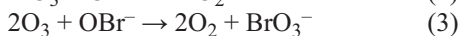
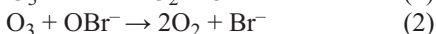


Jacek A. Wiśniewski, Sylwia Kliber

## Usuwanie bromianów z roztworów wodnych w membranowym procesie wymiany anionowej

Jednym z podstawowych procesów układu oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia jest dezynfekcja, a jednym z najsilniejszych i najskuteczniejszych dezynfektantów stosowanych w tym procesie jest ozon. Rosnące zainteresowanie ozonem w wielu krajach [1] jest związane z tym, że pozwala on ograniczyć powstawanie wielu halogenowych ubocznych produktów utleniania i skutecznie dezaktywuje mikroorganizmy odporne na typowe dezynfektanty (np. oocysty pierwotniaków *Cryptosporidium parvum* – odporne na chlor i dwutlenek chloru [2]). Należy jednak pamiętać, że w procesie ozonowania wody zawierającej bromki powstają jony bromianowe ( $\text{BrO}_3^-$ ), które mają właściwości kancerogenne. Badania przeprowadzone przez autorów pracy [3] wskazują, że w wyniku ozonowania wody o względnie małym stężeniu bromków ( $160 \text{ mg/m}^3$ ), zawartość bromianów w wodzie po ozonowaniu dochodziła do  $30 \text{ mg/m}^3$  (przy założeniu dawki ozonu i czasu kontaktu niezbędnych do 99% dezaktywacji oocyst *C. parvum*). Jednak ilość bromianów w wodzie po ozonowaniu może osiągnąć  $80 \text{ mg/m}^3$ , przy podwyższonym stężeniu bromków w wodzie surowej (ok.  $600 \text{ mg/m}^3$ ) [3,4].

Powstawanie bromianów w wodzie w trakcie ozonowania opisują reakcje chemiczne, zgodnie z którymi ozon utlenia jon bromkowy do jonu podbrominowego ( $\text{OBr}^-$ ), który następnie jest utleniany do jonu bromianowego ( $\text{BrO}_3^-$ ) [1]:



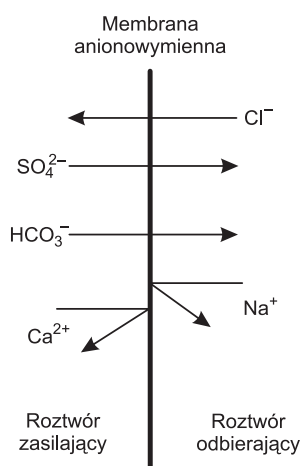
Badania przeprowadzone przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) wskazują na wyraźną kancerogenność bromianów. Przy stężeniu bromianów w wodzie do picia równym  $5 \text{ mg/m}^3$  ryzyko choroby nowotworowej wynosi  $10^{-4}$ , natomiast przy stężeniu  $0,5 \text{ mg/m}^3 - 10^{-5}$  [5]. Oznacza to, że w grupie dorosłych osób spożywających wodę o takim stężeniu bromianów w ilości  $2 \text{ dm}^3/\text{d}$ , odpowiednio jedna osoba na 10 tys. lub jedna osoba na 100 tys. może zachorować na nowotwór [6]. Z powyższych względów dopuszczalne stężenie bromianów w wodzie do picia w krajach Unii Europejskiej wynosi obecnie  $10 \text{ mg/m}^3$  [7,8]. Taka sama wartość została niedawno ustalona przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) [9].

