

st. kpt. dr inż. Małgorzata MAJDER-ŁOPATKA
bryg. dr inż. Wojciech JAROSZ
st. kpt. dr inż. Zdzisław SALOMONOWICZ
Katedra Działań Ratowniczych, Zakład Ratownictwa Chemicznego i Ekologicznego,
WIBP, SGSP
dr Anna DMOCHOWSKA
Katedra Inżynierii Bezpieczeństwa, Zakład Infrastruktury Krytycznej, WIBP, SGSP

Neutralizacja bromu

Omówienie
LEAD

W artykule opisano wpływ oddziaływania bromu na organizm ludzki. Wskazano sposoby unieszkodliwiania bromu. Przedstawiono wyniki badań określające wpływ rodzaju neutralizatora i jego stężenia na efektywność procesu neutralizacji. Do badań użyto następujących roztworów neutralizujących: NaHCO_3 o stężeniu $1,107 \text{ mola/dm}^3$, Na_2CO_3 o stężeniu $1,094 \text{ mola/dm}^3$ oraz roztworów NaOH o stężeniach: $0,55 \text{ mola/dm}^3$, $1,25 \text{ mola/dm}^3$, $2,5 \text{ mola/dm}^3$ i 5 mola/dm^3 . Wyniki badań doświadczalnych wykazały, że najmniej efektywnym neutralizatorem jest nasycony roztwór wodorowęglanu sodu. Stwierdzono, że zastosowanie roztworu Na_2CO_3 zamiast roztworu NaHCO_3 o tym samym stężeniu powoduje neutralizację 3-krotnie większej ilości bromu. Natomiast użycie NaOH o stężeniu $0,55 \text{ mol/dm}^3$ pozwala przereagować niemal 2-krotnie większej ilości bromu niż w przypadku zastosowania kwaśnego węglanu sodu. Wodortlenek sodu o stężeniu $2,5 \text{ mol/dm}^3$, unieszkodliwia 6-krotnie większą ilość bromu niż nasycony roztwór NaHCO_3 . Stosując wodne roztwory NaOH o stężeniach powyżej $1,25 \text{ mol/dm}^3$, zaobserwowano liniowy wzrost ilości zneutralizowanego bromu wraz ze wzrostem stężenia NaOH .

Słowa kluczowe: brom, neutralizacja, ratownictwo chemiczne i ekologiczne.

Wstęp

Brom jest ciemnobrunatną cieczą o wysokiej prężności par i charakterystycznym, duszącym zapachu. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia [1] klasyfikowany jest jako substancja bardzo toksyczna, żrąca i niebezpieczna dla środowiska wodnego. Brom wchłania się przez płuca, układ pokarmowy i skórę.

W wyniku kontaktu z wilgotną błoną śluzową ulega przemianie w bromowodór, który działa drażniąco na spojówki, błony śluzowe i skórę [2]. Brom może gromadzić się w tkankach w postaci bromków [3] i wypierać inne halogeny [4, 5]. Ciekły brom w kontakcie ze skórą powoduje pęcherze, trudno gojące się owrzodzenia i blizny [4]. Pary bromu wykazują umiarkowaną toksyczność. Skutki oddziaływania par bromu na organizm ludzki zostały określone na podstawie danych zebranych w czasie awarii lub wypadków podczas pracy. Do największego opisywanego w literaturze przedmiotu uwolnienia bromu doszło w latach osiemdziesiątych w Izraelu, gdzie w czasie 6–7 godzin do środowiska przedostały się 4 tony bromu [6]. Inne odnotowane wydarzenia odnoszą się do mniejszych wycieków. W 1984 roku w zakładach chemicznych w Genewie doszło do wycieku 550 kg bromu. Skutki działania toksycznego obserwowano tam u 91 osób, które narażone były na oddziaływanie bromu o stężeniu 1,3–3,25 mg/m³ [7]. W 2011 roku w Czelabińsku na dworcu kolejowym wyciekło 150 kg bromu (rys. 1). W wyniku tego zdarzenia hospitalizowano kilkadziesiąt osób.



Rys. 1. Wyciek bromu w Czelabińsku [8]

Badania przeprowadzone wśród osób zawodowo narażonych na kontakt z bromem wskazały, że stężenie bromu poniżej 0,7 mg/m³ nie powoduje żadnego wpływu na organizm ludzki [9]. Narażenie inhalacyjne na brom o stężeniu 1,3–3,25 mg/m³ powoduje podrażnienie oczu i górnych dróg oddechowych, kaszel, ból i zawroty głowy, nudności, nasilone odksztuszanie, osłabienie i światłowstręt [7]. Przy większych stężeniach mogą wystąpić trudności w oddychaniu i biegunki. Czasami obserwowane są wykwyty skórne na tułowie i kończynach podobne do objawów odry, które zanikają stopniowo [10]. Ciężkie napady duszności odnotowano przy stężeniu bromu 11–23 mg/m³. Według Aleksandrowa [5] po narażeniu osób na oddziaływanie bromu o stężeniu 200 mg/m³ może w krótkim czasie nastąpić śmierć.

