

Sylwia Łakomska, Jacek A. Wiśniewski

Usuwanie jonów bromkowych z roztworów wodnych w procesie dializy Donnana

Jon bromkowy stanowi naturalny składnik wszystkich wód. Jego zawartość w wodach powierzchniowych i podziemnych waha się od kilku do ok. 800 mg/m³, jednak w niektórych przypadkach może nawet osiągnąć 2 g/m³ (np. w Jeziorze Galilejskim w Izraelu) [1, 2]. Na obecność bromków w wodach wpływa przede wszystkim rodzaj podłoża, z którym woda ma styczność oraz intruzja wód mórz i oceanów (zawierających ok. 65 gBr⁻/m³). Ponadto znaczna zawartość bromków w wodzie może być spowodowana obecnością glonów kumulujących w swoim składzie brom i jod w trakcie procesu biosyntezy [2]. Wśród antropogenicznych źródeł bromków wyróżnia się m.in. spływy z terenów rolniczych (na których stosuje się bromowane pestycydy), sól do rozmrażania ulic, a także dibromoetan stosowany jako dodatek do benzyn wysokooktanowych, w wyniku czego następuje emisja bromku i bromochloru poprzez gazy spalinowe do atmosfery.

Nie zaobserwowano dotąd szkodliwego wpływu bromków obecnych w wodzie przeznaczonej do spożycia na zdrowie człowieka [3]. Jednakże w wyniku dezynfekcji wody zawierającej jony bromkowe powstają uboczne produkty tego procesu, które są szkodliwe dla człowieka. Podczas stosowania chloru (jako środka dezynfekcyjnego) bromki utleniają się do kwasu podbromowego, tworząc z naturalnymi substancjami organicznymi bromowane trójhalometany. Są one znacznie bardziej mutagenne i kancerogenne, zatem stanowią większe niebezpieczeństwo dla zdrowia człowieka niż ich analogi (chlorowane THM) [1, 4, 5]. W wyniku dezynfekcji wody ozonem bromki są utleniane poprzez kwas podbromawy i jon podbrominowy do kancerogennych i mutagennych bromianów [6, 7]. Podczas ozonowania mogą powstawać również bromoorganiczne produkty utleniania, jednakże występują one w wodzie w niewielkich ilościach (poniżej dopuszczalnego). Ponieważ w czasie dezynfekowania wody do spożycia może tworzyć się wiele ubocznych produktów szkodliwych dla zdrowia człowieka [8], dlatego ich obecność w wodzie jest ściśle kontrolowana w UE i USA. Jednak brak dezynfekcji wody może grozić nieobliczalnymi skutkami (np. epidemia cholery w Limie w Peru w 1991 r.) [9], a ponadto ryzyko śmierci spowodowane obecnością patogenów w wodzie wodociągowej jest co najmniej 100-1000-krotnie większe niż ryzyko nowotworu spowodowanego występowaniem ubocznych produktów dezynfekcji [9]. Z tych względów

wskazane jest usunięcie prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji z wody przeznaczonej do spożycia.

Spośród metod usuwania bromków z wody na uwagę zasługuje proces koagulacji siarczanem glinu, w którym uzyskano 87% usunięcia bromków przy dawce 15 g/m³ [10], jednak skuteczność procesu zmalała do 40,8% przy większym stopniu zasolenia wody. Autorzy pracy [11] przeprowadzili badania nad możliwością usuwania prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji wykorzystując magnetyczną żywicę anionowymienną MIEX[®]. Stwierdzono, że nastąpiło znaczne zmniejszenie potencjału formowania THM, jednakże uzyskano małą skuteczność usuwania bromków (15÷45%) w zależności od początkowej zawartości bromków oraz zasadowości badanej wody. Najnowsze badania [12] dowiodły, że nawet rodzaj przeciwjonu w żywicy MIEX[®] nie wpływał w znaczący sposób na skuteczność usunięcia bromków. Uzyskano 61% i 53% usunięcia jonów Br⁻ z wody, odpowiednio na świeżych żywicach MIEX[®]-HCO₃ oraz MIEX[®]-Cl. Ponadto usunięcie bromków malało (na obu formach żywicy MIEX[®]) wraz z rosnącą liczbą regeneracji żywicy. Po kilkunastu regeneracjach żywicy bromki były usuwane jedynie w 25% (MIEX[®]-HCO₃) oraz 35% (MIEX[®]-Cl). Z kolei w pracy [13] przedstawiono skuteczność usuwania bromków w procesach nanofiltracji i koagulacji oraz w zintegrowanym procesie koagulacja–nanofiltracja. Stwierdzono, że jedynie w układzie zintegrowanym nastąpiło usunięcie bromków ze skutecznością 16,4% (siarczan glinu) i 17,8% (siarczan żelaza(II)).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem jonów bromkowych z roztworów wodnych w membranowym procesie wymiany anionów, określanym w literaturze naukowej jako dializa Donnana. W procesie tym membrana anionowymienna rozdziela dwa roztwory różniące się zarówno składem, jak i stężeniem – roztwór zasilający (czyli roztwór oczyszczany) oraz roztwór odbierający, tzw. koncentrat (roztwór soli, np. NaCl, o względnie dużym stężeniu). Gradient potencjałów chemicznych roztworów po obu stronach membrany wywołuje przepływ przeciwjonów grup jonowych membrany (tj. anionów) z koncentratu do roztworu zasilającego w celu wyrównania stężeń [14]. Ponieważ membrana anionowymienna uniemożliwia przepływ współjonów grup jonowych (tj. kationów) w tym samym kierunku, toteż do zachowania elektroneutralności roztworów zostaje wymuszony równoważny przepływ anionów w kierunku przeciwnym, tj. z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego. W ten sposób można usunąć z wody aniony szkodliwe dla zdrowia człowieka

(azotany, bromki) oraz aniony uciążliwe (siarczany, wodorowęglany), które utrudniają proces odsalania wody [14, 15]. Warto zaznaczyć, że usunięte jony zostają zastąpione jonami neutralnymi (tj. chlorkami), co oznacza, że dializa Donnan nie powoduje odsolenia roztworu. Ten ostani efekt można uzyskać w innym procesie z membranami jonowymiennymi, np. podczas elektrodializy [16, 17].

