

POLITECHNIKA WROCLAWSKA  
INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA

Rozprawa doktorska

**USUWANIE JONÓW BROMKOWYCH I BROMIANOWYCH  
Z WODY Z WYKORZYSTANIEM JONOWYMIENNYCH  
PROCESÓW MEMBRANOWYCH**

**Sylwia Łakomska**

Promotor:

dr hab. inż. Jacek A. Wiśniewski, Prof. PWr

Wrocław, 2012

**Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń**

BC	–	chlorek benzetonium
BC-Mont	–	montmorillonit modyfikowany chlorkiem benzetonium
BCAA	–	kwasy bromochlorooctowe
BDCAA	–	kwasy bromodichlorooctowe
BWA	–	biologicznie aktywny węgiel
CPC	–	chlorek cetylpirydyny
CPC-Mont	–	montmorillonit modyfikowany chlorkiem cetylpirydyny
CPC-PWA	–	węgiel pylisty modyfikowany chlorkiem cetylpirydyny
CTAB	–	bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
CTAB-Mont	–	montmorillonit modyfikowany bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym
CTAB-PWA	–	węgiel pylisty modyfikowany bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym
CTAC	–	chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy
CTAC-PWA	–	węgiel pylisty modyfikowany chlorkiem heksadecylotrimetyloamoniowym
DBAA	–	kwasy dibromooctowe
DBCAA	–	kwasy dibromochlorooctowe
DCAA	–	kwasy dichlorooctowe
DD	–	dializa Donnana
ED	–	elektrodializa
EDR	–	elektrodializa odwracalna
GFH	–	granulowany hydroksytlenek żelaza
GWA	–	granulowany węgiel aktywny
HAA	–	kwasy halogenooctowe
HAA-Cl	–	chlorowane kwasy halogenooctowe
HAA-Br	–	bromowane kwasy halogenooctowe
HFMBfR	–	bioreaktor membranowy (z ang. <i>hollow-fibre membrane biofilm reactor</i> )
IARC	–	Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (z ang. <i>International Agency for Research on Cancer</i> )
IEMB	–	bioreaktor z membraną anionowymienną (z ang. <i>ion exchange membrane bioreactor</i> )
LDH	–	dwuwarstwowe wodorotlenki (z ang. <i>layered double hydroxides</i> )
MBAA	–	kwasy monobromooctowe
MCAA	–	kwasy monochlorooctowe
MIB	–	metyloizoborneol
MIEX	–	magnetyczna żywica jonowymienna (z ang. <i>magnetic ion exchange resin</i> )

## Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

---

Mont	–	montmorillonit
NF	–	nanofiltracja
NOM	–	naturalna materia organiczna (z ang. <i>natural organic matter</i> )
NZVI	–	żelazo zerowartościowe o rozmiarze nanocząstek (z ang. <i>nanoscale zerovalent iron</i> )
PANI	–	elektroda węglowa modyfikowana polianiliną
PWA	–	pylisty węgiel aktywny
RO	–	odwrócona osmoza
RWO	–	rozpuszczony węgiel organiczny
SM-PWA	–	pylisty węgiel aktywny modyfikowany kationowymi surfaktantami
SRB	–	mikroorganizmy redukujące siarczany (z ang. <i>sulphate-reducing bacteria</i> )
TBAA	–	kwask tribromooctowy
TCAA	–	kwask trichlorooctowy
THM	–	trihalometany
THM-Cl	–	chlorowane trihalometany
THM-Br	–	bromowane trihalometany
TOX	–	halogenowe pochodne związków organicznych
UPD	–	uboczne produkty dezynfekcji
UPU	–	uboczne produkty utleniania
USEPA	–	Agencja Ochrony Środowiska w Stanach Zjednoczonych (z ang. <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
WHO	–	Światowa Organizacja Zdrowia (z ang. <i>World Health Organization</i> )
WNO	–	węgiel nieorganiczny
$A$	–	powierzchnia membran jednego znaku, $m^2$
$A_1$	–	jednostkowa powierzchnia membrany, $0,0036 m^2$
$a_i$	–	aktywność jonu „i”
$C$	–	stężenie, $\mu g/dm^3$
$CD$	–	stężenie dopuszczalne, $\mu g/dm^3$
$C_K$	–	końcowe stężenie jonowe roztworu, mM
$c$	–	stężenie grup jonowych w membranie, $mol/cm^3$
$c_i$	–	stężenie jonu „i” w membranie, $mol/cm^3$
$D_i$	–	współczynnik dyfuzji jonu „i” w membranie, $cm^2/s$
$F$	–	stała Faraday’a ( $96484,56 C/mol$ )

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

---

$I$	– natężenie prądu, A
$I_{lim}$	– graniczna gęstość prądu, A
$i_{lim}$	– graniczna gęstość prądu, A/m <sup>2</sup>
$J_i$	– strumień jonu „i”, mol/(cm <sup>2</sup> ·s)
$J_{\dot{s}r}^{Br^- \text{ lub } BrO_3^-}$	– średni strumień bromków lub bromianów z roztworu zasilającego do odbiornika, mol/(m <sup>2</sup> ·h)
$J_{\dot{s}r}^{Cl^-}$	– średni strumień chlorków z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego, mol/(m <sup>2</sup> ·h)
$J_{\dot{s}r}^{HCO_3^-}$	– średni strumień wodorowęglanów z roztworu zasilającego do odbiornika, mol/(m <sup>2</sup> ·h)
$J_{\dot{s}r}^{NO_3^-}$	– średni strumień azotanów z roztworu zasilającego do odbiornika, mol/(m <sup>2</sup> ·h)
$J_{\dot{s}r}^{SO_4^{2-}}$	– średni strumień siarczanów z roztworu zasilającego do odbiornika, mol/(m <sup>2</sup> ·h)
$K$	– stała równowagi Donnana
$L_{NaCl}$	– przeciek soli w procesie dializy Donnana, mol/(m <sup>2</sup> ·h)
$M_{cz}^{Cl^-}$	– masa molowa jonu Cl <sup>-</sup> , mg/mmol
$M_t$	– stężenie molowe jonu w roztworze w czasie $t$ , mol/m <sup>3</sup>
$M_{t+1}$	– stężenie molowe jonu w roztworze w czasie $t + 1$ , mol/m <sup>3</sup>
$m_s$	– masa suchej membrany, g
$m_w$	– masa wilgotnej membrany, g
$n_{AgNO_3}$	– miano roztworu AgNO <sub>3</sub> , mg Cl/cm <sup>3</sup>
$n_{HCl}$	– miano roztworu HCl, mmol/cm <sup>3</sup>
$n_{NaOH}$	– miano roztworu NaOH, mmol/cm <sup>3</sup>
$pH_{zpc}$	– punkt izoelektryczny
$R$	– opór, Ω
$R$	– stała gazowa (8,31441 J/(K·mol))
$T$	– temperatura, K
$U$	– napięcie elektryczne, V
$V_{AgNO_3}$	– objętość mianowanego roztworu AgNO <sub>3</sub> zużyta na oznaczenie zawartości Cl <sup>-</sup> , cm <sup>3</sup>
$V_{dl}^k$	– końcowa objętość diluatu, m <sup>3</sup>

## Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

---

$V_{HCl}$	– objętość mianowanego roztworu HCl zużytego na miareczkowanie 30 cm <sup>3</sup> roztworu NaOH, cm <sup>3</sup>
$V_t$	– objętość roztworu w czasie $t$ , m <sup>3</sup>
$V_{t+1}$	– objętość roztworu w czasie $t + 1$ , m <sup>3</sup>
$W$	– wskaźnik zużycia energii, Wh
$W_e$	– wskaźnik zużycia energii, Wh/dm <sup>3</sup>
$Z_A$	– pojemność jonowymienna membrany anionowymiennej, mmol/g suchej membrany
$Z_K$	– pojemność jonowymienna membrany kationowymiennej, mmol/g suchej membrany
$Z_w$	– zawartość wody w membranie
$z_i$	– ładunek jonu „i”
$\Sigma U$	– średnia wartość napięcia w czasie $\Delta t$ , V
$\Delta t$	– przedział czasu, h
$\varphi$	– potencjał elektryczny, V
$\omega$	– ładunek grupy jonowej wewnątrz membrany
$dc_i/dx$	– gradient stężenia jonu „i”
$d\varphi/dx$	– gradient potencjału elektrycznego

**Spis treści**

Wprowadzenie .....	9
1. Część literaturowa .....	10
1.1. Jony bromkowe w wodach naturalnych .....	10
1.1.1. Źródła jonów bromkowych w wodach .....	10
1.1.2. Szkodliwość jonów bromkowych .....	11
1.2. Jony bromianowe w wodach naturalnych .....	17
1.2.1. Ozonowanie .....	17
1.2.2. Powstawanie jonów bromianowych .....	18
1.2.3. Szkodliwość jonów bromianowych .....	27
1.3. Metody usuwania jonów bromkowych .....	28
1.3.1. Wymiana jonowa .....	28
1.3.2. Koagulacja .....	31
1.3.3. Procesy membranowe .....	33
1.3.4. Adsorpcja .....	34
1.3.5. Elektroliza .....	36
1.4. Metody usuwania jonów bromianowych .....	37
1.4.1. Adsorpcja .....	37
1.4.2. Procesy membranowe .....	43
1.4.3. Procesy biologiczne .....	44
1.4.4. Bioreaktor membranowy .....	45
1.4.5. Promieniowanie UV / Fotokataliza .....	46
1.4.6. Redukcja chemiczna żelazem zerowartościowym ( $\text{Fe}^0$ ) .....	47
1.4.7. Koagulacja .....	48
1.4.8. Elektrokataliza .....	49
1.5. Dialityczne i prądowe techniki membranowe .....	49
1.5.1. Membrany jonowymienne stosowane w technikach dialitycznych .....	49
1.5.2. Dializa Donnana .....	51
1.5.3. Elektrodializa .....	56
1.5.4. Techniczne aspekty procesów dialitycznych .....	59
1.5.4.1. Zjawiska niekorzystne w technikach dialitycznych .....	59
1.5.4.2. Konstrukcja stosu membranowego i sposoby prowadzenia procesu dialitycznego .....	61
1.5.5. Możliwości aplikacyjne dializy Donnana .....	63
1.5.6. Możliwości aplikacyjne elektrodializy .....	65
2. Część doświadczalna .....	68
2.1. Teza, cel i program badań .....	68
2.2. Metodyka .....	69
2.2.1. Aparatura badawcza .....	69
2.2.2. Charakterystyka membran jonowymiennych .....	71
2.2.3. Pojemność jonowymienna membran .....	72

2.2.3.1.	Membrana anionowymienna .....	72
2.2.3.2.	Membrana kationowymienna .....	72
2.2.3.3.	Zawartość wody w membranie .....	73
2.2.4.	Roztwory badawcze .....	73
2.2.5.	Oznaczanie stężeń jonów w roztworze .....	74
2.2.6.	Graniczna gęstość prądu .....	75
2.2.7.	Obliczenia .....	75
2.2.7.1.	Strumień jonów przez membranę jonowymienną .....	75
2.2.7.2.	Wskaźnik zużycia energii w procesie elektrodializy .....	75
2.2.7.3.	Przeciek soli w procesie dializy Donnana .....	75
3.	Omówienie wyników badań .....	76
3.1.	Charakterystyka membran jonowymiennych .....	76
3.2.	Usuwanie jonów bromkowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana .....	77
3.2.1.	Dializa Donnana z membraną Selemion AMV .....	77
3.2.2.	Dializa Donnana z membraną Neosepta ACS .....	81
3.2.3.	Dializa Donnana z membraną Neosepta AFN .....	84
3.2.4.	Ocena właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana .....	87
3.3.	Usuwanie jonów bromkowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana .....	90
3.3.1.	Dializa Donnana z membraną Selemion AMV .....	90
3.3.2.	Dializa Donnana z membraną Neosepta ACS .....	94
3.3.3.	Ocena właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana .....	98
3.4.	Usuwanie jonów bromkowych z roztworu modelowego w procesie elektrodializy .....	100
3.4.1.	Wyznaczenie granicznej gęstości prądu dla roztworu modelowego .....	100
3.4.2.	Elektrodializa z membranami AMX/CMX .....	103
3.4.3.	Elektrodializa z membranami ACS/CMX .....	106
3.4.4.	Ocena efektywności procesu elektrodializy z membranami AMX/CMX oraz ACS/CMX w zakresie usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego .....	110
3.5.	Usuwanie jonów bromkowych z wody naturalnej w procesie elektrodializy .....	112
3.5.1.	Wyznaczenie granicznej gęstości prądu dla wody naturalnej .....	112
3.5.2.	Elektrodializa z membranami AMX/CMX .....	115
3.5.3.	Elektrodializa z membranami ACS/CMX .....	118
3.5.4.	Ocena efektywności procesu elektrodializy z membranami AMX/CMX oraz ACS/CMX w zakresie usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej .....	121
3.6.	Usuwanie jonów bromianowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana .....	124
3.6.1.	Dializa Donnana z membraną Selemion AMV .....	124

3.6.2.	Dializa Donnana z membraną Neosepta ACS .....	129
3.6.3.	Dializa Donnana z membraną Neosepta AFN .....	132
3.6.4.	Ocena właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana .....	136
3.7.	Usuwanie jonów bromianowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana .....	138
3.7.1.	Dializa Donnana z membraną Selemion AMV .....	138
3.7.2.	Dializa Donnana z membraną Neosepta ACS .....	143
3.7.3.	Ocena właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana .....	148
3.8.	Usuwanie jonów bromianowych z roztworu modelowego w procesie elektrodializy .....	151
3.8.1.	Elektrodializa z membranami AMX/CMX .....	151
3.8.2.	Elektrodializa z membranami ACS/CMX .....	154
3.8.3.	Ocena efektywności procesu elektrodializy z membranami AMX/CMX oraz ACS/CMX w zakresie usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego .....	158
3.9.	Usuwanie jonów bromianowych z wody naturalnej w procesie elektrodializy .....	160
3.9.1.	Elektrodializa z membranami AMX/CMX .....	160
3.9.2.	Elektrodializa z membranami ACS/CMX .....	163
3.9.3.	Ocena efektywności procesu elektrodializy z membranami AMX/CMX oraz ACS/CMX w zakresie usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej .....	166
3.10.	Porównanie efektywności dializy Donnana i elektrodializy w zakresie usuwania jonów bromkowych oraz jonów bromianowych z roztworów wodnych .....	169
3.10.1.	Efektywność procesów w usuwaniu jonów bromkowych .....	169
3.10.2.	Efektywność procesów w usuwaniu jonów bromianowych .....	170
3.11.	Ocena możliwości ponownego wykorzystania chlorku sodu z odpadowego roztworu odbierającego po dializie Donnana .....	173
3.11.1.	Odpadowy roztwór odbierający po DD powstały w wyniku oczyszczania wody naturalnej z jonów bromkowych .....	174
3.11.2.	Odpadowy roztwór odbierający po DD powstały w wyniku oczyszczania wody naturalnej z jonów bromianowych .....	178
4.	Podsumowanie .....	185
5.	Bibliografia .....	187



## Wprowadzenie

Ozon należy do najsilniejszych utleniaczy i dezynfektantów stosowanych w procesie oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia. Rosnące zainteresowanie ozonem w wielu krajach jest związane z tym, że pozwala on ograniczyć powstawanie szeregu halogenowych ubocznych produktów dezynfekcji i skutecznie dezynfekuje mikroorganizmy odporne na typowe dezynfektanty (np. oocysty pierwotniaków *Cryptosporidium parvum* – odporne na chlor i dwutlenek chloru). Ponadto, proces dezynfekcji poprzez ozonowanie znalazł szczególne zastosowanie w produkcji wody butelkowanej, gdyż wówczas woda ta jest pozbawiona posmaku stosowanego dezynfektanta.

Jon bromkowy stanowi naturalny składnik wszystkich wód. Jego stężenie w wodach powierzchniowych i podziemnych waha się od kilku do ok. 800  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . W niektórych przypadkach stężenie jonów bromkowych może osiągnąć 2 – 4  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Najwyższe stężenia jonów bromkowych występują w wodach mórz i oceanów (ok. 65  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ). W krajach śródziemnomorskich (zwłaszcza w sezonie letnim) w wyniku dużego poboru wody z warstwy wodonośnej może wystąpić infiltracja wód morskich do warstw wodonośnych (gdzie ujęcie znajduje się w okolicach nadbrzeżnych). O ile jakość wody nie ulegnie pogorszeniu, o tyle może nastąpić wzbogacenie wody jonami bromkowymi.

Dotąd nie zaobserwowano szkodliwego wpływu jonów bromkowych obecnych w wodzie do picia na zdrowie człowieka. Jednakże poddając procesom dezynfekcji wodę zawierającą w swym składzie jon bromkowy, powstają związki szkodliwe dla człowieka – uboczne produkty dezynfekcji. Podczas stosowania chloru (jako dezynfektanta) jony bromkowe utleniają się do kwasu podbromowego tworząc z naturalną materią organiczną bromowane trihalometany oraz bromowane kwasy halogenooctowe. Są one znacznie bardziej mutagenne i kancerogenne, zatem stanowią większe niebezpieczeństwo dla zdrowia człowieka, niż ich chlorowane analogi. Natomiast w wyniku dezynfekcji wody ozonem, jony bromkowe są utleniające do jonów bromianowych mających charakter kancerogenny i mutageny. Z powyższego względu, dopuszczalne stężenie jonów bromianowych w wodzie do picia w krajach Unii Europejskiej wynosi obecnie 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Taka sama wartość została niedawno ustalona przez Światową Organizację Zdrowia.

Doniesienia literaturowe wskazują, iż dotychczas analizowane metody w zakresie usuwania jonów bromkowych oraz bromianowych z roztworów wodnych są nieefektywne bądź posiadają istotne wady, zatem celowe jest poszukiwanie nowych rozwiązań w zakresie usuwania prekursora (jonu bromkowego) bądź ubocznego produktu ozonowania (jonu bromianowego) z wody przeznaczonej do picia.

## 1. Część literaturowa

### 1.1. Jony bromkowe w wodach naturalnych

#### 1.1.1. Źródła jonów bromkowych w wodach

Jony bromkowe stanowią naturalny składnik wszystkich wód naturalnych. Ich stężenie w wodach powierzchniowych i podziemnych waha się od kilku do ok. 800  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . W niektórych przypadkach stężenie bromków może osiągnąć 2  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (np. w Jeziorze Galilejskim w Izraelu), zaś na Krecie, w okresach suszy, zawartość tych jonów może występować na poziomie 4  $\text{mg}/\text{dm}^3$  [1, 2]. Najwyższe stężenia bromków występują w wodach mórz i oceanów (ok. 65  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ). W tabeli 1.1 przedstawiono zakresy stężeń bromków w różnych rodzajach wód.

Tab. 1.1. Stężenia jonów bromkowych w wodach naturalnych [1]

Źródło wody	Lokalizacja	Stężenie bromków, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Zbiorniki wód powierzchniowych	USA	6–83
	Francja, Anglia, Hiszpania	30–70
Inne wody powierzchniowe	USA	3–426
	Anglia	100–120
	Niemcy	6–280
	Francja, Anglia, Hiszpania	30–70
	Francja	55–202
	Szwecja	4–76
	<b>Polska</b>	<b>400–700</b>
	USA	24–170
	Izrael	2 000
	Niemcy	9–760
Francja	24–57	
Wody podziemne	USA	2–429
	Finlandia	30–100
	Anglia	26–2226
	Francja	190–647
	Francja, Anglia, Hiszpania	40–140
Ocean Atlantycki		65 000

W Polsce wysokie stężenia bromków zostały zanotowane w południowej części kraju. W wodach powierzchniowych ujmowanych dla potrzeb Górnego Śląska ich stężenie występowało w zakresie 100 – 800  $\mu\text{g Br}/\text{dm}^3$  (w 1996 r.) [3]. Z kolei, badania przeprowadzone

przez Politechnikę Białostocką w okresie od marca do października 2000 r. wykazały, że woda rzeki Supraśl przed ujęciem w Wasilkowie zawierała bromki na poziomie 0,3 – 1,9 mg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [4].

Jony bromkowe występujące w wodach mogą być pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego [1, 4–7]. Naturalnym źródłem bromków jest kontakt wody z materiałem podłoża (np. kontakt wody z glebą, w której typowe stężenie bromków wynosi ok. 1 mg Br/kg) a także intruzja wód mórz i oceanów (zawierających ok. 65 mg Br/dm<sup>3</sup>). Ponadto wysokie stężenie bromków w wodach może być spowodowane obecnością glonów kumulujących w swoim składzie brom i jod w trakcie procesu biosyntezy.

Istotne znaczenie mają również źródła antropogenne jonów bromkowych w wodach, wśród których wyróżnia się m. in.:

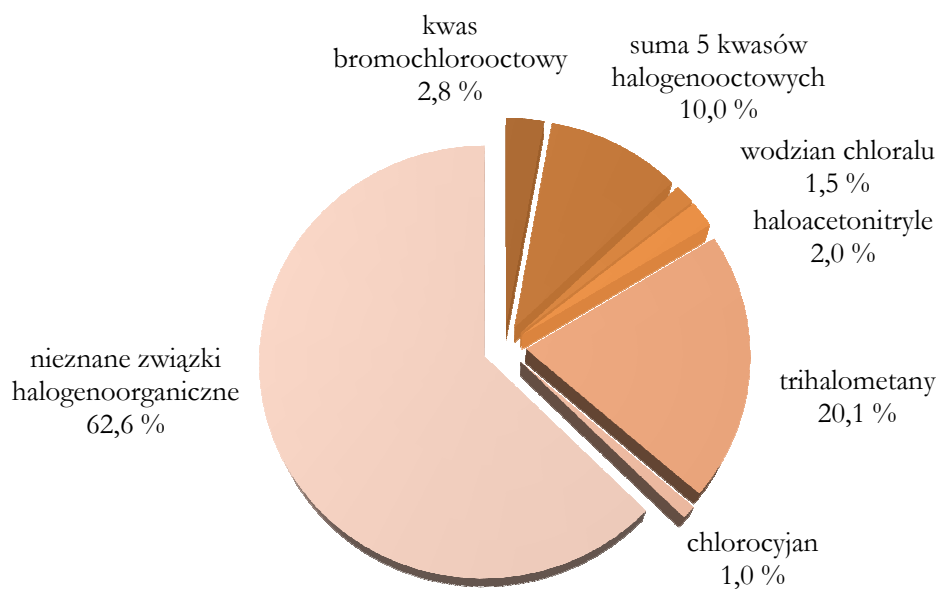
- sól do rozmrażania ulic w okresie zimowym,
- spływy z terenów rolniczych, na których stosuje się bromowane pestycydy (1,2-dibrometan, 1,2-dibromo-3-chloropropan),
- bromometan i dibromoetan stosowane jako dodatek do benzyn wysokooktanowych, w wyniku czego następuje emisja (poprzez gazy spalinowe) bromku i bromochloru ołowiu do atmosfery,
- zanieczyszczenie chloru stosowanego w procesie dezynfekcji wody,
- ścieki z przemysłu spożywczego,
- środek gaśniczy, produkcja pewnych farmaceutyków oraz barwników,
- kopalnie węgla i wydobywanie potasu.

### 1.1.2. Szkodliwość jonów bromkowych

Dotąd nie zaobserwowano szkodliwego wpływu jonów bromkowych obecnych w wodzie do picia na zdrowie człowieka [8]. Jednakże poddając procesowi utleniania chemicznego oraz dezynfekcji wodę zawierającą w swym składzie jony bromkowe, powstają nowe zanieczyszczenia, szkodliwe dla człowieka, nazywane w literaturze ubocznymi produktami utleniania (UPU) bądź dezynfekcji (UPD). Zanieczyszczenia te mogą powstawać w każdym układzie technologicznym oczyszczania wody, są wynikiem reakcji utleniania z prekursorami UPU (ze składnikami oczyszczanej wody) [9].

Podczas dezynfekcji wody związkami chloru, w wyniku reakcji naturalnej materii organicznej (NOM) z wolnym chlorem i bromem powstają halogenowe pochodne związków organicznych (TOX), klasyfikowane jako związki toksyczne [10, 11]. Największą ilość (ok. 20 %) wśród rozpoznanych związków TOX stanowią trihalometany (THM) [12]. Drugą, po THM, klasę

istotnych ubocznych produktów dezynfekcji stanowią kwasy halogenooctowe (HAA). Na rysunku 1.1 przedstawiono schemat obrazujący ilościowy skład znanych i nieznanych ubocznych produktów chlorowania (TOX).



Rys. 1.1. Chloroorganiczne związki halogenowe (TOX) [12].

Trihalometany są pochodną najprostszego związku organicznego – metanu ( $\text{CH}_4$ ), w którym trzy atomy wodoru są zastępowane atomami halogenowymi. Głównymi halogenami są fluor ( $\text{F}_2$ ), chlor ( $\text{Cl}_2$ ), brom ( $\text{Br}_2$ ) oraz jod ( $\text{I}_2$ ). Jakkolwiek możliwych jest tutaj teoretycznie wiele kombinacji, w praktyce określenie „trihalometany” oznacza sumę czterech związków, wśród których atomami halogenowymi są chlor i/lub brom: chloroform/trichlorometan ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodichlorometan ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromochlorometan ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ), bromoform/tribromometan ( $\text{CHBr}_3$ ) [13]. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakim (IARC) zakwalifikowała chloroform oraz bromodichlorometan do grupy 2B, tzn. „prawdopodobnie jest to czynnik kancerogeny dla człowieka” [14]. Do tej grupy dany czynnik zalicza się wówczas, gdy istnieją niewystarczające dowody, że wywołuje on nowotwór wśród ludzi, natomiast jest dostatecznie dużo dowodów potwierdzających kancerogenność danego czynnika u zwierząt. Natomiast dibromochlorometan oraz bromoform zostały zakwalifikowane do grupy 3, czyli jako czynniki nieklasyfikowane pod względem rakotwórczości w stosunku do człowieka. Obecność bromoformu wywołuje nowotwór jelita grubego u szczurów, natomiast nie u myszy. Z kolei dibromochlorometan powoduje nowotwór wątroby u myszy, zaś nie wśród szczurów. Dlatego też, genotoksyczność zarówno bromoformu jak i dibromochlorometanu nie jest jednoznaczna, stąd też zakwalifikowanie obu związków do grupy 3 [14]. Z powyższych względów, dopuszczalne stężenie

THM w wodzie przeznaczanej do spożycia przez ludzi obowiązujące w Polsce oraz w Dyrektywie Unii Europejskiej wynosi obecnie  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [15, 16]. Natomiast Agencja Ochrony Środowiska w Stanach Zjednoczonych (USEPA) ustanowiła stężenie dopuszczalne dla THM na poziomie  $80 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [17]. Z kolei Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) określiła dopuszczalną zawartość dla poszczególnych form THM następująco:  $300 \mu\text{g CHCl}_3/\text{dm}^3$ ,  $60 \mu\text{g CHBrCl}_2/\text{dm}^3$ ,  $100 \mu\text{g CHBr}_2\text{Cl}/\text{dm}^3$  oraz  $100 \mu\text{g CHBr}_3/\text{dm}^3$  [14]. Natomiast suma ilorazów stężeń poszczególnych form THM do ich wartości zalecanej nie powinna przekraczać wartości 1,0 [14]:

$$\frac{C_{\text{CHBr}_3}}{CD_{\text{CHBr}_3}} + \frac{C_{\text{CHBr}_2\text{Cl}}}{CD_{\text{CHBr}_2\text{Cl}}} + \frac{C_{\text{CHBrCl}_2}}{CD_{\text{CHBrCl}_2}} + \frac{C_{\text{CHCl}_3}}{CD_{\text{CHCl}_3}} \leq 1 \quad (1)$$

Ponadto warto podkreślić, iż zarówno polskie jak i europejskie przepisy prawne w tym zakresie są znacznie bardziej restrykcyjne niż wytyczne WHO.

Kwasy halogenooctowe są pochodną kwasu octowego ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), gdzie atomy wodoru zastępowane są atomami halogenowymi. W tabeli 1.2 zostały zestawione związki HAA według prawdopodobieństwa pojawienia się ich podczas chlorowania wody. HAA5 to kwasy halogenooctowe najczęściej badane w wodzie przeznaczanej do spożycia, natomiast HAA6 oraz HAA9 są przedmiotem badań wśród naukowców [18].

Tab. 1.2. Kwasy halogenooctowe [18]

Rodzaje kwasów HAA	Skrót	Wzór	HAA5	HAA6	HAA9
kwas monochlorooctowy	MCAA	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	↓	↓	↓
kwas dichlorooctowy	DCAA	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$			
kwas trichlorooctowy	TCAA	$\text{CCl}_3\text{COOH}$			
kwas monobromooctowy	MBAA	$\text{CH}_2\text{BrCOOH}$			
kwas dibromooctowy	DBAA	$\text{CHBr}_2\text{COOH}$			
kwas bromochlorooctowy	BCAA	$\text{CHBrClCOOH}$			
kwas tribromooctowy	TBAA	$\text{CBr}_3\text{COOH}$			
kwas bromodichlorooctowy	BDCAA	$\text{CBrCl}_2\text{COOH}$			
kwas dibromochlorooctowy	DBC AA	$\text{CBr}_2\text{ClCOOH}$			

Agencja IARC zakwalifikowała kwas dichlorooctowy (DCAA) do grupy 2B. Z kolei kwas trichlorooctowy (TCAA) został zakwalifikowany do 3. grupy, jednakże dotychczasowe badania

potwierdziły, że ich obecność w wodzie do picia powoduje nowotwór wątroby u myszy, ponadto badania *in vivo* i *in vitro* poświadczają wystąpienie aberracji chromosomowych. Kwasy, monochlorooctowy (MCAA) oraz dibromooctowy (DBAA), nie zostały zakwalifikowane do żadnej grupy, natomiast uzyskane dane laboratoryjne sugerują, że MCAA stanowi czynnik mutagenny, natomiast DBAA ma charakter genotoksyczny [14]. W związku z powyższym, WHO proponuje tymczasowe maksymalne stężenia dla MCAA, DCAA oraz TCAA, odpowiednio, na poziomie 20, 50 oraz 200  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Natomiast wśród kwasów bromooctowych, WHO definiuje, iż brak jest wystarczających danych do sformułowania przepisów ograniczających ich stężenie w wodzie przeznaczonej do spożycia. Zarówno polskie jak i europejskie ustawodawstwo nie przewidują normowania zawartości HAA w wodzie do spożycia [15, 16]. Z kolei w Stanach Zjednoczonych, przeciwnie, USEPA reguluje prawnie zawartość pięciu kwasów halogenooctowych (HAA5) od 1998 r. [12]: sumaryczna zawartość HAA5 nie może przekroczyć 60  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  [17].

Na szybkość oraz stężenie powstających trihalometanów oraz kwasów halogenooctowych oddziałują następujące czynniki: zawartość oraz rodzaj naturalnej materii organicznej, stężenie jonów bromkowych, forma oraz dawka chloru, czas kontaktu prekursorów z chlorem, pH oraz temperatura wody [10, 19]. Autorzy pracy [20] bazując na licznych wynikach badań, opracowali modele określające stężenie THM oraz HAA powstających podczas procesu chlorowania, gdzie początkowe stężenie substancji organicznej mierzone jest jako absorbancja UV i/lub zawartość rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Przewidywany poziom sumy THM oraz HAA6 można obliczyć na podstawie poniższych równań empirycznych:

$$THM = 10^{-1,385} \cdot RWO^{1,098} \cdot Cl_2^{0,152} \cdot (Br^-)^{0,068} \cdot temp^{0,609} \cdot pH^{1,601} \cdot czas^{0,263} \quad (2)$$

$$THM = 0,42 \cdot abs\ UV^{0,482} \cdot Cl_2^{0,339} \cdot (Br^-)^{0,023} \cdot temp^{0,617} \cdot pH^{1,609} \cdot czas^{0,261} \quad (3)$$

$$THM = 0,283 \cdot (RWO \cdot abs\ UV)^{0,421} \cdot Cl_2^{0,145} \cdot (Br^-)^{0,041} \cdot temp^{0,614} \cdot pH^{1,606} \cdot czas^{0,261} \quad (4)$$

$$HAA6 = 9,98 \cdot RWO^{0,935} \cdot Cl_2^{0,443} \cdot (Br^-)^{-0,031} \cdot temp^{0,387} \cdot pH^{-0,655} \cdot czas^{0,178} \quad (5)$$

$$HAA6 = 171,4 \cdot abs\ UV^{0,584} \cdot Cl_2^{0,398} \cdot (Br^-)^{-0,091} \cdot temp^{0,396} \cdot pH^{-0,645} \cdot czas^{0,178} \quad (6)$$

$$HAA6 = 101,2 \cdot (RWO \cdot abs\ UV)^{0,452} \cdot Cl_2^{0,194} \cdot (Br^-)^{-0,0698} \cdot temp^{0,346} \cdot pH^{-0,623} \cdot czas^{0,180} \quad (7)$$

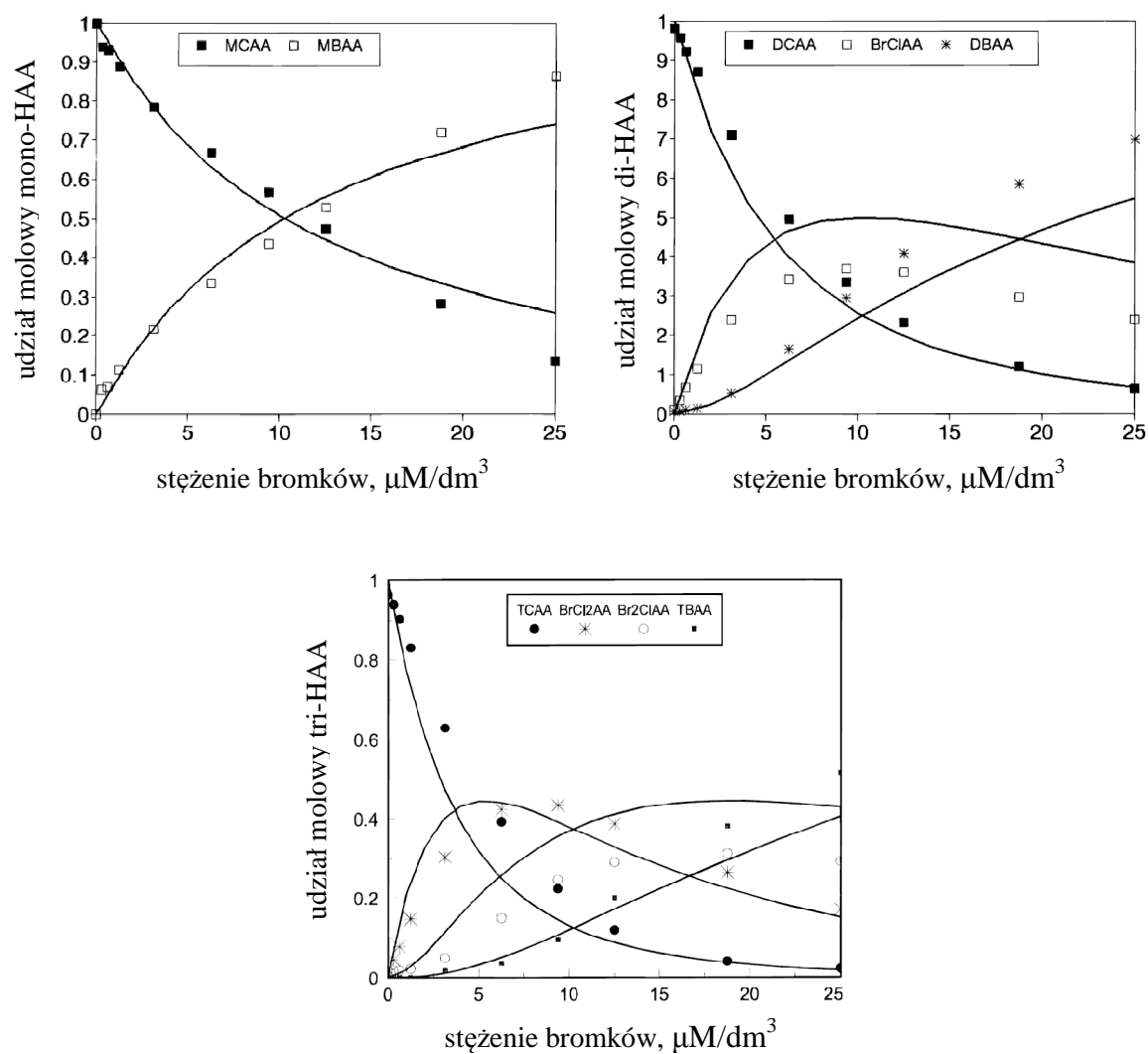
Natomiast proporcje chlorowanych trihalometanów (THM-Cl) oraz chlorowanych kwasów halogenooctowych (HAA-Cl) względem form bromowanych (THM-Br oraz HAA-Br) zależą głównie od naturalnej materii organicznej oraz od stężenia jonów bromkowych. Ilość

powstających THM-Cl oraz HAA-Cl rośnie wraz ze wzrostem zawartości NOM oraz wraz ze spadkiem stężenia jonów  $\text{Br}^-$  w wodzie. Analogicznie, stężenie formowanych THM-Br oraz HAA-Br rośnie wraz ze wzrostem współczynnika  $\text{Br}^-/\text{NOM}$  [10, 19].