Spośród metod usuwania bromianów z wody największej uwagi poświęca się adsorpcji na granulowanym węglu aktywnym [10–13], podczas której zaadsorbowany jon bromianowy ( $\text{BrO}_3^-$ ) redukowany jest na powierzchni węgla do jonu podbrominowego ( $\text{OBr}^-$ ), a następnie do jonu bromkowego ( $\text{Br}^-$ ) [10]. W procesie redukcji bromianów uczestniczą powierzchniowe grupy funkcyjne węgla aktywnego. Zaobserwowano, że skuteczność redukcji bromianów (wynosząca początkowo ok. 60%) ulega po dwóch miesiącach stopniowemu zmniejszeniu, a po trzech miesiącach redukcja bromianów zanika, co jest skutkiem stopniowego przekształcenia węgla aktywnego w złożo biologicznie aktywne, które nie wykazuje zdolności do adsorpcji i redukcji bromianów. Przyczyną tego zjawiska jest brak redukujących grup funkcyjnych na powierzchni węgla biologicznie aktywnego [12]. Badano również możliwość zastosowania innych procesów do usuwania bromianów z wody. W wyniku koagulacji siarczanem glinu uzyskano 26% usunięcia bromianów, przy stosunkowo dużej dawce koagulantu równej  $100 \text{ g/m}^3$  [14]. Z kolei w procesie nświetlania wody promieniami UV uzyskano skuteczność usuwania bromianów tylko 19% przy dawce promieniowania UV ponad 10-krotnie większej od dawki stosowanej do dezynfekcji wody [15].

Najlepszą skuteczność usuwania bromianów z wody można osiągnąć w procesach membranowych. W procesie elektrodializy odwracalnej usunięcie bromianów dochodzi do 64%, a w procesie odwróconej osmozy wynosi 96% [16]. Należy jednak zaznaczyć, że w procesach elektrodializy i odwróconej osmozy usuwane są z wysoką skutecznością także substancje rozpuszczone (skuteczność odsalania dochodzi do 98%), toteż w przypadku wody o małym zasoleniu taki efekt nie jest wskazany.

Autorzy przeanalizowali możliwość usuwania bromianów z wody metodą wymiany anionowej. W procesie tym, zwanym dializą Donnana, membrana anionowymienna rozdziela dwa roztwory – roztwór zasilający (zawierający aniony, które należy usunąć) oraz roztwór odbierający (roztwór prostej soli, np.  $\text{NaCl}$ , o stosunkowo dużym stężeniu – do  $1 \text{ kmol/m}^3$ ) (rys. 1).

Gradient potencjałów chemicznych po obu stronach membrany powoduje przepływ jonów ujemnych (tzw. przeciwnionów) z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego. Ponieważ przepływ jonów dodatnich (tj. współjonów grup jonowych membrany) w tym samym kierunku nie jest możliwy, dlatego w celu zachowania elektroneutralności obu roztworów, równoważna ilość przeciwnionów transportowana jest z roztworu zasilającego do odbierającego [17].



Rys. 1. Schemat dializy Donnana z membraną anionowymienną  
Fig. 1. Flow diagram for Donnan dialysis using an anion-exchange membrane

W wyniku tego procesu aniony w roztworze zasilającym zostają zastąpione jonami obojętnymi z roztworu odbierającego, np. chlorkami. W ten sposób można usunąć z wody zarówno aniony szkodliwe dla zdrowia człowieka (azotany), jak i aniony uciążliwe (siarczany, wodorowęglany), które utrudniają proces odsalania wody [18,19].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem bromianów z roztworów wodnych w membranowym procesie wymiany anionowej.

## Metodyka badań

Proces dializy Donnana (rys. 1) przeprowadzono w laboratoryjnej instalacji do dializy (Goemasep 136) wyposażonej w 20 par komór z membranami anionowymiennymi Selemion AMV, Neosepta AFN lub Neosepta ACS. Ważniejsze parametry membran przedstawiono w tabeli 1 [20,21].

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

Parametr	Membrana		
	Selemion AMV	Neosepta AFN	Neosepta ACS
Pojemność jonowymienna, mmol/g	1,85	3,15	1,70
Zawartość wody, %	19,9	64,8	25,0
Grubość, mm	0,11	0,12	0,15

Powierzchnia czynna membran wynosiła 0,14 m<sup>2</sup>. Proces prowadzono z recyrkulacją obu roztworów, tj. zasilającego i odbierającego, do momentu ustalenia się stężenia równowagowego jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> w roztworze zasilającym. Stosunek objętości roztworu zasilającego i odbierającego wynosił 4:1 (10 dm<sup>3</sup>:2,5 dm<sup>3</sup>).