Metodyka badań

Proces dializy Donnana prowadzono w laboratoryjnej instalacji do dializy Goemasep 136 wyposażonej w 20 par komór z membranami anionowymiennymi Selemion AMV (Asahi Glass) lub Neosepta ACS (Tokuyama Corporation, Japonia). Ważniejsze parametry membran przedstawiono w tabeli 1 [18, 19].

Tabela 1. Wybrane parametry membran anionowymiennych
Table 1. Some parameters of the anion-exchange membranes tested

Parametr	Membrana	
	AMV	ACS
Pojemność jonowymienna suchej membrany, mmol/g	1,85	1,70
Zawartość wody, %	19,9	25,0
Grubość, mm	0,11	0,15

Powierzchnia czynna membran wynosiła 0,140 m². Proces prowadzono z recyrkulacją obu roztworów (zasilającego i odbierającego) aż do momentu uzyskania minimalnego stężenia jonów Br⁻ w roztworze zasilającym. Stosunek objętości roztworu zasilającego do odbierającego wynosił 4:1 (10 dm³:2,5 dm³). Roztworem zasilającym (tj. roztworem oczyszczanym) był roztwór modelowy lub woda naturalna. Roztwór modelowy charakteryzował się sumarycznym stężeniem anionów równym 9 mol/m³ i zawierał NaNO₃, NaHCO₃, NaCl (każdy o stężeniu 3 mol/m³) oraz NaBr (0,5 gBr/m³). Woda naturalna, która charakteryzowała się sumarycznym stężeniem anionów 3,7 mol/m³ (w tym [HCO₃⁻]=3 mol/m³, [Cl⁻]=0,4 mol/m³ i [SO₄²⁻]=0,3 mol/m³), wzbogacona była w NaBr (0,5 gBr/m³). Jako roztwór odbierający użyto NaCl o stężeniach 100 mol/m³, 200 mol/m³ lub 300 mol/m³.

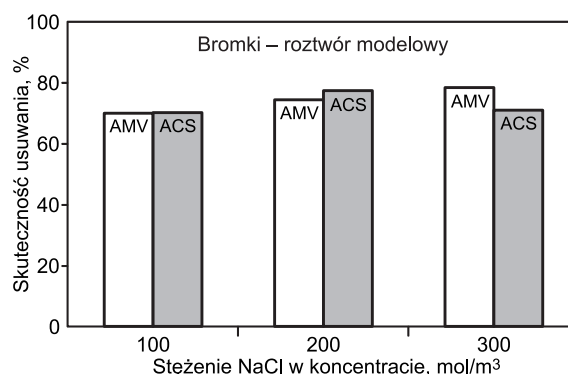
W czasie procesu określono zawartość anionów w roztworze zasilającym – ilość jonów NO₃⁻ oraz SO₄²⁻ określono przy użyciu spektrofotometru DREL 2000, natomiast HCO₃⁻ i Cl⁻ metodą miareczkową, stosując odpowiednio roztwory HCl lub AgNO₃. Zawartość jonów Br⁻ zmierzono przy użyciu chromatografu jonowego DIONEX ICS 1000 wyposażonego w kolumnę analityczną IONPAC AS9-HC. Pomiar ilości każdego anionu przeprowadzono dwukrotnie, a błąd analizy nie przekroczył 10%.

Wyniki badań

Usuwanie jonów bromkowych z roztworu modelowego

W pierwszym etapie badań określono wpływ zawartości soli w roztworze odbierającym na szybkość i skuteczność usuwania jonów bromkowych oraz jonów towarzyszących (azotanów i wodorowęglanów) z roztworu zasilającego, przy czym roztwór zasilający charakteryzował się wysokim sumarycznym stężeniem anionów (9 mol/m³). Analizując skuteczność usuwania bromków z oczyszczanego

roztworu stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia soli w koncentracie zwiększała się skuteczność ich usuwania z roztworu zasilającego (rys. 1).



Rys. 1. Skuteczność usuwania bromków z roztworu modelowego przy różnych stężeniach soli w koncentracie

Fig. 1. Efficiency of bromide ion removal from model solution at various NaCl concentrations in the receiver

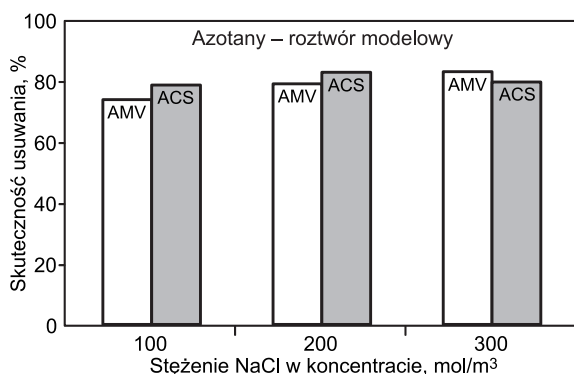
Przy stężeniu NaCl równym 100 mol/m³ skuteczność usuwania bromków wyniosła 70% przy użyciu zarówno membrany Selemion AMV, jak i Neosepta ACS. Zwiększenie stężenia jonów chlorkowych w odbiorniku (200 mol/m³) spowodowało wzrost skuteczności usuwania jonów bromkowych do 74% (Selemion AMV) oraz 77% (Neosepta ACS). Przy największym stężeniu soli w koncentracie (300 mol/m³) uzyskano 78% wymianę jonów bromkowych na jony chlorkowe w procesie z membraną Selemion AMV, podczas gdy skuteczność procesu z membraną Neosepta ACS wyniosła 71%. Z przedstawionych danych wynika, że wraz ze wzrostem stężenia NaCl w odbiorniku malało stężenie końcowe bromków w oczyszczanej wodzie, co oznacza wzrost skuteczności wymiany jonów Br⁻ na jony Cl⁻. Było to wynikiem zwiększonej siły napędowej dializy Donnana – wraz ze wzrostem stężenia soli w koncentracie rośnie gradient stężenia jonów napędowych (tj. chlorków) i ich strumień do roztworu zasilającego. W wyniku tego powstaje odpowiednio duży strumień anionów usuwanych z roztworu zasilającego do odbiornika. Zarazem duży gradient stężeń jonów Cl⁻ umożliwia transport jonów Br⁻ do roztworu odbierającego przeciwko rosnącemu (w czasie procesu) gradientowi stężeń. Analizując szybkość usuwania jonów bromkowych przy różnych stężeniach NaCl w koncentracie zaobserwowano, że w procesie dializy Donnana z membraną AMV strumień jonów Br⁻ z roztworu oczyszczanego zwiększał się wraz ze wzrostem stężenia soli w odbiorniku. Średni strumień (J) jonów Br⁻ (do osiągnięcia minimalnego stężenia tych jonów w roztworze zasilającym) wzrósł z 0,214·10⁻³ mol/m²h do 0,266·10⁻³ mol/m²h, przy zmianie stężenia NaCl w odbiorniku od 100 mol/m³ do 300 mol/m³ (tab. 2).