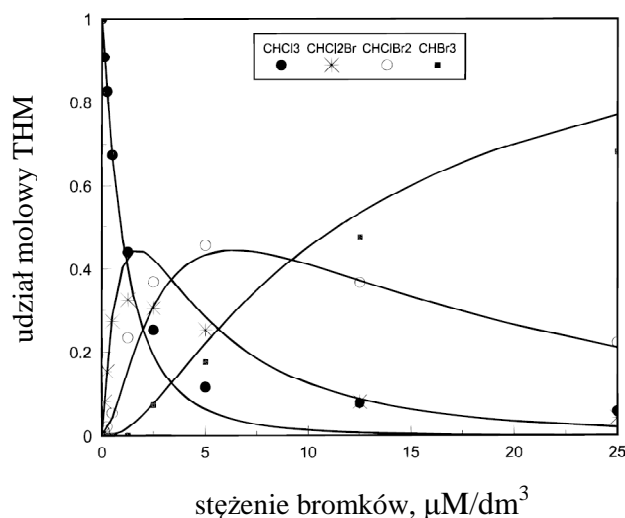
Podczas dezynfekowania wody chlorem występuje bardzo szybkie utlenianie jonu bromkowego do kwasu podbromowego (HOBr). Reakcja utleniania przebiega następująco [19]:



Proces utleniania jest na tyle szybki, że zachodzi przed reakcją kwasu podchlorawego (HOCl) z naturalną materią organiczną (prekursorem THM i HAA) [19]. Ponadto, HOBr ma większą zdolność do reagowania z prekursorami UPD niż HOCl [9]. Na rysunkach 1.2 i 1.3 przedstawiono wpływ stężenia jonów bromkowych na tworzenie się różnych form HAA oraz THM [19].

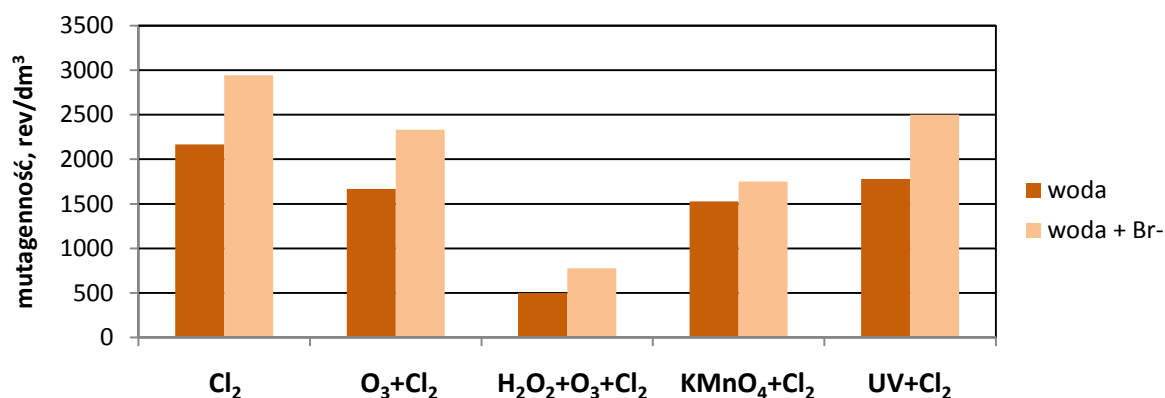


Rys. 1.2. Modelowe tworzenie się HAA [19]



Rys. 1.3. Modelowe tworzenie się THM [19]

Wiele doniesień literaturowych wskazuje, że bromowane trihalometany są znacznie bardziej mutagenne i kancerogenne, zatem stanowią większe niebezpieczeństwo dla zdrowia człowieka, niż ich chlorowane analogi (chlorowane THM) [12, 21–23]. Podobną zależność zaobserwowano wśród bromowanych kwasów halogenooctowych, które charakteryzują się większym czynnikiem mutagennym, cyto- i genotoksycznym niż ich chlorowane analogi (chlorowane HAA) [12, 24, 25]. W pracy [22] stwierdzono, że podczas procesu chlorowania, obecność jonów bromkowych powoduje wzrost mutagenności wody ok. 1,2 – 2,6 razy, w porównaniu z wodą pozbawioną jonów bromkowych. Ponadto wykazano, że aktywność mutagenna chlorowanej wody intensyfikuje się wraz ze wzrostem stężenia bromków. Przy stężeniu 20 mg Br/dm<sup>3</sup>, mutagenność chlorowanej wody jest 3,3 razy wyższa niż mutagenność wody pozbawionej jonów bromkowych. Obecność jonów bromkowych wpływa w sposób negatywny (podwyższając mutagenność wody) nie tylko na proces chlorowania wody, ale także na inne metody utleniania (rys. 1.4).



Rys. 1.4. Porównanie mutagenności wody przy zastosowaniu różnych procesów dezynfekcji [23]



Podczas utleniania bądź dezynfekcji wody ozonem, wolnym chlorem lub chloraminami, w obecności jonów bromkowych, mogą powstawać szkodliwe dla zdrowia człowieka jony bromianowe. Jednakże głównym mechanizmem tworzenia się bromianów w większych stężeniach jest proces ozonowania, który został szczegółowo omówiony w dalszej części pracy. Zatem w czasie dezynfekowania wody do spożycia tworzy się szereg UPD mających negatywny wpływ na zdrowie człowieka [26], toteż ich stężenia są ściśle limitowane w UE i USA. Jednakże brak dezynfekcji wody może grozić nieobliczalnymi skutkami, np. epidemią cholery w Limie (Peru) w 1991 r., epidemią kryptosporydiozy w Milwaukee (USA) w 1993 r., bądź epidemią nieżytu żołądka i jelit spowodowaną bakterią *Escherichia coli* w Walkerton (Kanada) w 2000 r. [6, 12]. Ponadto ryzyko śmierci spowodowane obecnością patogenów w wodzie wodociągowej jest co najmniej 100 – 1.000-krotnie większe, niż ryzyko nowotworu spowodowanego występowaniem ubocznych produktów dezynfekcji. Z kolei ryzyko zachorowania związane z obecnością patogenów w wodzie jest 10.000 – 1.000.000-krotnie większe, niż ryzyko zachorowania na raka spowodowane obecnością UPD [6]. Z powyższych względów proces dezynfekcji jest niezbędny w technologii oczyszczania wody, natomiast wskazane jest usunięcie z wody przeznaczonej do spożycia bądź prekursorów UPD bądź bezpośrednio ubocznych produktów dezynfekcji.

## 1.2. Jony bromianowe w wodach naturalnych

### 1.2.1. Ozonowanie

Proces ozonowania jest powszechnie stosowany na całym świecie w technologii oczyszczania wody. Ozon może pełnić funkcję zarówno dezynfektanta, jak również środka utleniającego, prowadząc m. in. do utlenienia związków powodujących barwę, smak i zapach wody, do transformacji niebiodegradowalnych substancji organicznych do ich form biodegradowalnych, do utlenienia substancji organicznych pochodzenia naturalnego i antropogenicznego, a tym samym zmniejszenia stężenia prekursorów TOX [9]. Ponadto, ozon jest najskuteczniejszym środkiem dezynfekującym wśród tradycyjnie stosowanych utleniaczy, skutecznie dezaktywuje mikroorganizmy odporne na typowe dezynfektanty, np. oocysty pierwotniaków *Cryptosporidium parvum* – odporne na chlor i dwutlenek chloru [9, 27]. Jednakże ozon, w porównaniu z innymi dezynfektantami (chlorem, dwutlenkiem chloru) jest niestabilny w wodzie. Natomiast unikalną cechą ozonu jest możliwość reagowania z substancjami rozpuszczonymi w wodzie bezpośrednio, jako ozon cząsteczkowy ( $O_3$ ) i/lub pośrednio, poprzez wolne rodniki hydroksylowe ( $OH^\bullet$ ) powstające w wyniku rozpadu cząsteczki ozonu w wodzie [4]. Reakcja utleniania ozonem cząsteczkowym należy do stosunkowo wolnych i selektywnych, natomiast jeśli reakcja nie

przebiega w wymaganym czasie potrzebne jest zastosowanie procesów wolnorodnikowych [28]. Z kolei rozpad ozonu przebiega według następujących reakcji [29]:



Stabilność ozonu zależy przede wszystkim od pH wody, a także od zasadowości oraz od rodzaju i stężenia materii organicznej. Rozpad ozonu następuje tym szybciej, im pH wody ma wyższą wartość [28–30].

Efektom stosowania ozonu, poza skutkami zamierzonymi (wspomaganiem procesów jednostkowych) jest powstawanie UPU. W wyniku kontaktu ozonu z jonami bromkowymi, będących naturalnym składnikiem wód, powstają jony bromianowe ( $BrO_3^-$ ). Mogą również powstawać bromoorganiczne produkty utleniania (bromowane THM, HAA), jednakże występują one w wodzie w niewielkich ilościach (na poziomie niższym od stężenia dopuszczalnego) [18].

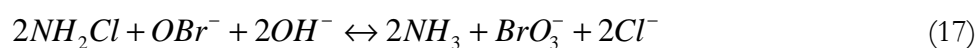
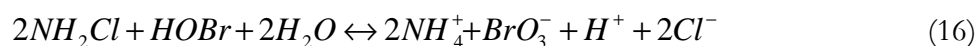
Proces dezynfekcji poprzez ozonowanie znalazł szczególne zastosowanie w produkcji wody butelkowanej, gdyż wówczas woda ta jest pozbawiona posmaku stosowanego dezynfektanta [31, 32]. W krajach śródziemnomorskich (zwłaszcza w sezonie letnim) występuje duże zapotrzebowanie na ten produkt, zatem ma miejsce zwiększony pobór wody z warstwy wodonośnej [31]. Dodatkowe zużycie wody, związane z nawadnianiem terenów, może skutkować infiltracją wód morskich do warstw wodonośnych, gdy ujęcie znajduje się w okolicach nadbrzeżnych. O ile jakość wody nie ulegnie pogorszeniu, o tyle może nastąpić wzbogacenie wody jonami bromkowymi. To z kolei spowoduje wzrost stężenia bromianów podczas procesu ozonowania.

### 1.2.2. Powstawanie jonów bromianowych

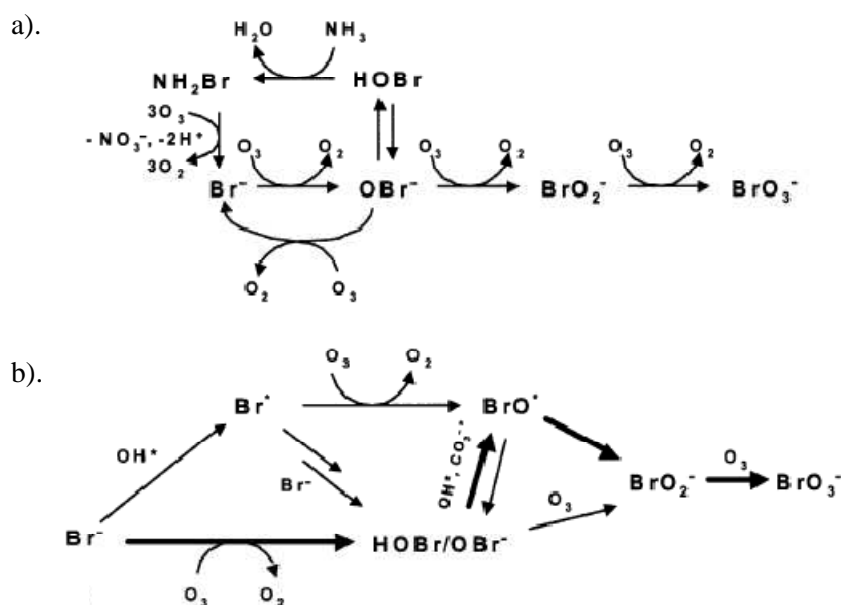
Jony bromianowe mogą powstawać jako uboczny produkt dezynfekowania wody chlorem wolnym ( $Cl_2$ ) według poniższych reakcji [33]:



Z kolei bromiany nie powstają jeśli w procesie dezynfekcji stosuje się dwutlenek chloru ( $\text{ClO}_2$ ) [34]. W obecności chloramin ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) mogą zachodzić dodatkowe reakcje, w wyniku których powstają bromiany [33]:

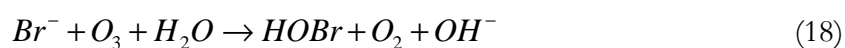


Jednakże jon bromianowy powstaje przede wszystkim poprzez utlenienie jonu bromkowego w procesie ozonowania za pomocą ozonu cząsteczkowego i rodnika hydroksylowego. Natomiast kierunek reakcji jest zależny przede wszystkim od zawartości RWO, stężenia bromków oraz pH wody [35]. Rysunek 1.5 przedstawia schemat reakcji zachodzących podczas tworzenia się bromianów w procesie utleniania ozonem [27].



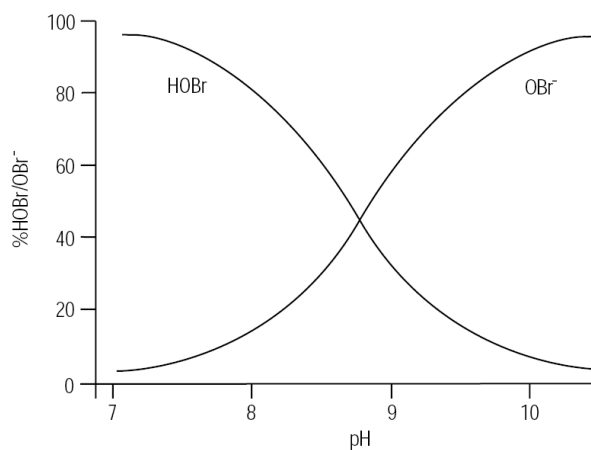
Rys. 1.5. Schemat reakcji zachodzących podczas tworzenia się bromianów w procesie ozonowania w obecności a). ozonu cząsteczkowego;  
b). ozonu cząsteczkowego i rodnika hydroksylowego [27].

Przy pomocy ozonu cząsteczkowego ( $\text{O}_3$ ) jon bromkowy utleniany jest poprzez kwas podbromawy ( $\text{HOBr}$ ), jon podbrominowy ( $\text{OBr}^-$ ) do jonu bromianowego, zgodnie z reakcjami [36]:





Powyższe reakcje wskazują, że ozon nie utlenia niedysocjowanego kwasu podbromawego. Z kolei równowaga pomiędzy zdysocjowanym i niedysocjowanym kwasem podbromawym zależy od stężenia jonów wodorowych, czyli od pH wody, tzn. im niższe pH wody (czyli wyższe stężenie jonów  $\text{H}^+$ ), tym niższe stężenie jonu podbrominowego, a tym samym mniejsze prawdopodobieństwo powstania bromianów (rys. 1.6) [5].



Rys. 1.6. Równowaga pomiędzy kwasem podbromawym i jonem podbrominowym przy różnym pH roztworu podczas procesu ozonowania [36].

W celu prognozowania stężenia bromianów powstających podczas procesu ozonowania, stworzono model regresji liniowej wielorakiej [37]:

$$[\text{BrO}_3^-] = 10^{-6,11} \cdot [\text{Br}^-]_0^{0,88} \cdot [\text{RWO}]^{-1,18} \cdot [\text{N}_{\text{NH}_3}]^{-0,18} \cdot [\text{O}_3]^{1,42} \cdot \text{pH}^{5,11} \cdot [\text{WNO}]^{0,18} \cdot (t)^{0,27} \quad (22)$$

gdzie:

$[\text{BrO}_3^-]$  – stężenie bromianów,  $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3 \leq [\text{BrO}_3^-]$

$[\text{Br}^-]_0$  – stężenie bromków,  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3 \leq [\text{Br}^-] \leq 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$

$[\text{RWO}]$  – stężenie rozpuszczonego węgla organicznego,  $1,5 \text{ mg}/\text{dm}^3 \leq [\text{RWO}] \leq 6,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$

$[\text{N}_{\text{NH}_3}]$  – stężenie azotu amonowego,  $0,005 \text{ mg N}/\text{dm}^3 \leq [\text{N}_{\text{NH}_3}] \leq 0,70 \text{ mg N}/\text{dm}^3$

$[\text{O}_3]$  – stężenie dodawanego ozonu,  $1,5 \text{ mg}/\text{dm}^3 \leq [\text{O}_3] \leq 6,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$

zakres pH :  $6,5 \leq \text{pH} \leq 8,5$

$[WNO]$  – stężenie węgla nieorganicznego,  $1,0 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3 \leq [WNO] \leq 216 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$

$t$  – czas reakcji,  $t \leq 30 \text{ min}$

Powyższe równanie empiryczne pokazuje, że tworzeniu się bromianów sprzyjają: wysokie stężenie bromków w wodzie surowej, duża dawka ozonu, wysokie pH wody oraz w niewielkim stopniu obecność węgla nieorganicznego. Podczas ozonowania wody zawierającej węgiel nieorganiczny, rodniki hydroksylowe wchodzi w reakcje z jonami  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , prowadząc do powstania rodników bardziej selektywnych ( $\text{CO}_3^{\cdot}$ ), które również utleniają związki bromu obecne w wodzie ( $\text{HOBr}$ ,  $\text{OBr}^-$ ) do  $\text{BrO}^{\cdot}$ , co w efekcie prowadzi do powstania bromianów [29, 33].

Natomiast czynnikiem hamującym w powstawaniu bromianów może być zarówno wysokie stężenie azotu amonowego oraz duża zawartość rozpuszczonego węgla organicznego. Obecność RWO przyczynia się do obniżenia potencjału powstawania bromianów poprzez zużywanie ozonu oraz rodników hydroksylowych jak również w wyniku wchodzenia w reakcje z produktami ozonowania bromków (przede wszystkim z  $\text{HOBr}$ ) [33]. Azot amonowy jest kolejnym inhibitorem, ponieważ łatwiej reaguje z  $\text{HOBr}$  oraz jodem  $\text{OBr}^-$  tworząc bromoaminy ( $\text{NH}_2\text{Br}$ ), w efekcie czego powstaje mniejsza ilość bromianów.

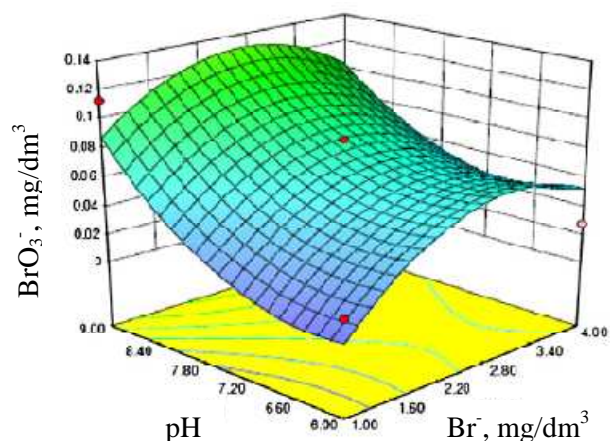
Zatem czynniki, które bezpośrednio wpływają na tworzenie się bromianów, można podzielić oraz uszeregować (według malejącej siły) w następujący sposób [37]:

- czynniki podwyższające stężenie bromianów:  $\text{pH} > \text{O}_3 > \text{Br}^- > \text{WNO}$
- czynniki obniżające stężenie bromianów:  $\text{RWO} > \text{N}_{\text{NH}_3}$
- czynniki wpływające na powstawanie bromianów:  $\text{pH} > \text{O}_3 > \text{RWO} > \text{Br}^- > \text{N}_{\text{NH}_3} \approx \text{WNO}$ .

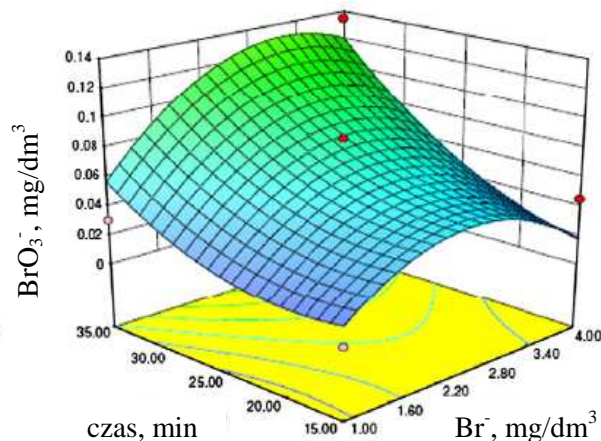
Gdy udział zarówno azotu amonowego, rozpuszczonego węgla organicznego oraz zasadowości w wodzie surowej jest niewielki, ponadto charakteryzują się one bardzo małą zmiennością, wówczas parametry te można wykluczyć z powyższego równania empirycznego (22), otrzymując uproszczony model regresji [31]:

$$[\text{BrO}_3^-] = e^{-19,40} \cdot [\text{Br}^-]_0^{0,80} \cdot [\text{O}_3]^{1,26} \cdot \text{pH}^{7,28} \cdot (t)^{0,89} \quad (23)$$

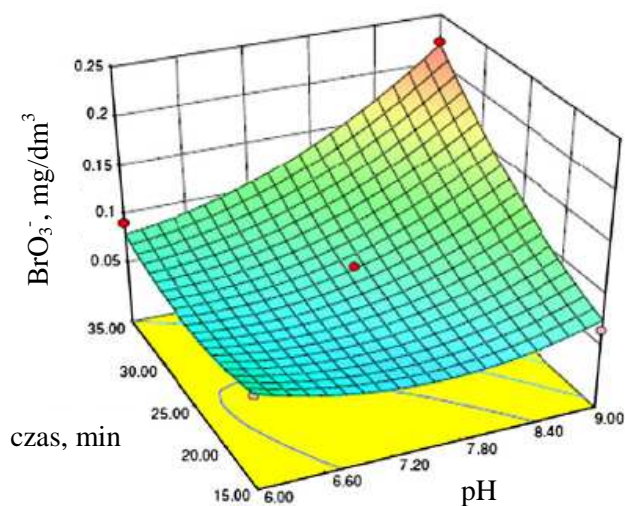
Modele regresji mają na celu optymalizację warunków ozonowania celem kontroli stężenia bromianów. W pracy [38] stwierdzono, że stężenie bromianów wzrasta o ponad 600 % wraz ze wzrostem pH wody z 6 do 9, przy stałym czasie ozonowania 25 minut, dla stężenia początkowego bromków  $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$  (rys. 1.7). Rysunki 1.7, 1.8 i 1.9 przedstawiają wpływ pH, stężenia początkowego bromków w wodzie surowej oraz czasu ozonowania na poziom stężenia bromianów powstających podczas procesu ozonowania.



Rys. 1.7. Stężenie tworzących się bromianów podczas procesu ozonowania w zależności od stężenia początkowego bromków i pH wody (czas ozonowania 25 minut) [38]

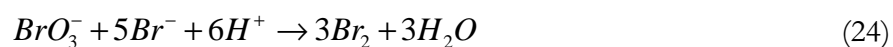


Rys. 1.8. Stężenie tworzących się bromianów podczas procesu ozonowania w zależności od stężenia początkowego bromków i czasu ozonowania (pH = 7,5) [38]



Rys. 1.9. Stężenie tworzących się bromianów podczas procesu ozonowania w zależności od pH i czasu ozonowania wody (stężenie początkowe bromków = 2,5 mg/dm<sup>3</sup>) [38]

Ponadto stwierdzono, że maksymalne stężenie bromianów zanotowano przy początkowym stężeniu bromków na poziomie 2,5 mg/dm<sup>3</sup> (rys. 1.7 i 1.8). Natomiast wyższy poziom bromków w wodzie surowej wywołuje częściową redukcję jonów bromianowych do bromu (Br<sub>2</sub>), zgodnie z reakcją:



Ozonowanie wody o wysokim stężeniu jonów bromkowych (np. podczas odsalania wody morskiej) może powodować powstawanie bromianów o stężeniu od jednego do dwóch rzędów

wielkości wyższym niż stężenie dopuszczalne [18]. Podczas ozonowania przybrzeżnej wody gruntowej wzbogaconej jonami bromkowymi ( $4 \text{ mg/dm}^3$ ) w wyniku intruzji wody morskiej powstaje  $\sim 300 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  [18]. Ponadto, wyniki badań przeprowadzonych przez autorów pracy [31] wskazują, że w wyniku ozonowania wody o relatywnie niskim stężeniu bromków (tj.  $160 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ ), zawartość bromianów w wodzie po ozonowaniu przekracza stężenie dopuszczalne i dochodzi do  $30 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  (przy założeniu dawki ozonu i czasu kontaktu niezbędnych dla 99 % dezaktywacji oocyst *Cryptosporidium*). Ilość bromianów w wodzie po ozonowaniu może osiągnąć  $80 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ , przy podwyższonym stężeniu bromków w wodzie surowej (ok.  $600 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ ) [31]. Z kolei poddając ozonowaniu roztwór zawierający  $1200 \text{ } \mu\text{g Br/dm}^3$  otrzymano ok.  $24 - 65 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  w zależności od zastosowanej dawki ozonu [39].

Jednakże stężenie tworzących się bromianów może być ograniczane poprzez dawkowanie substancji w trakcie procesu ozonowania, np. dodanie amoniaku, nadtlenu wodoru, tlenu metalu lub zeolitu.

### **Amoniak**

Teoretycznie, amoniak może reagować z bromem w postaci  $\text{HOBr/OBr}^-$  tworząc bromoaminy, tym samym powodując zwiększenie zapotrzebowania na wolne rodniki. Ponadto reakcje te zachodzą szybciej niż utlenienie bromoamin i bromków przez ozon. Jednakże złożoność chemiczna bromoamin przyczynia się do uzyskiwania zróżnicowanych efektów w doświadczeniach laboratoryjnych oraz pilotażowych w zakresie ograniczonego tworzenia się bromianów. Badania dowiodły, że dodając amoniak do wody zmniejszono o 30 % tworzenie się bromianów podczas procesu ozonowania ( $\text{pH} = 7$ ). Ponadto efektywność tej metody może być wyższa w wodach charakteryzujących się niską zawartością RWO [7].

Z doniesień literaturowych wynika, że ilość dodawanego amoniaku celem ograniczenia powstawania bromianów zależy przede wszystkim od stężenia bromków,  $\text{pH}$  oraz zawartości NOM [30]. W badaniach [40] nad ozonowaniem wody o  $\text{pH} 7,95$ , zawierającej węgiel organiczny w ilości  $2,59 \text{ mg/dm}^3$  oraz jony bromkowe o stężeniu  $65 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ , zredukowano powstawanie bromianów do poziomu 40 – 70 %. Obniżono powstawanie jonów  $\text{BrO}_3^-$  z wartości  $16,9 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  do  $9,8 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  (dla  $0,1 \text{ mg N/dm}^3$ ) oraz do  $5,0 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  (dla  $0,3 \text{ mg N/dm}^3$ ). Ponadto potwierdzono, że wyraźny spadek tworzenia się bromianów widoczny jest przy dawkowaniu amoniaku do stężenia  $0,3 \text{ mg N/dm}^3$ , natomiast dalszy wzrost dawki amoniaku powoduje już nieznaczne obniżenie stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$ . Podobne rezultaty uzyskano w pracy [41], osiągając 50. % obniżenie stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$  przy dawce amoniaku  $0,2 \text{ mg N/dm}^3$  podczas ozonowania

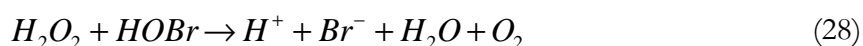
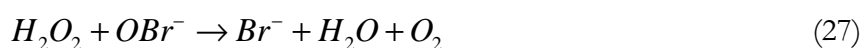
wody o pH 8, stężeniu węgla organicznego 1,3 mg/dm<sup>3</sup> oraz zawartości bromków w ilości 55 µg/dm<sup>3</sup>. Natomiast dalsze dodawanie amoniaku nie powoduje wyraźnej poprawy w ograniczaniu tworzenia się bromianów. Ten sam rezultat (50 % skuteczności) uzyskano w pracy [33] stosując taką samą dawkę amoniaku (0,2 mg N/dm<sup>3</sup>): otrzymano spadek tworzenia się bromianów z 20 do 10 µg/dm<sup>3</sup>. W obu pracach [33, 41] stwierdzono, że zastosowanie wyższego stężenia jonów amonowych (> 0,2 mg N/dm<sup>3</sup>) nie powoduje wyraźnej poprawy w ograniczaniu tworzenia się bromianów. Z kolei w pracy [42], poddając ozonowaniu roztwór zawierający wysokie stężenie bromków (5 mg/dm<sup>3</sup>), obserwowano że wraz ze wzrostem dawki amoniaku uzyskuje się niższe stężenie bromianów. Porównując stężenie jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, powstających podczas ozonowania wody pozbawionej amoniaku (5,78 mg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) ze stężeniem bromianów powstających przy różnych dawkach amoniaku (0,1, 0,5, 1,0 i 1,5 mg N/dm<sup>3</sup>) można zauważyć wyraźne obniżenie zawartości jonów bromianowych (odpowiednio do 4,22, 4,11 1,58 oraz 0 mg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) [42].

### ***Nadtlenek wodoru***

Jedną z możliwości kontroli powstawania bromianów podczas procesu ozonowania jest dawkowanie nadtlenku wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Celem tego zabiegu jest przyspieszenie rozpadu cząsteczki ozonu z wytworzeniem rodników hydroksylowych (OH<sup>•</sup>). Mechanizm ten obrazują poniższe reakcje [43]:



Dodanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prowadzi do zwiększenia ilości wtórnych utleniaczy (rodników hydroksylowych) uczestniczących w tworzeniu bromianów. Jednakże nadtlenek wodoru wykazuje także właściwości redukcyjne w stosunku do jonu podbrominowego (OBr<sup>-</sup>) oraz kwasu podbromawego (HOBr) [43]:



O mechanizmie działania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decyduje m. in. obecność akceptorów rodników (np. naturalnych związków organicznych, węglanów). Na podstawie uzyskanych wyników badań [43] stwierdzono, że dawkowanie nadtlenku wodoru w trakcie procesu ozonowania może prowadzić zarówno do podwyższenia jak i obniżenia ilości bromianów w zależności od typu reakcji



(utlenienie bromków ozonem cząsteczkowym i rodnikiem hydroksylowym lub redukcja  $OBr^-$  i  $HOBr$  nadtleniem wodoru). Przy odpowiednim doborze parametrów konstrukcyjnych komory kontaktowej oraz przy właściwym wyborze miejsca dawkowania oraz dawki utleniacza uzyskano obniżenie ilości bromianów do ok. 40 %. Ponadto, proces obniżania zawartości  $HOBr/OBr^-$  przy użyciu  $H_2O_2$  może być zakłócony przez bezpośrednią reakcję ozonu z  $Br^\bullet$  co prowadzi do powstania  $BrO^\bullet$  a następnie do bromianów [33]. Zjawisko to zostało zaobserwowane w pracy [44]. W badaniach poddano ozonowaniu wodę zawierającą m. in. jony bromkowe ( $0,2 \text{ mg/dm}^3$ ) oraz amoniak ( $0,4 \text{ mg/dm}^3$ ). Bez zastosowania nadtlenu wodoru, amoniak pełnił funkcję inhibitora: po 10 minutach ozonowania zawartość bromianów wyniosła ok.  $20 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Natomiast po dodaniu  $H_2O_2$ , po 2 – 3 minutach procesu, uzyskano wzrost stężenia bromianów do 100 i  $150 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , przy proporcji  $H_2O_2/O_3$  wynoszącej, odpowiednio, 0,05 i 1,0. Ponadto zaobserwowano, że nawet mała ilość nadtlenu wodoru powoduje dezaktywację amoniaku jako inhibitora tworzących się bromianów.

USEPA stwierdziła, że dodatek nadtlenu wodoru w proporcji masowej do ozonu powyżej 3 powoduje spadek ilości bromianów do poziomu wykrywalności, jednakże towarzyszy temu obniżenie skuteczności procesu dezynfekcji [33]. Ponadto warto podkreślić, że wzrost dawki nadtlenu wodoru od 12 do  $17 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  nie ma praktycznie żadnego wpływu na poziom powstających bromianów.