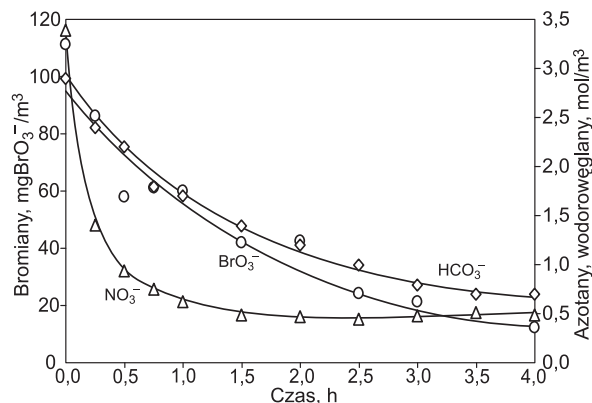
Badany roztwór (tj. roztwór zasilający) zawierał następujące składniki: NaNO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaCl (o stężeniu 3 mol/m<sup>3</sup> każdy) oraz NaBrO<sub>3</sub> (o stężeniu 100 mg/m<sup>3</sup>). Jako roztwór odbierający użyto roztwór NaCl o stężeniu 50 mol/m<sup>3</sup>, 100 mol/m<sup>3</sup>, 200 mol/m<sup>3</sup> lub 300 mol/m<sup>3</sup>.

W czasie procesu mierzono stężenie anionów w roztworze zasilającym. Stężenie jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> określono metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru DREL 2000. Stężenie jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup> określono metodą miareczkową, stosując odpowiednio roztwory HCl lub AgNO<sub>3</sub>, natomiast stężenie jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> mierzono przy

użyciu spektrofotometru UV mini 1240 (Shimadzu), stosując jodek 3,3'-dimetylonafitydyny [22].

## Wyniki badań

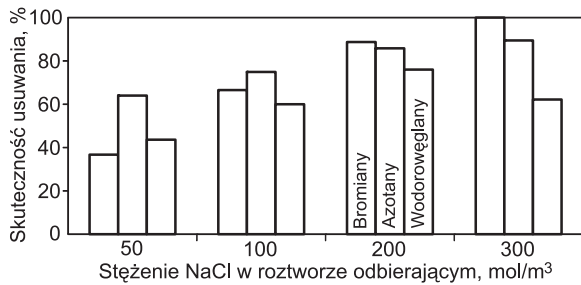
Na rysunku 2 przedstawiono przebieg wymiany anionów i skuteczność ich usuwania z roztworu zasilającego przy użyciu membrany Selemion AMV.



Rys. 2. Przebieg wymiany anionowej z membraną Selemion AMV (stężenie NaCl w roztworze odbierającym 200 mol/m<sup>3</sup>)  
Fig. 2. Anion exchange obtained with Selemion AMV membrane (NaCl concentration in the receiving solution, 200 mol/m<sup>3</sup>)

Można zauważyć, że skuteczność usuwania jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> była zbliżona (odpowiednio 88,7% i 85,5%), natomiast usunięcie jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> było mniej skuteczne (75,9%). Efekt ten należy wiązać z rozmiarem jonów. Promień zhydratyzowanego jonu BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> wynosi 0,353 nm i jest on porównywalny z promieniem jonu NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,335 nm) [23], natomiast promień jonu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> jest wyraźnie większy (0,394 nm), co utrudnia jego transport przez membranę. Jednocześnie zaobserwowano istotne różnice w szybkości transportu jonów przez membranę. Jonem usuwanym najszybciej z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego były azotany. Średni strumień tych jonów do stanu ich równowagi wynosił 0,085 mol/m<sup>2</sup>h (przy stężeniu soli w roztworze odbierającym równym 200 mol/m<sup>3</sup>), w wyniku czego wymiana jonów Cl<sup>-</sup> na jony NO<sub>3</sub><sup>-</sup> była procesem szybkim i o dużej skuteczności. Z kolei wodorowęglany były transportowane przez membranę ok. 2-krotnie wolniej – średni strumień tych jonów do stanu równowagi wynosił 0,047 mol/m<sup>2</sup>h, co należy przypisać stosunkowo dużemu rozmiarowi tych jonów i oporowi, jaki towarzyszył ich przepływowi przez membranę anionowymienną. Najmniejsza szybkość przenoszenia wystąpiła w przypadku jonów bromianowych – średni strumień jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> do osiągnięcia stężenia równowagowego tych jonów wynosił tylko 0,014·10<sup>-3</sup> mol/m<sup>2</sup>h. Było to związane ze względnie małym stężeniem jonów bromianowych w roztworze – o 3 rzędy wielkości mniejsze od stężenia azotanów i wodorowęglanów – toteż udział tych jonów w całkowitym strumieniu anionów przenoszonych z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego był odpowiednio mały.