W procesie z membraną ACS stężenie soli w roztworze odbierającym nie wpływało w istotny sposób na szybkość usuwania bromków z roztworu zasilającego, a średni strumień jonów bromkowych był ponaddwukrotnie mniejszy niż przy zastosowaniu membrany AMV. Przyczyną tego zjawiska były różnice w strukturze oraz pojemności jonowymiennych obu testowanych membran. Neosepta ACS jest membraną monoanionoselektywną. Na powierzchni membrany znajduje się cienka, silnie usieciowana warstwa, która znacznie ogranicza transport dużych jonów jednowartościowych (HCO₃⁻) oraz jonów wielowartościowych, a także utrudnia przepływ mniejszych anionów (Br⁻, NO₃⁻, Cl⁻).

Tabela 2. Średni strumień jonów usuwanych z roztworu modelowego przez membrany przy różnym stężeniu NaCl w koncentracji
Table 2. Average flux of ions removed from the model solution with the membranes, at various NaCl concentrations in the receiver

NaCl mol/m ³	Selemion AMV				Neosepta ACS			
	czas, h	J _{Br⁻}	J _{NO_{3⁻}}	J _{HCO_{3⁻}}	czas, h	J _{Br⁻}	J _{NO_{3⁻}}	J _{HCO_{3⁻}}
		mol/m ² h				mol/m ² h		
100	1,5	0,214·10 ⁻³	0,122	0,072	3,5	0,102·10 ⁻³	0,065	0,020
200	1,5	0,248·10 ⁻³	0,130	0,070	3,5	0,110·10 ⁻³	0,058	0,021
300	1,5	0,266·10 ⁻³	0,145	0,073	3,5	0,100·10 ⁻³	0,059	0,020

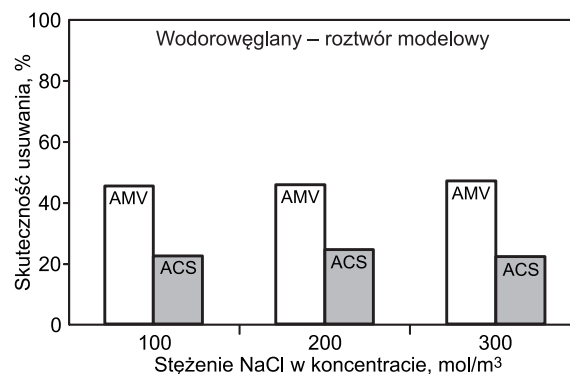
Analizując szybkość i skuteczność usuwania jonów towarzyszących (tj. azotanów i wodorowęglanów) zaobserwowano, że anionem usuwanym z największą szybkością i skutecznością były azotany, przy zastosowaniu zarówno membrany AMV, jak i ACS (tab. 2, rys. 2). Wynik ten należy wiązać z rozmiarem jonów – jony NO₃⁻ charakteryzują się małym promieniem jonu hydratyzowanego (0,335 nm), zatem usuwane są najszybciej z roztworu zasilającego [20]. Średni strumień jonów azotanowych, do osiągnięcia minimalnego stężenia bromków w roztworze oczyszczanym, wynosił 0,122÷0,145 mol/m²h w przypadku membrany AMV oraz 0,058÷0,065 mol/m²h w przypadku membrany ACS, przy stężeniu soli w koncentracji, odpowiednio, 100 mol/m³ i 300 mol/m³ (tab. 2). Azotany wymieniane były również na jony chlorkowe z największą skutecznością, która wynosiła 74÷83% w przypadku membrany AMV oraz 79÷83% w przypadku membrany ACS (rys. 2).



Rys. 2. Skuteczność usuwania azotanów z roztworu modelowego przy różnych stężeniach soli w koncentracji
Fig. 2. Efficiency of nitrate ion removal from model solution at various NaCl concentrations in the receiver

Promień jonu HCO₃⁻ jest wyraźnie większy (0,394 nm) od azotanowego, co utrudnia jego transport przez membranę [20]. Wodorowęglany transportowane są przez membranę ok. dwukrotnie wolniej w procesach z membraną AMV oraz ok. 3-krotnie wolniej w procesach z membraną ACS (w odniesieniu do średniego strumienia azotanów), co należy przypisać stosunkowo dużemu rozmiarowi tych jonów i oporowi, jaki towarzyszy ich przepływowi przez membranę anionowymienną, zwłaszcza monoanionoselekttywną ACS (tab. 2). Uzyskano skuteczność usuwania wodorowęglanów w przedziale: 45,4÷47% oraz 22,4÷24,5%, odpowiednio przy użyciu membran AMV i ACS, przy stężeniu NaCl w odbiorniku zmieniającym się w zakresie od 100 mol/m³ do 300 mol/m³ (rys. 3).