### ***Tlenki metali***

Przeprowadzono badania nad możliwością dawkowania tlenków metali ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\text{CeO}_2$ ) podczas procesu ozonowania celem ograniczenia formowania bromianów [45]. Zadowolające rezultaty uzyskano jedynie przy zastosowaniu tlenku ceru, który zmniejsza powstawanie  $BrO_3^-$  o 84 %, podczas ozonowania roztworu o stężeniu do  $1 \text{ mg Br}/\text{dm}^3$ , przy pH równym 6,2. Natomiast zarówno zmiana pH wody jak i wzrost stężenia bromków powodują wzrost formowania się bromianów. Zmiana pH do wartości 5,5 lub 7,0 obniża skuteczność tlenku ceru, odpowiednio, do 72 i 24 %. Przy pH równym 8,9 brak jest widocznych różnic pomiędzy samodzielnym procesem ozonowania a ozonowaniem w obecności  $\text{CeO}_2$ . Z kolei wzrost stężenia bromków do wartości  $2 \text{ mg Br}/\text{dm}^3$ , obniża efektywność tlenku ceru do 26 %. W rezultacie otrzymano  $273 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  dla procesu z wykorzystaniem  $O_3/\text{CeO}_2$  oraz  $368 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  dla procesu samego ozonowania. Podobne obserwacje przedstawiono w pracy [46]. Obecność  $\text{CeO}_2$  podczas ozonowania wody o pH 8 oraz o stężeniu bromków  $300 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ , spowodowała obniżenie stężenia bromianów w wodzie ozonowanej o ok. 22 % (z  $41,2$  do  $32,3 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ ). Przyczyną obniżenia tworzenia się bromianów podczas procesu ozonowania

w obecności tlenku ceru jest powstawanie mniejszej ilości  $H_2O_2$  z rozkładu ozonu (w porównaniu z samodzielnym ozonowaniem), co wiąże się z niższym stężeniem  $OH^\bullet$  [45]. Z kolei mniejsze stężenie  $OH^\bullet$  obniża szybkość utlenienia  $HOBr/OBr^\cdot$  do  $BrO^\cdot$ . Dodatkowo  $BrO^\cdot$  może być zredukowany do  $HOBr/OBr^\cdot$  zarówno przez  $Ce(III)$  (powstały z redukcji  $Ce(IV)$  podczas katalitycznego rozkładu  $H_2O_2$  z  $CeO_2$ ) jak i przez  $CeO_2$ .

### ***Zeolit***

Zeolity to krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych, posiadające ściśle regularną strukturę porów, charakteryzujące się ogólnym wzorem chemicznym  $Me_nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , gdzie Me oznacza kation metalu alkalicznego. W badaniach analizowano możliwość zastosowania syntetycznego, średnioporowatego zeolitu krzemowego ZSM-5 w formie  $H^+$  (HZSM-5) o różnym stosunku molowym tlenku krzemu (IV) ( $SiO_2$ ) względem tlenku glinu (III) ( $Al_2O_3$ ) [46]. Stwierdzono, że HZSM-5 adsorbuje jedynie jon  $OBr^\cdot$  (jeden z krytycznych produktów pośrednich podczas tworzenia się bromianów), dla którego pojemność sorpcyjna wynosi 54 mg/g, natomiast nie wykazuje powinowactwa względem  $O_3$ ,  $Br^-$ ,  $HOBr$  oraz  $BrO_3^-$ . Ponadto zeolit pełni funkcję inhibitora względem tworzącego się  $H_2O_2$  (powstającego z rozkładu ozonu, uważany za promotora w tworzeniu jonów  $BrO_3^-$ ). Zatem zeolit HZSM-5 ogranicza zawartość bromianów, poprzez adsorpcję  $OBr^\cdot$  w połączeniu z inhibitowaniem powstającego  $H_2O_2$ .

Najlepsze rezultaty uzyskano przy stosunku Si/Al wynoszącym 25 oraz 300. Dla pH 8, stężenia bromków  $300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  oraz dawki ozonu  $1,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , skuteczność obniżenia ilości bromianów wyniosła ok. 58 % (z  $41,2$  do  $17,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Ponadto efektywność zeolitu HZSM-5 w zakresie ograniczania powstawania bromianów ulega poprawie wraz ze wzrostem dawki ozonu oraz pH. Przy niskiej dawce ozonu ( $0,53 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) skuteczność zeolitu wyniosła 45 %, obniżając formowanie bromianów z  $7,8$  do  $4,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Natomiast wzrost dawki ozonu (do  $1,62 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) powoduje wzrost efektywności do 78 %, ograniczając stężenie jonów  $BrO_3^-$  z  $95$  do  $21 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Z kolei dla pH wody 6,6 skuteczność wyniosła 43 % (zmniejszając powstawanie bromianów z poziomu  $4,9$  do  $2,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Jednakże wzrost pH do 9,3 podwyższa efektywność zeolitu do 65 % (ograniczając tworzenie się jonów  $BrO_3^-$  z  $27$  do  $9,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ).

Analizowano także wykorzystanie, w procesie ozonowania, syntetycznego zeolitu USY o stosunku molowym Si/Al równym 70, do usuwania metyloizoborneolu (MIB – substancja produkowana przez mikroorganizmy, nadająca wodzie nieprzyjemny smak i zapach) [47]. Stwierdzono, że w wyniku ozonowania roztworu zawierającego  $50 \mu\text{g MIB}/\text{dm}^3$  oraz  $200 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ , w obecności adsorbentu zeolitu USY, nie wykryto bromianów (poziom detekcji

wynosił  $0,3 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), podczas gdy w samodzielnym procesie ozonowania powstało  $11 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ .

### 1.2.3. Szkodliwość jonów bromianowych

Jony bromianowe szkodliwie działają na organizmy żywe. Badania prowadzone na zwierzętach pozwoliły stwierdzić, że bromiany wykazują działanie mutagenne i kancerogenne, powodując raka nerek, mezoteliomę oraz nowotwór tarczycy [48–50]. Ponadto testy wykonane *in vivo* oraz *in vitro* potwierdziły, że bromiany uszkadzają DNA, w rezultacie prowadząc do uszkodzenia chromosomów [50]. Ostatnie badania *in vitro* przeprowadzone na ludzkich limfocytach wykazały genotoksyczny wpływ bromianów na komórki ludzkie [51]. Poza działaniem kancerogennym bromiany mogą wywołać inne efekty patologiczne. Ostra ekspozycja bromianami powoduje niewydolność nerek, obniżenie ciśnienia tętniczego, anemię hemolityczną, zaburzenia neurologiczne (zawroty głowy, szum w uszach, bądź nawet utratę słuchu) oraz zaburzenia równowagi [52, 53]. Pierwszym objawem zatrucia są zwykle dolegliwości żołądkowo-jelitowe pod postacią nudności, wymiotów, biegunki. Natomiast po kilku godzinach dochodzi do nieodwracalnej utraty słuchu, a także pojawiają się inne objawy neurologiczne, potem mogą wystąpić objawy niewydolności nerek. W ciężkim zatruciu może pojawić się stan splątania, senność i apatia. Dotąd nie określono toksycznej dawki dla człowieka, natomiast wiadomo że ok.  $50 \text{ mg/kg}$  masy ciała wywołuje poważne zatrucie [53]. Wypadki śmiertelne miały miejsce przy doustnym przyjęciu bromianu potasu o dawce  $200 - 500 \text{ mg/kg}$  masy ciała [52].

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem zakwalifikowała bromiany do grupy 2B, czyli związków potencjalnie kancerogennych [14]. Badania przeprowadzone przez USEPA wskazują na wyraźną rakotwórczość bromianów. Przy stężeniu bromianów w wodzie do picia równym  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , ryzyko zachorowania na raka wynosi  $10^{-4}$ , natomiast przy stężeniu  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  – ryzyko wynosi  $10^{-5}$  [54]. Oznacza to, że w grupie dorosłych ludzi, którzy spożywają  $2 \text{ dm}^3/\text{d}$  wody o określonym stężeniu bromianów, jedna osoba na 10.000 lub jedna osoba na 100.000 może zachorować na raka [55]. Z kolei Światowa Organizacja Zdrowia ustaliła ryzyko zachorowania na raka na poziomie  $10^{-5}$  przy stężeniu  $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [14]. Z powyższych względów, dopuszczalne stężenie bromianów w wodzie do picia zarówno w krajach Unii Europejskiej oraz w Stanach Zjednoczonych wynosi obecnie  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [15–17]. Taka sama wartość została niedawno ustalona również przez WHO [14].

### 1.3. Metody usuwania jonów bromkowych

#### 1.3.1. Wymiana jonowa

##### *Wymiana jonowa z żywicą MIEX®*

Magnetyczna, jonowymienna żywica MIEX® wprowadzona została do technologii oczyszczania wody przez firmę Orica Watercare celem skutecznego usuwania anionowych form rozpuszczonego węgla organicznego z wody. MIEX posiada właściwości tradycyjnych anionitów, jest poliakrylową, makroporowatą, silnie zasadową żywicą o dużym stężeniu czwartorzędowych grup amoniowych w cząsteczce. Jednakże, w porównaniu do tradycyjnych żywic jonowymiennych, ziarna te są 2 – 5-krotnie mniejsze (średnica ziarna żywicy wynosi ok. 180  $\mu\text{m}$ ), zatem mają większą powierzchnię właściwą, co oznacza zwiększoną dostępność miejsc aktywnych, a tym samym wyższą skuteczność procesu. Dodatkową cechą jest wbudowany w strukturę polimerową żywicy MIEX magnetyczny tlenek żelaza pozwalający na szybką i skuteczną jej aglomerację. MIEX dodawany jest w postaci zawiesiny do reaktorów przepływowych z pełnym wymieszaniem wody. Wówczas następuje wymiana anionów zawartych w wodzie, w tym ujemnie naładowanych jonów RWO, na jony chlorkowe znajdujące się w miejscach aktywnych żywicy MIEX [56, 57].

Efektywność usunięcia jonów bromkowych z wody w procesie wymiany jonowej z użyciem żywicy MIEX zależy od wielu czynników, przede wszystkim od zasadowości wody, dawki żywicy oraz od stężenia początkowego bromków w oczyszczanym roztworze. W przeprowadzonych badaniach [57–60] zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia jonów wodorowęglanowych oraz węglanowych skuteczność usunięcia jonów bromkowych zostaje obniżona. Pomimo, iż żywica MIEX oraz inne silnie zasadowe żywice jonowymienne mają małe powinowactwo do jonów  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , to jony te konkurują z jonami bromkowymi o miejsca aktywne na żywicy. Gdy woda charakteryzuje się dużą zasadowością, stężenie jonów  $\text{HCO}_3^-$  jest o kilka rzędów (zazwyczaj 3 – 4) wielkości większe w porównaniu ze stężeniem bromków, zatem jony  $\text{HCO}_3^-$  konkurują efektywniej o miejsca aktywne żywicy. W rezultacie uzyskuje się niższą skuteczność usunięcia bromków dla wód o zwiększonej zasadowości. W pracy [59] poddano procesowi wymiany jonowej z żywicą MIEX (dawka żywicy wynosiła 1  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ) wodę zawierającą 100  $\mu\text{g Br}/\text{dm}^3$ . Uzyskano 46. % oraz 29. % usunięcia bromków, odpowiednio, dla niższej (24  $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ ) oraz wyższej (120  $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ ) zasadowości wody. Podobną zależność uzyskano w pracy [57]: żywica MIEX (o dawce 2  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ) w kontakcie z wodą o początkowym stężeniu bromków równym 83  $\mu\text{g Br}/\text{dm}^3$  oraz o zasadowości 57  $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ , oczyściła wodę z jonów bromkowych ze skutecznością 45 %. Natomiast przy zastosowaniu dawki żywicy

4 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> dla wody o stężeniu 540 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> oraz zasadowości 188 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>, uzyskano skuteczność usunięcia bromków na poziomie 15 %.

Kolejnym, ważnym czynnikiem wpływającym na efektywność usunięcia bromków z wody jest dawka żywicy. Stwierdzono, że wzrost dawki żywicy MIEX z 2 do 8 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, spowodował wzrost skuteczności usunięcia bromków z 33 do 64 %, przy początkowym stężeniu bromków równym 900 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> oraz zasadowości równej 176 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> [58]. Podobne rezultaty uzyskano w pracy [59], gdzie zwiększenie dawki żywicy z 1 do 6 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> implikuje wzrost efektywności usunięcia bromków z 46 do 80 % (dla 24 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>) oraz z 29 do 58 % (dla 120 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>), przy stężeniu początkowym równym 100 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.

Istotną rolę w zakresie efektywności usunięcia bromków odgrywa także stężenie początkowe tych jonów [58, 59]. Wzrost stężenia jonów bromkowych w wodzie powoduje wzrost skuteczności ich usunięcia. Zjawisko to jest wynikiem konkurencyjności anionów względem miejsc aktywnych na żywicy MIEX. Gdy początkowe stężenie bromków rośnie, oznacza to że ich udział w całkowitym składzie anionowym wody jest większy, zatem mogą efektywniej konkurować z pozostałymi anionami (np. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) o miejsca aktywne żywicy. W efekcie jony bromkowe usuwane są w większym stopniu. Na podstawie uzyskanych wyników badań [58], stwierdzono, że przy relatywnie niskim stężeniu początkowym bromków równym 20 µg/dm<sup>3</sup>, nie obserwowano usunięcia jonów Br<sup>-</sup> z wody zarówno przy zastosowaniu dawki żywicy równej 4 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> jak i 8 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>. Jednakże wzrost stężenia początkowego do 200 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, spowodował wzrost skuteczności do 45 oraz 59 %, odpowiednio dla niższej oraz wyższej dawki żywicy MIEX.

Na efektywność usunięcia bromków wpływa także stężenie siarczanów oraz RWO, które również konkurują z bromkami o miejsca aktywne na żywicy MIEX. W badaniach [61] zaobserwowano, że wzrost stężenia siarczanów z 10 do 50 mg/dm<sup>3</sup>, spowodował obniżenie skuteczności usunięcia bromków z 20 – 28 do 5 %. Z kolei pojawienie się RWO w wodzie (9 mg C/dm<sup>3</sup>) obniżyło efektywność usunięcia Br<sup>-</sup> o ok. 10 % [59].

Przeprowadzono także badania przy zastosowaniu dwustopniowej wymiany jonowej z żywicą MIEX w celu poprawy skuteczności usunięcia bromków w obecności RWO (4 mg C/dm<sup>3</sup>) oraz przy wyższej zasadowości wody (120 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>) [59]. W pierwszym etapie zastosowano dawkę żywicy MIEX równą 1 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> celem obniżenia udziału RWO w wodzie, co pozwoliłoby na skuteczniejszą wymianę jonów bromkowych na jony chlorkowe w drugim etapie wymiany jonowej (przy dawce 1 - 6 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>). Stwierdzono, że układ ten poprawił skuteczność usunięcia jonów Br<sup>-</sup> o ok. 3 %, przy stężeniu początkowym bromków równym 300 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Głównym czynnikiem ograniczającym efektywność usunięcia bromków

w dwustopniowym procesie oczyszczania wody jest obecność jonów chlorkowych. W wodzie naturalnej stosunek jonów chlorkowych względem jonów bromkowych wynosi ok. 333. Oznacza to, że po usunięciu „konkurentów” w postaci RWO oraz wodorowęglanów w pierwszym etapie wymiany jonowej, stosunek chlorków względem bromków wzrasta, ponieważ zarówno RWO jak i  $\text{HCO}_3^-$  są wymieniane na jony chlorkowe. Zatem bromki, które mogą być usunięte w drugim stopniu oczyszczania, są ograniczane przez dominujące jony chlorkowe. Ponadto na podstawie przeprowadzonego doświadczenia stwierdzono, że spadek stężenia  $\text{Cl}^-$  o ok.  $10 \text{ mg/dm}^3$  powoduje wzrost ilości usuniętych  $\text{Br}^-$  o ok.  $10 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ . Oznacza to, że stężenie chlorków jest ważnym czynnikiem determinującym stopień usuniętych bromków.

Najnowsze badania naukowców z Florydy [62] dowodzą, iż nawet rodzaj przeciwjonu w żywicy anionowymiennej MIEX<sup>®</sup> nie wpływa w znaczący sposób na skuteczność usunięcia bromków. W badaniach funkcję mobilnego przeciwjonu pełnił jon wodorowęglanowy (MIEX-  $\text{HCO}_3^-$ ) lub jon chlorkowy (MIEX-Cl). Uzyskano 61. % i 53. % usunięcia jonów  $\text{Br}^-$  z wody, odpowiednio, dla świeżych żywic MIEX- $\text{HCO}_3^-$  oraz MIEX-Cl, przy stężeniu początkowym bromków wynoszącym  $550 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$  oraz wartości RWO równej  $26 \text{ mg/dm}^3$ . Ponadto usunięcie bromków obniża się (dla obu form żywicy MIEX) wraz z rosnącą liczbą regeneracji żywic. Po kilkunastu regeneracjach żywicy, bromki są usuwane ze skutecznością ok. 25 % (dla MIEX- $\text{HCO}_3^-$ ) oraz ok. 35 % (dla MIEX-Cl).

### ***Wymiana jonowa z żywicami polistyrenowymi***

W pracy [59] porównano poliakrylową żywicę MIEX z dwiema makroporowatymi, polistyrenowymi żywicami (Ionac A-641 oraz Amberlite IRA910) w zakresie efektywności usuwania bromków. Procesom wymiany jonowej poddano wodę zawierającą  $100 \text{ mg RWO/dm}^3$ ,  $120 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$  oraz  $300 \text{ }\mu\text{g Br/dm}^3$ . W badaniach zastosowano różne dawki każdej z żywic, uwzględniając ich odmienne właściwości jonowymienne: dawka żywicy MIEX wynosiła  $6 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ , w przypadku żywic A-641 oraz IRA910 dawka wynosiła po  $2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ . Po 30-minutowym kontakcie uzyskano porównywalne efekty usunięcia bromków: 62, 64 oraz 62 %, odpowiednio, dla żywicy MIEX, A-641 oraz IRA910. Natomiast po 5-godzinnym czasie kontaktu wody z żywicami uzyskano wyższą skuteczność usunięcia bromków jedynie dla żywic polistyrenowych, wynoszącą 76 % dla żywicy A-641 oraz 73 % dla żywicy IRA910. Z kolei przy zastosowaniu żywicy MIEX nie zaobserwowano zmian w zakresie usunięcia bromków – skuteczność pozostała na tym samym poziomie (62 %). Wyższy stopień usunięcia bromków na żywicach polistyrenowych wskazuje, że bromki dodatkowo dyfundują do wnętrza porów żywicy, toteż pomimo malejącej z czasem liczby dostępnych miejsc aktywnych na powierzchni ziaren

żywicy jony te są wciąż usuwane. Pomimo, iż żywice A-641 oraz IRA910 skuteczniej usuwają jony bromkowe z wody, nie są jednak efektywne w kontrolowaniu UPD z powodu długiego czasu kontaktu wymaganego do usunięcia naturalnej materii organicznej.

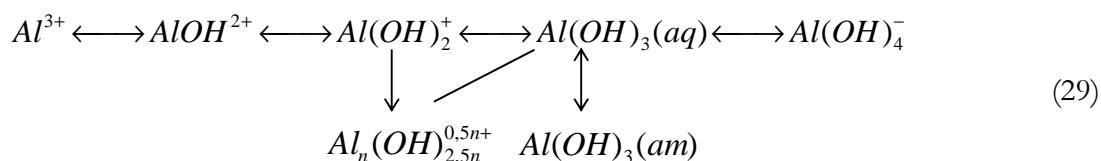
Z kolei w pracy [63] przetestowano żywice polistyrenowe typu IRA-938, DOWEX-11 oraz DOWEX-MSA (o odmiennych właściwościach jonowymiennych) w zakresie usuwania jonów  $\text{Br}^-$ , porównując rezultaty z żywicą MIEX. W procesie wymiany jonowej z żywicą IRA-938 oraz z żywicą MIEX, uzyskano podobne efekty: po 3-minutowym czasie kontaktu stężenie bromków zostało obniżone ze  $150 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$  do  $20 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$  (IRA-938) oraz do  $24 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$  (MIEX), co odpowiada skuteczności usuwania 87 oraz 83 %. Przy użyciu pozostałych żywic, DOWEX-11 oraz DOWEX-MSA, osiągnięto podobne rezultaty, jednakże wymagany był dłuższy czas kontaktu żywicy z oczyszczaną wodą. Wysoka skuteczność usunięcia jonów bromkowych jest efektem niskiej zasadowości wody ( $20 - 30 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ ), niskiego stężenia siarczanów oraz rozpuszczonego węgla organicznego ( $5,6 - 6,7 \text{ mg RWO}/\text{dm}^3$ ), co ogranicza udział jonów konkurencyjnych dla bromków. Ponadto zastosowana w procesach wysoka dawka dla każdej z żywic ( $8 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ) zapewnia odpowiednio dużą pojemność jonowymienną, co zwiększa skuteczność usunięcia jonów  $\text{Br}^-$ .

### 1.3.2. Koagulacja

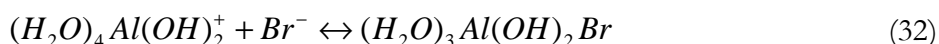
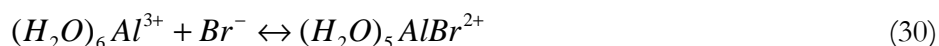
Koagulacja jest podstawowym procesem jednostkowym w oczyszczaniu wody. Ponadto proces ten jest rekomendowany przez USEPA jako optymalny w zakresie kontrolowania ubocznych produktów dezynfekcji, ze względu na wysoką efektywność usuwania prekursorów UPD – naturalnej materii organicznej.

Na skuteczność usuwania jonów bromkowych w procesie koagulacji wpływa zarówno ich stężenie początkowe jak również pH roztworu oraz dawka koagulantu. Stwierdzono, że bromki charakteryzujące się niskim stężeniem początkowym są efektywniej usuwane z wody w procesie koagulacji. Ponadto, optymalna wartość pH dla usuwania (z najwyższą skutecznością) jonów  $\text{Br}^-$  wynosi 6. Zarówno wzrost jak i spadek pH wody powoduje obniżenie skuteczności usunięcia bromków.

Chlorek glinu w środowisku wodnym ulega reakcji hydrolizy do różnych form, zależnie od pH roztworu [64]:



Jon glinowy ( $\text{Al}^{3+}$ ) występuje przy pH wody poniżej 4, jony  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  oraz  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  występują przy  $\text{pH} < 6$ . Głównym produktem hydrolizy jest  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$  występujący w postaci żelu dla zakresu pH: 6 – 8. Natomiast  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  pojawia się przy  $\text{pH} > 8$ . Z kolei asocjacja jonu halogenowego (jonu bromkowego) z  $\text{Al}(\text{III})$  jest możliwa głównie w wyniku powinowactwa elektrostatycznego. Toteż usuwanie bromków w procesie koagulacji prowadzonej przy wymaganym niższym pH, może zachodzić wg niżej zamieszczonych równań reakcji:



Ponadto jon bromkowy może być adsorbowany na powierzchni  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$  występującego w postaci żelu podczas stopniowego wzrostu pH wody.

Przeprowadzone badania [64, 65] pozwoliły stwierdzić, że najlepsze efekty usuwania bromków uzyskano przy pH równym 6. Skuteczność usunięcia bromków z wody naturalnej (przy relatywnie niskim stężeniu początkowym równym  $0,2 \text{ mg Br}^-/\text{dm}^3$ ) wyniosła od 62,1 do 87 %, przy wzroście dawki koagulantu od 7 do  $15 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Z kolei wzrost pH wody (do pH 8) obniżył efektywność procesu w zakresie usunięcia bromków do 43,5 % (dla dawki koagulantu 7 –  $15 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ).

Znacznie wyższą skuteczność usunięcia jonów  $\text{Br}^-$  osiągnięto poddając koagulacji roztwór modelowy różniący się składem fizyczno-chemicznym względem wody naturalnej. Roztwór modelowy zawierał jedynie jon bromkowy o stężeniu  $0,2 \text{ mg Br}^-/\text{dm}^3$  oraz kwas humusowy w ilości  $6 \text{ mg HA}/\text{dm}^3$ . Toteż efektywność usunięcia bromków wyniosła 98,4 % (dla pH 6) i obniżyła się do 78,1 % przy wzroście pH do 8 (dla dawki koagulantu 7 –  $15 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ).

Bardzo duży wpływ na usuwanie bromków tą metodą ma udział jonów towarzyszących [64]. Zaobserwowano, że obecność poszczególnych jonów ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  oraz  $\text{F}^-$ ) oraz ich stężenie początkowe wpływają na efektywność usuwania bromków z roztworu modelowego (o składzie:  $0,2 \text{ mg Br}^-/\text{dm}^3$ , odczyn obojętny). Obecność  $250 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ ,  $250 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$  oraz  $10 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$  powoduje obniżenie skuteczności usunięcia bromków z 94,5 do 74,5, 80,7 oraz 87 % (przy dawce koagulantu wynoszącej  $15 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ). Ponadto stwierdzono, że zasadowy charakter jonu  $\text{HCO}_3^-$  może przyspieszać tworzenie się kłaczków  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ , w rezultacie możliwość usuwania jonów bromkowych poprzez ich wiązanie z  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  oraz  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  jest mniejsza. Natomiast największy wpływ na efektywność procesu ma jon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , który w neutralnych warunkach, może być związany z  $\text{Al}(\text{III})$  w postaci elektroujemnej ( $\text{Al}(\text{OH})_2\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+\text{HPO}_4^{2-}$ ) bądź neutralnej ( $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ,



$\text{Al}(\text{OH})\text{HPO}_4$ ). W wyniku tworzenia się trwałego kompleksu jonu  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  z  $\text{Al}(\text{III})$  skuteczność usuwania bromków jest znacznie obniżona i wynosi 55,9 %, przy stężeniu jonów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  równym  $0,4 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Z kolei obecność jonu fluorkowego o stężeniu  $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  nie wpływa na efektywność usuwania jonów  $\text{Br}^-$  w wyniku tworzenia słabszej kombinacji  $\text{Al-F}$  niż  $\text{Al-Br}$ .

Proces koagulacji jest nieefektywny w zakresie usuwania bromków o ich wyższym stężeniu początkowym. Poddając koagulacji chlorkiem glinu jednoskładnikowy roztwór modelowy zawierający  $2 \text{ mg Br}^-/\text{dm}^3$ , osiągnięto skuteczność na poziomie ok. 30 % przy zastosowaniu zarówno optymalnego pH roztworu (pH 6) jak i najwyższej, wśród badanych, dawki koagulantu ( $15 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) [64, 65].

Badano również możliwość usuwania bromków wykorzystując inne rodzaje koagulantów (siarczan glinu, siarczan żelaza(II)), jednakże nie zaobserwowano usunięcia bromków [57, 66]. W procesie koagulacji siarczanem glinu, stężenie początkowe bromków (wynoszące od 76 do  $540 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ) pozostaje bez zmian, pomimo wykorzystania różnych dawek koagulantu (w zakresie  $10 - 60 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) [57]. Podobne efekty uzyskano w pracy [66], przy użyciu tego samego koagulantu o dawce  $30 \text{ mg}/\text{dm}^3$  w roztworze zawierającym  $4 \text{ mg Br}^-/\text{dm}^3$  oraz  $15 \text{ mg HA}/\text{dm}^3$ : skuteczność usunięcia bromków była zerowa. Taki sam rezultat zaobserwowano wykorzystując jako koagulant siarczan żelaza(II) o stężeniu 50, 100 oraz  $150 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . W pracy [67] analizowano wpływ zarówno samodzielnej koagulacji siarczanem glinu oraz koagulacji wspomaganą pylistym węglem aktywnym (PWA) w zakresie obniżenia stężenia bromków. Uzyskano 7,7 % skuteczności usunięcia bromków z wody naturalnej, obniżając stężenie jonów  $\text{Br}^-$  z wartości 260 do  $240 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Natomiast w procesie koagulacji z węglem pylistym nie zanotowano żadnych zmian stężenia bromków.

### 1.3.3. Procesy membranowe

Nanofiltracja (NF) jest procesem pośrednim pomiędzy odwróconą osmozą i ultrafiltracją. Membrany stosowane w nanofiltracji charakteryzują się niską retencją jonów jednowartościowych, natomiast wysoką wobec jonów dwu- i wielowartościowych oraz związków organicznych o masie cząsteczkowej powyżej 200 – 300 Da [68]. W pracy [66] zbadano możliwość zastosowania procesu NF w zakresie usuwania jonów bromkowych. Badaniom poddano dwa rodzaje membran: NF-270 oraz NF-90, posiadające różne właściwości transportowo-separacyjne. Membrana NF-90 posiada mniejsze pory (*cut-off* równe 100 Da) w porównaniu z membraną NF-270 (*cut-off* 155 Da), dlatego też może zatrzymać więcej cząstek o małej masie molowej (np. jonów bromkowych). W rezultacie, poddając procesowi nanofiltracji roztwór zawierający  $4 \text{ mg Br}^-/\text{dm}^3$  oraz  $15 \text{ mg HA}/\text{dm}^3$  uzyskano skuteczność usunięcia

bromków na poziomie 6,4 % dla membrany NF-90 oraz 2,4 % dla membrany NF-270. Celem zwiększenia efektywności procesu przeanalizowano możliwość wykorzystania układu hybrydowego: koagulacja – nanofiltracja. Materia organiczna jest usuwana w procesie koagulacji w postaci kłaczków, które z kolei są zatrzymywane w procesie filtracji membranowej. Zastosowanie koagulacji, jako wstępnego oczyszczenia wody przed procesem membranowym, posiada zalety w postaci stosowania mniejszej dawki koagulantu oraz mniejszego zużycia energii w procesie membranowym, a także pozwala efektywnie usunąć NOM przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiego strumienia permeatu. W układzie hybrydowym z membraną NF-90, następuje usunięcie bromków ze skutecznością 16,4 i 17,8 % przy zastosowaniu jako koagulantu, odpowiednio, siarczanu żelaza (II) oraz siarczanu glinu. Wykorzystując w układzie hybrydowym membranę NF-270, usunięto bromki z bardzo niską skutecznością wynoszącą 4,9 oraz 1,3 %. Podobnie niską efektywność usunięcia bromków uzyskano w pracy [69]. W badaniach wykorzystano 3 rodzaje membran nanofiltracyjnych: NTR 7450, TFC-SR oraz NF 200B. Przy niskim zakresie stężenia początkowego bromków w wodzie ( $40 - 185 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ) osiągnięto skuteczność wynoszącą 3 % (dla NTR 7450), 10 % (TFC-SR) oraz 0 % (dla NF 200B). Równie niską retencję bromków w procesie NF wykazano w pracy [70] poddając oczyszczaniu wodę o stężeniu  $50 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ .

Znacznie wyższą efektywność usuwania bromków otrzymano w membranowych procesach elektrodializy (ED) oraz elektrodializy odwracalnej (EDR). W pracy [71] przeanalizowano wpływ napięcia prądu w procesie ED na skuteczność usunięcia jonów  $\text{Br}^-$  ze słonawej wody podziemnej pochodzącej z Australii. Uzyskano całkowite oraz 55,8. % usunięcie bromków z wody (zawierającej  $10,6 \text{ mg Br}^-/\text{dm}^3$ ) przy użyciu napięcia, odpowiednio, 12 i 18 V. Natomiast wykorzystując proces EDR, osiągnięto 72. % usunięcie bromków, co pozwoliło obniżyć stężenie jonów  $\text{Br}^-$  ze 185 do  $51 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [72].

#### 1.3.4. Adsorpcja

W celu uniknięcia powstawania nadmiernej ilości bromowanych produktów ubocznych, jedną z możliwości jest selektywne usunięcie jonu bromkowego z wody za pomocą srebra. Powstały produkt ( $\text{AgBr}$ ), charakteryzujący się niską rozpuszczalnością usuwany jest w wyniku strącania. Metoda ta jest jednak niemożliwa do zrealizowania w zakładzie oczyszczania wody ze względu na tworzenie się niewielkiej ilości  $\text{AgBr}$ . Zatem alternatywną metodą jest adsorpcja jonów bromkowych przez kationy srebra immobilizowane na aerożelu organicznym [73].

Pierwsze zainteresowanie aerożelem węglowym w literaturze pojawiło się pod koniec 1980 r. ze względu na jego chemiczne i strukturalne właściwości oraz prosty sposób przygotowania.

Metal (np. srebro) może być w łatwy sposób wbudowany w strukturę aerożelu poprzez dodanie rozpuszczonej soli metalu do mieszaniny rezorcynowo-formaldehidowej. Po procesie żelowania, sól metalu jest wbudowana w strukturę żelu, wówczas kation metalu jest chaletowany przez grupy funkcyjne matrycy polimeru [73, 74].

Zbadano możliwość usuwania bromków przy zastosowaniu różnego stosunku molowego rezorcynolu do octanu srebra jako katalizatora [73]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału jonów srebra w aerożelu węglowym rośnie pojemność sorpcyjna materiału, co z kolei skutkuje wzrostem ilości jonów bromkowych zaadsorbowanych na adsorbencie. Badania prowadzono w warunkach statycznych, stosując 7-dniowy czas kontaktu oczyszczanej wody z adsorbentem, celem osiągnięcia stężenia równowagowego jonów bromkowych. Podczas usuwania jonów  $\text{Br}^-$  z wody, uzyskano pojemność sorpcyjną bromków na poziomie 66, 126 oraz 240  $\mu\text{g/g}$  adsorbentu, przy procentowej zawartości srebra na powierzchni aerożelu wynoszącej, odpowiednio, 4, 6 i 10 %. Analizowano również możliwość zastosowania węglanu sodu jako katalizatora, jednakże stwierdzono, że kation sodu nie posiada właściwości sorpcyjnych w zakresie usuwania jonów bromkowych, pojemność sorpcyjna wyniosła jedynie 24  $\mu\text{g/g}$ .

Ponadto, obecność chlorków (o stężeniu 40  $\text{mg Cl/dm}^3$ ) obniża pojemność sorpcyjną bromków o 36 % i wynosi ona 153  $\mu\text{g/g}$ , przy 10 % zawartości  $\text{Ag}^+$  na powierzchni adsorbentu. Przyczyną zjawiska jest konkurencyjność jonów  $\text{Cl}^-$  względem jonów  $\text{Br}^-$  o miejsca aktywne na powierzchni adsorbentu. Promień jonu  $\text{Cl}^-$  jest mniejszy niż promień jonu  $\text{Br}^-$ , dlatego też łatwiej wnika w mikropory aerożelu. Poza tym, rozpuszczalność  $\text{AgBr}$  jest mniejsza niż  $\text{AgCl}$ , co powoduje wzrost tendencji wśród bromków do chemisorpcji na powierzchni adsorbentu. Nie bez znaczenia pozostaje stężenie chlorków, które jest znacznie wyższe niż stężenie bromków, dlatego też jony  $\text{Cl}^-$  skutecznie obniżają efektywność usuwania jonów  $\text{Br}^-$  w procesie adsorpcji.

Obecność NOM również skutkuje obniżeniem pojemności sorpcyjnej bromków o 19 oraz 32 % i wynosi 195 oraz 163  $\mu\text{g/g}$ , odpowiednio dla niższej (1,4  $\text{mg/dm}^3$ ) oraz wyższej (3,4  $\text{mg/dm}^3$ ) zawartości NOM, przy 10 % zawartości  $\text{Ag}^+$  na powierzchni adsorbentu. Najprawdopodobniej spowodowane jest to blokowaniem porów aerożelu przez adsorbowaną materię organiczną, a także ujemnym ładunkiem molekuł NOM wchodzących w reakcję z  $\text{Ag}^+$ .