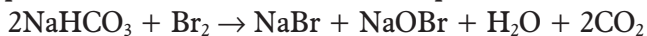
1. Unieszkodliwianie bromu

Rozlewiska bromu neutralizuje się roztworami zasadowymi. Opracowane instrukcje zalecają, by unieszkodliwianie bromu prowadzić, stosując wodne roztwory kwaśnego węglanu sodu. W pracy porównano możliwości neutralizacyjne wodnego roztworu kwaśnego węglanu sodu z możliwościami neutralizacyjnymi wodnych roztworów: węglanu sodu, wodorotlenku sodu o różnym stężeniu.

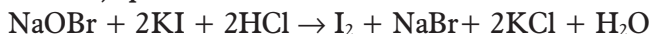
2. Metodyka badań

Do kolby stożkowej o pojemności 100 ml nalano 50 ml odpowiedniego roztworu neutralizującego (nasycony wodny roztwór NaHCO_3 o stężeniu $1,107 \text{ mol/dm}^3$, wodny roztwór Na_2CO_3 o stężeniu $1,094 \text{ mol/dm}^3$ oraz wodne roztwory NaOH o stężeniach: $0,55 \text{ mol/dm}^3$, $1,25 \text{ mol/dm}^3$, $2,5 \text{ mol/dm}^3$ i 5 mol/dm^3). Do odmierzonej objętości cieczy unieszkodliwiającej dodano odważoną ilość bromu, mieszając zawartość kolby stożkowej za pomocą mieszadła magnetycznego przez 5 minut. Następnie przeniesiono uzyskaną mieszaninę do rozdzielacza i ekstrahowano z niej za pomocą tetrachlorku węgla brom, który nie przereagował w nieorganiczne związki bromu. Ekstrakcję prowadzono kilkakrotnie – aż do zaniku barwy w kolejnej dodanej porcji CCl_4 . W ten sposób oddzielono wolny brom od fazy wodnej. Następnie do fazy wodnej dodano 50 ml 10-procentowego roztworu KI , zakwaszono kwasem solnym do lekko kwaśnego odczynu, reagenty wymieszano i wytrącony jod zmiareczkowano wodnym roztworem 1-molowego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. W naczyniu reakcyjnym zachodziły następujące reakcje chemiczne:

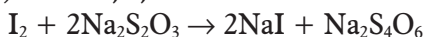
I) przekształcenie bromu w bromek i podbromin



II) redukcja podbrominu



III) redukcja jodu



3. Wyniki badań

Na podstawie objętości zużytego roztworu 1-molowego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ obliczano ilość bromu, która przereagowała w podbromin (NaOBr). Do obliczeń przyjęto następujące schematy stechiometryczne:



Wyniki badań eksperymentalnych i obliczeń przedstawiono w tabelach 1 i 2 [11].

Tabela 1. Zestawienie danych doświadczalnych, dotyczących badań roztworów neutralizujących brom

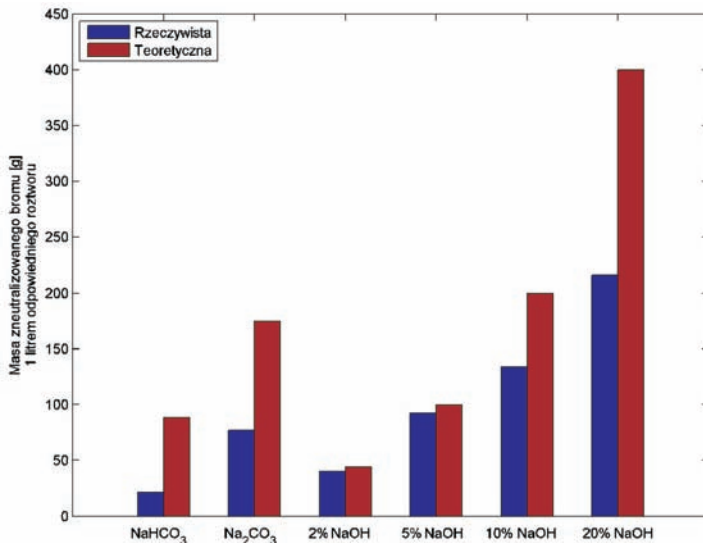
Roztwór neutralizujący	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Stężenie roztworu neutralizującego [mol/dm ³]	1,107	1,094	0,55	1,25	2,5	5
Ilość [ml] zużytego 1-molowego roztworu Na ₂ S ₂ O ₃ do zmiareczkowania wydzielonego jodu	13,4	48	25	57,8	84	135
Masa bromu [g] dodanego do 50 ml odpowiedniego roztworu	1,958	5,066	2,595	5,96	11,357	19,875
Masa bromu [g] zneutralizowanego za pomocą 50 ml odpowiedniego roztworu	1,071	3,836	1,998	4,619	6,712	10,788
Masa bromu [g] zneutralizowanego za pomocą 1 dm ³ odpowiedniego roztworu	21,42	76,71	39,96	92,38	134,25	215,76
Objętość bromu [ml] zneutralizowanego za pomocą 1 dm ³ odpowiedniego roztworu	6,87	24,59	12,81	29,62	43,04	69,18