Promień hydratyzowanego jonu Br⁻ wynosi 0,330 nm i jest on porównywalny z promieniem jonu NO₃⁻ (0,335 nm), zatem jony bromkowe są usuwane z dużą skutecznością [20]. Jednakże strumień jonów Br⁻ do osiągnięcia minimalnego stężenia tych jonów w roztworze



Rys. 3. Skuteczność usuwania wodorowęglanów z roztworu modelowego przy różnych stężeniach soli w koncentracji
Fig. 3. Efficiency of bicarbonate ion removal from model solution at various NaCl concentrations in the receiver

oczyszczanym był najmniejszy spośród strumieni badanych anionów, co oznaczało, że jony bromkowe usuwane były z oczyszczanego roztworu z najmniejszą szybkością. Było to związane z względnie niskim stężeniem początkowym jonów bromkowych w roztworze (o 3 rzędy wielkości niższe od stężenia azotanów i wodorowęglanów). Toteż udział tych jonów w całkowitym strumieniu anionów przemieszczanych z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego był odpowiednio mały. Należy podkreślić, że strumienie anionów usuwanych z roztworu zasilającego (Br⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻) przez membranę monoanionoselekttywną ACS były znacznie mniejsze, w porównaniu ze strumieniami przez membranę AMV (tab. 2), co oznacza wydłużenie czasu procesu wymiany anionów. Zatem czas trwania procesu (do osiągnięcia minimalnego stężenia jonów Br⁻) wyniósł 1,5 h w procesie z membraną AMV oraz 3,5 h w procesie z membraną ACS. Reasumując, za membranę o najlepszych właściwościach w zakresie usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego uznano Selemion AMV, która umożliwiła prawie 80% wymianę bromków na jony chlorkowe, przy stężeniu NaCl w roztworze odbierającym równym 300 mol/m³.

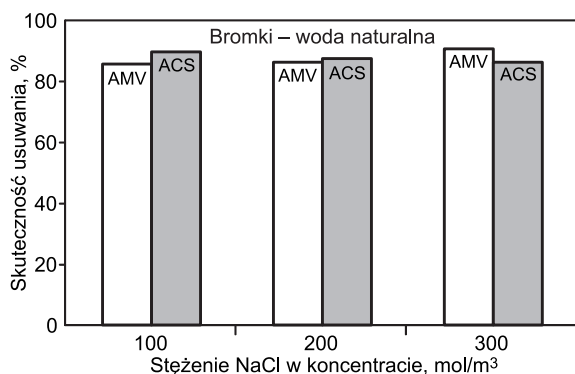
Usuwanie jonów bromkowych z wody naturalnej

Celem kolejnych badań była ocena wpływu stężenia soli w koncentracji oraz rodzaju membrany anionowymiennej na szybkość i skuteczność usuwania jonów bromkowych oraz anionów towarzyszących z wody naturalnej. Woda naturalna charakteryzowała się względnie małym stężeniem anionów (3,7 mol/m³), przy czym dominowały aniony o dużym rozmiarze promienia jonu hydratyzowanego, tj. wodorowęglany (0,394 nm) i siarczan (0,379 nm) [20].

Poddając analizie uzyskane wyniki badań stwierdzono, że osiągnięto zadowalającą skuteczność usuwania jonów bromkowych przy najmniejszym stężeniu NaCl w koncentracji równej 100 mol/m³ (rys. 4). Przy tym stężeniu soli skuteczność usuwania jonów Br⁻ wynosiła 86% i 90%,

Tabela 3. Średni strumień jonów usuwanych z wody naturalnej przez membrany przy różnym stężeniu NaCl w koncentracie
Table 3. Average flux of ions removed from natural water with the membranes, at various NaCl concentrations in the receiver

NaCl mol/m ³	Selecion AMV				Neosepta ACS			
	czas, h	J _{Br⁻}	J _{SO₄²⁻}	J _{HCO₃⁻}	czas, h	J _{Br⁻}	J _{SO₄²⁻}	J _{HCO₃⁻}
		mol/m ² h				mol/m ² h		
100	2,0	0,209·10 ⁻³	0,01	0,073	2,0	0,219·10 ⁻³	0,002	0,048
200	1,5	0,289·10 ⁻³	0,01	0,089	1,5	0,292·10 ⁻³	0,002	0,052
300	1,5	0,310·10 ⁻³	0,01	0,088	2,0	0,220·10 ⁻³	0,001	0,036

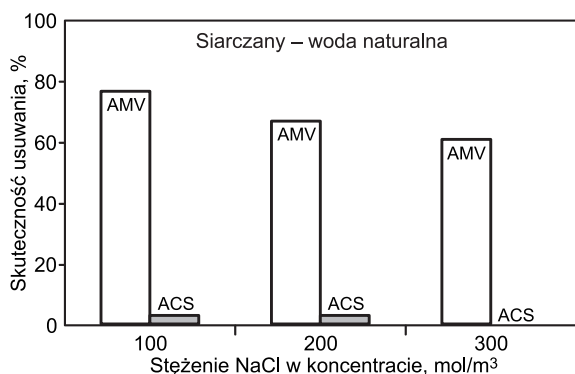


Rys. 4. Skuteczność usuwania bromków z wody naturalnej przy różnych stężeniach soli w koncentracie

Fig. 4. Efficiency of bromide ion removal from natural water at various NaCl concentrations in the receiver

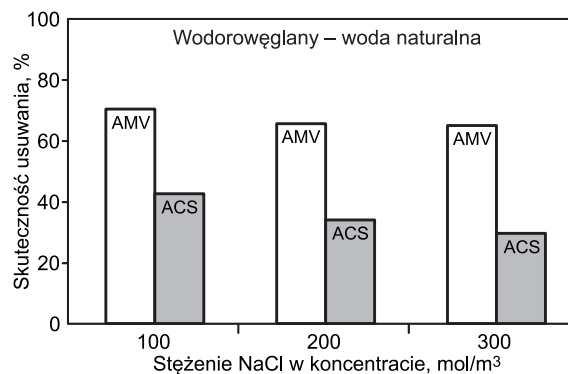
odpowiednio z zastosowaniem membran Selecion AMV i Neosepta ACS. Zwiększenie stężenia NaCl do 300 mol/m³ spowodowało nieznaczną poprawę skuteczności usuwania bromków (do 91%) tylko w procesie z membraną Selecion AMV, natomiast nie miało praktycznie wpływu na usuwanie tych jonów przez membranę ACS. Oznacza to, że w celu uzyskania podobnej skuteczności usuwania jonów Br⁻ przy zastosowaniu membrany AMV (91%) należy zastosować trzykrotnie większe stężenie soli w odbiorniku, w porównaniu z membraną ACS.