Badano także możliwość wykorzystania tradycyjnego węgla aktywnego, jednakże posiada on znacznie niższą pojemność sorpcyjną (wynoszącą 20  $\mu\text{g/g}$ ) w porównaniu z  $\text{Ag}$ -aerożelem węglowym. Wyższa pojemność sorpcyjna bromków na  $\text{Ag}$ -aerożelu jest związana z chemiczną interakcją pomiędzy jonami  $\text{Br}^-$  i  $\text{Ag}^+$ , której skuteczność jest wyższa od elektrostatycznej interakcji występującej wśród typowych adsorbentów (np. na węglu aktywnym).

Celem zwiększenia porowatości oraz powierzchni adsorbentu, Ag-aerożel węglowy poddano najpierw działaniu temperatury 900 °C w środowisku azotu, a następnie w tej samej temperaturze zastosowano strumień dwutlenku węgla [75]. Oba procesy spowodowały wzrost mikroporów na powierzchni aerożelu w wyniku zniszczenia niektórych mezo- i makroporów. W rezultacie, nastąpił wzrost dostępnych miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu dla jonów bromkowych. Przy 10 % zawartości srebra na powierzchni aerożelu, uzyskano wzrost pojemności sorpcyjnej bromków o 55,5 % ( $N_2$ ) oraz o 92 % ( $N_2/CO_2$ ), która wyniosła, odpowiednio, 374 oraz 462  $\mu g/g$ .

Badania prowadzone w warunkach dynamicznych wykazały, że przebiecie kolumny sorpcyjnej następowało później dla adsorbentów zmodyfikowanych (o większej liczbie mikroporów) w porównaniu z Ag-aerożelem węglowym. Jednakże ładunek zaadsorbowanych jonów bromkowych był znacznie niższy w porównaniu z procesem prowadzonym w warunkach stałych. Przyczyną jest problem dyfuzji bromków do mikroporów adsorbentu. Miejsca aktywne, które są dostępne dla bromków w warunkach statycznych, nie są dostępne w warunkach dynamicznych. Z kolei proces regeneracji Ag-aerożelu węglowego jest wysoce efektywny: uzyskano całkowite (100 %) odzyskiwanie pojemności sorpcyjnej adsorbentu [74, 75].

Analizowano także możliwość zastosowania w procesie adsorpcji syntetycznego hydrożelu oraz kserożelu, wytworzonych metodą zol-żel na bazie uwodnionych tlenków magnezu i glinu celem redukcji jonów bromkowych [76]. W zależności od metody oraz rodzaju roztworu alkalicznego zastosowanych podczas modyfikacji hydrożelu oraz kserożelu, uzyskano zróżnicowaną pojemność sorpcyjną bromków. Dla roztworu zawierającego 198 mg  $Br^-/dm^3$  o pH 4, pojemność sorpcyjna hydrożelu wynosi od 3 do 16 mg/g adsorbentu, z kolei dla kserożelu wynosi od 7 do 25 mg/g. Natomiast wzrost pH roztworu do 8,5 obniża pojemność sorpcyjną zarówno dla hydrożelu (4 – 9 mg/g) jak i kserożelu (5 – 21 mg/g).

### 1.3.5. Elektroliza

W procesie elektrolizy pod wpływem przyłożonego zewnętrznego napięcia elektrycznego, następuje przepływ prądu przez celę elektrolityczną. Cella ta składa się z naczynia zawierającego roztwór elektrodowy, w którym umieszczone są elektrody. Po połączeniu elektrod ze źródłem prądu, wytwarza się pole elektryczne wywołujące wędrówkę jonów w kierunku zależnym od ich znaku. Zatem, do anody wędrują ujemnie naładowane aniony, które następnie oddają elektrony (ulegają utlenieniu) i w postaci utlenionej wydzielają się na powierzchni anody. Natomiast w kierunku katody dążą dodatnio naładowane kationy, które pobierają elektrony (ulegają redukcji) i w postaci zredukowanej wydzielają się na powierzchni katody. W rezultacie, w procesie

elektrolizy na anodzie zachodzi proces utleniania, natomiast na katodzie przebiega proces redukcji.

W pracy [77] zbadano możliwość wykorzystania procesu elektrolizy z węglowymi elektrodami monopolarnymi do usuwania bromków z wody. Po procesie elektrolizy brom występował w 4 formach molekularnych, jako: jon bromkowy ( $\text{Br}^-$ ), brom gazowy ( $\text{Br}_2$ ), kwas podbromawy ( $\text{HOBr}$ ), jon podbrominowy ( $\text{OBr}^-$ ) oraz jako bromowane THM ( $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$ ). Jon bromkowy utleniany jest na anodzie głównie do wolnego bromu ( $\text{Br}_2$ ). Po elektrolizie, całkowita masa wszystkich form molekularnych bromu w roztworze stanowiła ok. 15 % początkowej masy bromków. Oznacza to, że utrata bromu spowodowana jest utlenianiem bromu gazowego z wody, zachodzącego w obecności pęcherzyków tlenu oraz przy niskim pH wody wokół anody. Ponadto, pozostały brom wolny w roztworze wodnym jest przekształcany do  $\text{HOBr}$  i  $\text{OBr}^-$  (zjawisko to zachodzi w pewnej odległości od niskiego pH panującego wokół anody). Jon bromkowy jest także w niewielkiej ilości wiązany z materią organiczną (w obecności chloru powstałego podczas elektrolizy) tworząc bromowane THM. Najlepsze rezultaty (powyżej 99 % utlenienia jonu bromkowego) uzyskano przy zastosowaniu prądu równego 700 mA. Należy zaznaczyć, że istotną wadą elektrolizy jest to, iż powstające produkty:  $\text{HOBr}$  i  $\text{OBr}^-$  mogą być dalej utleniane do jonów bromianowych [78].

## 1.4. Metody usuwania jonów bromianowych

### 1.4.1. Adsorpcja

Spośród metod usuwania bromianów z wody, dużo uwagi poświęca się adsorpcji na węglu aktywnym [79–87]. W procesie tym, zaadsorbowany jon bromianowy ( $\text{BrO}_3^-$ ) redukowany jest na powierzchni węgla aktywnego do jonu podbrominowego ( $\text{OBr}^-$ ), a następnie do jonu bromkowego ( $\text{Br}^-$ ), według poniższych reakcji (33-34) [79]. W procesie redukcji bromianów uczestniczą powierzchniowe grupy funkcyjne węgla aktywnego (oznaczone w równaniu jako  $\equiv\text{C}$ ).



W zależności od rodzaju i dawki adsorbentu oraz parametrów procesu można uzyskać różny stopień retencji bromianów. W warunkach statycznych, wykorzystując jako adsorbent pylisty węgiel aktywny, uzyskano zróżnicowaną skuteczność redukcji bromianów, od 10 do 80 % (dla stężenia początkowego  $50 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) [79]. Węgiel aktywny wykazuje większą pojemność sorpcyjną wobec bromianów wówczas, gdy charakteryzuje się wyższą wartością pH punktu

izoelektrycznego ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) oraz większą liczbą grup zasadowych na swojej powierzchni [79–81]. W przypadku węgla torfowego, cechującego się wysoką wartością  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  oraz dużą ilością grup zasadowych, pojemność sorpcyjna bromianów wynosiła 0,43 mg/g [79]. Przy pH wody 7, po czasie adsorpcji 24 h można osiągnąć usunięcie bromianów w zakresie od 50 do 80 %, przy dawce adsorbentu równej, odpowiednio, 50 i 200 mg/dm<sup>3</sup>. Węgiel bitumiczny charakteryzuje się niższą wartością  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  oraz mniejszą zawartością grup zasadowych w porównaniu z węglem torfowym, zatem pojemność sorpcyjna bromianów jest odpowiednio niższa (0,13 mg/g). W rezultacie, uzyskano skuteczność usunięcia bromianów od 40 do 71 %, przy dawce adsorbentu od 50 do 200 mg/dm<sup>3</sup>. Z kolei, najmniej efektywny w usuwaniu bromianów okazał się węgiel brunatny (lignit) zawierający dominującą ilość grup kwasowych oraz charakteryzujący się niską wartością  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ . Adsorbent ten wykazuje bardzo małą pojemność sorpcyjną bromianów (0,02 mg/g), co przekłada się również na niską skuteczność usunięcia (10 – 13 %).

Na skuteczność usuwania bromianów wpływa również obecność naturalnej materii organicznej: wzrost stężenia RWO z 0,2 do 5,1 mg/dm<sup>3</sup> powoduje obniżenie skuteczności usunięcia bromianów od 15 do 50 %. Węgiel organiczny konkuruje bowiem z bromianami o miejsca aktywne na powierzchni adsorbentu, ponadto zaadsorbowany NOM zakrywa potencjalnie aktywne miejsca na powierzchni węgla [79].

Temperatura jest czynnikiem oddziałującym na efektywność usunięcia bromianów, poprawiając stopień retencji o 14 %, przy wzroście temperatury z 10 do 20°C. Prawdopodobnie jest to związane ze wzrostem dyfuzyjności jonów  $\text{BrO}_3^-$  przez powierzchnię laminarną do wnętrza mikroporów PWA [79].

Istotnym parametrem, decydującym o skuteczności redukcji bromianów, jest także pH wody. Obniżając pH wody o 2 jednostki (z 8 do 6) wywołuje się wzrost szybkości reakcji o 4 rzędy wielkości. Na efekt ten wpływają 4 składowe, mianowicie, wraz ze spadkiem pH następuje: (1) wzrost liczby dodatnio naładowanych miejsc aktywnych na powierzchni węgla aktywnego, (2) wzrost reaktywności  $\text{BrO}_3^-$ , (3) spadek liczby anionowych grup funkcyjnych węgla, (4) wzrost pojemności jonowymiennej węgla aktywnego [79].

W najnowszych badaniach [82] analizowano możliwość usuwania bromianów za pomocą pylistego węgla aktywnego modyfikowanego kationowymi surfaktantami (SM-PWA). Wykorzystano do tego celu trzy rodzaje surfaktantów: chlorek cetylpirydyny (CPC), chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAC) oraz bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB), uzyskując trzy rodzaje modyfikowanego węgla pylistego (CPC-PWA, CTAC-PWA, CTAB-PWA). Poprzez modyfikację PWA otrzymano dodatnio naładowany węgiel aktywny, który charakteryzował się wysoką wartością potencjału zeta zwłaszcza w przypadku CPC- i CTAC-

PWA. Po czasie adsorpcji równym 12 h, otrzymano pojemność sorpcyjną wynoszącą 34,2, 35,8 oraz 13,1 mg/g, odpowiednio, dla CPC-PWA, CTAC-PWA oraz CTAB-PWA, przy czym pojemność sorpcyjna czystego PWA wyniosła 11,2 mg/g. Uzyskane wysokie wartości pojemności sorpcyjnej jonami  $\text{BrO}_3^-$  mogą być wynikiem zastosowanego w badaniach roztworu modelowego zawierającego wyłącznie jony bromianowe. W procesie adsorpcji z wykorzystaniem CPC-PWA lub CTAC-PWA, bromiany usuwane są w wyniku wymiany jonowej na jony chlorkowe. Natomiast w kontakcie z CTAB-PWA, jony  $\text{BrO}_3^-$  usuwane są dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym oraz w wyniku wymiany na jony bromkowe. Na efektywność procesu w istotny sposób wpływa pH. Wraz ze wzrostem pH roztworu obniża się skuteczność adsorpcji bromianów, zarówno dla modyfikowanego jak i czystego PWA: gdy pH wzrasta z 7 do 11, następuje gwałtowny spadek skuteczności usuwania bromianów z 93 do 10 %, przy stężeniu początkowym 5 mg  $\text{BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Z kolei przy zastosowaniu CPC-PWA oraz CTAC-PWA, efektywność procesu ulega stopniowemu pogorszeniu przy  $\text{pH} > 7$ . Gdy pH roztworu wzrasta z 7 do 11, skuteczność obniża się z 99 do 76 % dla CPC-PWA oraz z 97 do 61 % dla CTAC-PWA. Natomiast podczas procesu adsorpcji z CTAB-PWA zaobserwowano, że efektywność usuwania bromianów obniża się stopniowo z 98 do 41 % przy wzroście pH od 3 do 11.

Doniesienia literaturowe wskazują, że znacznie wyższy stopień usunięcia bromianów uzyskuje się stosując granulowany węgiel aktywny (GWA) w warunkach dynamicznych, niż węgiel pylisty w warunkach statycznych [79, 81]. W pracy [81] oba procesy prowadzono w obecności jonów bromkowych ( $300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), stanowiących silny inhibitor podczas adsorpcji bromianów. W układzie kolumnowym z wykorzystaniem GWA, jony bromkowe mogą być wymywane z kolumny sorpcyjnej w wyniku dyfuzji oraz napływającego strumienia wody, tym samym udostępniając nowe miejsca aktywne jonom bromianowym. Natomiast w warunkach statycznych z wykorzystaniem PWA, jony  $\text{Br}^-$  konkurują z jonami  $\text{BrO}_3^-$  o miejsca aktywne na powierzchni węgla aktywnego, w rezultacie obniżając zdolność adsorpcyjną bromianów. Wartości pojemności sorpcyjnych bromianów dla granulowanego i pylistego węgla aktywnego zestawiono w tabeli 1.3. Ponadto, w zależności od rodzaju zastosowanego GWA w układzie przepływowym otrzymano różny czas przebiccia złoża [81]. Węgiel kamienny (torbanit) cechujący się dużą liczbą grup zasadowych oraz wysoką wartością  $\text{pH}_{zpc}$ , skutecznie adsorbuje bromiany. W efekcie, przebiccie złoża jonami bromianowymi nastąpiło po 300 h pracy złoża, natomiast po 426 h uzyskano 65 % usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$  (przy stężeniu początkowym  $100 \mu\text{g} \text{BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Z kolei, pojemności sorpcyjne zarówno węgla z łupin orzecha kokosowego oraz węgla bitumicznego są dużo niższe, zatem uzyskano szybsze przebiccie złoża, odpowiednio, po 14 i 60 h. Najgorsze efekty uzyskano dla węgla drzewnego, który charakteryzuje się największą liczbą grup kwasowych oraz najniższą

wartością  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , przebicie złoża nastąpiło po 2 h, natomiast po 8 h pracy złoża nie obserwowano usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$ .

Tab. 1.3. Pojemność sorpcyjna granulowanego (GWA) oraz pylistego (PWA) węgla aktywnego wobec jonów bromianowych [81]

Rodzaj węgla aktywnego	Pojemność sorpcyjna, mg $\text{BrO}_3^-/\text{g}$	
	GWA*	PWA**
węgiel kamienny (torbanit)	> 8,00	0,90
węgiel z łupin orzecha kokosowego	2,10	0,41
węgiel bitumiczny	0,42	0,19
węgiel drzewny	< 0,05	< 0,05

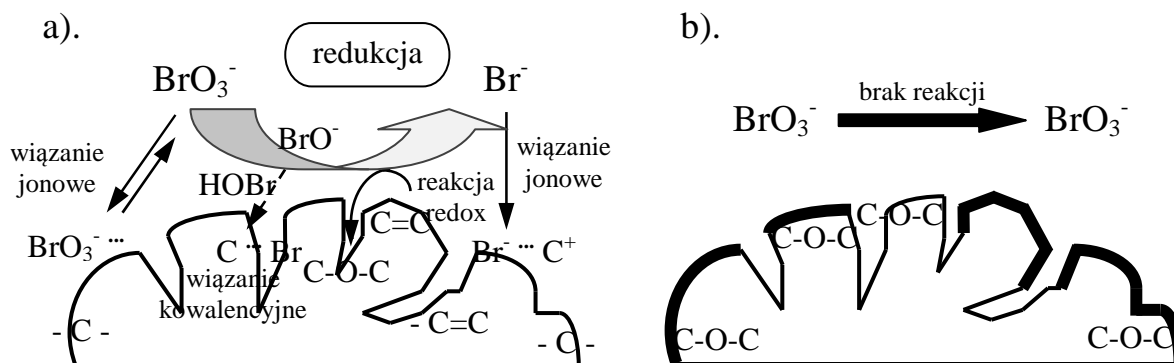
\* pojemność sorpcyjna dla 50 % przebicia złoża

\*\* czas kontaktu 24 h, dawka PWA = 50 mg/dm<sup>3</sup>

Przebicie kolumny złoża bromianami następuje szybciej w obecności RWO oraz jonów towarzyszących (zwłaszcza azotanów, a także siarczanów i chlorków) w oczyszczanej wodzie [81, 83, 84]. Stwierdzono, że czas przebicia kolumny (torbanitu) jonami  $\text{BrO}_3^-$  został skrócony z 300 h do 220, 190, 165 oraz 98 h w obecności, odpowiednio, bromków, siarczanów, azotanów oraz RWO [81]. W związku z istotnym ograniczeniem usunięcia bromianów przez węgiel organiczny, w pracy [83] zastosowano układ zintegrowany obejmujący BWA/GWA (na bazie węgla torfowego), celem usunięcia RWO na złożu biologicznie aktywnym (BWA). Pomimo iż uzyskano 28 % usunięcia związków organicznych, nie osiągnięto poprawy skuteczności usunięcia bromianów na złożu GWA. Stwierdzono, że frakcje węgla organicznego usunięte na BWA, nie są frakcjami powodującymi blokowanie miejsc aktywnych adsorbentu. Dlatego też, zastosowano proces ozonowania, jako wstępny etap układu BWA/GWA. Uzyskano tą samą skuteczność usunięcia RWO na węglu biologicznie aktywnym (28 %), jednakże poziom retencji bromianów uległ poprawie, o 15 %.

Kolejnym ważnym czynnikiem wpływającym na stopień retencji bromianów jest rozwój błony biologicznej na powierzchni granulowanego węgla aktywnego. Zaobserwowano, że w warunkach dynamicznych skuteczność redukcji bromianów (wynosząca początkowo ok. 60 %) ulega po dwóch miesiącach stopniowemu obniżeniu, a po trzech miesiącach – redukcja bromianów zanika [85]. Jest to wynikiem stopniowego przejścia złoża węgla aktywnego w złoże węgla biologicznie aktywnego, które nie wykazuje zdolności do adsorpcji i redukcji bromianów (rys. 1.10). Ponadto powstała błona biologiczna znacznie ogranicza ilość dostępnych grup funkcyjnych na powierzchni węgla.





Rys. 1.10. Mechanizm redukcji bromianów na: a). granulowanym węglu aktywnym (GWA), b). biologicznym węglu aktywnym (BWA) [85]

Czas pracy węgla biologicznie aktywnego również wpływa na efektywność redukcji bromianów [85]. Zaobserwowano, że przy zastosowaniu 2-letniego węgla biologicznie aktywnego, stężenie bromianów w odpływie gwałtownie rośnie, a po 2,5 h procesu osiągają wartość stężenia początkowego ( $250 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Wykorzystanie rocznego BWA pozwoliło uzyskać 70. % skuteczność usunięcia bromianów po 6 h trwania procesu. Porównując wyniki z zastosowaniem świeżego węgla stwierdzono, że GWA przez cały czas trwania eksperymentu (6 h) skutecznie (w 100 %) redukuje bromiany do bromków. Z kolei w badaniach opisanych w pracy [86] uzyskano tylko 17. % skuteczność usunięcia bromianów. Podobne rezultaty uzyskano w pracy [87].

Do usuwania bromianów metodą adsorpcji zastosowano także granulowany hydroksytlenek żelaza (GFH),  $\beta\text{-FeOOH}$ , o powierzchni właściwej  $250 - 350 \text{ m}^2/\text{g}$  [88]. W warunkach statycznych, dla badanego zakresu stężeń bromianów ( $10 - 50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) stopień ich usunięcia oscylował w granicach od 90 do 96 %. Ponadto, 75 % usunięcia bromianów uzyskano w czasie pierwszych 5 minut trwania procesu, natomiast po 20 minutach osiągnięto stężenie równowagowe. Pojemność sorpcyjna bromianów wynosiła od 0,95 do 4,56  $\text{mg}/\text{g}$ , przy wzroście stężenia początkowego bromianów od 10 do  $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Z kolei najlepsze wyniki (pojemność sorpcyjna 18  $\text{mg}/\text{g}$ ) uzyskano dla roztworu o stężeniu bromianów  $400 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , przy pH 6 – 7 i temperaturze  $10^\circ\text{C}$ .

Analizowano również wykorzystanie modyfikowanego montmorillonitu jako adsorbentu dla jonów bromianowych [89]. Montmorillonit (Mont), minerał ilasty z grupy glinokrzemianów, w kontakcie z chlorkiem cetylpirydyny (CPC), chlorkiem heksadecylotrimetyloamoniowym (CTAB) lub chlorkiem benzetonium (BC), staje się organo-montmorillonitem. Pojemność sorpcyjna bromianów, dla roztworu o początkowym stężeniu  $1,28 \text{ g}/\text{dm}^3$ , wyniosła 151, 48,6 oraz 20,5  $\text{mg}$  bromianów na 1 g adsorbentu w postaci CPC-Mont, CTAB-Mont oraz BC-Mont.

Interesujące efekty usuwania bromianów uzyskano w procesie adsorpcji na dwuwarstwowych wodorotlenkach LDH. Są to syntetyczne materiały ilaste, o wzorze ogólnym  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2][An^-_{x/n} \cdot mH_2O]$ , złożone z dwóch warstw dodatnio naładowanych wodorotlenków metali, pomiędzy którymi znajduje się uwodniona warstwa anionów. Przeprowadzono badania nad redukcją bromianów do jonów bromkowych za pomocą dwuwarstwowego wodorotlenku żelaza (II) i wodorotlenku glinu (III), w obecności siarczanów lub chlorków pełniących funkcję warstwy anionowej [90, 91]. Bromiany usunięto z wysoką skutecznością (100 %) w szerokim przedziale pH (4 – 10,5) roztworu o stężeniu  $12,8 \text{ mg BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , przy zastosowaniu dawki LDH wynoszącej  $0,4 \text{ g}/\text{dm}^3$  w formie  $\text{SO}_4^{2-}$  oraz  $0,8 \text{ g}/\text{dm}^3$  w formie Cl<sup>-</sup>. Ponadto stwierdzono, że obecność innych jonów nie wpływa na redukcję bromianów. Wadą tej metody jest brak możliwości regeneracji LDH ze względu na przekształcanie warstwy żelaza w getyt ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) oraz amorficzny wodorotlenek żelaza. Spowodowane jest to utlenieniem struktury Fe(II) do Fe(III) w wyniku redukcji bromianów do jonów bromkowych [91].

Badano także możliwość zastosowania w procesie adsorpcji syntetycznego hydrożelu oraz kserożelu, wytworzonych metodą zol-żel na bazie uwodnionych tlenków magnezu i glinu celem redukcji jonów bromianowych [76]. W zależności od metody oraz rodzaju roztworu alkalicznego stosowanych podczas modyfikacji hydrożelu oraz kserożelu uzyskano zróżnicowaną pojemność sorpcyjną bromianów. Dla roztworu o pH 4,5 i stężeniu początkowym bromianów  $209 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , pojemność sorpcyjna hydrożelu była znacznie niższa (9 – 14 mg/g) w porównaniu z kserożelem (66 – 78 mg/g). Natomiast przy pH 8,5 pojemność sorpcyjna hydrożelu i kserożelu wyniosła, odpowiednio, 11 – 15 mg/g oraz 13 – 77 mg/g.

Wytworzony adsorbent nieorganiczny metodą zol-żel na bazie tlenków żelaza i glinu pozwolił efektywnie usunąć bromiany ze skutecznością 94 – 96 % z roztworu o stężeniu  $30 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , w szerokim zakresie pH 3 – 9 [92]. Pojemność sorpcyjna wobec bromianów wyniosła 0,28 – 0,8 mg/g dla roztworu o stężeniu od 30 do  $300 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Przeprowadzono także badania wykorzystujące adsorbent polimerowy, jednakże jego pojemność sorpcyjna względem bromianów jest dużo niższa (0,15 – 0,2 mg/g). Ponadto pH roztworu w istotny sposób wpływa na efektywność procesu: przy optymalnym pH 3 skuteczność wyniosła 80 % (dla  $30 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Z kolei podwyższenie pH roztworu z 4 do 9 spowodowało wzrost skuteczności adsorpcji bromianów z 30 do 74 %.

### 1.4.2. Procesy membranowe

Z grupy procesów membranowych analizowano możliwość zastosowania nanofiltracji, odwróconej osmozy (RO) oraz elektrodializy odwracalnej do usuwania bromianów z roztworów wodnych.

Technika nanofiltracji pozwala uzyskać wysoki stopień retencji bromianów przy ich relatywnie niskim stężeniu w dopływie. Uzyskano 90. % skuteczność usunięcia bromianów z wody o pH 9,5 i stężeniu początkowym bromianów  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [93]. Podobne rezultaty (89 %) osiągnięto poddając procesowi NF wodę o ich stężeniu początkowym do  $263 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  i pH 6,8 – 9,3 [30]. Z kolei mniej zadowalające efekty uzyskano w pracy [66], gdzie analizowano możliwość usunięcia bromianów z wody o wysokim stężeniu początkowym ( $2,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), wykorzystując membrany nanofiltracyjne typu NF-90 i NF-270. Charakterystyka tych membran została omówiona w p. 1.3.3. Skuteczność usunięcia bromianów wyniosła 18,6 % oraz 5,2 %, odpowiednio, dla membrany NF-90 oraz NF-270. Celem poprawy efektywności procesu, zastosowano układ hybrydowy: koagulacja – nanofiltracja. Zastosowanie siarczanu glinu w procesie koagulacji poprawiło retencję bromianów jedynie dla membrany NF-270 – skuteczność wyniosła 9,1 %. Z kolei koagulant ten pogorszył efektywność procesu nanofiltracji z membraną NF-90 (11,1 %). Odmienne rezultaty zaobserwowano przy wykorzystaniu jako koagulantu siarczanu żelaza: uzyskano całkowitą retencję bromianów dla obu badanych membran NF. Jednakże rezultat ten jest wynikiem całkowitego (100 %) usunięcia bromianów w procesie koagulacji.

Odwrócona osmoza pozwala efektywniej usunąć bromiany z roztworów wodnych. Otrzymano 97. % współczynnik retencji bromianów z wody w zakresie stężenia od 5 do  $285 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , przy pH od 7,1 do 8,7 [30]. Wysoką skuteczność procesu RO potwierdzają również prace [78] oraz [72], gdzie uzyskano stopień zatrzymania bromianów na poziomie, odpowiednio, 95,4 i 96 %.

Z kolei proces elektrodializy odwracalnej jest mniej efektywny, uzyskano 64. % współczynnik usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$  z wody [72].

Należy jednak zaznaczyć, że w wyniku w/w procesów membranowych zachodzi jednoczesne odsalanie wody, co jest niekorzystne w przypadku wody o niskim stężeniu soli. Ponadto, gdy woda zawiera materię organiczną, pojawia się problem *foulingu* ograniczający zarówno efektywność procesu oraz żywotność membran.

### 1.4.3. Procesy biologiczne

Istnieje kilka doniesień literaturowych dotyczących możliwości redukcji bromianów do bromków za pomocą mikroorganizmów [94–100]. W pracy [94, 95] wykazano, że bromiany mogą być redukowane z wysoką skutecznością przez bakterie denitryfikujące (*Pseudomonas*) w obecności etanolu jako źródła węgla i energii dopiero wówczas, gdy nastąpi całkowita redukcja azotanów. Ponadto proces redukcji bromianów do bromków przebiega całkowicie, bez powstawania produktów pośrednich ( $\text{BrO}_2^-$ ,  $\text{BrO}^-$ ), jednakże występuje konieczność wprowadzenia procesu filtracji po procesie biologicznego oczyszczania celem usunięcia biomasy oraz nadmiaru etanolu stosowanego podczas denitryfikacji. W bioreaktorze z nieruchomym złożem pokrytym biofilmem, podczas denitryfikacji azotanów (o stężeniu początkowym  $85 \text{ mg/dm}^3$ ), skuteczność redukcji bromianów wynosi od 35 do 43 %, odpowiednio dla stężenia początkowego 14 i  $35 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  [95]. Natomiast gdy stężenie azotanów zostanie obniżone do  $0,22 \text{ mg/dm}^3$ , wówczas efektywność usunięcia bromianów wzrasta do 71 % (dla roztworu o stężeniu  $35 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). W efekcie otrzymano średnią szybkość usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$  wynoszącą 0,3 oraz  $0,8 \mu\text{g}/(\text{dm}^3 \cdot \text{min})$ , odpowiednio, dla roztworu o stężeniu początkowym 15 i  $35 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Natomiast w reaktorze z biomasą zawieszoną, przy wyższych stężeniach początkowych bromianów, otrzymano od 10 do 20 razy mniejszą prędkość usuwania jonów  $\text{BrO}_3^-$ , wynoszącą 0,011 i  $0,024 \mu\text{g}/(\text{dm}^3 \cdot \text{min})$ , odpowiednio, dla stężenia 1000 i  $5000 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  [94]. Z kolei w pracy [96] przeprowadzono badania pilotażowe nad oczyszczeniem wody podziemnej z bromianów przy relatywnie wysokim stężeniu początkowym ( $1100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) wykorzystując bioreaktor z biofilmem nieruchomym. Jony bromianowe są redukowane ze skutecznością od 50 do 90 %, przy optymalnym czasie retencji od 20 do 40 h, podczas procesu denitryfikacji azotanów o stężeniu  $30,7 \text{ mg/dm}^3$ . Stwierdzono, że obniżenie czasu retencji do 10 h skutkuje znacznym obniżeniem efektywności procesu: stopień redukcji jonów  $\text{BrO}_3^-$  wynosi zaledwie 11,5 %.

Zbadano również redukcję bromianów przy zastosowaniu biomasy zawieszonej, złożonej z różnych kultur bakteryjnych [97, 98]. Mikroorganizmy rozkładały jony  $\text{BrO}_3^-$  do  $\text{Br}^-$  poprzez wykorzystanie bromianu jako akceptora elektronu oraz octanu jako donora elektronu [97]. Ze względu na brak azotanów w układzie, uzyskano wysoką szybkość usunięcia bromianów, wynoszącą  $102,2 \mu\text{g}/(\text{dm}^3 \cdot \text{min})$ , z roztworu o stężeniu bromianów  $294,2 \mu\text{g/dm}^3$ . Z kolei w pracy [98] opisano mikrobiologiczną redukcję bromianów do bromków w obecności siarki ( $\text{S}^0$ ) jako donora elektronu, uzyskując skuteczność procesu od 92,2 do 100 % dla stężenia początkowego bromianów od 12,8 do  $38,4 \text{ mg/dm}^3$ . Natomiast dalszy wzrost stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$  wywołuje spadek efektywności procesu osiągając zerową skuteczność dla roztworu

zawierającego 127,9 mg  $\text{BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Ponadto stwierdzono, że bromiany są redukowane przez mikroorganizmy także w obecności tiosiarczynu lub siarkowodoru jako donora elektronów.

Analizowano także możliwość usunięcia bromianów przez mikroorganizmy redukujące siarczany (SRB) [99]. Stwierdzono, że w obecności jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  (864 mg/ $\text{dm}^3$ ) środowisko bakteryjne złożone jest głównie z bakterii *Clostridium* i *Citobacter*, zatem jony  $\text{BrO}_3^-$  są usuwane na drodze enzymatycznej redukcji oraz poprzez pozakomórkowe produkty metabolizmu. Dla roztworu o stężeniu 6 mg  $\text{BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , uzyskano skuteczność redukcji bromianów na poziomie 96 oraz 92 %, odpowiednio, po 3 i 7 dniach inkubacji. Natomiast przy braku siarczanów w układzie, środowisko bakteryjne złożone jest z bakterii *Clostridium spp.*, dlatego też bromiany są redukowane wyłącznie na drodze procesów enzymatycznych. Poddając oczyszczaniu biologicznemu roztwór zawierający 5 mg  $\text{BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , skuteczność redukcji wyniosła 90 oraz 93 %, przy 3 oraz 7 dniach inkubacji.

Przeprowadzono także analizę 15 rodzajów bakterii w zakresie redukcji bromianów oraz ich potencjału do wzrostu podczas procesu oczyszczania wody [100].

#### 1.4.4. Bioreaktor membranowy

Bioreaktor membranowy jest połączeniem technologii membranowej oraz reaktora biologicznego. Jedną z możliwości jest bioreaktor z membraną anionowymienną (IEMB), wykorzystujący proces membranowy (dializę Donnana) celem usunięcia z wody i biotransformacji szkodliwych anionów (np. azotanów, bromianów) [101–106]. Podczas procesu zachodzi usuwanie bromianów z oczyszczanej wody, przy czym uzdatniana woda jest oddzielona od biomasy za pośrednictwem membrany, co pozwala na wyeliminowanie niebezpieczeństwa wtórnego zanieczyszczenia oczyszczonej wody biomasą, produktami metabolizmu oraz nadmiarem węgla organicznego. W wyniku wymiany anionów bromiany są wymieniane na chlorki, a następnie są redukowane w biokomorze przez mikroorganizmy osadu czynnego do bromków. Reakcja zachodzi w warunkach anoksydacyjnych, przy zastosowaniu określonego donora elektronów (np. etanolu, metanolu). W pracach [102, 103] zastosowano bioreaktor IEMB z membraną monoanionoselektywną Neosepta ACS, uzyskując 91. % skuteczność usunięcia bromianów z wody o stężeniu wyjściowym 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Analizowano także efektywność procesu przy wyższym stężeniu początkowym bromianów (500  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), osiągając również wysoką skuteczność procesu (96 %) [104]. Oba doświadczenia prowadzone były w obecności azotanów (60 mg/ $\text{dm}^3$ ), dlatego też redukcja bromianów miała miejsce dopiero po całkowitej denitryfikacji jonów  $\text{NO}_3^-$ .

Zastosowano również bioreaktor membranowy HFMBfR wykorzystujący gazowy wodór ( $H_2$ ) jako źródło elektronów dla mikroorganizmów redukujących szkodliwe aniony (np. bromiany) [105, 106]. Membrany zastosowane w bioreaktorze mają postać włókien, pustych w środku, wewnątrz których transportowany jest gazowy wodór. Dyfunduje on przez pory membrany hydrofobowej, na zewnątrz włókien, trafiając do oczyszczanej wody, gdzie pełni rolę donora elektronów w biologicznym procesie utleniania-redukcji. W efekcie, na zewnątrz ścianek membrany tworzy się biofilm. Mikroorganizmy utleniając wodór i redukując bromiany pozyskują energię potrzebną do wzrostu. Przeprowadzone badania wykazały, że bromiany redukowane są z ponad 95 % skutecznością. Przy użyciu bioreaktora możliwe jest obniżenie stężenia bromianów w wodzie z  $1500 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  do wartości poniżej stężenia dopuszczalnego (tj. poniżej  $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) w obecności azotanów ( $5 \text{ mg N}/\text{dm}^3$ ) [106]. Ponadto stwierdzono, że redukcja bromianów zachodzi efektywnie wówczas, gdy stężenie azotanów zostanie obniżone poniżej  $1,5 \text{ mg N}/\text{dm}^3$ .