Tabela 2. Neutralizacja bromu – porównanie teoretycznych i rzeczywistych możliwości neutralizacyjnych badanych roztworów

Roztwór neutralizujący	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Stężenie roztworu neutralizującego [mol/dm ³]	1,107	1,094	0,55	1,25	2,5	5
Teoretyczna masa bromu [g] zneutralizowanego za pomocą 1 dm ³ odpowiedniego roztworu	88,46	174,84	43,95	99,89	199,78	399,55
Rzeczywista masa bromu [g] zneutralizowanego za pomocą 1 dm ³ odpowiedniego roztworu	21,42	76,71	39,96	92,38	134,25	215,76

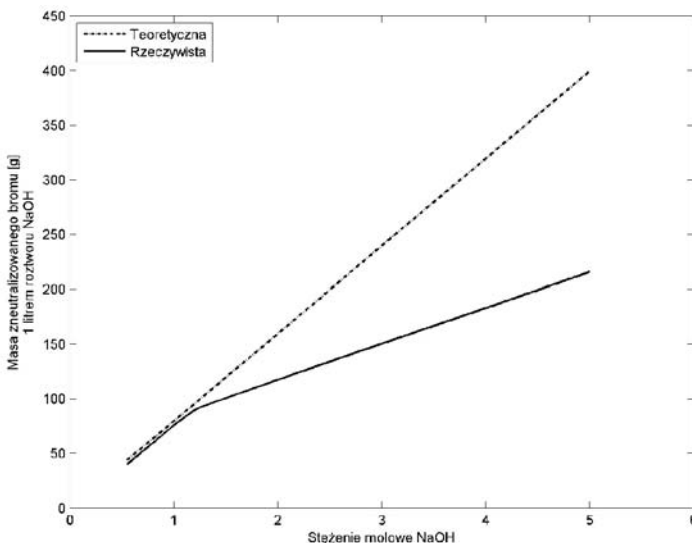
Wśród badanych roztworów neutralizujących najmniejszą ilość bromu zneutralizował nasycony roztwór NaHCO₃ (1 dm³ tego roztworu zneutralizował 21,42 g Br₂). Trzykrotnie lepsze rezultaty uzyskano w przypadku zastosowania 1,094 mol/dm³ Na₂CO₃ (1 dm³ zneutralizował 76,71g Br₂). Użyte roztwory NaHCO₃ i Na₂CO₃ posiadały podobne stężenie, pomimo tego 1 litr węgla sodu zneutralizował o ponad 55 g bromu więcej. Przy zastosowaniu tych neutralizatorów ilość zneutralizowanego bromu była znacznie niższa niż wartość obliczona teoretycznie (rys. 2). W przypadku NaHCO₃ była to wartość ponad 4-krotnie, a Na₂CO₃ ponad 2-krotnie mniejsza.

Zgodnie z teoretycznymi obliczeniami nasycony roztwór wodorowęglanu sodu powinien zneutralizować większą ilość bromu niż NaOH o stężeniu 0,55 mol/dm³. Uzyskane wyniki nie potwierdziły tej zależności. W przeprowadzonych badaniach użycie NaOH o tym stężeniu pozwoliło przereagować niemal dwukrotnie większej ilości bromu niż w przypadku NaHCO₃. Ilość zneutralizowanego bromu roztworem o stężeniu 0,55 mol/dm³ NaOH jest zbliżona do teoretycznie wyliczonej (rys. 3).



Rys. 2. Porównanie możliwości neutralizacji bromu za pomocą wybranych roztworów: nasyconego roztworu (ok. 1-molowego) NaHCO₃ i ok. 1-molowego Na₂CO₃ oraz roztworów NaOH o stężeniu: ok. 2%, 5%, 10% i 20%

Zestawienie danych otrzymanych po neutralizacji bromu roztworami wodorotlenku sodu o stężeniach: 1,25 mol/dm³, 2,5 mol/dm³, 5 mol/dm³ (rys. 3) pozwala stwierdzić, iż ilości zneutralizowanego bromu wzrasta liniowo wraz ze wzrostem stężenia roztworu NaOH. Jednak wraz ze wzrostem stężenia neutralizatora rośnie również różnica między rzeczywistą, a teoretyczną ilością zneutralizowanego bromu.