Zaobserwowane zjawisko było ściśle powiązane z wymianą pozostałych, dominujących anionów w badanej wodzie (rys. 5 i 6). Membrana AMV pozwoliła na skuteczne usunięcie siarczanów (76%) i wodorowęglanów (70%) przy stężeniu NaCl równym 100 mol/m³. Wzrost gradientu stężenia jonów napędowych (NaCl) do 300 mol/m³ spowodował zmniejszenie skuteczności usuwania anionów towarzyszących – siarczany były usuwane ze skutecznością 61%, a wodorowęglany 65%. Wynikało to z krótszego czasu procesu dializy Donnana przy zastosowaniu największego stężenia



Rys. 5. Skuteczność usuwania siarczanów z wody naturalnej przy różnych stężeniach soli w koncentracie

Fig. 5. Efficiency of sulfate ion removal from natural water at various NaCl concentrations in the receiver



Rys. 6. Skuteczność usuwania wodorowęglanów z wody naturalnej przy różnych stężeniach soli w koncentracie

Fig. 6. Efficiency of bicarbonate ion removal from natural water at various NaCl concentrations in the receiver

NaCl w koncentracie (300 mol/m³). Czas procesu potrzebny do osiągnięcia minimalnego stężenia bromków w wodzie wynosił 2 h przy stężeniu NaCl równym 100 mol/m³ oraz 1,5 h przy stężeniu 300 mol/m³ (tab. 3). Z kolei zastosowanie membrany monoanionoselektywnej ACS pozwoliło osiągnąć odmiennie efekty. Membrana ta, o zwartej strukturze powierzchniowej, utrudnia przepływ anionów o dużym rozmiarze, tj. siarczanów i wodorowęglanów. Siarczany były wymieniane na jony chlorkowe ze skutecznością tylko 3%, natomiast wodorowęglany – 43% (przy stężeniu NaCl 100 mol/m³). Wzrost stężenia NaCl w roztworze odbierającym (do 300 mol/m³) nie miał istotnego wpływu na skuteczność usuwania jonów towarzyszących – uzyskano całkowite zatrzymanie siarczanów oraz 29% usunięcie wodorowęglanów. Zatem membrana monoanionoselektywna (Neosepta ACS) skutecznie spowalniała transport anionów o dużych rozmiarach (SO₄²⁻ i HCO₃⁻), a to z kolei spowodowało wzrost skuteczności usuwania bromków z oczyszczanej wody.

Analizując przebieg usuwania anionów z wody naturalnej stwierdzono, że w procesie wymiany anionów z membraną AMV szybkość usuwania bromków zwiększała się wraz ze wzrostem gradientu stężeń jonów chlorkowych w roztworze odbierającym – średni strumień tych jonów (J) wzrastał z 0,209·10⁻³ mol/m²h do 0,310·10⁻³ mol/m²h przy wzroście stężeniu soli w roztworze odbierającym ze 100 mol/m³ do 300 mol/m³ (tab. 3). Podobną tendencję zaobserwowano wobec szybkości usuwania wodorowęglanów – średni strumień jonów HCO₃⁻ (do osiągnięcia minimalnego stężenia bromków w roztworze zasilającym) wzrastał z 0,073 mol/m²h do 0,088 mol/m²h, w zakresie stężenia NaCl od 100 mol/m³ do 300 mol/m³. Siarczany były usuwane ze stałą szybkością (0,01 mol/m²h) w całym zakresie stężenia soli w roztworze odbierającym (100÷300 mol/m³). Najwolniej usuwane były bromki, pomimo iż są jonami najmniejszymi. Przyczyną tego zjawiska było bardzo małe stężenie początkowe tych jonów

w oczyszczanej wodzie, toteż ich udział w całkowitym strumieniu usuwanych anionów z wody był niewielki. Rosnący strumień zarówno bromków, jak i wodorowęglanów wraz ze wzrostem stężenia soli w roztworze odbierającym był spowodowany rosnącym gradientem stężeń jonów napędowych w układzie. Powodowało to wzrost strumienia chlorków z odbiornika do oczyszczanej wody, a to z kolei wywołało odpowiednio większy strumień usuwanych z wody jonów Br^- i HCO_3^- w kierunku przeciwnym, tj. z roztworu zasilającego do koncentratu.

Zastosowanie membrany monoanionoselektywnej ACS w procesie dializy Donnana dało odmienne rezultaty. Membrana ma zwartą strukturę powierzchniową, która spowalniała przepływ anionów o dużym rozmiarze (siarczanów i wodorowęglanów). W rezultacie strumień jonów HCO_3^- był ok. dwukrotnie mniejszy niż strumień tych jonów przez membranę AMV. Siarczany, jako duże jony dwuwartościowe, były natomiast niemal całkowicie zatrzymywane przez silnie usieciowaną membranę ACS.

Reasumując, membrana Neosepta ACS skutecznie ograniczała przepływ dużych anionów (siarczanów i wodorowęglanów), dzięki czemu uzyskano skuteczne usunięcie bromków (90%), przy najmniejszym stężeniu soli w koncentracie równym 100 mol/m^3 . Aby uzyskać podobną skuteczność usuwania jonów Br^- (91%) przy zastosowaniu membrany AMV, należało zastosować trzykrotnie większe stężenie soli w odbiorniku (300 mol/m^3). Zatem ze względu na koszty przygotowania roztworu odbierającego wskazane było zastosowanie membrany Neosepta ACS. Ponadto membrana ta zatrzymywała znaczną część jonów wodorowęglanowych (53%), których obecność jest pożądana w wodzie przeznaczonej do spożycia (szczególnie przy małym zasoleniu wody).