#### 1.4.5. Promieniowanie UV / Fotokataliza

W procesie naświetlania wody promieniami ultrafioletowymi zachodzi redukcja bromianów poprzez kwas podbromawy, do jonów bromkowych. Jednakże proces ten cechuje niska efektywność: uzyskano do 19 % usunięcia bromianów z wody o stężeniu początkowym  $20 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , przy zastosowaniu średniociśnieniowych lamp UV o dawce promieniowania w zakresie od 300 do  $696 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  [107]. Dla porównania, dawka stosowana w dezynfekcji wody do picia wynosi do  $40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Ponadto naświetlając wodę charakteryzującą się wyższym stężeniem azotanów, RWO oraz zasadowością, nie uzyskano redukcji bromianów nawet przy dawce UV na poziomie  $718 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ .

Analizowano także napromieniowanie roztworu za pomocą niskociśnieniowych lamp UV o długości fali 255 nm [27]. W celu obniżenia stężenia bromianów z 50 do ok.  $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  wymagana jest dawka promieniowania od 250 do  $550 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , w zależności od rodzaju zastosowanej lampy (odpowiednio, nisko- i średniociśnieniowej). Natomiast aby uzyskać stężenie bromianów poniżej poziomu dopuszczalnego ( $< 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) należy użyć ponad  $1000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Dla porównania typowa dawka UV potrzebna do dezaktywacji oocyst *Cryptosporidium parvum* wynosi 10 –  $25 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Oznacza to, że wymagana jest 100-krotnie wyższa dawka UV od dawki stosowanej podczas dezynfekcji, zatem proces UV należy uznać za nieekonomiczny.

Badano możliwość zastosowania katalizatora, platynowanego tlenku tytanu ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ) podczas redukcji bromianów do jonów bromkowych przy użyciu niskociśnieniowych lamp UV emitujących promieniowanie o długości fali 254 nm [108].  $\text{TiO}_2$  jest szeroko stosowany

w fotokatalizie, ponieważ jest biologicznie i chemicznie obojętny, ponadto jest fotoczuły, trwały i niedrogi [109]. W warunkach statycznych stosowany jest w formie rozproszonej, natomiast w warunkach dynamicznych – jako cienka warstwa. W pracy [108] wykorzystując reaktor nieprzepływowy, stwierdzono, że rozkład bromianów jest 4,4 razy szybszy przy zastosowaniu Pt/TiO<sub>2</sub> + UV, niż przy użyciu wyłącznie promieniowania UV. Ponadto po 90 minutowym czasie reakcji, uzyskano redukcję bromianów z 50 µg/dm<sup>3</sup> do ok. 1 µg/dm<sup>3</sup> (dla Pt/TiO<sub>2</sub> + UV) i 24 µg/dm<sup>3</sup> (dla UV). Wysoka skuteczność procesu z udziałem katalizatora wynika z faktu, że platynowany tlenek tytanu jest od 2 do 4 razy bardziej fotoczuły niż TiO<sub>2</sub>. Obecność platyny na fotokatalizatorze TiO<sub>2</sub> przyspiesza reakcję pomiędzy fotogenerowanym elektronem a jodem bromianowym zaadsorbowanym na powierzchni TiO<sub>2</sub>. Badaniom poddano również zastosowanie Pt/TiO<sub>2</sub> w reaktorze przepływowym. Po czasie procesu równym ok. 240 minut, uzyskano redukcję bromianów z 75 µg/dm<sup>3</sup> do ok. 1 µg/dm<sup>3</sup> i 32 µg/dm<sup>3</sup>, podczas promieniowania UV w obecności i przy braku katalizatora. Pomimo wysokiej skuteczności, proces ten jest nieekonomiczny i niepraktyczny ze względu na wymagany długi czas reakcji.

Zastosowanie w procesie fotokatalizy lampy UV emitującej promieniowanie o długości fali 420 nm oraz katalizatora Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> modyfikowanego fulerem C<sub>60</sub> pozwala uzyskać wysoką efektywność redukcji bromianów do jonów bromkowych [110]. Jednakże skuteczność procesu jest ściśle powiązana z pH oczyszczanego roztworu: obniżenie pH z 9,3 do 3,6 powoduje wzrost efektywności usuwania jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> z 61,3 do 93,5 % (dla roztworu o stężeniu 31 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), po 120 minutach trwania procesu. Ponadto skuteczność redukcji bromianów obniża się w obecności azotanów.

#### 1.4.6. Redukcja chemiczna żelazem zerowartościowym (Fe<sup>0</sup>)

Badano również możliwość usuwania bromianów za pomocą zerowartościowego żelaza (Fe<sup>0</sup>), poprzez ich chemiczną redukcję do jonów bromkowych [111]. Jony bromianowe są usuwane zarówno w procesie redukcji na powierzchni żelaza oraz w wyniku dyfuzji do jego powierzchni. Metoda ta pozwala skutecznie usunąć bromiany z wody, jednakże szybkość reakcji zależy od rodzaju zastosowanego Fe<sup>0</sup>. Najlepsze efekty uzyskano dla żelaza Connelly-GPM (1163, 1101, 1004), charakteryzującego się małym rozmiarem cząstek żelaza przy jednocześnie dużej powierzchni aktywnej. W warunkach statycznych, bromiany usunięto w 100 % z roztworu o stężeniu 100 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> przy zastosowaniu każdego rodzaju żelaza Connelly-GPM (dawka żelaza wyniosła 25 g/dm<sup>3</sup>). Natomiast istotnym czynnikiem różnicującym jest czas trwania procesu. Aby uzyskać wysoką efektywność procesu wymagany jest czas reakcji wynoszący 4, 10 i 30 minut, odpowiednio, dla Connelly-GPM typu 1163, 1104 oraz 1004. Z kolei aby uzyskać

podobną efektywność procesu (100 % skuteczność) dla żelaza Acrogs, wymagany był znacznie dłuższy czas procesu (60 minut) oraz większa dawka żelaza ( $50 \text{ g/dm}^3$ ). Żelazo Fluka, cechujące się małą powierzchnią aktywną, usunęło bromiany w 94 %, przy dawce  $100 \text{ g/dm}^3$ . Analizowano również redukcję bromianów na powierzchni Fe(0) w obecności miedzi bądź palladu [112]. Jedynie tlenek miedzi ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), powstały w wyniku redukcji miedzi Cu(II) przez Fe(0), przyspiesza proces redukcji bromianów. Dodanie  $8 \text{ mg/dm}^3$  miedzi w obecności  $25 \text{ g/dm}^3$  żelaza Connelly-GPM typu 1004, bądź zastosowanie żelaza zawierającego miedź w stosunku wagowym Cu/Fe równym 3,3 %, skraca czas trwania procesu z 50 do 20 minut i pozwala uzyskać ok. 97. % skuteczność redukcji bromianów dla roztworu o stężeniu  $5 \text{ mg BrO}_3^-/\text{dm}^3$ .

Zadowalające efekty w zakresie redukcji bromianów otrzymano wykorzystując syntetyczne żelazo zerowartościowe o rozmiarze nanocząstek (NZVI), modyfikowane etanolem [113]. Zaletą NZVI jest rozbudowana powierzchnia aktywna, która jest ok. 30 razy większa w porównaniu z żelazem pylistym oraz granulowanym. Przy użyciu optymalnej ilości etanolu podczas modyfikowania NZVI, otrzymano znacznie większą powierzchnię aktywną (wynoszącą 47,5 oraz  $67,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), w porównaniu z czystym NZVI ( $23 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Relatywnie wysoka powierzchnia żelaza pozwoliła na całkowitą redukcję bromianów w roztworze o stężeniu początkowym  $776 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , w ciągu 10 minut trwania procesu. Z kolei przy tym samym czasie trwania procesu, zastosowanie czystego NZVI pozwoliło uzyskać redukcję bromianów na poziomie 41,6 %. Stwierdzono, że redukcja bromianów zachodząca na NZVI powoduje, że Fe(0) przekształcany jest w produkty korozji: tlenki żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oraz wodorotlenek żelaza, występujące na powierzchni NZVI.

#### 1.4.7. Koagulacja

Proces koagulacji pozwala usunąć bromiany o różnym stopniu skuteczności w zależności od dawki oraz rodzaju koagulantu [66, 114]. Uzyskano od 22 do 24 % skuteczności usunięcia bromianów z roztworu o wysokim stężeniu początkowym ( $2,5 \text{ mg BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) przy użyciu  $30 \text{ mg/dm}^3$  siarczanu glinu [66]. Dużo bardziej efektywny jest proces koagulacji z wykorzystaniem siarczanu żelaza (II) (o dawce  $150 \text{ mg/dm}^3$ ). W procesie tym uzyskano całkowite usunięcie bromianów, które zachodzi w wyniku koagulacji, a dodatkowo część bromianów jest redukowana w obecności  $\text{Fe}^{2+}$  do jonów bromkowych. Analizowano również efektywność koagulacji siarczanem żelaza dla roztworu o niższym stężeniu bromianów ( $54 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) [114]. Zaobserwowano, że wzrost dawki koagulantu z 40 do  $100 \text{ mg/dm}^3$  spowodował wzrost skuteczności usunięcia bromianów z wartości 0 do 26 %.



### 1.4.8. Elektrokataliza

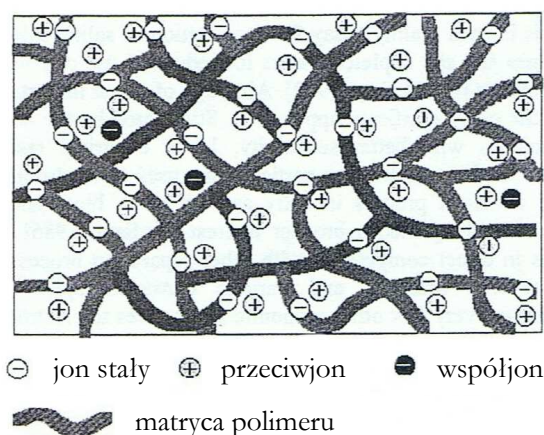
Przeprowadzono badania wykorzystujące proces elektrolizy w obecności katalizatora (celem przyspieszenia reakcji elektrodowych), w zakresie redukcji jonów bromianowych do jonów bromkowych [115–118]. Zastosowanie elektrody węglowej modyfikowanej polianiliną (PANI) pozwoliło uzyskać 99. % skuteczność redukcji bromianów w roztworze zawierającym 2 mg  $\text{BrO}_3^-/\text{dm}^3$  [115]. Jednakże wzrost stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$  w oczyszczanym roztworze z 10 do 100 mg/ $\text{dm}^3$  powoduje obniżenie stopnia redukcji z 62 do 36 %. Mechanizm tego procesu związany jest z przepływem elektronów pomiędzy atomami azotu w strukturze PANI a jonami bromianowymi, w wyniku czego następuje redukcja jonów  $\text{BrO}_3^-$  do jonów  $\text{Br}^-$ . Ciekawym zjawiskiem jest to, że większość produktów redukcji (jonów bromkowych) wchodzi w strukturę PANI w wyniku wymiany jonowej. W rezultacie wtórne zanieczyszczenie jonami  $\text{Br}^-$  jest ograniczane w wyniku wbudowywania go w łańcuch PANI.

## 1.5. Dialityczne i prądowe techniki membranowe

### 1.5.1. Membrany jonowymienne stosowane w technikach dialitycznych

Membrany jonowymienne, zwane również jonitowymi lub jonoselektywnymi, zbudowane są z sieci polimerowej zawierającej grupy jonowe (jony stałe) neutralizowane przez jony ruchliwe, tzw. przeciwjony (o znaku przeciwnym do ładunku stałych grup membrany) [67, 119, 120].

Ze względu na ładunek grup jonowych, membrany jonowymienne można podzielić na kationowymienne (o ładunku ujemnym) oraz anionowymienne (o ładunku dodatnim). Na rysunku 1.11 schematycznie przedstawiono budowę membrany kationowymiennej.



Rys. 1.11. Schematyczny rysunek ilustrujący strukturę membrany kationowymiennej [119].

Duże stężenie ujemnie naładowanych grup jonowych w membranie kationowymiennej jest kompensowane (na zasadzie elektroobojętności) przez ruchliwe kationy (przeciwjony) występujące w roztworze wewnętrznym membrany [121]. Z kolei aniony (współjony) znajdujące się w roztworze zewnętrznym, są w dużym stopniu wykluczane przez membranę w wyniku sił odpychania elektrostatycznego, ponieważ ładunek elektryczny współjonów i stałych grup jonoczynnych jest taki sam [119, 121]. Ten typ wykluczenia współjonów nazywany jest **wykluczeniem donnanowskim**. W rezultacie membrana kationowymienna umożliwia transport jedynie kationów, przy jednoczesnym wykluczaniu anionów. Z kolei membrana anionowymienna – umożliwia przepływ anionów, jednocześnie uniemożliwiając wniknięcie kationów do fazy membrany.

Wykluczenie donnanowskie obowiązuje wówczas, gdy stężenie jonów stałych membrany jest większe od stężenia jonów w roztworze otaczającym membranę [121]. W przeciwnym wypadku membrana jonowymienna traci właściwość selektywnego transportu jonów jednego rodzaju (przeciwjonów), w rezultacie do jej wnętrza wnikają również współjony, co oznacza transport całej cząsteczki soli. Wykluczenie donnanowskie jest efektywne, gdy stężenie elektrolitu nie przekracza  $0,1 - 0,2 \text{ mol/dm}^3$  [120]. Przy wyższych stężeniach roztworu, dla membrany charakteryzującej się niskim stężeniem jonów własnych membrany (czyli niskim potencjałem sieci polimerowej), może wystąpić sorpcja elektrolitu w membranie.

Membrana jonowymienna może zawierać różnego rodzaju grupy jonowe, których podział przedstawiono w tabeli 1.4. Ze względu na zakres pH, w którym jony stałe membrany ulegają dysocjacji, wyróżnia się membrany silnie i słabo kwasowe (kationowymienne) oraz membrany silnie i słabo zasadowe (anionowymienne) [119].

Tab. 1.4. Klasyfikacja grup jonowych membran jonowymiennych [120].

Grupy kationowe (kwasowe)			Grupy anionowe (zasadowe)		
nazwa	wzór	charakter	nazwa	wzór	charakter
sulfonowa	$-\text{SO}_3^-$	mocny	IV rz. amoniowa	$-\text{NR}_3^+$	mocny
karboksylowa	$-\text{COO}^-$	słaby	III rz. aminowa	$-\text{NR}_2\text{H}^+$	słaby
fosfinowa	$-\text{PO}_2\text{H}^-$	słaby	II rz. aminowa	$-\text{NRH}_2^+$	słaby
arsenowa	$-\text{AsO}_3^-$	słaby	I rz. aminowa	$-\text{NH}_3^+$	słaby
			IV rz. fosfoniowa	$-\text{PR}_3^+$	słaby
			III rz. sulfoniowa	$-\text{SR}_2^+$	słaby

Membrana jonowymienna powinna cechować się następującymi właściwościami [119–122]:

- wysoką selektywnością w stosunku do jednego rodzaju jonów: membrana powinna być wysoce przepuszczalna dla przeciwjonów, jednocześnie zatrzymując współjony,
- niską opornością elektryczną zapewniającą dużą ruchliwość przeciwjonów w membranie (przewodność membrany rośnie ze wzrostem stężenia jonów stałych w matrycy membrany),
- odpornością mechaniczną: stopień pęcznienia membrany powinien być stały w szerokim zakresie stężeń roztworów,
- odpornością chemiczną: membrana powinna być stabilna w szerokim zakresie pH oraz w obecności składników utleniających występujących w roztworze,
- wysoką wytrzymałością termiczną: membrana powinna być odporna na zmianę temperatury otaczających ją roztworów.

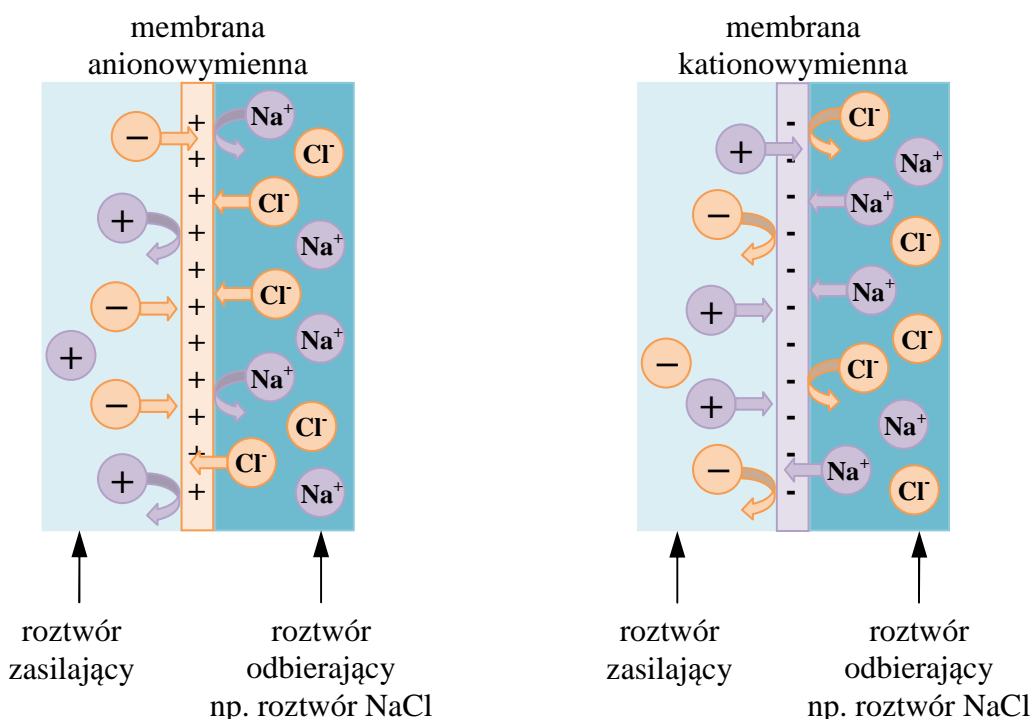
Powyższe właściwości membran zależą od rodzaju i gęstości sieci polimerowej oraz od rodzaju i stężenia grup jonowych [119, 120]. Mimo to optymalizacja właściwości membran jonowymiennych nie jest łatwa, ponieważ wszystkie w/w cechy membrany są trudne do zrealizowania ze względu na sprzeczne efekty. Na przykład, w wyniku zwiększenia stopnia usieciowania wewnętrznego membrany, zwiększa się jej odporność mechaniczna, lecz jednocześnie rośnie opór elektryczny. Z kolei zwiększenie stężenia grup jonowych w celu obniżenia oporności elektrycznej powoduje wzrost pęcznienia, co prowadzi do słabszej wytrzymałości mechanicznej oraz obniżenia selektywności membrany. Zatem, należy zachować kompromis pomiędzy poszczególnymi właściwościami aby otrzymać skuteczne membrany jonowymiennie [122].

### 1.5.2. Dializa Donnana

Dializa Donnana (DD) jest techniką membranową, w której siłą napędową jest gradient potencjałów chemicznych roztworów po obu stronach membrany. Istotę dializy Donnana przedstawia rysunek 1.12.

Zastosowana w procesie DD membrana jonowymienna rozdziela dwa roztwory o różnych stężeniach: roztwór zasilający (nazywany także nadawą, zawierający jony, które należy usunąć) oraz roztwór odbierający (zwany także odbiornikiem, zawierający elektrolit – roztwór prostej soli lub kwasu – o stosunkowo wysokim stężeniu, do  $1 \text{ mol/dm}^3$ ). Różnica potencjałów chemicznych składników po obu stronach membrany wywołuje przepływ przeciwjonów grup jonowych membrany z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego w celu wyrównania stężeń. Ponieważ przepływ współjonów grup jonowych membrany w tym samym kierunku nie jest

możliwy, toteż dla zachowania elektroneutralności obu roztworów, równoważna ilość przeciwnonów transportowana jest w kierunku przeciwnym: z roztworu zasilającego (roztworu oczyszczanego) do odbiornika. W wyniku procesu dializy Donnana z membraną anionowymienną, niepożądane aniony w roztworze zasilającym zostają zastąpione jonami neutralnymi z roztworu odbierającego, np. chlorkami. Analogicznie jest w przypadku zastosowania membrany kationowymiennej, która umożliwia usunięcie uciążliwych kationów i zastąpienie ich jonami obojętnymi, np. sodowymi. Proces ten jest prowadzony do momentu ustalenia równowagi donnanowskiej.



Rys. 1.12. Zasada procesu dializy Donnana z membraną jonowymienną

Kinetykę wymiany jonów pomiędzy grupami funkcyjnymi wewnątrz membrany opisuje się zwykle poprzez kombinację współczynników dyfuzji, a nie stałych szybkości reakcji [120]. Na szybkość transportu jonu wpływa zarówno gradient stężenia jonu  $dc_i/dx$  jak i gradient potencjału elektrycznego  $d\phi/dx$ . Gdy przepływ konwekcyjny można pominąć, zależność wielkości strumienia jonu „i” od gradientu stężenia i potencjału przedstawia równanie Nernsta-Plancka [120]:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} - D_i z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad (35)$$

gdzie  $z_i$  stanowi ładunek jonu „i”, natomiast  $c_i$  i  $D_i$  oznaczają stężenie i współczynnik dyfuzji jonu w membranie.

Po uwzględnieniu warunku elektrostatycznej obojętności membrany:

$$z_A c_A + z_B c_B + \omega \cdot c = 0 \quad (36)$$

gdzie  $\omega$  i  $c$  oznaczają ładunek i stężenie grup jonowych wewnątrz membrany, oraz biorąc pod uwagę warunek bezprądowego transportu jonów:

$$z_A J_A + z_B J_B = 0 \quad (37)$$

w wyniku przekształceń równania Nernsta-Plancka otrzymuje się wyrażenia na strumienie jonów A i B:

$$J_A = -\frac{D_A D_B (z_A^2 c_A + z_B^2 c_B)}{z_A^2 c_A D_A + z_B^2 c_B D_B} \frac{dc_A}{dx} \quad (38)$$

$$J_B = -\frac{D_A D_B (z_A^2 c_A + z_B^2 c_B)}{z_A^2 c_A D_A + z_B^2 c_B D_B} \frac{dc_B}{dx} \quad (39)$$

Wspólny czynnik występujący w obydwu równaniach, mianowicie współczynniki dyfuzji i stężenia obu jonów, nazywany jest współczynnikiem interdyfuzji:

$$D_{AB} = \frac{D_A D_B (z_A^2 c_A + z_B^2 c_B)}{z_A^2 c_A D_A + z_B^2 c_B D_B} \quad (40)$$

Ostatecznie, równania opisujące strumienie w układzie z dwoma przeciwjonami A i B upraszczają się do postaci:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} \quad (41)$$

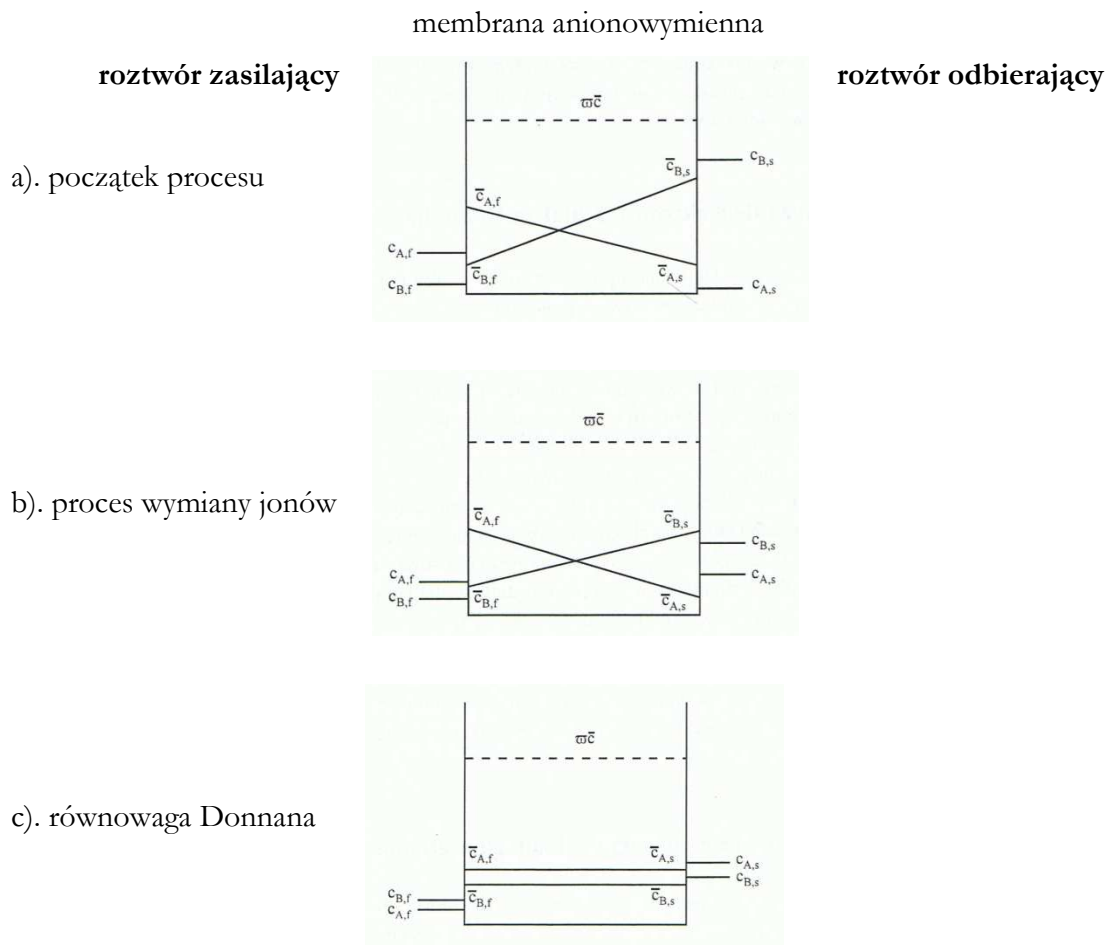
$$J_B = -D_{AB} \frac{dc_B}{dx} \quad (42)$$

Wartość współczynnika interdyfuzji  $D_{AB}$  mieści się w granicach pomiędzy  $D_A$  i  $D_B$ , lecz nie jest wielkością stałą w czasie transportu i zmienia się wraz ze zmianą stężeń jonów w membranie.

Równowagę Donnana opisuje poniższe równanie:

$$\left( \frac{a_{A,f}}{a_{A,s}} \right)^n = \left( \frac{a_{B,f}}{a_{B,s}} \right)^m = K \quad (43)$$

definiującą podstawową właściwość dializy Donnana, tj. zdolność do zateżnienia jonów (*up-hill transport*). Na rysunku 1.13 przedstawiono dochodzenie do stanu równowagi na przykładzie układu z anionami  $A^{2-}$  i  $B^-$ .

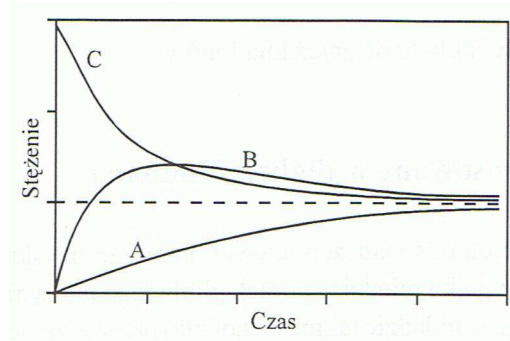


Rys. 1.13. Profile stężeniowe w procesie dializy Donnana [120]

Początkowo stężenie jonów  $B^-$  w roztworze odbierającym jest większe, niż stężenie jonów  $A^{2-}$  w fazie zasilającej (1.13a). Podczas procesu wymiany anionów, jon  $B^-$  jest rozcieńczany, natomiast jon  $A^{2-}$  ulega zateżnieniu wbrew zewnętrznej różnicy stężeń, ale zgodnie z gradientem stężeń w membranie (1.13b). Pomimo obniżania stężenia jonu  $B^-$ , stężenia równowagowe obu anionów w roztworze odbierającym są wyższe w porównaniu z roztworem zasilającym (1.13c). Ponadto zateżnienie jonów w odbiorniku jest możliwe wówczas, gdy roztwór odbierający charakteryzuje się wyższym stężeniem niż roztwór zasilający.

W roztworach wieloskładnikowych stężenie równowagowe ustala się osobno dla każdego jonu. Pomimo, iż dializa Donnana jest nieselektywna w stosunku do jonów o tym samym ładunku, to strumienie jonów zależą od ich współczynników dyfuzji (równania 38–42). Jony charakteryzujące się mniejszym współczynnikiem dyfuzji zateżniane są wolniej niż „szybsze” jony

o tym samym znaku. Ponadto, niekiedy obserwuje się chwilowe zateżnienie jednego z jonów, przewyższające jego stężenie równowagowe. Rysunek 1.14 przedstawia krzywe akumulacji anionów  $A^-$ ,  $B^-$  oraz  $C^-$  w odbiorniku. W czasie transportu jonów, układ najpierw dąży do ustalenia równowagi pomiędzy „szybkim” jonem  $B^-$  cechującym się wysokim współczynnikiem dyfuzji, a jonem napędowym  $C^-$ . Dlatego też, stężenie jonu  $B^-$  szybko rośnie i przekracza wartość stężenia równowagowego. Po zateżnieniu jonu  $B^-$  w odbiorniku, oba jony, zarówno  $B^-$  oraz  $C^-$ , stają się siłą napędową dla jonu  $A^-$  charakteryzującego się małym współczynnikiem dyfuzji. Stopniowo narastające stężenie jonu  $A^-$  w koncentracie powoduje, że po pewnym czasie stężenia wszystkich jonów osiągają stan równowagi.



Rys. 1.14. Akumulacja jonów w roztworze odbierającym w układzie wielojonowym [120]

### ***Czynniki wpływające na efektywność dializy Donnana***

Ważnym czynnikiem determinującym efektywność procesu dializy Donnana oraz elektrodializy (opisanej w dalszej części pracy) jest **membrana jonowymienna** [120]. Najlepsze wyniki otrzymuje się przy stosowaniu homogenicznych membran żelowych, ponieważ zarówno membrany heterogeniczne formowane ze zdyspergowanego wymiennicza jonowego oraz membrany mikroporowate z grupami jonowymiennymi umożliwiają uboczny transport elektrolitu, tym samym ograniczając efektywność dializy. Ponadto, duże stężenie grup jonowych w membranie powoduje zmniejszenie odległości pomiędzy sąsiednimi grupami, co ułatwia wymianę jonów według mechanizmu *site-to-site*. Dodatkowo, większa ilość jonów stałych membrany ogranicza sorpcję oraz dyfuzję elektrolitu dzięki efektowi wykluczenia donnanowskiego, oraz zwiększa sorpcję wody, co przyspiesza transport jonowymienny poprzez zmniejszenie krętości drogi dyfuzji. Ważnym elementem jest także powinowactwo przeciwjonów względem grup jonowych membrany. Szybkość wymiany jonów ulega zmniejszeniu, gdy transportowany jon silnie oddziałuje z grupą jonową lub ulega kompleksowaniu. Najwyższą ruchliwość przeciwjonu oraz jego najszybszy transport uzyskuje się w membranach, w których oddziaływania pomiędzy grupą funkcyjną a mobilnym jonem mają charakter elektrostatyczny.

W membranach kationowymiennych, grupą jonową o najsłabszych właściwościach kompleksujących jest grupa sulfonowa ( $-\text{SO}_3^-$ ), natomiast wśród membran anionowymiennych – czwartorzędowa grupa amoniowa ( $-\text{R}_4\text{N}^+$ ). Istotna jest także selektywność membran względem przeciwjonów jednowartościowych bądź zastosowanie odpowiedniego, selektywnie działającego czynnika kompleksującego lub strącającego, dodanego do fazy zasilającej lub odbierającej.

Zjawiskiem niepożądanym w procesie dializy Donnana jest **przeciek soli** z odbiornika do komory roztworu zasilającego. W roztworach bardziej stężonych, gdy zachodzi sorpcja Donnana, selektywność membrany względem przeciwjonu maleje, co powoduje przepływ także współjonów. W rezultacie następuje transport elektrolitu do wnętrza membrany, a następnie do nadawy. Zjawisko to prowadzi do szybszego wyrównania stężeń roztworów a tym samym do zmniejszenia efektywności dializy. Ponadto, elektrolit zaabsorbowany wewnątrz membrany powoduje obniżenie potencjału membrany oraz dodatkowe „sieciowanie” polimeru.

Podczas procesu dializy Donnana może mieć miejsce także transport wody z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego wskutek zjawiska **osmozy** [119, 121]. Wyższe ciśnienie osmotyczne panujące w komorze odbiornika wywołuje strumień wody z komory nadawy do odbiornika. W rezultacie, następuje obniżenie stężenia roztworu odbierającego, czyli siły napędowej procesu, poprzez zwiększenie objętości roztworu.

Na efektywność procesu wymiany jonów wpływa również **polaryzacja stężeniowa** oraz **fouling membran**, oba zjawiska zostały omówione w dalszej części pracy (p. 1.5.4.1).

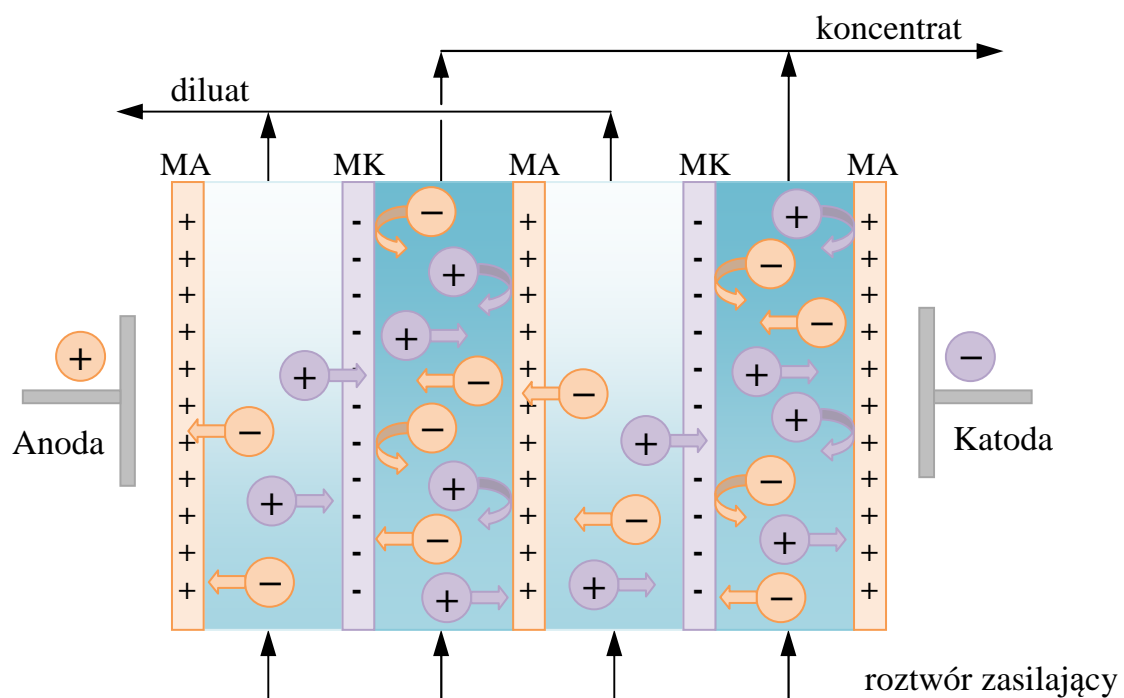
### 1.5.3. Elektrodializa

Elektrodializa (ED) jest procesem membranowym, w którym siłą napędową jest różnica potencjału elektrycznego po obu stronach membrany [67, 121]. Schemat procesu elektrodializy przedstawiono na rysunku 1.15.