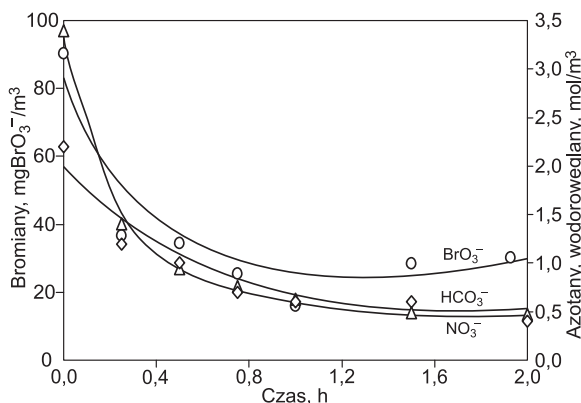
Na rysunku 3 przedstawiono wpływ stężenia soli w roztworze odbierającym na skuteczność wymiany anionów w procesie z membraną Selemion AMV. Rosnąca skuteczność usuwania jonów z roztworu zasilającego wynikała ze zwiększonej siły napędowej dializy Donnana – wraz ze wzrostem stężenia NaCl w koncentracie rośnie gradient stężeń jonów napędowych (tj. chlorków) i ich strumień do roztworu zasilającego. W wyniku tego powstaje odpowiednio duży strumień anionów z roztworu zasilającego



Rys. 3. Wpływ stężenia NaCl w roztworze odbierającym na skuteczność usuwania anionów z membraną Selemion AMV  
Fig. 3. Effect of NaCl concentration in the receiving solution on the efficiency of anion removal achieved with the Selemion AMV membrane

do roztworu odbierającego. Duży gradient stężenia jonów  $\text{Cl}^-$  umożliwił jednocześnie transport jonów  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{HCO}_3^-$  do koncentratu przeciwko rosnącemu (w czasie procesu) gradientowi stężenia.

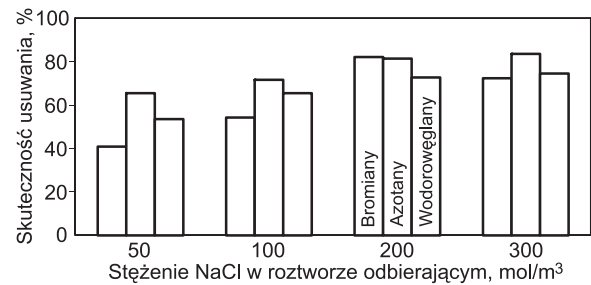
Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono skuteczność wymiany anionów przy użyciu membrany Neosepta AFN. Membrana ta charakteryzuje się dużą pojemnością jonowymienną i zawartością wody (tab. 1), co przyspiesza i ułatwia przepływ, szczególnie dużych, przeciwnych grup jonowych membrany. Luźna struktura membrany pozwoliła osiągnąć stosunkowo duże wartości średniego strumienia usuwanych anionów – 0,200 mol/m<sup>2</sup>h (azotany), 0,117 mol/m<sup>2</sup>h (wodorowęglany) i 0,042·10<sup>-3</sup> mol/m<sup>2</sup>h (bromiany) (przy stężeniu NaCl w roztworze odbierającym równym 200 mol/m<sup>3</sup>). Jednocześnie zaobserwowano, że skuteczność usuwania jonów  $\text{HCO}_3^-$  była w tym procesie wyraźnie większa (rys. 5) niż w procesie z membraną Selemion AMV (rys. 3). Spowodowało to jednak pogorszenie skuteczności usuwania bromianów z roztworu, co było związane z luźną strukturą membrany AFN, która ułatwia przenoszenie jonów o dużym rozmiarze – stężenie równowagowe jonów  $\text{HCO}_3^-$  w roztworze zasilającym ustaliło się na niższym poziomie, podczas gdy stężenie jonów  $\text{BrO}_3^-$  było większe w porównaniu z wynikami procesu z membraną Selemion AMV.