Ponowne wykorzystanie chlorku sodu z odpadowego koncentratu po dializie Donnana

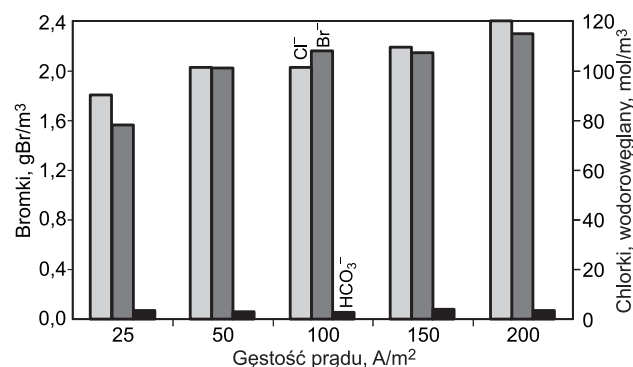
Celem tej części badań była ocena możliwości odzyskiwania w procesie elektrodializy chlorku sodu z odpadowego koncentratu po dializie Donnana i jego ponownego wykorzystania w procesie dializy Donnana. W wyniku membranowej wymiany anionów powstaje odpadowy koncentrat, czyli chlorek sodu z domieszką soli sodowych, których aniony zostały przetransportowane z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego. Po procesie stężenie NaCl w roztworze odbierającym zależy przede wszystkim od stężenia początkowego soli w koncentracie oraz od stężenia początkowego jonów usuwanych z oczyszczanej wody. Wyniki badań wskazały, że w przypadku koncentratu o stężeniu początkowym NaCl równym 100 mol/m^3 , jego stężenie końcowe w roztworze odbierającym wynosiło ok. 70 mol/m^3 . Z kolei stężenie pozostałych anionów było większe niż ich stężenie początkowe w roztworze oczyszczanym, gdyż proces dializy Donnana prowadzono w układzie zateżniania koncentratu, przy stosunku objęściowym roztworu zasilającego do koncentratu równym 4:1 ($10 \text{ dm}^3:2,5 \text{ dm}^3$).

Przeprowadzono badania nad możliwością odzyskiwania chlorku sodu w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX z odpadowego koncentratu po dializie Donnana z membraną ACS. Roztwór odbierający był wcześniej wykorzystany do usuwania bromków oraz jonów towarzyszących (siarczanów i wodorowęglanów) z wody naturalnej. Skład odpadowego koncentratu po procesie dializy Donnana, który poddano odzyskowi w procesie elektrodializy, przedstawia tabela 4.

Tabela 4. Skład roztworu poddanego elektrodializie
Table 4. Composition of the solution treated by electrodialysis

Składnik, jednostka	Wartość
$[\text{NaCl}]$, mol/m^3	71
$[\text{Br}^-]$, mg/m^3	1490
$[\text{HCO}_3^-]$, mol/m^3	3,1
$[\text{SO}_4^{2-}]$, mol/m^3	0,03

Odpadowy koncentrat pełnił w procesie elektrodializy funkcję roztworu odsalanego (diluatu), z którego jony były transportowane do roztworu zateżnianego (koncentratu). W celu uzyskania założonego stężenia NaCl w koncentracie równego 100 mol/m^3 , proces elektrodializy prowadzono przy stosunku objęściowości diluatu do koncentratu $5 \text{ dm}^3:2,5 \text{ dm}^3$. Badania przeprowadzono przy pięciu wartościach gęstości prądu: 25 A/m^2 , 50 A/m^2 , 100 A/m^2 , 150 A/m^2 i 200 A/m^2 . Przyjęty zakres gęstości prądu miał na celu sprawdzenie, czy przy jej małych wartościach aniony balastowe (HCO_3^- , SO_4^{2-} i Br^-) pozostaną w diluacie w większym stopniu niż przy dużych wartościach tego parametru. Rezultaty zostały przedstawione na rysunku 7.



Rys. 7. Porównanie skuteczności elektrodializy odpadowego roztworu po dializie Donnana przy różnej gęstości prądu

Fig. 7. Efficiency of electrodesalination of spent solution after Donnan dialysis, achieved with different current densities

Porównując skuteczność procesu elektrodializy przy różnych gęstościach prądu stwierdzono, że najmniejsza z badanych wartości (25 A/m^2) nie pozwoliła osiągnąć wymaganego stężenia soli w koncentracie (100 mol/m^3), natomiast pozostałe wartości spełniły ten warunek. Jednakże należy zauważyć, że do roztworu odzyskiwanej soli transportowane były również aniony balastowe – bromki oraz częściowo wodorowęglany. Uwzględniając potencjalne wykorzystanie odzyskanego roztworu soli do ponownego usuwania jonów bromkowych z wody w procesie dializy Donnana, za najkorzystniejszą gęstość prądu uznano 50 A/m^2 , przy której zanieczyszczenie jonami bromkowymi było najmniejsze – $2017 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$ (rys. 7). Siarczany zostały natomiast całkowicie zatrzymane przez membranę Neosepta ACS.