Moduł do elektrodializy składa się z szeregu komór rozdzielonych membranami jonowymiennymi (posiadającymi ładunek elektryczny), naprzemiennie ułożonymi kationo- i anionoselektywnymi. Z kolei komory zewnętrzne stosu membranowego wyposażone są w elektrody połączone ze źródłem prądu stałego. Pod wpływem wytworzonego pola elektrycznego następuje transport kationów oraz anionów, odpowiednio, w kierunku katody oraz anody. Wędrówka jonów kontrolowana jest przez membrany jonoselektywne, gdyż membrana kationowymienna przepuszcza jedynie kationy, natomiast anionowymienna – umożliwia transport anionów. Układ membran sprawia, że w co drugiej komorze występuje koncentracja składników jonowych roztworu, natomiast w pozostałych komorach elektrodializera następuje rozcieńczenie



roztworu elektrolitu. W efekcie, otrzymuje się dwa strumienie: zateżony (koncentrat) oraz rozcieńczony (dializat, diluat).

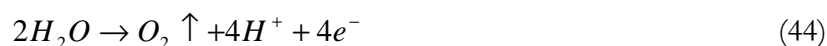


Rys. 1.15. Schemat ideowy procesu elektrodializy

W dwóch skrajnych komorach wyposażonych w elektrody, przez które przepływa roztwór elektrodowy, zachodzą reakcje chemiczne w wyniku procesu elektrolizy. Następuje wymiana elektronów pomiędzy jonami roztworu elektrodowego ( $n$ ) w komorze a elektrodami. W ten sposób na katodzie zachodzi redukcja, z kolei na anodzie ma miejsce reakcja utleniania [119]:

- reakcja zachodząca na katodzie (redukcja):  $n + e^- \rightarrow n_{red}$
- reakcja zachodząca na anodzie (utlenianie):  $n \rightarrow n_{utl} + e^-$

Rodzaj reakcji elektrodowej zależy przede wszystkim od rodzaju stosowanego roztworu elektrodowego [121]. Na przykład, gdy roztworem elektrodowym jest roztwór  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wówczas na anodzie zachodzi następująca reakcja:



Z kolei na katodzie obserwuje się wydzielanie wodoru:



W celu odprowadzenia gazów i innych produktów elektrolizy, komory elektrodowe przepłukiwane są w osobnym obiegu.

Celem uniknięcia zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz *foulingu* membran (p. 1.5.4.1), stosuje się **elektrodializę odwracalną** (EDR), polegającą na periodycznej zmianie biegunowości elektrod (2-3 razy w ciągu godziny) wraz ze zmianą kierunku przepływu strumieni jonów [67, 119]. W efekcie, komory diluatu stają się komorami koncentratu i *vice versa*. Oznacza to, że żadna z komór stosu nie jest narażona na wysokie stężenia soli dłużej niż przez 20-30 minut; ponadto wytrącona sól na powierzchni membrany (tworząca kamień membranowy) ulega rozpuszczeniu i usunięciu. Wadą tej metody jest pewna utrata produktu związana ze zmianą polarności elektrod, w wyniku czego przez krótki czas trwania procesu produkt (zazwyczaj diluat) nie spełnia wymogów jakościowych i konieczne jest odprowadzanie niewielkiej części strumienia do ścieków. Elektrodializa odwracalna stosowana jest głównie w odsalaniu wody słonawej, natomiast nie znajduje zastosowania m. in. w przemyśle spożywczym oraz farmaceutycznym ze względu na wysokowartościowy skład dializatu.

### ***Transport jonów w procesie elektrodializy***

Transport masy w roztworach elektrolitu jest wynikiem gradientu potencjału elektrochemicznego. Wielkość strumienia jonów w procesie elektrodializy opisuje równanie Nernsta-Plancka uwzględniające transport dyfuzyjny, przewodnictwo jonów oraz przenoszenie konwekcyjne (elektroosmozę) [119]:

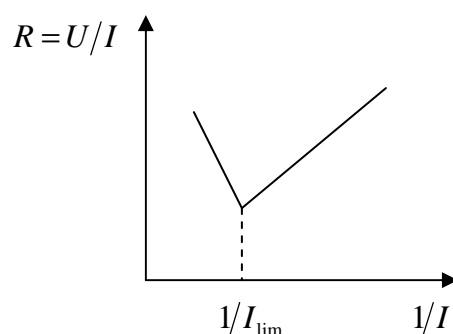
$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} - D_i z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} + v_k c_i \quad (46)$$

### ***Graniczna gęstość prądu***

Gęstość prądu stosowana w procesie elektrodializy ograniczona jest polaryzacją stężeniową (p. 1.5.4.1) i musi znajdować się poniżej granicznej gęstości prądu, przy której następuje rozkład cząsteczek wody [119–121]. Wskutek polaryzacji stężeniowej, w komorze diluatu obserwowany jest spadek stężenia jonów przy powierzchni membrany. Spadek ten intensyfikuje się wraz ze wzrostem gęstości prądu w procesie elektrodializy. Po przekroczeniu granicznej gęstości prądu, brak jest jonów do transportu prądu i wówczas rozpoczyna się dysocjacja cząsteczek wody. Strumień prądu jest w coraz większym stopniu przenoszony przez jony  $H^+$  oraz  $OH^-$ . W rezultacie, następuje spadek pH roztworu rozcieńczonego przy powierzchni membrany kationowymiennej co może doprowadzić do uszkodzenia struktury membrany. Natomiast przy powierzchni membrany anionowymiennej obserwowany jest wzrost pH roztworu zatężanego,

w wyniku czego następuje wytrącanie się jonów wielowartościowych na powierzchni membrany. Ponadto, obserwowany jest wzrost oporności elektrycznej oraz pogorszenie wydajności prądu. Zatem proces elektrodializy należy prowadzić przy gęstości prądu stanowiącej ok. 80 % gęstości granicznej [121].

W celu wyznaczenia prądu granicznego należy wykonać doświadczalnie charakterystykę prądowo-napięciową  $I = f(U)$  w elektrodializerze z badanym roztworem [120]. Następnie należy wykreślić zależność  $R = f(1/I)$  (rys. 1.16), przy czym minimum krzywej odpowiada odwrotności prądu granicznego ( $1/I_{\text{lim}}$ ).



Rys. 1.16. Wyznaczenie granicznej gęstości prądu ( $I_{\text{lim}}$ ) metodą Cowana i Browna [123].

### ***Zużycie energii w procesie elektrodializy***

Na zużycie energii w procesie elektrodializy składają się: (1) energia elektryczna do transportu jonów przez membranę, (2) energia zużyta przez pompy do tłoczenia diluatu, koncentratu oraz roztworu elektrodowego, (3) energia pobierana na reakcje elektrodowe (pomijalna przy stosach membranowych złożonych z więcej niż 200 par komór).

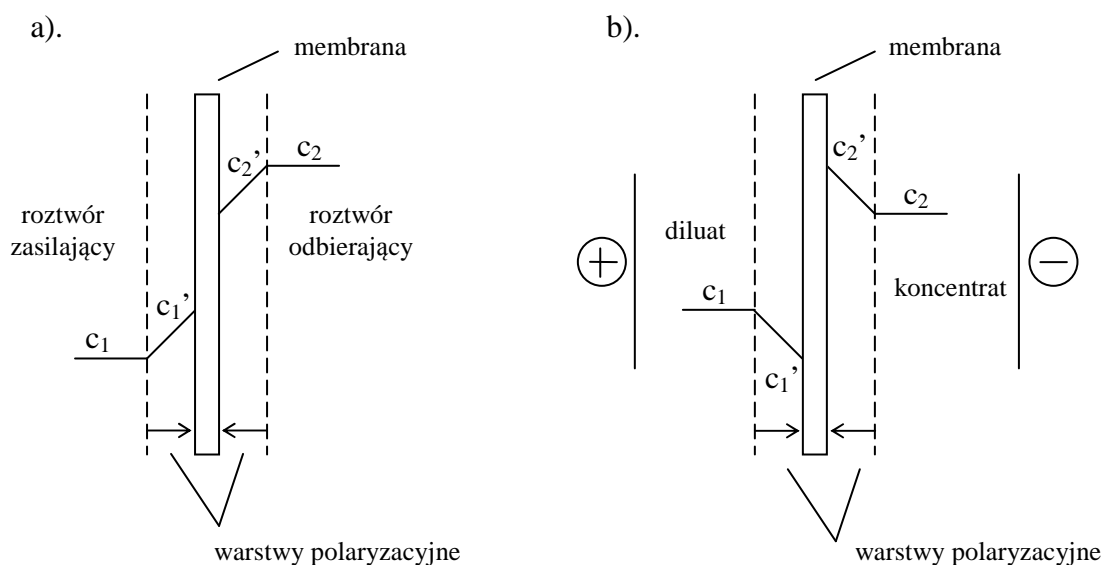
#### **1.5.4. Techniczne aspekty procesów dialitycznych**

##### **1.5.4.1. Zjawiska niekorzystne w technikach dialitycznych**

### ***Polaryzacja stężeniowa***

Zjawisko polaryzacji stężeniowej powoduje tworzenie się, w bezpośrednim sąsiedztwie membrany, warstwy granicznej roztworu o stężeniu wyższym bądź niższym od średniego stężenia roztworu poddawanego separacji [124]. Przyczyną tego zjawiska są różnice we właściwościach transportowych membran i rozdzielanych roztworów [120]. W rezultacie polaryzacja stężeniowa niekorzystnie wpływa na efektywność procesu: obniża szybkość procesu oraz zmienia właściwości separacyjne membran. Na rysunku 1.17 przedstawiono profile stężenia elektrolitu

przy membranach, w warunkach bezprądowych (np. dializa Donnana) oraz prądowych (np. elektrodializa) [120].



Rys. 1.17. Profile stężeniowe elektrolitu przy membranach jonowymiennej w warunkach:  
a). bezprądowych, b). prądowych [120]

Polaryzacyjne zmiany stężeń w warstewkach przypowierzchniowych membrany powodują zmianę siły stężeniowej zawsze w kierunku obniżenia sprawności procesu. W procesie elektrodializy, warstwa polaryzacyjna powstająca przy powierzchni membrany posiada stężenie niższe od strony dyluatu, natomiast po stronie koncentratu występuje stężenie przewyższające średnie stężenie roztworu poddawanego separacji (rys. 1.17). W efekcie następuje dyfuzyjny przepływ elektrolitu (w celu wyrównania stężeń) z roztworu zateżanego do roztworu rozcieńczonego. Z kolei, w procesie dializy Donnana jest odwrotnie: warstwa polaryzacyjna charakteryzuje się wyższym stężeniem w komorze nadawy, natomiast niższym w komorze odbiornika (w odniesieniu do średniego stężenia roztworu poddawanego wymianie), co oznacza obniżenie siły napędowej procesu.

Ponadto, w procesie elektrodializy polaryzacja stężeniowa ogranicza wielkość prądu, zwiększa oporność elektryczną oraz powoduje wzrost/spadek pH roztworów w komorach elektrodializera spowodowany dysocjacją wody przy przekroczeniu granicznej gęstości prądu. Rozszczepiona cząsteczka wody obniża wydajność elektrolizy w wyniku 1). przenoszenia prądu za pośrednictwem jonów  $H^+$  oraz  $OH^-$ , zamiast za pośrednictwem właściwych kationów i anionów, 2). wytrącania się wodorotlenków wapnia i magnezu, co prowadzi do zablokowania

membrany, wzrostu oporu elektrycznego, przegrzewania membrany, a w skrajnych przypadkach – jej destrukcji, 3). degradacji membran nieodpornych na alkalia.

Polaryzacji stężeniowej nie można wyeliminować, natomiast jednym ze sposobów ograniczających wystąpienie tego zjawiska jest stosowanie odpowiednich przekładek zapewniających turbulentny przepływ roztworów.

### ***Fouling***

Zjawisko *foulingu*, czyli blokowania membran, ogranicza przepływ i może znacznie zredukować wielkość strumieni jonów [120, 124]. Przyczyną *foulingu* jest odkładanie się substancji organicznych (związków wielkocząsteczkowych, substancji biologicznych), substancji nieorganicznych (wodorotlenków metali, soli wapnia, krzemionki) oraz cząstek zawieszonych, koloidów na powierzchni i/lub w porach membrany ograniczając jej przepuszczalność. Wytrącanie się soli nieorganicznych (m. in.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ) w postaci kamienia membranowego na powierzchni membrany nazywane jest *scalingiem* [125–128].

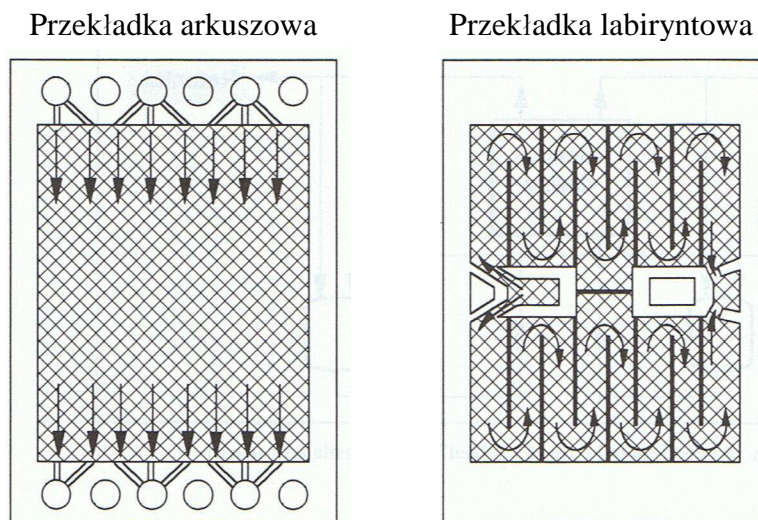
Należy zwrócić uwagę, że zjawisko polaryzacji stężeniowej powoduje spadek selektywności membrany poprzez zwiększony przepływ jonów [120]. Z kolei blokowanie membrany (*fouling*) ogranicza przenikanie związków, co może poprawić selektywność transportu, jednakże kosztem redukcji strumienia jonów. Ponadto, ustalenie gradientów stężeń w polaryzacji stężeniowej zachodzi w krótkim czasie trwania procesu, natomiast *fouling* membrany rozwija się wolniej i narasta w czasie.

#### **1.5.4.2. Konstrukcja stosu membranowego i sposoby prowadzenia procesu dialitycznego**

Rdzeniem instalacji do dializy Donnana i elektrodializy jest **moduł membranowy**, składający się z membran ujętych pomiędzy dwie ramy napinające (rys. 1.18, 1.19) [119–121].

Membrany oddzielone są przekładkami dystansującymi wykonanymi z obojętnego polimeru. Zadaniem przekładki jest równomierne rozprowadzenie roztworu po całej powierzchni membrany, co powoduje intensyfikację transportu jonów do membrany oraz umożliwia uzyskanie relatywnie dużej prędkości liniowej roztworu (jednocześnie ograniczając wystąpienie polaryzacji stężeniowej). Ze względu na dążenie do uzyskania minimalnych oporów elektrycznych w układzie, grubość przekładki powinna być możliwie jak najmniejsza (na ogół 0,3 – 2 mm).





Rys. 1.20. Rodzaje przekładek stosowanych w procesach dialitycznych [121]

W zależności od składu roztworu zasilającego oraz wymaganego produktu końcowego, procesy dializy Donnana i elektrodializy mogą być prowadzone w układzie o przepływie ciągłym (*continuous system*), okresowym (*batch system*) lub metodą częściowej recyrkulacji obu strumieni: roztworu zasilającego i odbierającego w dializie Donnana oraz diluatu i koncentratu w elektrodializie (*feed-and-bleed*) [119, 121].

#### 1.5.5. Możliwości aplikacyjne dializy Donnana

Proces dializy Donnana z membraną anionowymienną zastosowano z powodzeniem do usuwania szkodliwych jonów: fluorków [129–133] oraz azotanów z wody do picia [134–136]. W wyniku wymiany anionów, stężenie fluorków (w obecności jonów towarzyszących) obniżane jest poniżej wartości dopuszczalnej w wodzie do picia, tj.  $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . W badaniach wykorzystano różne rodzaje membran uzyskując zróżnicowane strumienie fluorków z nadawy, co jest związane z selektywnością membran. Ponadto zbadano możliwość recyrkulacji roztworu odbierającego w celu obniżenia kosztów procesu. Zaobserwowano, że dla utrzymania wysokiej efektywności procesu DD niezbędne w tym przypadku jest dawkowanie adsorbentu (tlenku glinu, tlenku cyrkonu) bądź jonów  $\text{Al}^{3+}$  (w postaci soli glinu) do odbiornika celem wiązania usuniętych fluorków w postaci trwałych kompleksów. Wówczas w układzie tym możliwe jest utrzymanie niskiego stężenia wolnych fluorków w roztworze odbierającym, co zapobiega przeciekowi jonów  $\text{F}^-$  z powrotem do roztworu zasilającego.

Zadowolające efekty otrzymano także poddając oczyszczaniu metodą DD wodę o ponadnormatywnej zawartości azotanów ( $80 - 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) [134, 135]. Skuteczność usunięcia

jonów  $\text{NO}_3^-$  wyniosła od 80 do 90 % (w zależności od rodzaju zastosowanej membrany), co pozwoliło obniżyć stężenie azotanów znacznie poniżej wartości dopuszczalnej (tj.  $50 \text{ mg/dm}^3$ ).

Ciekawym rozwiązaniem jest wykorzystanie procesu dializy Donnana w bioreaktorze z membraną anionowymienną (IEMB) celem usunięcia z wody i biotransformacji szkodliwych anionów, głównie azotanów [137–142]. Ten typ reaktora wyklucza bezpośredni kontakt mikroorganizmów z oczyszczaną wodą, ponieważ nieporowata, monoanionowymienna membrana jest selektywną barierą pomiędzy komorą biologiczną a komorą oczyszczanej wody. Wymiana jonów pomiędzy roztworami zachodzi w procesie dializy Donnana, zatem do komory denitryfikacji wprowadza się nadmiar jonów chlorkowych, które następnie wymieniane są na jony azotanowe. W warunkach anoksydacyjnych, azotany ulegają biologicznej redukcji do azotu cząsteczkowego przy udziale mikroorganizmów denitryfikujących rozwijających się na powierzchni membrany. Jednocześnie do biokomory dodawany jest związek organiczny pełniący funkcję donora elektronów. Najczęściej stosuje się tanie związki, nie ulegające fermentacji, takie jak: etanol, metanol (wówczas jest to denitryfikacja heterotroficzna). W procesie można również stosować zredukowane związki siarki lub wodór, wówczas jest to tzw. denitryfikacja autotroficzna. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mikroorganizmy w bioreaktorze IEMB efektywnie redukują azotany w obecności etanolu, co pozwala uzyskać 99. % skuteczność ich usunięcia z wody o początkowym stężeniu  $60 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$  [140–142]. Ponadto występujące w nadawie nadchlorany ( $100 \text{ }\mu\text{g ClO}_4^-/\text{dm}^3$ ), również są redukowane (w 96 %) do jonów chlorkowych, które następnie mogą pełnić funkcję jonów napędowych, transportowanych z biokomory do roztworu zasilającego. Przy wyższym stężeniu początkowym azotanów ( $150 \text{ mg/dm}^3$ ) w roztworze zasilającym, osiągnięto 87. % skuteczność ich usunięcia [138].

Dializę Donnana można również stosować w usuwaniu uciążliwych jonów z wody celem uniknięcia zjawiska *scalingu* w procesie elektrodializy [125–128]. W wyniku głębokiego odsalania wody w procesie elektrodializy pojawia się problem *scalingu* czyli wytrącania się osadów  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  na powierzchni membran w komorach koncentratu elektrodializera. Wstępne oczyszczanie wody słonawej w procesie DD umożliwia usunięcie balastowych jonów: kationów ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) [125, 126] lub anionów ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) [125, 127, 128] i zastąpienie ich jonami neutralnymi:  $\text{Na}^+$  lub  $\text{Cl}^-$ . Uzyskane wyniki badań dowodzą, iż proces dializy Donnana pozwala zredukować udział uciążliwych kationów z 75 do 3,3 % (dla membrany kationoselektywnej) oraz anionów z 50 do 5 % (dla membrany anionoselektywnej). Dla wody o zmienionym składzie jonowym można osiągnąć większą szybkością usuwania soli (do 20 %) i mniejsze zużycie energii (do 3 razy) w procesie elektrodializy, w porównaniu z roztworem surowym. Ponadto,



w roztworach po DD przeważają, odpowiednio, jony chlorkowe lub jony sodowe w zależności od rodzaju zastosowanej membrany, które nie tworzą uciążliwych osadów podczas elektrodialitycznego odsalania.

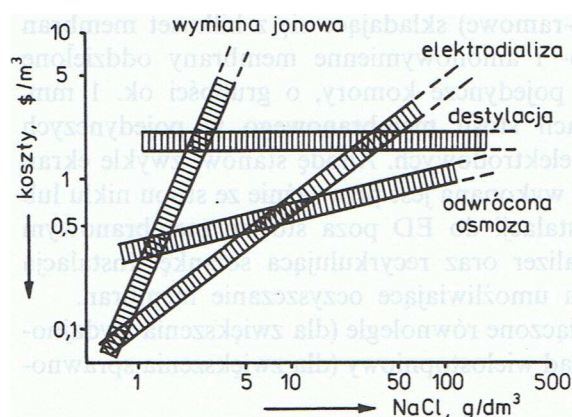
Dializa Donnana z membraną kationowymienną daje możliwość odzyskiwania wartościowych metali ze ścieków przemysłowych np. kobaltu(II) i niklu(II) [143], srebra(I), miedzi(I), miedzi(II) [144, 145] i złota(I) [145], a także chromu(III) [146], glinu(III), żelaza(III), tytanu(IV) i sodu(I) z osadu po produkcji aluminium [147, 148]. Prowadzono także odzyskiwanie glinu(III) z osadu pokoagulacyjnego z zakładu oczyszczania wody lub ścieków, uzyskując 80. % skuteczność odzyskiwania  $Al^{3+}$  przy użyciu membrany homogenicznej (Nafion 117) oraz 25. % efektywność dla membrany heterogenicznej (Ionac 3470) [149].

### 1.5.6. Możliwości aplikacyjne elektrodializy

Obecnie proces elektrodializy jest stosowany głównie do odsalania wody słonawej w celu produkcji wody do picia lub wytworzenia stężonej solanki dla użytku przemysłowego [119]. Wzmoczony postęp techniczny oznacza produkcję membran jonowymiennych charakteryzujących się wyższą selektywnością, niższą opornością elektryczną oraz lepszymi właściwościami termicznymi, chemicznymi oraz mechanicznymi co wywołuje szersze zainteresowanie procesem elektrodializy zwłaszcza w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i chemicznym, a także w biotechnologii, oczyszczaniu ścieków oraz uzdatnianiu wody. Warto zaznaczyć, że układ hybrydowy wykorzystujący elektrodializę w połączeniu z wymianą jonową lub odwróconą osmozą podczas produkcji wody zdejonizowanej dla elektrowni oraz przemysłu elektronicznego, uważany jest za najnowocześniejszy układ technologiczny do wytwarzania wody wysokiej jakości. Elektrodializa jest również szeroko stosowana przy odzyskiwaniu toksycznych lub wartościowych składników ze ścieków galwanicznych oraz do produkcji soli spożywczej w wyniku zateżania wody morskiej.

Odsalanie wody jest jednym z ważniejszych sposobów pozyskiwania wody do picia oraz wody przemysłowej, zwłaszcza na terenach gdzie źródła wody słodkiej są bardzo ograniczone [67]. Biorąc pod uwagę konieczność transportowania wody ze znacznych odległości, względny koszt odsalania staje się niski. Na rysunku 1.21 porównano koszty odsalania wody różnymi metodami. Wynika stąd, że przy niskich stężeniach soli (do  $1 \text{ g/dm}^3$ ) wymiana jonowa jest tańszym procesem. Proces elektrodializy jest ekonomicznie uzasadniony w odsalaniu wody słonawej o stężeniu soli od 1 do  $10 \text{ g/dm}^3$ . Z kolei gdy woda charakteryzuje się wysoką zawartością soli (powyżej  $10 \text{ g/dm}^3$ ) wówczas korzystną metodą odsalania jest odwrócona osmoza. Dodatkową zaletą procesu ED oraz EDR jest wysoki stopień odzyskiwania wody, na

poziomie 80 – 90 %, w porównaniu z RO (65 – 75 %) [150]. Łączna wydajność instalacji elektrodialitycznych użytkowanych na całym świecie do produkcji wody do picia z wody słonawej, przekracza obecnie 10.000.000 m<sup>3</sup>/d [119]. Większość z nich pracuje w systemie elektrodializy odwracalnej. Instalacje ED o wydajności 50 – 300 m<sup>3</sup>/d stosowane są do zaopatrywania w wodę do picia odizolowanych hoteli, małych wysp oraz niewielkich zakładów przemysłowych na terenach pustynnych. Większe instalacje, o wydajności 10.000 – 30.000 m<sup>3</sup>/d, użytkowane są w miejskich wodociągach oraz w dużych zakładach przemysłowych.



Rys. 1.21. Porównanie kosztów odsalania wody różnymi metodami [9].

Warto podkreślić, że elektrodializa znajduje także szerokie zastosowanie w zakresie skutecznego usuwania azotanów z wody do picia [134, 151–153]. Metoda ta jest bardziej ekonomiczna w porównaniu z odwróconą osmozą, gdyż pozwala uzyskać wysoki współczynnik odzysku wody (do 99 %) [67]. W procesie ED z typową membraną anionowymienną osiągnięto wysoką efektywność usuwania azotanów (80 %) przy jednoczesnym usuwaniu innych składników jonowych [134]. Z kolei wykorzystanie membrany monoanionoselektywnej w procesie ED pozwala uzyskać równie wysoki stopień usunięcia azotanów (pozwalając obniżyć stężenie jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> poniżej wartości dopuszczalnej, tj. 50 mg/dm<sup>3</sup>), przy jednoczesnym zatrzymaniu jonów wielowartościowych, co jest wskazane w przypadku wody o niskim zasoleniu [151, 152].

Elektrodializa odwracalna znajduje zastosowanie w przemyśle m. in. jako wstępny proces przed wymianą jonową podczas produkcji wody demineralizowanej, stosowanej do zasilania kotłów energetycznych. Osiągnięto wysoki stopień odzyskiwania wody (85 – 95 %) przy jednoczesnym znacznym ograniczeniu regeneracji jonitów (o 80 %) [67]. Ponadto, zastosowanie EDR przed wymianą jonową powoduje obniżenie kosztów dejonizacji wody o ok. 90 % (dla stężenia wyjściowego soli 300 – 900 mg/dm<sup>3</sup>) w porównaniu z samodzielnym procesem wymiany jonowej (dane dla instalacji o wydajności 1.000 m<sup>3</sup>/d) [119].

Proces elektrodializy znalazł także szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, m. in. w dejonizacji serwatki oraz w odkwaszaniu soków oraz win [67, 119, 121]. Dzięki tej metodzie możliwe jest zmniejszenie zawartości soli w serwatce (do poziomu stężenia soli w mleku) jednocześnie nie pozbawiając jej protein oraz witamin [119]. Dzięki temu serwatka staje się produktem wartościowym, używanym m. in. do produkcji serów, lodów, słodczy. Ponadto, proces ten stosowany jest (głównie w Europie) do usuwania kwasu winowego oraz jego soli przy produkcji szampanów. Elektrodializa z membranami anionowymiennymi wykorzystywana jest do wymiany jonów cytrynianowych w soku cytrynowym na jony hydroksylowe (gdy do instalacji wprowadzony zostaje wodorotlenek potasu) celem odkwaszenia soku [121]. Proces ten stosowany jest także do zateżnienia soli (NaCl) w wodzie morskiej celem produkcji soli spożywczej [119]. Zastosowanie membran monoselektywnych powoduje oszczędność energii oraz uzyskanie produktu wyższej czystości. W Japonii, z powodu braku naturalnych złóż soli, cała dostępna sól na ich rynku produkowana jest z wykorzystaniem technologii ED. Pracujące tam instalacje elektrodialityczne dostarczają od 20.000 do 200.000 ton soli spożywczej rocznie.

Elektrodializa znajduje również zastosowanie w oczyszczaniu ścieków przemysłowych, problematycznych oraz kosztownych ze względu na toksyczny skład lub duże zasolenie. Zatem ED jest stosowana w recyklingu wody chłodniczej oraz w recyklingu wody odpadowej z produkcji ropy naftowej, zapewniając 80 – 90. % stopień ich odsolenia [119]. Ponadto proces ten jest przydatny i często stosowany w oczyszczaniu wód popłucznych i ścieków z zakładów galwanizerskich [67, 119]. Wody popłuczne o wysokim stężeniu metali (np. niklu, kadmu, miedzi) poddawane są oczyszczaniu elektrodialitycznemu, w rezultacie czego powstaje zateżony roztwór jonów metalu kierowany z powrotem do kąpieli galwanizerskiej. Z kolei powstały diluat zawracany jest do instalacji płuczającej. Podobny mechanizm stosowany jest dla popłuczyn (zawierających kwas siarkowy oraz metale ciężkie) powstałych podczas produkcji baterii [119]. Wówczas, w procesie ED powstają dwa strumienie: odzyskany kwas siarkowy zawierający niewielką ilość metali ciężkich (m.in. chrom, miedź, żelazo, nikiel) oraz czystą wodę. Inną możliwością stosowania elektrodializy jest odzyskiwanie kwasu ze ścieków powstałych podczas trawienia stali nierdzewnej.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Teza, cel i program badań

#### Teza

Jonowymienne techniki membranowe, dializa Donnana i elektrodializa, zapewniają efektywne usunięcie jonów bromkowych oraz jonów bromianowych z roztworów wodnych, przy czym stężenie bromianów w oczyszczonej wodzie zostaje obniżone poniżej stężenia dopuszczalnego w wodzie do spożycia (tj. poniżej  $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ).

#### Cel pracy

Celem pracy była ocena przydatności jonowymiennych procesów membranowych (dializy Donnana i elektrodializy) do usuwania jonów bromkowych lub jonów bromianowych z roztworów wodnych. Należało określić wpływ wybranych parametrów procesowych dializy Donnana z membraną anionowymienną (typ membrany anionowymiennej, stężenie soli w roztworze odbierającym, skład roztworu zasilającego) oraz korzystne parametry procesu elektrodializy (typ membrany anionowymiennej, gęstość prądu) na szybkość i skuteczność usuwania bromków i bromianów z roztworów modelowych i wód naturalnych.

Osobnym celem pracy była ocena możliwości odzyskiwania chlorku sodu z odpadowego roztworu po dializie Donnana w procesie elektrodializy.

#### Program badań

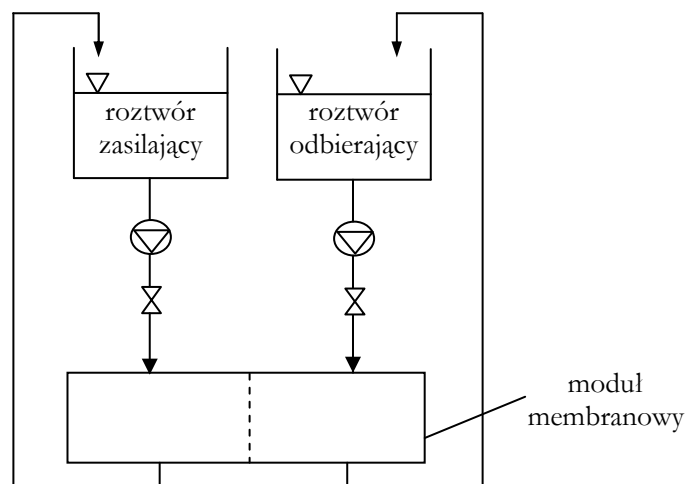
1. Wyznaczenie właściwości membran jonowymiennych stosowanych w badaniach: pojemności jonowymiennej oraz zawartości wody w membranie.
2. Usuwanie jonów bromkowych z roztworów wodnych przy zastosowaniu technik dialitycznych (dializy Donnana, elektrodializy):
  - Usuwanie jonów bromkowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana z wykorzystaniem różnych membran anionowymiennych (Selemion AMV, Neosepta ACS, Neosepta AFN) przy zmiennych parametrach procesowych (stężenie jonów bromkowych w roztworze zasilającym, stężenie soli w roztworze odbierającym),
  - Usuwanie jonów bromkowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana ze standardową membraną anionowymienną o korzystnych właściwościach transportowych oraz z membraną monoanionoselektwną,
  - Określenie granicznych gęstości prądu dla roztworu modelowego oraz wody naturalnej,

- Ocena wpływu parametrów procesowych (stężenie jonów bromkowych w roztworze zasilającym, gęstość prądu) na usuwanie jonów bromkowych z roztworu modelowego oraz z wody naturalnej w procesie elektrodializy klasycznej (membrany Neosepta AMX/CMX) oraz monoanionoselektywnej (membrany Neosepta ACS/CMX).
3. Usuwanie jonów bromianowych z roztworów wodnych z wykorzystaniem procesów dializy Donnana i elektrodializy:
- Porównanie efektów usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana ze standardową membraną anionowymienną (Selemion AMV, Neosepta AFN) oraz z membraną monoanionoselektywną (Neosepta ACS) przy zmiennych parametrach procesowych (stężenie jonów bromianowych w roztworze zasilającym, stężenie soli w roztworze odbierającym),
  - Usuwanie jonów bromianowych z wody naturalnej w procesie wymiany anionów ze standardową membraną anionowymienną oraz z membraną monoanionowymienną,
  - Elektrodialityczne usuwanie jonów bromianowych z roztworu modelowego oraz z wody naturalnej w procesie elektrodializy klasycznej (membrany Neosepta AMX/CMX) oraz monoanionoselektywnej (membrany Neosepta ACS/CMX).
4. Zbadanie możliwości odzyskiwania NaCl w procesie elektrodializy monoanionoselektywnej z odpadowego roztworu odbierającego po dializie Donnana. Ocena możliwości wykorzystania odzyskanego roztworu odbierającego w procesie elektrodializy do usuwania jonów bromkowych oraz jonów bromianowych z wody w procesie wymiany anionów.