Rys. 4. Przebieg wymiany anionowej z membraną Neosepta AFN (stężenie NaCl w roztworze odbierającym 200 mol/m<sup>3</sup>)  
Fig. 4. Anion exchange attained with the Neosepta AFN membrane (NaCl concentration in the receiving solution, 200 mol/m<sup>3</sup>)

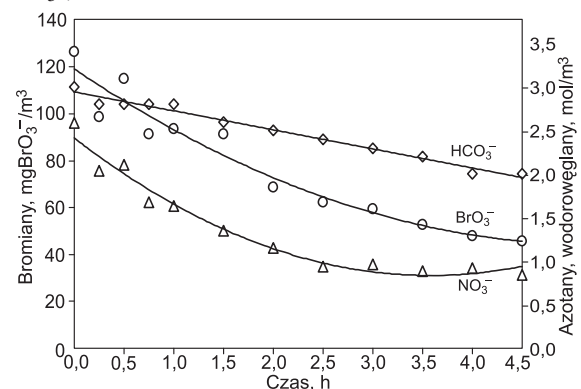
Duża zawartość wody w membranie Neosepta AFN sprzyjała nie tylko transportowi anionów z roztworu zasilającego, lecz także przeciekowi soli z roztworu odbierającego. Stwierdzono, że przy stężeniu NaCl w roztworze odbierającym równym 200 mol/m<sup>3</sup> przeciek soli wynosił 0,208 mol/m<sup>2</sup>h. Skutkiem przecieku soli do oczyszczanego roztworu było zwiększenie stężenia soli w tym roztworze po dializie Donnana.

Na rysunkach 6 i 7 pokazano przebieg wymiany anionowej w procesie z membraną Neosepta ACS i skuteczność



Rys. 5. Wpływ stężenia NaCl w roztworze odbierającym na skuteczność usuwania anionów z membraną Neosepta AFN  
Fig. 5. Effect of NaCl concentration in the receiving solution on the efficiency of anion removal obtained with the Neosepta AFN membrane

ich usuwania przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym. Specyficzna struktura tej membrany (związana z obecnością na jej powierzchni cienkiej, silnie usieciowanej warstwy) spowodowała, że przepływ dużych anionów przez membranę był utrudniony. Należy przede wszystkim zwrócić uwagę na znacznie wolniejszy przebieg wymiany anionów, w porównaniu do membran Selemion AMV i Neosepta AFN. Średni strumień jonów  $\text{NO}_3^-$  w tym procesie wynosił tylko 0,030 mol/m<sup>2</sup>h, jonów  $\text{HCO}_3^-$  – 0,021 mol/m<sup>2</sup>h, a jonów  $\text{BrO}_3^-$  – 0,011·10<sup>-3</sup> mol/m<sup>2</sup>h (przy stężeniu NaCl w roztworze odbierającym wynoszącym 200 mol/m<sup>3</sup>). Oznacza to, że osiągnięcie stężenia równowagowego wymienianego anionu w roztworze zasilającym wymagało odpowiednio długiego czasu. Zwarta powierzchniowa struktura membrany Neosepta ACS powodowała nie tylko zmniejszenie szybkości przenoszenia anionów, ale także skuteczności ich usuwania. Przy korzystnym stężeniu NaCl w roztworze odbierającym równym 200 mol/m<sup>3</sup>, usunięcie jonów  $\text{BrO}_3^-$  wynosiło 63,8%, jonów  $\text{NO}_3^-$  – 67,6%, a jonów  $\text{HCO}_3^-$  – tylko 33,3% (rys. 7). Zaobserwowano również, że zwiększenie stężenia NaCl w roztworze odbierającym spowodowało względnie niewielki przyrost skuteczności usuwania anionów (rys. 7). Był to efekt obecności silnie usieciowanej warstwy powierzchniowej membrany, która utrudniała przepływ zarówno mniejszych jonów ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ), jak i jonów o większym rozmiarze ( $\text{HCO}_3^-$ ).