Tabela 5. Skład roztworu odbierającego odzyskanego w procesie elektrodializy

Table 5. Composition of the receiving solution recovered in the electrodesalination process

Składnik, jednostka	K1	K2	K3
$[\text{NaCl}]$, mol/m^3	101	101	101
$[\text{Br}^-]$, mg/m^3	2105	1221	1616
$[\text{HCO}_3^-]$, mol/m^3	2,79	1,49	1,67
$[\text{SO}_4^{2-}]$, mol/m^3	0,00	0,00	0,00

Tabela 6. Skuteczność usuwania anionów (R) z wody z wykorzystaniem różnych roztworów odbierających (Neosepta ACS, NaCl, 100 mol/m³)
 Table 6. Efficiency of anion removal (R) from natural water obtained with various receiving solutions (Neosepta ACS, NaCl, 100 mol/m³)

Roztwór odbierający	Czas h	Br ⁻		HCO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
		R %	J _{sr} mol/m ² h	R %	J _{sr} mol/m ² h	R %	J _{sr} mol/m ² h
Czysty NaCl	2,0	90,0	0,219·10 ⁻³	42,6	0,048	2,8	0,0017
Odzyskany K1	1,5	60,7	0,203·10 ⁻³	19,5	0,033	6,7	0,0021
Odzyskany K2	1,0	78,0	0,408·10 ⁻³	35,7	0,085	6,9	0,0028
Odzyskany K3	1,0	71,5	0,349·10 ⁻³	31,7	0,072	10,0	0,0036

W kolejnym etapie badań określono przydatność odzyskanego koncentratu w procesie elektrodializy do usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej (zawierającej 0,5 gBr⁻/m³) w procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS. Skład odzyskanego roztworu odbierającego oraz jego zmodyfikowane postacie przedstawiono w tabeli 5.

Pod nazwą K1 występuje odzyskany roztwór odbierający otrzymany w procesie elektrodializy przy gęstości prądu 50 A/m². Koncentrat K1 poddano modyfikacji w celu zmniejszenia udziału jonów balastowych (Br⁻, HCO₃⁻). Zatem roztwór odbierający K1 rozcieńczono wodą zdejonizowaną w stosunku 1:2, a następnie uzupełniono chlorkiem sodu do wymaganego stężenia (100 mol/m³). W ten sposób uzyskano koncentrat o nowym składzie jonowym, występujący pod nazwą K2. Roztwór o nazwie K3 otrzymano natomiast w procesie elektrodializy prowadzonej do momentu osiągnięcia w koncentracji stężenia NaCl równego 50 mol/m³ – wówczas udział jonów balastowych był odpowiednio mniejszy. Następnie koncentrat uzupełniono chlorkiem sodu do wymaganego stężenia soli (100 mol/m³). Tak przygotowane koncentraty (K1, K2, K3) zastosowano do wymiany anionów w wodzie naturalnej w celu sprawdzenia, jak różny udział jonów balastowych (Br⁻, HCO₃⁻) będzie wpływał na skuteczność procesu dializy Donnana. W tabeli 6 porównano szybkość i skuteczność usuwania bromków oraz anionów towarzyszących (HCO₃⁻, SO₄²⁻) z wody z wykorzystaniem różnych roztworów odbierających – czystego roztworu NaCl oraz roztworów NaCl przygotowanych na bazie koncentratu odzyskanego w procesie elektrodializy. Można zaobserwować, że modyfikacja składu koncentratu otrzymanego w procesie elektrodializy wpływała na szybkość i skuteczność usuwania jonów bromkowych oraz jonów towarzyszących z wody. Najlepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu koncentratu K2, ponieważ charakteryzował się najmniejszym udziałem balastowych jonów (Br⁻, HCO₃⁻) spośród wszystkich roztworów odzyskanej soli.

Analizując dane zawarte w tabelach 5 i 6 stwierdzono, że wraz ze spadkiem stężenia anionów balastowych, tj. bromków i wodorowęglanów w roztworze odbierającym, wzrastała szybkość oraz skuteczność ich usuwania z wody. Ponadto zauważono, że skuteczność usuwania jonów Br⁻ i HCO₃⁻ z roztworu zasilającego z wykorzystaniem odzyskanego koncentratu K2 była tylko nieznacznie mniejsza w porównaniu z procesem, w którym zastosowano roztwór czystej soli. Ponieważ membrana monoanionoselektywna zatrzymuje dwuwartościowe jony siarczanowe, toteż z wody usuwane są praktycznie jony Br⁻ oraz w ograniczonym stopniu jony HCO₃⁻. Aniony te są przenoszone do odbiornika przeciwko względnie wysokiemu gradientowi stężeń tych jonów (wynika to z obecności w odzyskanym

roztworze soli jonów Br⁻ i HCO₃⁻). W efekcie, skuteczność usuwania bromków i wodorowęglanów z wody była mniejsza w porównaniu z procesem, w którym zastosowano czystą sól. Należy jednak podkreślić, że skuteczność usuwania bromków z wody z wykorzystaniem odzyskanego koncentratu K2 była stosunkowo duża, co pozwala przyjąć, że proces odzyskiwania chlorku sodu z odpadowego roztworu po dializie Donnana jest uzasadniony.

Wnioski

♦ Membrana Selemion AMV umożliwiła wymianę jonów bromkowych na neutralne jony chlorkowe w ilości ok. 80%, przy stężeniu soli w roztworze odbierającym równym 300 mol/m³. Proces wymiany anionów z membraną Neosepta ACS pozwolił na skuteczne usunięcie bromków z roztworu modelowego (77%) przy stężeniu NaCl w roztworze odbierającym równym 200 mol/m³. Jednakże ze względu na zwartą strukturę powierzchniową membrany monoanionoselektywnej ACS, wymagany był 2,5-krotnie dłuższy czas procesu (do osiągnięcia minimalnego stężenia jonów Br⁻), w porównaniu z membraną Selemion AMV.

♦ W procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS uzyskano skuteczne usunięcie bromków (90%) z wody naturalnej przy względnie małym stężeniu soli w koncentracji (100 mol/m³). W celu uzyskania podobnej skuteczności usuwania jonów Br⁻ (91%), przy zastosowaniu membrany AMV, należało zastosować trzykrotnie większe stężenie soli w odbiorniku (300 mol/m³).

♦ Proces dializy Donnana z monoselektywną membraną anionowymienną był ekonomicznie uzasadniony wówczas, gdy roztwór zasilający charakteryzował się niewielkim stężeniem anionów o małym rozmiarze (np. azotanów), przy podwyższonym stężeniu dużych anionów (np. siarczanów i wodorowęglanów). Z powodu specyficznej struktury membrany ACS, przepływ jonów bromkowych ulegał wówczas intensyfikacji, przy jednocześnie ograniczonej skuteczności usuwania dużych anionów.