## 2.2. Metodyka

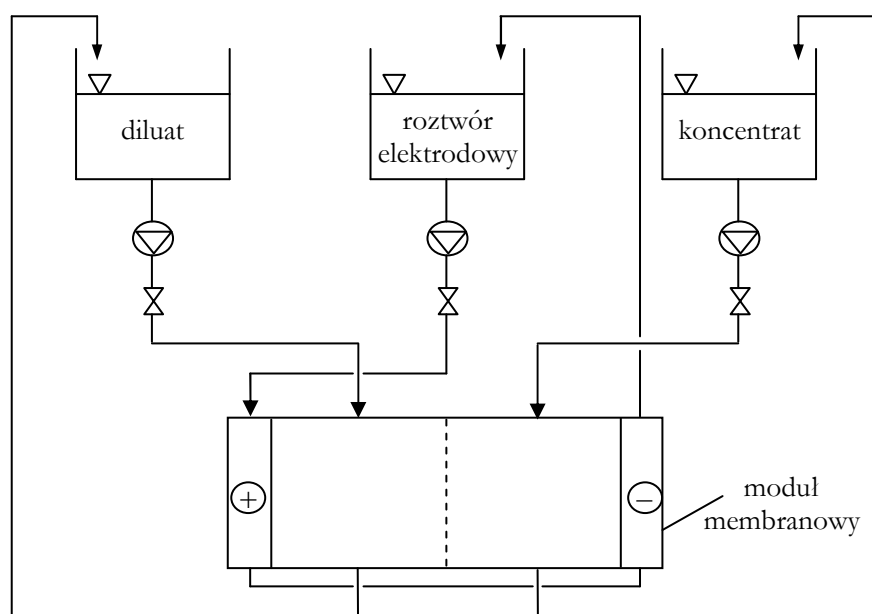
### 2.2.1. Aparatura badawcza

Proces dializy Donnana prowadzono w laboratoryjnej instalacji Goemasep 136 wyposażonej w moduł zawierający 20 par komór z membranami anionowymiennymi. Całkowita powierzchnia czynna membran wynosiła 0,1404 m<sup>2</sup>. Proces prowadzono z recyrkulacją roztworów (zasilającego i odbierającego), do uzyskania minimalnego stężenia jonów bromkowych lub jonów bromianowych w roztworze zasilającym (tzw. *batch system*). Stosunek objętości roztworów (zasilającego i odbierającego) wynosił 10 dm<sup>3</sup> : 2,5 dm<sup>3</sup>. Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 2.1.



Rys. 2.1. Schemat instalacji do dializy Donnana

Proces elektrodializy prowadzono z wykorzystaniem elektrodializera Goemasep 136 zawierającym 15 par komór z membranami anionowymiennymi oraz kationowymiennymi, o łącznej powierzchni czynnej membran  $0,1116 \text{ m}^2$  (w tym: membran anionowymiennych –  $0,0576 \text{ m}^2$  oraz membran kationowymiennych –  $0,054 \text{ m}^2$ ). Proces elektrodializy prowadzono z recyrkulacją roztworów: odsalanego (diluatu) i zateżanego (koncentratu) do uzyskania minimalnego stężenia jonów bromkowych lub bromianowych w diluacie. Stosunek objętości roztworów (diluatu i koncentratu) wynosił  $10 \text{ dm}^3 : 1,8 \text{ dm}^3$ . Jako roztwór elektrodowy zastosowano roztwór NaCl o stężeniu  $10 \text{ mmol/dm}^3$  i objętości  $3 \text{ dm}^3$ . Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 2.2.



Rys. 2.2. Schemat instalacji do elektrodializy

### 2.2.2. Charakterystyka membran jonowymiennych

W procesach dializy Donnana wykorzystano 3 rodzaje membran anionowymiennych: Selmion AMV, Neosepta ACS lub Neosepta AFN. Z kolei, w badaniach elektrodializy jako membrany anionowymienne zastosowano membrany Neosepta AMX lub Neosepta ACS, natomiast jako membrany kationowymienne użyto membrany Neosepta CMX. Parametry membran podane przez producenta przedstawiono w tabelach 2.1 i 2.2.

Tab. 2.1. Parametry membran anionowymiennych do dializy Donnana [154, 155]

	<b>Selmion AMV</b>	<b>Neosepta ACS</b>	<b>Neosepta AFN</b>
Producent	Asahi Glass	Tokuyama Co.	Tokuyama Co.
Typ	silnie zasadowa	silnie zasadowa	silnie zasadowa
Oporność elektryczna, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	2,8	2,0 – 2,5	0,4 – 1,5
Liczba przenoszenia:			
anionów (ogółem)	> 0,96	> 0,98	> 0,98
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$		< 0,02	< 0,02
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$			
$\text{Cl}^-$		> 0,98	
$\text{SO}_4^{2-}$	> 0,96	< 0,005	> 0,98

Tab. 2.2. Parametry membran jonowymiennych do elektrodializy [155]

	<b>Neosepta AMX</b>	<b>Neosepta ACS</b>	<b>Neosepta CMX</b>
Producent	Tokuyama Co.	Tokuyama Co.	Tokuyama Co.
Typ	silnie zasadowa	silnie zasadowa	silnie kwasowa
Oporność elektryczna, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	2,5 – 3,5	2,0 – 2,5	2,5 – 3,5
Liczba przenoszenia:			
anionów (ogółem)	> 0,98	> 0,98	> 0,98
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$			0,70
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	< 0,02	< 0,02	0,28
$\text{Cl}^-$		> 0,98	
$\text{SO}_4^{2-}$	> 0,98	< 0,005	< 0,02

Wszystkie membrany przed stosowaniem poddawano procesowi tzw. cyklowania, celem uaktywnienia grup jonowych w sieci polimerowej membrany [156]. W tym celu membrany jonowymienne zanurzono na 2 h, kolejno, w roztworze 1M HCl, 1M NaOH i 1M HCl. Dzięki temu membrany anionowymienne zostają przeprowadzone w formę chlorkową, natomiast membrany kationowymienne – w formę wodorową.

### 2.2.3. Pojemność jonowymienna membran

#### 2.2.3.1. Membrana anionowymienna

Pojemność jonowymienną membrany oznaczono metodą wymiany jonów  $\text{Cl}^-$  na jony  $\text{SO}_4^{2-}$  poprzez zanurzenie membran w formie chlorkowej w 4 % roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [157]. W tym celu przygotowano po 3 próbki membrany z każdego rodzaju testowanych membran. Próbki membran przeprowadzono w formę chlorkową, zanurzając (każdą z membran) na 24 h w 100  $\text{cm}^3$  1M roztworu HCl. Następnie membrany, po wyjęciu z roztworu HCl, płukano wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych (próba z  $\text{AgNO}_3$ ). W kolejnym etapie, próbki membran umieszczono w 100  $\text{cm}^3$  4 % roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Po 12 h próbki membran wyjęto, natomiast w roztworze oznaczono zawartość jonów chlorkowych metodą Mohra. Membrany ponownie przeprowadzono w formę chlorkową, odplukano wodą destylowaną do odczynu obojętnego (do zaniku jonów chlorkowych) i suszono do stałej masy w temperaturze 50°C, a następnie ważono ( $m_s$ ). Pojemność jonowymienną membrany anionowymiennej ( $Z_A$ ) wyrażoną w mmol/g suchej membrany, obliczono wg wzoru:

$$Z_A = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot n_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{cz}}^{\text{Cl}^-} \cdot m_s} \quad (47)$$

#### 2.2.3.2. Membrana kationowymienna

Przygotowano 3 próbki membrany kationowymiennej, które następnie przeprowadzono w formę kwasową poprzez zanurzenie w 100  $\text{cm}^3$  1M roztworu HCl [157]. Po 24 h membrany wyjęto i przepłukiwano wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego. Następnie każdą próbkę membrany zalewano 50  $\text{cm}^3$  0,05M roztworu NaOH w 5 % roztworze NaCl. Po 12 h pobrano 30  $\text{cm}^3$  roztworu, który odmiareczkowano 0,05M roztworem HCl do uzyskania odczynu obojętnego wobec wskaźnika błękitu bromotymolowego. Membrany ponownie przeprowadzono w formę kwasową, płukano wodą destylowaną i suszono do stałej masy ( $m_s$ ) w temperaturze



50°C. Pojemność jonowymienną membrany kationowymiennej ( $Z_K$ ) wyrażoną w mmol/g suchej membrany, obliczono wg wzoru:

$$Z_K = \frac{50 \cdot n_{NaOH} - \frac{50}{30} \cdot V_{HCl} \cdot n_{HCl}}{m_s} \quad (48)$$

### 2.2.3.3. Zawartość wody w membranie

Przygotowano po 3 próbki każdej membrany jonowymiennej. Po uprzednim przeprowadzeniu membrany anionowymiennej oraz kationowymiennej, odpowiednio, w formę chlorkową oraz wodorową, odpłukano nadmiar jonów wodą destylowaną [157]. Następnie powierzchnię membrany osuszono bibułą filtracyjną, ważono ( $m_w$ ) i suszono do stałej masy ( $m_s$ ) w temperaturze 50°C. Procentową zawartość wody ( $Z_W$ ) w membranie wyznaczono korzystając z zależności:

$$Z_W = \frac{m_w - m_s}{m_w} \cdot 100\% \quad (49)$$

W celu obliczenia zawartości wody w membranie wyrażonej w g H<sub>2</sub>O/g suchej membrany, korzystano z zależności:

$$Z_W = \frac{m_w - m_s}{m_s} \quad (50)$$

### 2.2.4. Roztwory badawcze

Badaniom poddano 2 rodzaje roztworów: roztwór modelowy oraz wodę naturalną. W pierwszej fazie badań stosowano roztwory modelowe wieloskładnikowe. Roztwór taki zawierał następujące sole: NaNO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaCl, o stężeniu każdego składnika równym 3 mmol/dm<sup>3</sup>. Do roztworu dodano określoną naważkę NaBr, aby uzyskać odpowiednie stężenie jonów bromkowych: 200, 500 i 1000 µg Br/dm<sup>3</sup>. W celu uzyskania roztworu zawierającego bromiany, do roztworu z solami NaNO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> i NaCl dodano określoną naważkę NaBrO<sub>3</sub>, aby uzyskać odpowiednie stężenie jonów bromianowych: 50, 100 i 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Roztwory badawcze przygotowywano na bazie wody zdemineralizowanej wykorzystując odczynniki cz.d.a. firm Chempur oraz Poch.

Woda naturalna została wzbogacona solą NaBr (aby uzyskać odpowiednie stężenie jonów bromkowych: 200, 500 i 1000 µg/dm<sup>3</sup>) lub solą NaBrO<sub>3</sub> (aby uzyskać odpowiednie stężenie jonów bromianowych: 50, 100 i 200 µg/dm<sup>3</sup>). Skład wody naturalnej przedstawiono w tabeli 2.3.

Tab. 2.3. Skład wody naturalnej

Parametr	Jednostka	Wartość
Przewodność	$\mu\text{S}/\text{cm}$	105,6
pH		5,6
Chlorki	$\text{mg Cl}^-/\text{dm}^3$	13,6
Zasadowość	$\text{mval}/\text{dm}^3$	2,9
Twardość	$^{\circ}\text{ tw.}$	8,9
Azotany	$\text{mg N-NO}_3^-/\text{dm}^3$	0,3
Azotyny	$\text{mg N-NO}_2^-/\text{dm}^3$	0,005
Siarczany	$\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$	29
Sód	$\text{mg Na}^+/\text{dm}^3$	7,6
Potas	$\text{mg K}^+/\text{dm}^3$	1,3

W procesie dializy Donnana stosowano jako roztwór odbierający, roztwór NaCl o stężeniu 100, 200 oraz 300  $\text{mmol}/\text{dm}^3$  (w procesie usuwania jonów bromkowych) oraz 50, 100, 200 i 300  $\text{mmol}/\text{dm}^3$  (przy usuwaniu jonów bromianowych).

### 2.2.5. Oznaczanie stężeń jonów w roztworze

- **Oznaczenia miareczkowe**

Stężenie jonów chlorkowych oznaczano metodą Mohra (PN-75/C-04617.02.), miareczkując próbę mianowanym azotanem srebra ( $\text{AgNO}_3$ ) wobec wskaźnika chromianu potasowego ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) [158]. Zawartość jonów wodorowęglanowych wykonano miareczkując próbę 0,1M kwasem solnym w obecności wskaźnika metyloranżu [158].

- **Oznaczenia spektrofotometryczne**

Stężenie jonów azotanowych i siarczanowych oznaczano metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru DREL 2000 firmy HACH i odczynników standardowych NitraVer 5 Reagent Powder Pillows oraz SulfaVer 4 Reagent Powder Pillows [159]. Dokładność oznaczeń wynosi:  $\pm 0,1 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{dm}^3$  oraz  $\pm 0,9 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ .

Stężenie jonów bromianowych mierzono spektrofotometrycznie przy użyciu spektrofotometru UV mini 1240 firmy Shimadzu i odczynników: 3,3'-dimetylnaftydyny, jodu potasu oraz kwasu nadchlorawego [160]. Absorbancję próby mierzono przy długości fali 550 nm.

- **Oznaczenia chromatograficzne**

Stężenie jonów bromkowych oznaczano za pomocą chromatografu jonowego DIONEX ICS 1000 z kolumną IONPAC AS9-HC. Poziom detekcji wynosi  $15 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ .

## 2.2.6. Graniczna gęstość prądu

Graniczną gęstość prądu dla roztworów poddawanych elektrodializie wyznaczono wykorzystując metodę Cowana i Browna, opisaną w p. 1.5.3.

## 2.2.7. Obliczenia

### 2.2.7.1. Strumień jonów przez membranę jonowymienną

$$J_{sr} = \frac{M_t \cdot V_t - M_{t+1} \cdot V_{t+1}}{A \cdot t}, \quad [\text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{h}] \quad (51)$$

### 2.2.7.2. Wskaźnik zużycia energii w procesie elektrodializy

$$W = I \cdot \Sigma U \cdot \Delta t, \quad [\text{Wh}] \quad (52)$$

$$W_e = \frac{I \cdot \Sigma(U \cdot \Delta t)}{10^3 \cdot V_{dl}^k}, \quad [\text{Wh} / \text{dm}^3] \quad (53)$$

### 2.2.7.3. Przeciek soli w procesie dializy Donnana

Wielkość przecieku soli ( $L_{\text{NaCl}}$ ) w procesie dializy Donnana dla roztworu modelowego obliczano według następujących zależności:

- jeżeli:  $\left| J_{sr}^{Cl^-} \right| \leq J_{sr}^{NO_3^-} + J_{sr}^{HCO_3^-} + J_{sr}^{BrO_3^- \text{ lub } Br^-} \Rightarrow L_{\text{NaCl}} = 0$
- jeżeli:  $\left| J_{sr}^{Cl^-} \right| > J_{sr}^{NO_3^-} + J_{sr}^{HCO_3^-} + J_{sr}^{BrO_3^- \text{ lub } Br^-} \Rightarrow L_{\text{NaCl}} = \left| J_{sr}^{Cl^-} \right| - (J_{sr}^{NO_3^-} + J_{sr}^{HCO_3^-} + J_{sr}^{BrO_3^- \text{ lub } Br^-})$

Przeciek soli w procesie wymiany anionów dla wody naturalnej obliczono według zależności:

- jeżeli:  $\left| J_{sr}^{Cl^-} \right| \leq 2 \cdot J_{sr}^{SO_4^{2-}} + J_{sr}^{HCO_3^-} + J_{sr}^{BrO_3^- \text{ lub } Br^-} \Rightarrow L_{\text{NaCl}} = 0$
- jeżeli:  $\left| J_{sr}^{Cl^-} \right| > 2 \cdot J_{sr}^{SO_4^{2-}} + J_{sr}^{HCO_3^-} + J_{sr}^{BrO_3^- \text{ lub } Br^-} \Rightarrow L_{\text{NaCl}} = \left| J_{sr}^{Cl^-} \right| - (2 \cdot J_{sr}^{SO_4^{2-}} + J_{sr}^{HCO_3^-} + J_{sr}^{BrO_3^- \text{ lub } Br^-})$

### 3. Omówienie wyników badań

#### 3.1. Charakterystyka membran jonowymiennych

Właściwości transportowe membran jonowymiennych zależą przede wszystkim od pojemności jonowymiennej oraz od zawartości wody w membranie. Tabele 3.1 i 3.2 przedstawiają w/w parametry, które zostały wyznaczone doświadczalnie dla testowanych membran.

Tab. 3.1. Pojemność jonowymienna badanych membran

Rodzaj membrany	$m_s$	Pojemność jonowymienna	Średnia pojemność jonowymienna
	g	mmol/g suchej membrany	mmol/g suchej membrany
Selemion AMV	0,2066	1,865	1,85
	0,2059	1,831	
	0,2094	1,853	
Neosepta ACS	0,2169	1,713	1,72
	0,2043	1,725	
	0,2035	1,719	
Neosepta AFN	0,3441	2,104	2,15
	0,3463	2,193	
	0,2051	2,145	
Neosepta AMX	0,3449	1,347	1,35
	0,4093	1,355	
	0,4018	1,360	
Neosepta CMX	0,3743	2,388	2,36
	0,3686	2,401	
	0,3071	2,276	

Analizując dane dotyczące pojemności jonowymiennej membran (tab. 3.1, membrany anionowymienne) zaobserwowano, że membrana Neosepta AFN charakteryzuje się zwiększoną pojemnością jonowymienną względem pozostałych badanych membran. Membrana ta charakteryzuje się także wysoką zawartością wody (tab. 3.2), co wskazuje na jej luźną strukturę. W związku z powyższym można się spodziewać, że w procesie dializy Donnana z membraną AFN uzyska się odpowiednio wyższy strumień przeciwjonów grup jonowych membrany, co z kolei spowoduje skrócenie czasu procesu. Jednakże możliwy jest również relatywnie wysoki transport współjonów, co oznacza zwiększony przeciek soli z roztworu odbierającego do oczyszczanej wody. Z kolei, membrany Selemion AMV, Neosepta ACS oraz Neosepta AMX charakteryzują się niską zawartością wody, co oznacza wysoki stopień usieciowania polimerowej matrycy. Zwarta struktura membran może utrudniać transport dużych przeciwjonów grup jonowych membrany (anionów o dużym promieniu hydratyzowanego jonu).

Tab. 3.2. Zawartość wody w testowanych membranach

Rodzaj membrany	$m_w$	$m_s$	Zawartość wody		Średnia zawartość wody	
	g	g	%	g H <sub>2</sub> O/g suchej membrany	%	g H <sub>2</sub> O/g suchej membrany
Selemion AMV	0,2545	0,2066	18,82	0,232	18,9	0,23
	0,2532	0,2059	18,68	0,230		
	0,2590	0,2094	19,15	0,237		
Neosepta ACS	0,2761	0,2169	21,44	0,273	21,7	0,28
	0,2606	0,2043	21,60	0,276		
	0,2616	0,2035	22,21	0,286		
Neosepta AFN	0,6492	0,3441	47,00	0,887	47,3	0,90
	0,6527	0,3463	46,94	0,885		
	0,3935	0,2051	47,88	0,919		
Neosepta AMX	0,4190	0,3449	17,68	0,215	17,6	0,21
	0,4952	0,4093	17,35	0,210		
	0,4885	0,4018	17,75	0,216		
Neosepta CMX	0,4619	0,3660	20,76	0,262	20,4	0,26
	0,4600	0,3665	20,33	0,255		
	0,3829	0,3053	20,27	0,254		

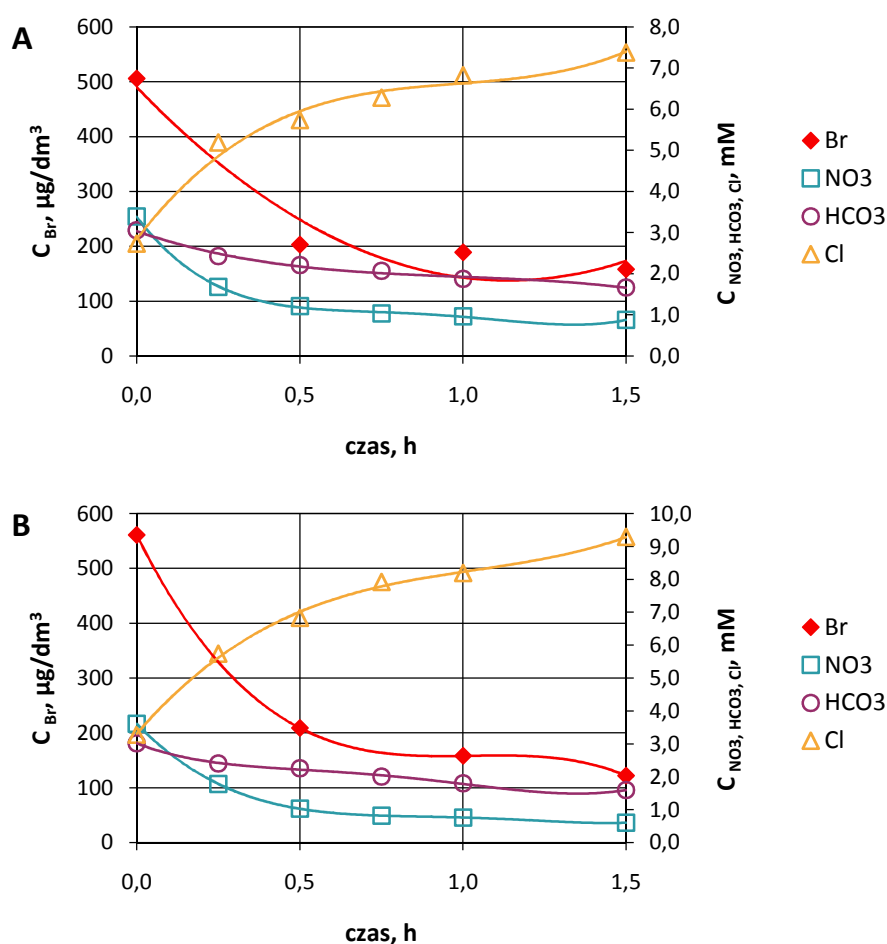
### 3.2. Usuwanie jonów bromkowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana

#### 3.2.1. Dializa Donnana z membraną Selemion AMV

W pierwszym etapie badań przeanalizowano wpływ stężenia soli w roztworze odbierającym na szybkość i skuteczność usuwania jonów bromkowych oraz jonów towarzyszących (azotanów i wodorowęglanów) z roztworu zasilającego o stężeniu 500 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Przyjęte stężenie jonów bromkowych w roztworze odpowiada średniej zawartości tych jonów w wodach powierzchniowych na terenie Polski (400 – 700 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) [1]. Na rysunku 3.1 przedstawiono przebieg wymiany anionów w roztworze modelowym, przy wybranych stężeniach soli w roztworze odbierającym (100 i 300 mM NaCl).

Analizując dane na podstawie rysunku 3.1 można zaobserwować, że ubytkowi anionów z roztworu zasilającego (tj. bromków, azotanów i wodorowęglanów), towarzyszy równoważny przyrost jonów napędowych (tu: jonów chlorkowych) transportowanych z roztworu odbierającego. Jest to zgodne z zasadą procesu dializy Donnana. W wyniku gradientu potencjałów chemicznych roztworów po obu stronach membrany następuje przepływ przeciwjonów grup jonowych membrany (tj. chlorków) z odbiornika do roztworu zasilającego w celu wyrównania stężeń. Ponieważ membrana anionowymienna uniemożliwia przepływ

współjonów grup jonowych (tu: kationów sodowych) w tym samym kierunku, toteż dla zachowania elektroneutralności roztworów, zostaje wymuszony równoważny przepływ bromków oraz jonów towarzyszących (azotanów i wodorowęglanów) w kierunku przeciwnym: z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego. Zatem, podczas wymiany jonów jednowartościowych, 1 mM jonów Cl przechodzący do nadawy powoduje równoważny przepływ 1 mM bromków, azotanów bądź wodorowęglanów do odbiornika.



Rys. 3.1. Przebieg wymiany anionów w roztworze modelowym przy użyciu membrany

Selecion AMV:  $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , (A)  $C_{NaCl} = 100 \text{ mM}$ ; (B)  $C_{NaCl} = 300 \text{ mM}$

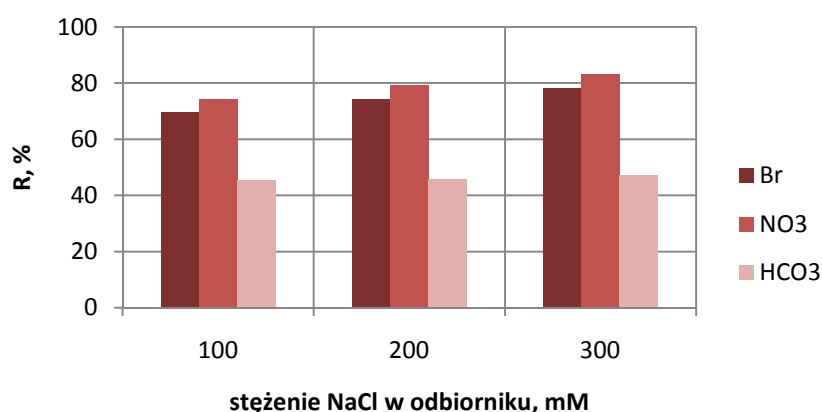
Otrzymane wyniki badań wskazują, że jonem usuwanym z największą szybkością z roztworu modelowego są azotany. Średni strumień tych jonów do osiągnięcia stężenia minimalnego bromków w roztworze zasilającym wynosi od 0,123 do 0,145 mol/m<sup>2</sup>·h (tab. 3.3), a skuteczność wymiany azotanów na jony chlorkowe wynosi od 74 do 83 % (rys. 3.2). Wodorowęglany są usuwane z wody znacznie wolniej: średni strumień tych jonów przez membranę Selecion AMV jest dwukrotnie mniejszy od strumienia azotanów. Ponadto uzyskano niższą skuteczność wymiany jonów wodorowęglanowych na jony chlorkowe, która wyniosła od 45 do 47 %. Efekt

ten należy wiązać z rozmiarem jonów. Promień hydratyzowanego jonu  $\text{HCO}_3^-$  jest wyraźnie większy (0,394 nm) od promienia jonu  $\text{NO}_3^-$  (0,335 nm), co utrudnia jego transport przez membranę [161].

Tab. 3.3. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Selemion AMV,  $C_{\text{Br}} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	czas procesu	Średni strumień jonu		
		$J_{\text{Br}}$	$J_{\text{NO}_3}$	$J_{\text{HCO}_3}$
	h	mol/m <sup>2</sup> ·h		
100	1,5	$0,214 \cdot 10^{-3}$	0,123	0,072
200	1,5	$0,248 \cdot 10^{-3}$	0,130	0,070
300	1,5	$0,266 \cdot 10^{-3}$	0,145	0,073

Z kolei jony bromkowe są transportowane z najmniejszą szybkością z roztworu oczyszczanego, pomimo uzyskania wysokiej efektywności ich usunięcia, wynoszącej od 70 do 78 %. Należy jednak zaznaczyć, że wolny transport tych jonów nie jest związany z rozmiarem jonu  $\text{Br}^-$ . Promień hydratyzowanego jonu  $\text{Br}^-$  wynosi 0,330 nm i jest porównywalny z promieniem jonu  $\text{NO}_3^-$  [161]. Przyczyną tego zjawiska jest relatywnie niskie stężenie początkowe jonów bromkowych, które jest o ok. 3 rzędy wielkości mniejsze od stężenia pozostałych przeciwjonów (azotanów i wodorowęglanów). W efekcie, udział bromków w całkowitym strumieniu anionów transportowanych z roztworu zasilającego do odbiornika jest odpowiednio niski.



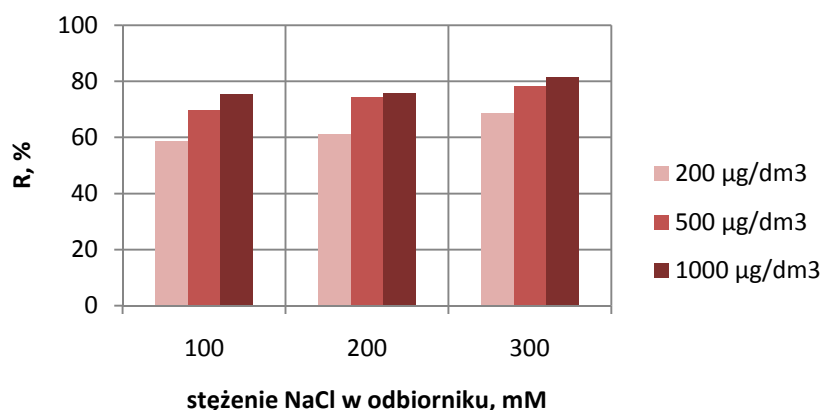
Rys. 3.2. Skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie z membraną Selemion AMV przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym ( $C_{\text{Br}} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Wyniki badań wskazują, że stężenie soli w roztworze odbierającym wpływa w istotny sposób na szybkość i skuteczność usuwania zarówno jonów bromkowych oraz jonów azotanowych z oczyszczanej wody w procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV (tab. 3.3, rys. 3.2).

Wraz ze wzrostem stężenia NaCl w odbiorniku, maleje stężenie końcowe bromków i azotanów usuwanych z roztworu zasilającego, co oznacza wzrost skuteczności ich wymiany na jony chlorkowe. Przyczyną tego zjawiska jest zwiększenie siły napędowej procesu dializy Donnana. Wraz ze wzrostem stężenia soli w roztworze odbierającym, rośnie gradient stężeń jonów napędowych (tj. chlorków) i ich strumień z odbiornika do roztworu zasilającego. W celu zachowania elektroneutralności roztworów, powstaje odpowiednio wysoki strumień przeciwjonów usuwanych z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego. Dzięki temu obserwuje się wzrost strumieni jonów  $\text{Br}^-$  oraz jonów  $\text{NO}_3^-$ , wraz ze wzrostem stężenia NaCl w odbiorniku (tab. 3.3). Należy także zaznaczyć, że wysoki gradient stężeń jonów  $\text{Cl}^-$  umożliwia transport bromków oraz azotanów do odbiornika przeciwko rosnącemu (w czasie procesu) ich gradientowi stężeń. Oznacza to możliwość uzyskania niższego stężenia końcowego usuwanych anionów, czyli wyższej skuteczności ich wymiany na jony chlorkowe, przy wyższym stężeniu soli w roztworze odbierającym. Natomiast, nie zaobserwowano wyraźnej poprawy efektywności usunięcia jonów wodorowęglanowych wraz ze wzrostem gradientu stężeń jonów napędowych. Przyczyną jest relatywnie duży rozmiar jonu  $\text{HCO}_3^-$  w porównaniu z pozostałymi anionami usuwanymi z oczyszczanego roztworu. Oznacza to, że nawet przy najwyższym stężeniu soli w odbiorniku (300 mM NaCl) przepływ wodorowęglanów przez membranę jest utrudniony. Zatem jony wodorowęglanowe w znacznie mniejszym stopniu konkurują z jonami bromkowymi o miejsca aktywne w matrycy membrany, w przeciwieństwie do jonów azotanowych.

Ze względu na zróżnicowany poziom stężenia bromków w wodach, przeanalizowano także wpływ stężenia jonów  $\text{Br}^-$  w roztworze zasilającym na efektywność ich usuwania. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego bromków rośnie ich skuteczność wymiany na jony chlorkowe (rys. 3.3). Przy zastosowaniu najniższego stężenia soli w odbiorniku (100 mM), wzrost początkowego stężenia bromków w roztworze oczyszczanym z 200 do 1000  $\mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$  spowodował poprawę efektywności ich usunięcia z 59 do 76 %. Z kolei przy najwyższym stężeniu NaCl w roztworze odbierającym (300 mM) uzyskano wzrost skuteczności wymiany jonów  $\text{Br}^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  z 69 % (dla 200  $\mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ) do 81 % (dla 1000  $\mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ). Poprawę efektywności procesu należy wiązać z większym udziałem jonów  $\text{Br}^-$  w całkowitej ilości anionów w roztworze zasilającym, co powoduje odpowiednio większy udział tych jonów w całkowitym strumieniu przeciwjonów transportowanych z roztworu zasilającego do odbiornika.



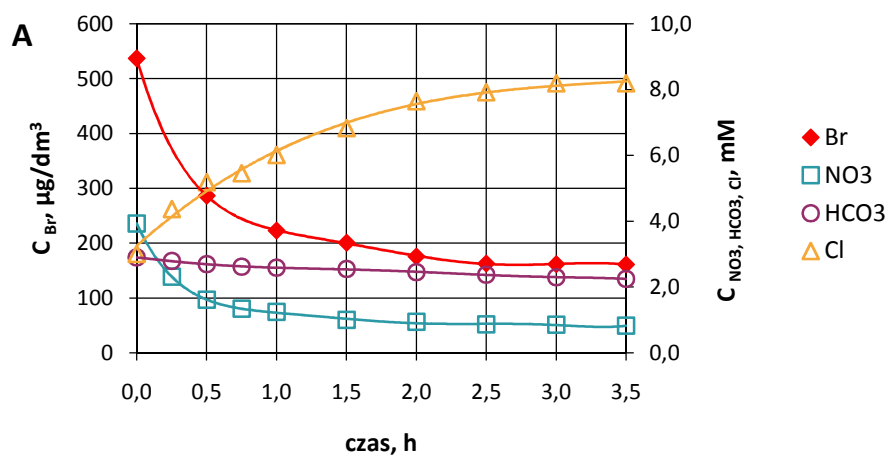


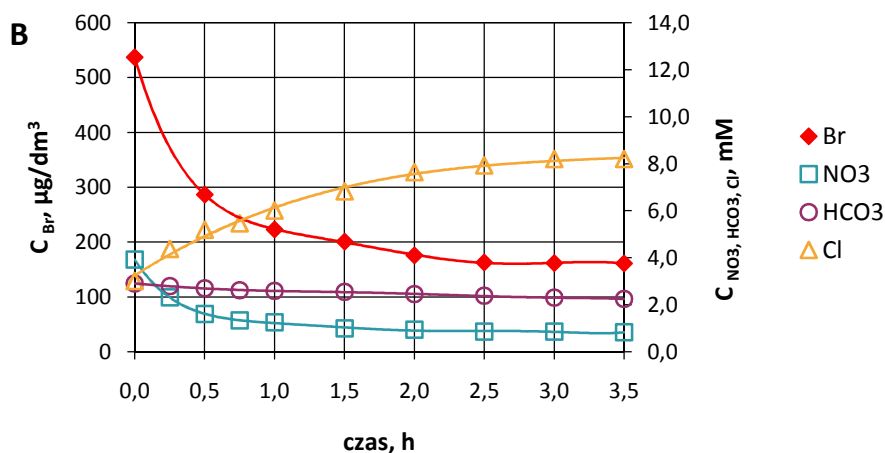
Rys. 3.3. Skuteczność usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego przy użyciu membrany Selemion AMV, przy różnym stężeniu początkowym bromków (200, 500, 1000 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (100, 200, 300 mM NaCl)

### 3.2.2. Dializa Donnana z membraną Neosepta ACS

Membrana Neosepta ACS posiada na swojej powierzchni cieką, silnie usieciowaną warstwę, dzięki czemu nabiera właściwości monoanionoselektywnych [119]. Zatem specyficzna struktura membrany ACS sprawia, iż przepływ anionów (zwłaszcza tych o dużym rozmiarze) przez membranę jest utrudniony. Ponadto, membrana ta charakteryzuje się mniejszą pojemnością jonowymienną w porównaniu z membraną Selemion AMV (tab. 3.1), co oznacza relatywnie mniejszą zdolność do wymiany jonów pomiędzy roztworami.