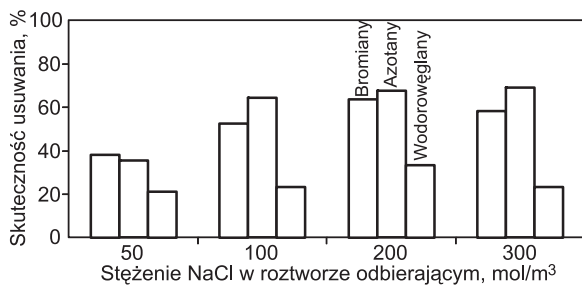


Rys. 6. Przebieg wymiany anionowej z membraną Neosepta ACS (stężenie NaCl w roztworze odbierającym 200 mol/m<sup>3</sup>)  
Fig. 6. Anion exchange achieved with Neosepta ACS membrane (NaCl concentration in the receiving solution, 200 mol/m<sup>3</sup>)

Interesujących danych dostarcza porównanie skuteczności usuwania bromianów przy użyciu różnych membran anionowymiennych (rys. 8).

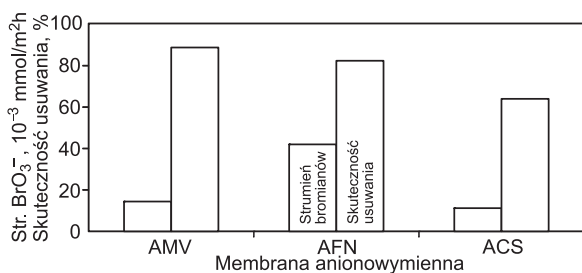
Membrana Neosepta AFN zapewniła największą szybkość usuwania bromianów, jednak skuteczność ich usuwania była mniejsza (82,2%) niż w procesie z membraną Selemion AMV (88,7%). Ponadto, biorąc pod uwagę znaczny





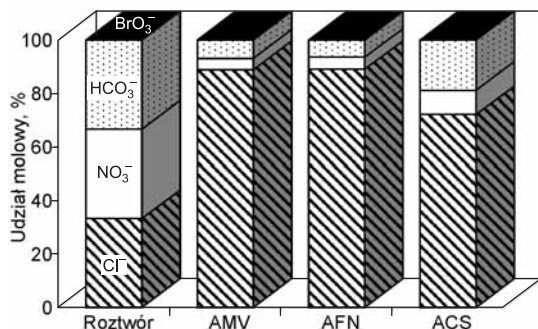
Rys. 7. Wpływ stężenia NaCl w roztworze odbierającym na skuteczność usuwania anionów z membraną Neosepta ACS  
Fig. 7. Effect of NaCl concentration in the receiving solution on the efficiency of anion removal obtained with the Neosepta ACS membrane

przeciek soli z roztworu odbierającego do zasilającego w procesie z membraną Neosepta AFN, za membranę o najkorzystniejszych właściwościach w zakresie usuwania bromianów z wody należy uznać membranę Selemion AMV.



