C.J.A. LOKIN, P.A.C. BONNÉ, M.T. LOONEN, J.A.M.H. HOFFMAN: Electrodialysis as an alternative for reverse osmosis in an integrated membrane system. *Desalination* 1998, Vol. 117, No. 1–3, pp. 159–172.
46. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz 2005.
47. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Membrane techniques in the removal of inorganic anionic micropollutants from water environment – state of the art. *Archives of Environmental Protection* 2011, Vol. 37, No. 2, pp. 15–29.
48. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 18 listopada 2014r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. *Dziennik Ustaw RP* 2014, poz. 1800.
49. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z 14 lipca 2006r. w sprawie sposobu realizacji dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. *Dziennik Ustaw* nr 136, poz. 964.
50. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
51. L. DING, B. DU, L. GANG, D. HUIPING: Adsorption of bromate from emergently polluted raw water using MIEX resin: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling studies. *Desalination and Water Treatment* 2015, Vol. 56, No. 8, pp. 3193–2205.
52. S. LI, Q. YANG, F. CHEN, T. XIE, F. YAO, J. SUN, C. JIANG, X. LI, G. ZENG: Adsorptive bromate removal from aqueous solution by commercial strongly basic resin impregnated with hydrated ferric oxide (HFO): Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2016, Vol. 61, No. 3, pp. 1305–1312.
53. M. NAUSHAD, M.R. KHAN, Z.A. ALOTHMAN, M. AWUAL: Bromate removal from water samples using strongly basic exchange resin Amberlite IRA-400: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment* 2016, Vol. 57, No. 13, pp. 5781–5788.
54. M.R.D. MERGEN, B. JEFFERSON, S.A. PARSON, P. JARVIS: Magnetic ion exchange treatment: Impact of water type and resin use. *Water Research* 2008, Vol. 42, No. 8–9, pp. 1977–1988.
55. G.V. BUXTON, C.L. GREENSTOCK, W.P. HELMAN, A.B. ROSS: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1988, Vol. 17, No. 2, pp. 513–886.
56. W.J. COOPER: Removing THMs from drinking water using high-energy electron beam irradiation. *Journal American Water Works Association* 1993, Vol. 85, No. 9, pp. 106–112.
57. A. AMICHAÏ, G. CZAPSKI, A. TREININ: Flash photolysis of the oxybromine anions. *Israel Journal of Chemistry* 1969, Vol. 7, pp. 351–359.
58. S. PELDSZUS, S.A. ANDREWS, R. SOUZA, F. SMITH, I. DOUGLAS, J. BOLTON, P.M. HUCK: Effect of medium-pressure UV irradiation on bromate concentrations in drinking water, a pilot-scale study. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 1, pp. 211–217.
59. P.H. NEAL, E. GÜRTEK, V. DIYAMANDOĞLU: Transformation of bromine species during decomposition of bromate under UV light from low pressure mercury vapor lamps. *Ozone: Science & Engineering* 2006, Vol. 28, No. 4, pp. 217–228.
60. V.S.V. BOTLAGUDURU, B. BATCHELOR, A. ABDELWAHAB: Application of UV-sulfite advanced reduction process to bromate removal. *Journal of Water Process Engineering* 2015, Vol. 5, pp. 76–82.
61. EPA Guidance Manual: Alternative Disinfectants and Oxidants. United States Environmental Protection Agency, Office of Water, 815-R-99-014, 1999.
62. M. SIDDIQUI, G.L. AMY, L.J. MCCOLLUM: Bromate destruction by UV irradiation and electric arc discharge. *Ozone: Science & Engineering* 1996, Vol. 18, No. 3, pp. 271–290.
63. U. OLSIŃSKA, P. MARKOWICZ: Removal of adsorbable organic halides from water containing bromide ions by conventional and advanced oxidation. *Ozone: Science & Engineering* 2016, Vol. 38, No. 6, pp. 452–464.
64. U. von GUNTEN: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research* 2003, Vol. 37, No. 7, pp. 1469–1487.
65. B. TAWABINI, A. ZUBAIR: Bromate control in phenol-contaminated water treated by UV and ozone processes. *Desalination* 2011, Vol. 267, No. 1, pp. 16–19.
66. J.M. SYMONS, M.C.H. ZHENG: Technical note: Does hydroxyl radical oxidize bromide to bromate? *Journal American Water Works Association* 1997, Vol. 89, No. 6, pp. 106–109.
67. A. MILLS, A. BELGHAZI, D. RODMAN: Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis. *Water Research* 1996, Vol. 30, No. 9, pp. 1973–1978.
68. F.M. MONTEIRO PASCHOAL, G. PEPPING, M.V. BOLDRIN ZANONI, M.A. ANDERSON: Photoelectrocatalytic removal of bromate using Ti/TiO₂ coated as a photocathode. *Environmental Science & Technology* 2009, Vol. 43, No. 19, pp. 7496–7502.
69. H. NOGUCHI, N. NAKAJIMA, T. WATANABE, K. HASEMOTO: Removal of bromate ion from water using TiO₂ and alumina-loaded TiO₂ photocatalysts. *Water Science and Technology* 2002, Vol. 46, No. 11–12, pp. 27–31.
70. H. NOGUCHI, N. NAKAJIMA, T. WATANABE, K. HASEMOTO: Design of a photocatalyst for bromate decomposition: Surface modification of TiO₂ by pseudo-boehmite. *Water Science and Technology* 2003, Vol. 37, No. 1, pp. 153–157.