♦ Proces elektrodializy z membranami ACS/CMX umożliwił skuteczne odzyskanie chlorku sodu z odpadowego koncentratu po procesie dializy Donnana z membranami ACS (powstałego podczas oczyszczania wody naturalnej). Przy gęstości prądu równej 50 A/m² uzyskano najlepszą skuteczność procesu – wymagane stężenie NaCl w koncentracji (100 mol/m³) oraz możliwe małe zanieczyszczenie jonami balastowymi (Br⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻).

♦ Skuteczność usuwania bromków z wody w procesie wymiany jonów z wykorzystaniem odzyskanego koncentratu była stosunkowo duża (78%), co pozwala stwierdzić, że odzyskiwanie w procesie elektrodializy chlorku sodu z odpadowego koncentratu po dializie Donnana jest uzasadnione.

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2007–2010, jako projekt badawczy nr NN 523 4489 33.

LITERATURA

1. R.S. MAGAZINOVIC, B.C. NICHOLSON, D.E. MULCAHY, D.E. DAVEY: Bromide levels in natural waters: Its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. *Chemosphere* 2004, Vol. 57, No. 4, pp. 329–335.
2. A. GIERAK, R. LEBODA: Analiza azotanów i bromianów powstających podczas dezynfekcji wody ozonem. *Ochrona Środowiska* 1999, vol. 21, nr 4, ss. 13–16.
3. T. MYLLYKANGAS, T.K. NISSINEN, A. HIRVONEN, P. RANTAKOKKO, T. VARTIAINEN: The Evaluation of ozonation and chlorination on disinfection by-product formation for a high-bromide water. *Ozone: Science and Engineering* 2005, Vol. 27, pp. 19–26.
4. J. SOHN, G. AMY, Y. YOON: Bromide ion incorporation into brominated disinfection by-products. *Water, Air & Soil Pollution* 2006, Vol. 174, No. 1–4, pp. 265–277.
5. T. MYLLYKANGAS, T.K. NISSINEN, J. MAKI-PAAKKANEN, A. HIRVONEN, T. VARTIAINEN: Bromide affecting drinking water mutagenicity. *Chemosphere* 2003, Vol. 53, No. 7, pp. 745–756.
6. E. AGUS, N. VOUTCHKOV, D.L. SEDLAK: Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review. *Desalination* 2009, Vol. 237, pp. 214–237.
7. A.K. BIŃ, W. MOŻARYN: Problem bromianów – współczesny stan badań oraz modyfikacje technologii uzdatniania wody do picia. *Ochrona Środowiska* 1999, vol. 21, nr 3, ss. 49–56.
8. E. ZBIEĆ, J.R. DOJLIDO: Uboczne produkty dezynfekcji. *Ochrona Środowiska* 1999, vol. 21, nr 3, ss. 37–44.
9. J. NAWROCKI: Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat. *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 4, ss. 3–12.
10. F. GE, L. ZHU: Effects of coexisting anions on removal of bromide in drinking water by coagulation. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 151, pp. 676–681.
11. T.H. BOYER, P.C. SINGER: Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors. *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 7, pp. 1265–1276.
12. K.M. WALKER, T.H. BOYER: Long-term performance of bicarbonate-form anion exchange: Removal of dissolved organic matter and bromide from the St. Johns River, FL, USA. *Water Research* 2011, Vol. 45, No. 9, pp. 2875–2886.
13. K. LISTIARINI, J.T. TOR, D.D. SUN, J.O. LECKIE: Hybrid coagulation–nanofiltration membrane for removal of bromate and humic acid in water. *Journal of Membrane Science* 2010, Vol. 365, pp. 154–159.
14. J. WIŚNIEWSKI: Ion exchange by means of Donnan dialysis as a pretreatment process before electrodialysis. *Environment Protection Engineering* 2006, Vol. 32, No. 2, pp. 47–66.
15. J. WIŚNIEWSKI, S. KLIBER: Donnan dialysis – A useful method of troublesome anion removal from water. *Environment Protection Engineering* 2008, Vol. 34, No. 2, pp. 95–104.
16. K. MAJEWSKA-NOWAK, J. KAWIECKA-SKOWRON: Skuteczność odsalania roztworów barwników organicznych w procesie elektrodializy. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 2, ss. 11–15.
17. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, J. WIŚNIEWSKI, S. ŁAKOMSKA, A. URBANOWSKA: Elektrodialityczne oczyszczanie solanki po regeneracji jonitów wykorzystywanych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 2, ss. 35–38.
18. Asahi Glass Company: Selemion ion-exchange membranes (katalog firmowy).
19. Tokuyama Corporation: Neosepta® – Grades and properties of ion-exchange membrane (katalog firmowy).
20. E.R. NIGHTINGALE: Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *Journal of Physical Chemistry* 1959, Vol. 63, pp. 1381–1387.

Lakomska, S., Wisniewski, J.A. Bromide Ion Removal from Water Solutions by Donnan Dialysis. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 1, pp. 33–39.

Abstract: The primary objective of this experimental study was to remove bromide ions from water by an anion-exchange membrane process. The experiments involved Donnan dialysis, which was carried out with two types of anion-exchange membranes, Selemion AMV or Neosepta ACS, at various NaCl concentrations in the receiver. The experimental set-up was fed with a model solution or natural water varying in ionic composition. The highest efficiency of bromide removal from the model solution amounted to 78% and was achieved with Selemion AMV at a NaCl concentration in the receiver of 300 mol/m³. The most efficient

bromide removal from natural water totaled 90% and was obtained with Neosepta ACS at a relatively low NaCl concentration in the receiver, which amounted to 100 mol/m³. Another major objective of the experiments was to assess the potential for recovering sodium chloride from the spent concentrate (after Donnan dialysis) by the electrodialysis process. The concentrate recovered *via* this route was reused for bromide ion removal from natural water in the Donnan dialysis process involving Neosepta ACS. The extent of bromide removal from natural water in the ion exchange process combined with the reuse of the concentrate recovered was comparatively high amounting to 78%.

Keywords: Bromide, Donnan dialysis, anion-exchange membrane, recovery, electrodialysis.