Rys. 8. Porównanie skuteczności usuwania bromianów przy użyciu różnych membran anionowymiennych (stężenie NaCl w roztworze odbierającym 200 mol/m³)  
Fig. 8. Comparison of bromate removal efficiencies attained with the anion-exchange membranes tested (NaCl concentration in the receiving solution, 200 mol/m³)

W wyniku wymiany anionów istotnej zmianie uległ skład jonowy roztworu surowego (rys. 9). Po procesie z membraną Selemion AMV udział molowy chlorków zwiększył się z 33,3% do 88,8%. Z kolei udział molowy pozostałych anionów uległ znacznemu zmniejszeniu – azotanów z 33,3% do 4,3%, wodorowęglanów z 33,3% do 6,9% i bromianów z 0,01% do 0,001%. Zmieniony skład jonowy roztworu był oczywiście wynikiem wymiany anionów w roztworze surowym ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{BrO}_3^-$ ) na jony chlorkowe. Warto zaznaczyć, że skutkiem tego procesu było znaczne usunięcie szkodliwych anionów – azotanów i bromianów, których stężenie zostało zmniejszone odpowiednio do wartości 27,0  $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$  i 11,3  $\text{mgBrO}_3^-/\text{m}^3$  (przy stężeniu NaCl w roztworze odbierającym równym 200 mol/m³).



Rys. 9. Skład jonowy roztworu surowego oraz po wymianie anionowej przy użyciu różnych membran (stężenie NaCl w roztworze odbierającym 200 mol/m³)  
Fig. 9. Ionic composition of the solution before and after anion exchange by means of the membranes tested (NaCl concentration in the receiving solution, 200 mol/m³)

## Wnioski

◆ Proces wymiany anionowej, prowadzony przy użyciu membrany anionowymiennej, umożliwił skuteczne usunięcie anionów z wody (w tym szkodliwych azotanów i bromianów) i zastąpienie ich jonami neutralnymi (chlorkami). Szybkość i skuteczność usuwania anionów z roztworu zależała m.in. od rodzaju membrany anionowymiennej i stężenia NaCl w roztworze odbierającym.

◆ Największą skuteczność usuwania szkodliwych anionów z roztworu uzyskano w procesie z membraną Selemion AMV. Przy stężeniu NaCl w roztworze odbierającym równym 200 mol/m³ uzyskano 89% usunięcia bromianów i 85% usunięcia azotanów. Zwiększenie stężenia NaCl do 300 mol/m³ umożliwiło całkowite usunięcie bromianów i 89% usunięcia azotanów.

◆ Proces wymiany anionowej przy użyciu membrany o luźnej strukturze (Neosepta AFN) charakteryzował się 2÷3-krotnie większą szybkością usuwania anionów z roztworu. Jednak z powodu zwiększonego usuwania jonów  $\text{HCO}_3^-$ , skuteczność usuwania jonów  $\text{BrO}_3^-$  uległa zmniejszeniu (w porównaniu np. z membraną Selemion AMV).

◆ Zastosowanie do wymiany anionowej membrany o zwartej strukturze powierzchniowej (Neosepta ACS) spowodowało 2÷3-krotne zmniejszenie szybkości usuwania anionów z roztworu, przy jednoczesnym zmniejszeniu skuteczności ich usuwania (w porównaniu z membraną Selemion AMV).

## LITERATURA

1. T.P. BONACQUISTI: A drinking water utility's perspective on bromide, bromate and ozonation. *Toxicology* 2006, Vol. 221, pp. 145–148.
2. 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.
3. K. TYROVOLA, E. DIAMADOPOULOS: Bromate formation during ozonation of groundwater in coastal areas in Greece. *Desalination* 2005, Vol. 176, pp. 201–209.
4. J. NAWROCKI: Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat. *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 4, ss. 3–12.
5. H.P. WAGNER, B.V. PEPICH, D.P. HAUTMAN, D.J. MUNCH: Analysis of 500 ng/L levels of bromate in drinking water by direct injection suppressed ion chromatography coupled with a single, pneumatically delivered post column reagent. *J. Chromatogr. A* 1999, Vol. 850, pp. 119–129.
6. T.F. MARHABA, K. BENGRAINE: Review of strategies for minimizing bromate formation resulting from drinking water ozonation. *Clean Techn. Environ. Policy* 2003, Vol. 5, pp. 101–112.
7. Quality for Water Intended for Human Consumption. European Parliament and Council Directive, No. 98/83/EC, 1998.
8. B. WICHROWSKA, A. KANCLERZ, D. MAZIARKA: Interpretacja zmian w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. dotyczącym jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 4, ss. 3–10.
9. Draft Guideline for Drinking Water Quality. World Health Organization, Geneva 2003.
10. 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, pp. 2797–2804.