71. X. ZHAO, H. LIU, Y. SHEN, J. QU: Photocatalytic reduction of bromate at C₆₀ modified Bi₂MoO₆ under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, Vol. 106, No. 1–2, p. 63–68.
72. F. CHEN, Q. YANG, Y. ZHONG, H. AN, J. ZHAO, T. XIE, Q. XU, X. LI, D. WANG, G. ZENG: Photo-reduction of bromate in drinking water by metallic Ag and reduced graphene oxide (RGO) jointly modified BiVO₄ under visible light irradiation. *Water Research* 2016, Vol. 101, pp. 555–565.
73. W.A. M.HIJNEN, R. JONG, D. van der KOOIJ: Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 4, pp. 1049–1053.
74. L.S. DOWNING, G.R. NERENBERG: Kinetics of microbial bromate reduction in a hydrogen-oxidizing, denitrifying biofilm reactor. *Biotechnology and Bioengineering* 2007, Vol. 98, No. 3, pp. 543–550.
75. C.G. van GINKEL, A.M. van HAPEREN, B. van der TOGT: Reduction of bromate to bromide coupled to acetate oxidation by anaerobic mixed microbial cultures. *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 1, pp. 59–64.
76. M. CHAIREZ, A. LUNA-VELASCO, J.A. FIELD, X. JU, R. SIERRA-ALVAREZ: Reduction of bromate by biogenic sulfide produced during microbial sulfur disproportionation. *Biodegradation* 2010, Vol. 21, No. 2, pp. 235–244.
77. A. ASSUANÇÃO, M. MARTINS, G. SILVA, H. LUCAS, M.R. COELHO M, M.C. COSTA: Bromate removal by anaerobic bacterial community: Mechanism and phylogenetic characterization. *Journal of Hazardous Materials* 2011, Vol. 197, pp. 237–243.
78. R. BUTLER, S. EHRENBERG, A.R. GODLEY, R. LYTTON, E. CARTMELL: Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor. *Science of the Total Environment* 2006, Vol. 366, No. 1, pp. 12–20.
70. L. KRISTANA, C. JOLL, A. HEITZ: Powdered activated carbon coupled with enhanced coagulation for natural organic matter removal and disinfection by-product control: Application in a Western Australian water treatment plant. *Chemosphere* 2011, Vol. 85, No. 5, pp. 661–667.
80. K.J. MARTIN, L.S. DOWNING, R. NERENBERG: Evidence of specialized bromate-reducing bacteria in a fiber membrane biofilm reactor. *Water Science and Technology: Water Supply* 2008, Vol. 8, No. 4, pp. 473–479.
81. R. NERENBERG, B.E. RITTMAN: Hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor for reduction of perchlorate and other oxidized contaminants. *Water Science and Technology* 2004, Vol. 49, No. 11–12, pp. 223–230.
82. J.G. CRESPO, S. VELIZAROV, M.A. REIS: Membrane bioreactors for the removal of anionic micropollutants from drinking water. *Current Opinion in Chemical Biology* 2004, Vol. 15, No. 5, pp. 463–468.
83. C.T. MATOS, S. VELIZAROV, M.A. REIS, J.G. CRESPO: Removal of bromate from drinking water using the ion exchange membrane bioreactor concept. *Environmental Science & Technology* 2008, Vol. 42, No. 20, pp. 7702–7708.

Olsinska, U. Characteristics of Methods for Bromate Removal from Water Intended for Human Consumption. *Ochrona Srodowiska* 2017, Vol. 39, No. 3, pp. 31–40.

Abstract: Over the last few years, substantial progress has been made both in the field of bromate formation control and its removal from waters but most specifically in terms of novel technologies that could have broader application in the future. The paper presents characteristics and effectiveness of the physical, chemical and biological processes that may potentially be applied to bromate removal from water processed by water supply systems. Furthermore, opportunities for their application in systems treating water intended for human consumption were assessed. The review outlines both the

well-known methods (e.g. adsorption on activated carbon, ultraviolet irradiation, catalysis, photocatalysis, membrane techniques, biodegradation) and the novel ones, still in the research phase (e.g. use of modified activated carbons and nanomaterials). It has been emphasized however that any final decision on the bromate removal method should be assessed individually and preceded by a reliability analysis and assessment of potential implementation-related damage to environment as well as a thorough economic analysis that would take account of all factors affecting costs of the technology concerned.

Keywords: Bromate removal, water treatment, adsorption, modified active carbons, membrane processes, nanomaterials, UV irradiation, photocatalysis, advanced reduction.