Rys. 3. Teoretyczne i rzeczywiste możliwości neutralizacji bromu za pomocą wybranych roztworów NaOH

4. Wnioski

1. Przeprowadzone badania w zakresie neutralizacji rozlewisk bromu wykazały, że powszechnie stosowana metoda unieszkodliwiania – neutralizacja kwaśnym węglanem sodu jest mniej skuteczna niż pozostałe metody przedstawione w pracy.
2. Wyniki badań doświadczalnych wykazały, że zastosowanie roztworu Na_2CO_3 zamiast roztworu NaHCO_3 o tym samym stężeniu powoduje neutralizację 3-krotnie większej ilości bromu.
3. Użycie roztworu NaOH o stężeniu $2,5 \text{ mol/dm}^3$ zamiast nasyconego roztworu NaHCO_3 pozwala unieszkodliwić 6-krotnie większą ilość bromu.
4. Stosując wodne roztwory NaOH o stężeniach powyżej $1,25 \text{ mol/dm}^3$, zaobserwowano liniowy wzrost ilości zneutralizowanego bromu wraz ze wzrostem stężenia NaOH . Wzrost ten jednak był mniejszy od teoretycznego obliczonego.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 10 sierpnia 2012 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (DzU z 2012, poz. 1018).
- [2] Bogdanik T.: Toksykologia kliniczna, Warszawa, PZWL, 1988.
- [3] Hou X. i in.: Determination of bromine and iodine in normal tissues from Beijing healthy adults. *Biol. Trace Elem. Res*, 1997, 56 (2), 225–230.
- [4] Wexler P. [red.]: *Encyclopaedis of toxicology*, Bromine, 1998, San Diego, Academic Press, 187–188.
- [5] Alexandrov D.: Bromine and compounds. *Encyclopaedia of occupational health and safety*, 1983, Geneva, International Labour Office, 326–329.
- [6] Carel R.S. i in.: Delayed health sequelae of accidental exposure to bromine gas. *J. Toxicol. Environ. Health*, 1992, 36(3), 273–277.
- [7] Morabia A. i in.: Accidental bromine exposure in an urban population: an acute epidemiological assessment, *Int. J. Epidemiol*, 1988, 17(1), 148–52.
- [8] www.youtube.com/watch?v=UTTO2nFA8I0 rmf (dostęp: 11.10.2013 r.).
- [9] Szymańska J., Bruchajzer E.: Brom dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 2006, 2(48), 31–49.
- [10] Łazariew N.W.: Szkodliwe substancje w przemyśle. Związki nieorganiczne i metaloorganiczne. T. II, Warszawa, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, 1956, 39–41.
- [11] Majder M.: Zapobieganie potencjalnym skażeniom chemicznym i likwidacja skażeń wybranymi substancjami chemicznymi podczas akcji ratownictwa chemicznego, praca inżynierska, WAT, 2003.

Małgorzata MAJDER-ŁOPATKA
Wojciech JAROSZ
Zdzisław SALAMONOWICZ
Anna DMOCHOWSKA

Bromine Neutralization

The article describes the influence of bromine on human organism. Some ways of rendering the bromine harmless have been indicated. The research results describing the influence of neutralizer and its concentration on the efficiency of neutralizing process have been presented. In the tests the following neutralizing solutions have been used: the NaHCO_3 of 1.107 mole/dm^3 concentration, the Na_2CO_3 of 1.094 mole/dm^3 concentration and the NaOH solutions of the following concentrations: 0.55 mole/dm^3 , 1.25 mole/dm^3 , 2.5 mole/dm^3 and 5 mole/dm^3 . The results of experimental tests showed that the least effective neutralizer was the saturated solution of sodium bicarbonate. It was presented that the use of the Na_2CO_3 solution instead of the NaHCO_3 solution of the same concentration caused the neutralization of 3 times bigger amount of bromine. The use of the NaOH of 0.55 mole/dm^3 concentration make over reaction of 3 times bigger amount of bromine possible comparing to acid sodium carbonate use. Sodium hydroxide of 2.5 mole/dm^3 concentration makes ineffective 6 times bigger amount of bromine than saturated solution of the NaHCO_3 . Using the NaOH water solutions of concentrations more than 1.25 mole/dm^3 the linear growth of neutralized bromine was observed with the growth of the NaOH concentration.

Keywords: bromine, neutralization, chemical and ecological rescue, HAZMAT.