11. 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. 3, pp. 2959–2970.
12. M.J. KIRISTS, V.L. SNOEYINK, J.C. KRUIHOF: The reduction of bromate by granular activated carbon. *Water Research* 2000, Vol. 34, pp. 4250–4260.
13. W.J. HUANG, Y.L. CHENG: Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate. *Sep. Purif. Technol.* 2008, Vol. 59, pp. 101–107.
14. 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, No. 1-3, pp. 211–217.
15. 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, pp. 211–217.
16. J.P. VAN DER HOEK, D.O. RIJNBENDE, C.J.A. LOKIN, P.A.C. BONNE, M.T. LOONEN, J.A.M.H. HOFMAN: Electrodialysis as an alternative for reverse osmosis in an integrated membrane system. *Desalination* 1998, Vol. 117, pp. 159–172.
17. H. STRATHMANN: Ion-exchange membrane separation processes. Elsevier, Amsterdam 2004.
18. J. WIŚNIEWSKI, A. RÓŻAŃSKA: Donnan dialysis with anion-exchange membranes as a pretreatment step before electro-dialytic desalination. *Desalination* 2006, Vol. 191, pp. 210–218.
19. J. WIŚNIEWSKI: Ion exchange by means of Donnan dialysis as a pretreatment process before electro-dialysis. *Environ. Prot. Eng.* 2006, Vol. 32, pp. 47–66.
20. J. WIŚNIEWSKI, A. RÓŻAŃSKA: Zmiękczenie i denitryfikacja wody w procesach dialitycznych. Politechnika Wrocławska, Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska, Seria SPR nr 3, Wrocław 2006 (praca niepublikowana).
21. Asahi Glass Company: Selemion ion-exchange membranes. Katalog firmowy.
22. Merck applications: Bromate in water and drinking water. Photometric determination with 3,3'-dimethylnaftidin and iodine.
23. E.R. NIGHITINGALE: Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.* 1959, Vol. 63, pp. 1381–1387.

**Wisniewski, J.A., Kliber, S. Removal of Bromates from Aqueous Solutions by Anion Exchange in a Membrane Process. *Ochrona Srodowiska* 2009, Vol. 31, No. 2, pp. 35–39.**

**Abstract:** The objective of the study was the removal of bromates from water solutions by an anion-exchange membrane process. Donnan dialysis was conducted in a laboratory dialytic set-up (Goemasep 136) equipped with 20 cell pairs and three types of anion-exchange membranes: Selemion AMV, Neosepta AFN or Neosepta ACS. The highest efficiencies of bromate removal, 89% and 100%, were obtained with Selemion AMV, at NaCl concentrations in the receiving solution amounting to 200 mol/m<sup>3</sup> and 300 mol/m<sup>3</sup>, respectively. It has been observed that when use was made of the Neosepta AFN membrane (characterized by a loose structure), anion exchange proceeded at a faster rate as

compared to the other membranes tested, but the efficiency of bromate removal was lower. The application of the Neosepta ACS membrane (of a dense surface structure) produced the lowest values of both rate and efficiency of anion removal (including those for bromates). It has been demonstrated that the process of anion exchange conducted with anion-exchange membranes not only brought about a highly efficient removal of the harmful bromates and nitrates from the water, but also enabled their substitution with neutral ions (chlorides). The rate and efficiency with which the anions were removed during the process depended, *inter alia*, on the type of the anion-exchange membrane and the concentration of NaCl in the receiving solution.

**Keywords:** Anion exchange, anion-exchange membrane, bromates, nitrates, bicarbonates.