Na rysunku 3.4 przedstawiono spadek stężenia anionów oraz przyrost stężenia jonów napędowych w roztworze modelowym podczas procesu dializy Donnana z membraną Neosepta ACS.





Rys. 3.4. Przebieg wymiany anionów w roztworze modelowym przy użyciu membrany

Neosepta ACS:  $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , (A)  $C_{NaCl} = 100 \text{ mM}$ ; (B)  $C_{NaCl} = 300 \text{ mM}$ 

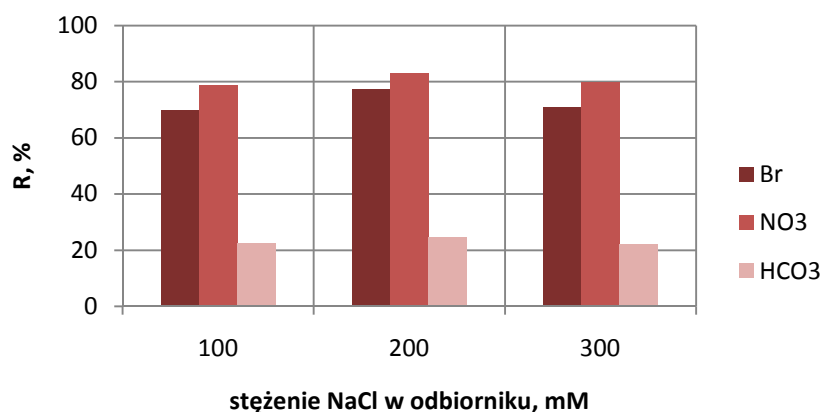
Zaobserwowano znacznie wolniejszy transport jonów przez membranę ACS w porównaniu ze standardową membraną anionowymienną Selemion AMV, o czym świadczą niższe wartości średnich strumieni przeciwjonów przenoszonych z roztworu zasilającego do odbiornika (tab. 3.4). Oznacza to, że dla osiągnięcia stężenia minimalnego jonów bromkowych w oczyszczanym roztworze, wymagany jest odpowiednio długi czas procesu (3,5 h). Z kolei, długi czas procesu w układzie porcjowym oznacza większą wymaganą powierzchnię membran (w stosie membranowym) w układzie o przepływie ciągłym.

Tab. 3.4. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Neosepta ACS,  $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	czas procesu	Średni strumień jonu		
		$J_{Br}$	$J_{NO_3}$	$J_{HCO_3}$
	h	mol/m <sup>2</sup> ·h		
100	3,5	$0,102 \cdot 10^{-3}$	0,065	0,020
200	3,5	$0,110 \cdot 10^{-3}$	0,058	0,021
300	3,5	$0,100 \cdot 10^{-3}$	0,059	0,020

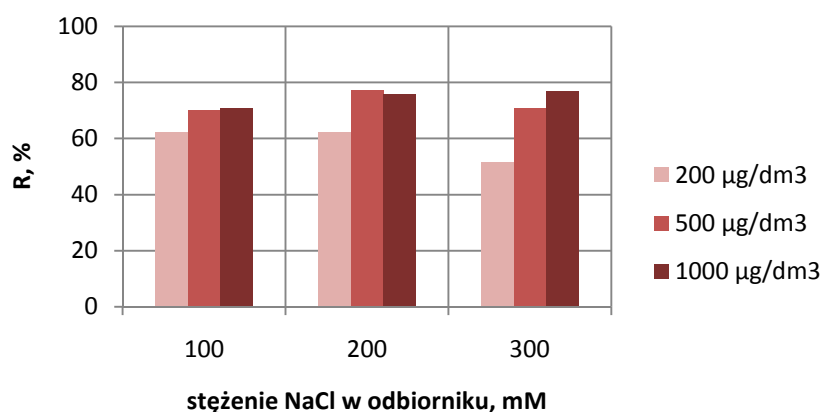
Specyficzna struktura membrany ACS skutecznie ogranicza transport, przede wszystkim, jonów o dużym promieniu jonu hydratyzowanego tj. wodorowęglanów: zarówno szybkość oraz skuteczność ich usunięcia są znacznie niższe w porównaniu ze standardową membraną AMV. Stwierdzono, że średni strumień jonów  $\text{HCO}_3^-$  (do osiągnięcia minimalnego stężenia jonów bromkowych w roztworze zasilającym) jest ponad 3-krotnie mniejszy (tab. 3.4), natomiast skuteczność ich usunięcia wynosi zaledwie 22 – 24 % (rys. 3.5). Zwarta struktura membrany ACS

utrudnia również transport jonów bromkowych oraz jonów azotanowych: średnie strumienie tych jonów przez membranę ACS są ok. 2-krotnie mniejsze w porównaniu ze strumieniami przez membranę AMV. Pomimo tego, odpowiednio długi czas procesu zapewnił tą samą skuteczność usunięcia jonów  $\text{Br}^-$  z roztworu (70 – 77 %). Ze względu na niski udział jonów wodorowęglanowych w strumieniu przeciwjonów przenoszonych przez membranę ACS do odbiornika, uzyskano nieco wyższą skuteczność usunięcia azotanów (79 – 83 %) w porównaniu z membraną AMV (74 – 83 %).



Rys. 3.5. Skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie z membraną Neosepta ACS przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym ( $C_{\text{Br}} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

W przypadku roztworów o zróżnicowanym stężeniu początkowym jonów bromkowych (od 200 do 1000  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) zaobserwowano bardziej skuteczną wymianę tych jonów na jony chlorkowe przy wyższym stężeniu jonów  $\text{Br}^-$  w roztworze zasilającym (rys. 3.6).



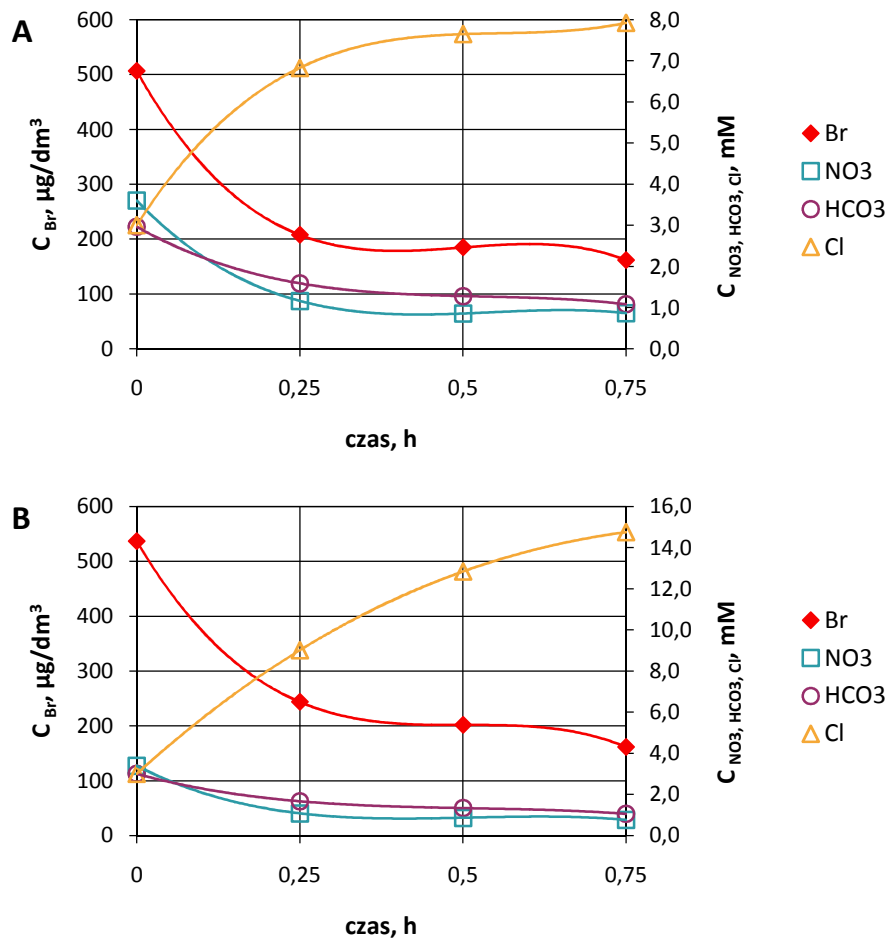
Rys. 3.6. Skuteczność usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego przy użyciu membrany Neosepta ACS, przy różnym stężeniu początkowym bromków (200, 500, 1000  $\mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (100, 200, 300 mM NaCl)

Uzyskano od 62 do 71 % usunięcia jonów bromkowych (dla stężenia soli w odbiorniku równego 100 mM) oraz od 51 do 77 % (dla 300 mM NaCl), przy wzroście stężenia początkowego bromków z 200 do 1000  $\mu\text{g Br}/\text{dm}^3$ . Jest to związane z większym udziałem jonów bromkowych w całkowitej ilości anionów w roztworze zasilaającym. W efekcie osiągnięto odpowiednio większy udział jonów  $\text{Br}^-$  w strumieniu przeciwjonów do odbiornika, co spowodowało uzyskanie wyższej skuteczności ich usunięcia.

Analizując wpływ stężenia soli na skuteczność usuwania anionów z oczyszczanej wody, stwierdzono, że w przypadku roztworu o niskim stężeniu jonów bromkowych (200  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), stężenie NaCl w odbiorniku nie ma praktycznie wpływu na skuteczność usuwania bromków z roztworu (rys. 3.6). Przy najniższym z badanych stężeń soli (100 mM), skuteczność wymiany bromków na jony chlorkowe wyniosła 62 %, natomiast przy stężeniu 300 mM NaCl – uzyskano tylko 51. % skuteczność wymiany. Przy stężeniu jonów  $\text{Br}^-$  równym 500  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , wzrost stężenia soli ze 100 do 200 mM spowodował poprawę efektywności usunięcia tych jonów z 70 do 77 %. Z kolei, przy zastosowaniu najwyższego stężenia soli w koncentracji (300 mM) uzyskano tylko 71. % skuteczność wymiany. Zależności o podobnym charakterze uzyskano również dla jonów towarzyszących: azotanów i wodorowęglanów (rys. 3.5). W przypadku roztworu o wysokim stężeniu jonów bromkowych (1000  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), zaobserwowano niewielki wpływ stężenia soli na skuteczność usuwania bromków z roztworu: skuteczność ta rośnie z 71 do 77 %, przy wzroście NaCl ze 100 do 300 mM. Przyczyną ograniczonego wpływu stężenia soli na skuteczność usuwania anionów z roztworu jest niewątpliwie zwarta struktura powierzchniowa membrany Neosepta ACS, która utrudnia transport anionów, w tym – anionów napędowych (tj. chlorków).

### 3.2.3. Dializa Donnana z membraną Neosepta AFN

Membrana Neosepta AFN charakteryzuje się znacznie wyższą pojemnością jonowymienną (tab. 3.1) oraz większą zawartością wody (tab. 3.2) w porównaniu z pozostałymi badanymi membranami: Selemion AMV oraz Neosepta ACS. Wysoka pojemność jonowymienna oznacza odpowiednio dużą zdolność membrany do wymiany jonów pomiędzy roztworami. Z kolei wysoka zawartość wody w membranie świadczy o relatywnie niskim stopniu usieciowania polimerowej matrycy. Oznacza to, że obecność dużych przestrzeni w sieci polimerowej, przyspiesza i ułatwia transport przeciwjonów grup jonowych membrany, zwłaszcza tych o dużym promieniu jonu hydratyzowanego (np. wodorowęglanów). Potwierdzeniem tego spostrzeżenia są wyniki badań przedstawione na rysunku 3.7.



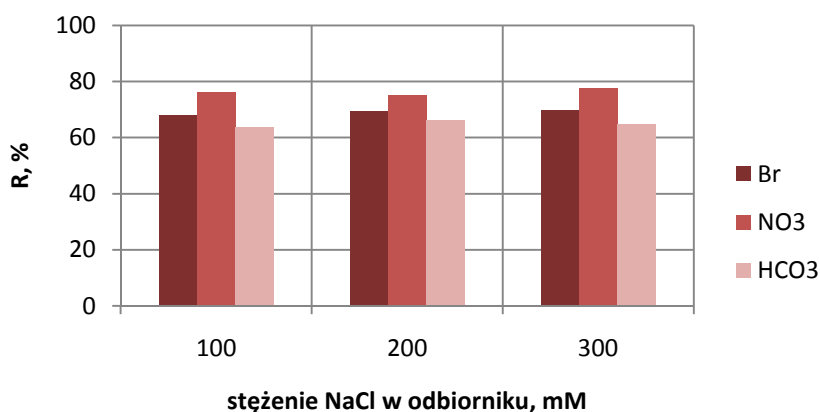
Rys. 3.7. Przebieg wymiany anionów w roztworze modelowym przy użyciu membrany Neosepta AFN:  $C_{Br} = 500 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ , (A)  $C_{NaCl} = 100 \text{ mM}$ ; (B)  $C_{NaCl} = 300 \text{ mM}$

Luźna struktura membrany AFN pozwala osiągnąć najwyższe wartości średnich strumieni usuwanych anionów (tab. 3.5) wśród badanych membran. Oznacza to, że proces wymiany bromków oraz jonów towarzyszących na jony chlorkowe przy zastosowaniu membrany AFN jest 2 razy szybszy (0,75 h) niż proces z membraną Selemion AMV (1,5 h).

Tab. 3.5. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Neosepta AFN,  $C_{Br} = 500 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ )

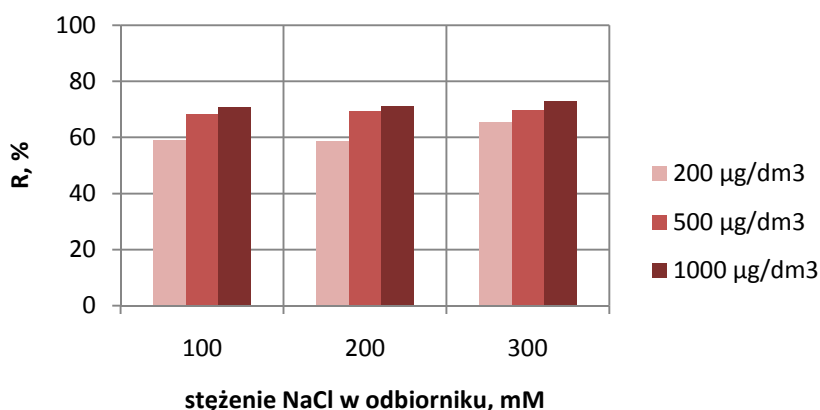
Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	czas procesu	Średni strumień jonu		
		$J_{Br}$	$J_{NO_3}$	$J_{HCO_3}$
	h	mol/m <sup>2</sup> ·h		
100	0,75	$0,420 \cdot 10^{-3}$	0,265	0,185
200	0,75	$0,445 \cdot 10^{-3}$	0,232	0,190
300	0,75	$0,455 \cdot 10^{-3}$	0,254	0,189

Średni strumień wodorowęglanów (do uzyskania minimalnego stężenia jonów bromkowych w roztworze zasilającym) jest ponad 2,5-krotnie wyższy dla membrany AFN w porównaniu z membraną AMV. Ze względu na wzmożony transport dużych jonów wodorowęglanowych przez membranę, uzyskano najwyższą skuteczność ich wymiany na jony  $\text{Cl}^-$ , która wyniosła od 64 do 66 % (rys. 3.8). Średnie strumienie azotanów i bromków są ok. 2-krotnie wyższe, jednakże efektywności ich usunięcia są nieco niższe, w porównaniu ze standardową membraną AMV. Skuteczność wymiany jonów  $\text{NO}_3^-$  oraz jonów  $\text{Br}^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  wynosi, odpowiednio, od 75 do 78 % oraz od 68 do 70 %. Przyczyną jest luźna struktura membrany AFN, która ułatwia przepływ szczególnie dużych przeciwjonów, toteż udział jonów  $\text{HCO}_3^-$  w całkowitym strumieniu anionów usuwanych z roztworu zasilającego do odbiornika jest odpowiednio wysoki. Efekt ten natomiast ogranicza udział bromków i azotanów w strumieniu przeciwjonów do odbiornika oraz ich wymianę na jony chlorkowe.



Rys. 3.8. Skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie z membraną Neosepta AFN przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym ( $C_{\text{Br}} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

W procesie dializy Donnana z membraną AFN roztworu zasilającego charakteryzującego się różnym stężeniem początkowym jonów bromkowych (tj. 200, 500 oraz  $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) zaobserwowano podobną zależność w zakresie efektywności ich usuwania, jak w procesach z membraną AMV lub ACS. Mianowicie, wraz ze wzrostem udziału jonów  $\text{Br}^-$  w oczyszczanym roztworze osiągnięto wyższą skuteczność wymiany tych jonów na jony  $\text{Cl}^-$ . Przy wzroście początkowego stężenia bromków z 200 do  $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , zaobserwowano poprawę skuteczności ich usunięcia: od 59 do 71 % (dla 100 mM NaCl) oraz od 66 do 73 % (dla 300 mM NaCl) (rys. 3.9). Jest to spowodowane zwiększonym udziałem jonów bromkowych w całkowitej ilości anionów w wodzie. Wywołuje to odpowiednio większy udział jonów  $\text{Br}^-$  w całkowitym strumieniu przeciwjonów z roztworu zasilającego do odbiornika.

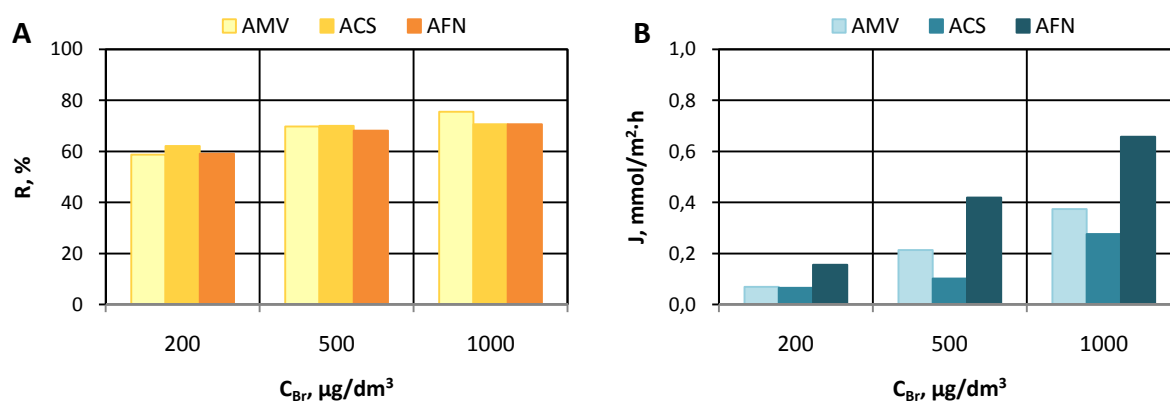


Rys. 3.9. Skuteczność usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego przy użyciu membrany Neosepta AFN, przy różnym stężeniu początkowym bromków (200, 500, 1000 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (100, 200, 300 mM NaCl)

Wzrost stężenia soli w roztworze odbierającym nie wpływa w znaczący sposób na poprawę efektywności procesu (rys. 3.8, 3.9). Przy zmianie stężenia NaCl ze 100 do 300 mM, skuteczność wymiany jonów Br<sup>-</sup> na jony Cl<sup>-</sup> zwiększa się z 59 do 66 % (dla 200 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), z 68 do 70 % (dla 500 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) oraz z 71 do 73 % (dla 1000 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) (rys. 3.9). Wśród jonów towarzyszących (azotanów i wodorowęglanów) zaobserwowano także niewielki wzrost skuteczności usunięcia: jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - z 75 do 78%, a jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - z 64 do 66% (rys. 3.8). Przyczyną jest luźna struktura membrany AFN, która pozwala uzyskać wysokie strumienie zarówno jonów napędowych do roztworu zasilającego oraz anionów usuwanych do odbiornika, już przy niskim stężeniu NaCl w odbiorniku (100 mM). Zatem w procesie z membraną AFN wzrost gradientu stężeń jonów chlorkowych tylko nieznacznie zwiększa strumienie przeciwjonów i skuteczności ich usuwania z roztworu zasilającego.

#### 3.2.4. Ocena właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana

Porównując efektywność usunięcia jonów bromkowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana przy użyciu różnych membran anionowymiennych stwierdzono, że rodzaj membrany nie wpływa w istotny sposób na skuteczność wymiany jonów bromkowych na jony chlorkowe. Przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM, skuteczność usunięcia jonów Br<sup>-</sup> dla badanych membran wyniosła od 59 do 62 % (200 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), od 68 do 70 % (500 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) oraz od 71 do 76 % (1000 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) (rys. 3.10 A). Natomiast, jak już wcześniej wspomniano, różnice występują w szybkości przenoszenia jonów bromkowych.



Rys. 3.10. Porównanie efektywności usuwania jonów bromkowych (A) oraz ich średnich strumieni przez membranę (B) przy różnych stężeniach początkowych jonów  $Br^-$  w roztworze modelowym, przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{NaCl} = 100$  mM)

Z danych przedstawionych na rysunku 3.10 B wyraźnie wynika, że dla membrany Neosepta AFN (charakteryzującej się luźną strukturą) uzyskano najwyższą wartość średniego strumienia jonów bromkowych przez membranę, co zapewnia największą szybkość usuwania tych jonów z roztworu oczyszczanego. Natomiast membrana ACS, ze względu na zwartą strukturę powierzchniową, wymienia jony bromkowe na jony chlorkowe z najmniejszą szybkością. Z kolei wartość strumienia jonów przez membranę powiązana jest z czasem procesu wymagany do osiągnięcia minimalnego stężenia jonów  $Br^-$  w roztworze oczyszczanym. Im większy jest strumień bromków przez membranę tym krótszy jest czas procesu w układzie porcjowym lub tym mniejsza jest wymagana powierzchnia membran w układzie o działaniu ciągłym. Czas potrzebny do osiągnięcia minimalnego stężenia bromków w roztworze zasilającym (z recyrkulacją strumieni: zasilającego i odbierającego) wynosi: 0,75 h dla membrany AFN, 1,5 h dla membrany AMV oraz 3,5 h dla membrany ACS (dane dla 500 µg  $Br^-/dm^3$ ).

Oceniając właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego należy uwzględnić również wielkość przecieku  $NaCl$  z odbiornika do roztworu zasilającego (tab. 3.6). Stwierdzono, że największy przeciek soli zachodzi przez membranę AFN. Wysoka zawartość wody (47,3 %) w membranie świadczy o obecności dużych przestrzeni w sieci polimerowej, czyli o jej niskim stopniu usieciowania. Oznacza to, że luźna struktura membrany AFN umożliwia szybki przepływ nie tylko jonów napędowych (tu: jonów chlorkowych), ale także ułatwia transport współjonów (jonów  $Na^+$ ) z odbiornika do roztworu zasilającego, szczególnie przy ich wysokim gradiencie stężeń. W ten sposób do oczyszczanego roztworu transportowane są nie tylko aniony chlorkowe ale także kationy sodowe, co w efekcie powoduje wzrost zasolenia wody. Natomiast membrany Selemion

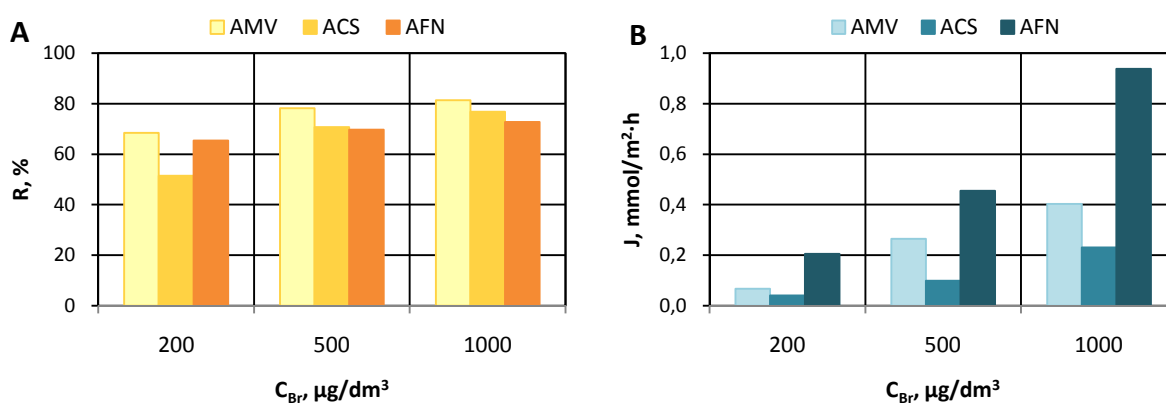


AMV i Neosepta ACS mają bardziej zwartą strukturę, na co wskazuje niska zawartość wody w membranie, wynosząca, odpowiednio, 18,9 i 21,7 %. To z kolei ogranicza przepływ współjonów z odbiornika do roztworu oczyszczanego.

Tab. 3.6. Przepływ soli z roztworu odbierającego do modelowego roztworu zasilającego dla badanego zakresu stężeń jonów bromkowych (200 – 1000  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), przy użyciu różnych membran anionowymiennych oraz różnych stężeń soli w odbiorniku

Membrana	Przepływ NaCl ( $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ) przy stężeniu soli w odbiorniku:		
	100 mM	200 mM	300 mM
Selemion AMV	0	0,017 – 0,034	0,014 – 0,072
Neosepta ACS	0	0 – 0,072	0,065 – 0,170
Neosepta AFN	0 – 0,050	0,139 – 0,253	0,321 – 0,602

W związku z powyższym można przyjąć, że dializa Donnana z membraną AMV zapewnia najlepsze efekty usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego (o relatywnie wysokim stężeniu anionów): wysoką skuteczność wymiany bromków na jony chlorkowe, przy stosunkowo niskim przepływie soli z odbiornika. Ponadto membrana ta wykazuje wyraźnie lepsze właściwości transportowe anionów (w tym anionów bromkowych) przy rosnącym stężeniu soli w odbiorniku (rys. 3.2, 3.3). Stwierdzono również, że najlepsze efekty usunięcia jonów  $\text{Br}^-$  uzyskano przy zastosowaniu wysokiego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (300 mM NaCl): skuteczność wyniosła 69, 78 oraz 81 %, natomiast strumienie jonów  $\text{Br}^-$  wyniosły: 0,068, 0,266 i 0,403  $\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ , odpowiednio, dla stężenia początkowego 200, 500 oraz 1000  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (rys. 3.11).



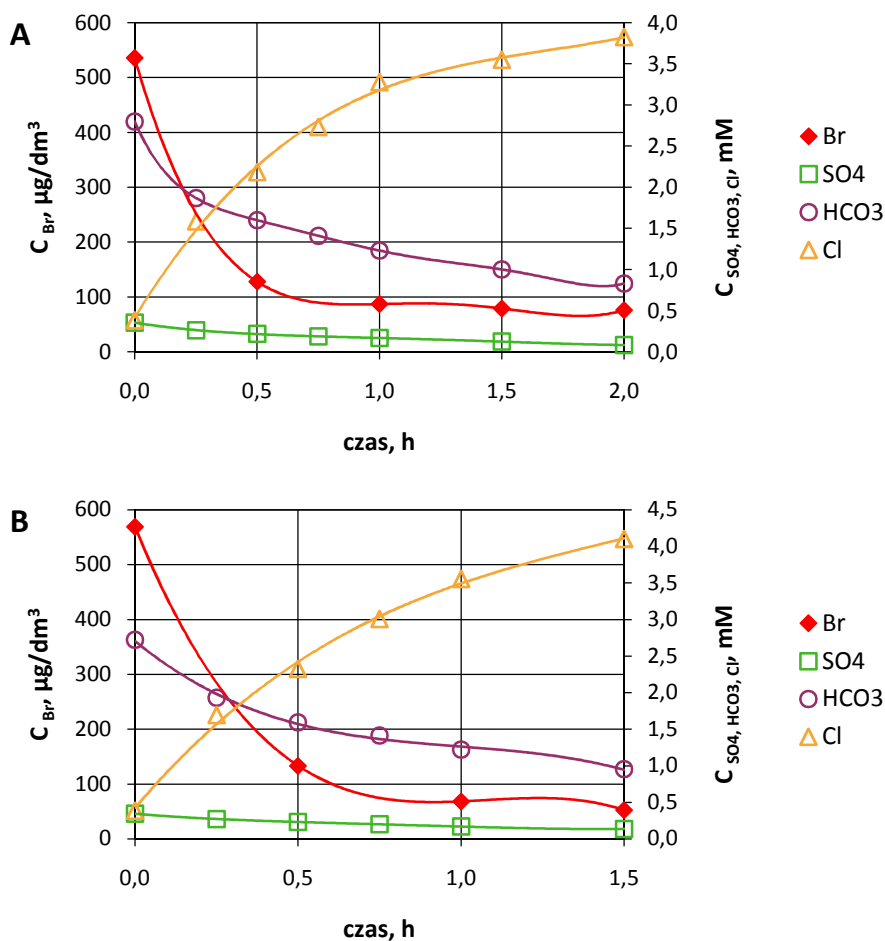
Rys. 3.11. Porównanie efektywności usuwania jonów bromkowych (A) oraz ich średnich strumieni przez membranę (B) dla różnych stężeń początkowych jonów  $\text{Br}^-$  w roztworze modelowym, przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$ )

### 3.3. Usuwanie jonów bromkowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana

W badaniach nad usuwaniem jonów bromkowych z wody naturalnej metodą dializy Donnana zastosowano dwa rodzaje membran anionowymiennych: Selemion AMV oraz Neosepta ACS. Membrana Neosepta AFN została wyeliminowana na tym etapie badań z powodu znacznego przecieku soli z odbiornika do roztworu oczyszczanego. Należy zwrócić uwagę na istotną różnicę w składzie jonowym wody naturalnej i roztworu modelowego. Woda naturalna charakteryzuje się relatywnie niskim stężeniem anionów (3,6 mM), a dominującymi anionami w wodzie są jony o stosunkowo dużym rozmiarze promienia jonu hydratyzowanego tj. wodorowęglany (0,394 nm) i siarczany (0,379 nm) [161]. Natomiast roztwór modelowy charakteryzował się wysokim sumarycznym stężeniem anionów (9 mM), gdzie obok wodorowęglanów występowały azotany, jony o niewielkim rozmiarze (0,335 nm) [161]. Powyższe dane wskazują, że w procesie wymiany anionów konkurencyjność anionów towarzyszących względem jonów bromkowych w wodzie naturalnej może być mniejsza, niż w roztworze modelowym.

#### 3.3.1. Dializa Donnana z membraną Selemion AMV

Na rysunku 3.12 przedstawiono przebieg wymiany anionów w wodzie o stężeniu  $500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$  w procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV. Zaobserwowano, że podczas usuwania anionów z wody do odbiornika, jednocześnie ma miejsce przyrost stężenia jonów chlorkowych w oczyszczanym roztworze. Zgodnie z zasadą dializy Donnana, podczas wymiany anionów jednowartościowych, 1 mM jonów  $\text{Cl}^-$  przechodzący do roztworu zasilającego wywołuje równoważny przepływ 1 mM anionów (bromków, siarczanów lub wodorowęglanów) do odbiornika. Z kolei, podczas usuwania jonów dwuwartościowych, tj. siarczanów, 1 mM jonów  $\text{Cl}^-$  transportowany do nadawy (który odpowiada ładunkowi 1 mval), powoduje równoważny przepływ 1 mval siarczanów do roztworu odbierającego (czyli 0,5 mM). Oznacza to, iż 1 mM jonów chlorkowych jest wymieniany na 0,5 mM jonów siarczanowych. Zatem, wartościowość ładunku usuwanych jonów ma znaczący wpływ na równoważną wymianę jonów między roztworem zasilającym a odbierającym.



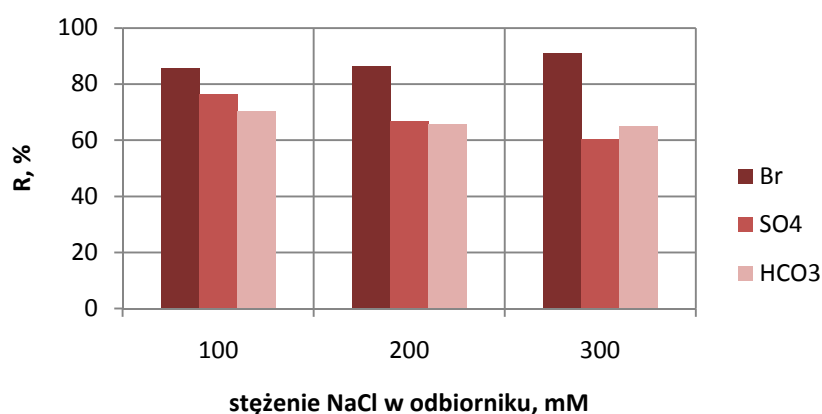
Rys. 3.12. Przebieg wymiany anionów w wodzie naturalnej przy użyciu membrany Selemion AMV:  $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , (A)  $C_{NaCl} = 100 \text{ mM}$ ; (B)  $C_{NaCl} = 300 \text{ mM}$

Analizując efektywność usuwania anionów z wody naturalnej w procesach dializy Donnana z membraną AMV, zauważono, że jonem usuwanym z największą szybkością są wodorowęglany. Średni strumień jonów  $\text{HCO}_3^-$  do osiągnięcia stężenia minimalnego jonów bromkowych w wodzie osiąga wartość od 0,073 do 0,089  $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  (tab. 3.7), a skuteczność usunięcia tych jonów wynosi od 65 do 70 % (rys. 3.13). Siarczany są usuwane z wody znacznie wolniej: ich strumień jest od 7. do 9. razy mniejszy od strumienia wodorowęglanów, a skuteczność usunięcia jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  wynosi od 61 do 76 %. Natomiast jony bromkowe wymieniane są na jony chlorkowe z najmniejszą szybkością: strumień jonów  $\text{Br}^-$  jest o ok. 2 rzędy wielkości mniejszy od strumienia jonów  $\text{HCO}_3^-$ . Skuteczność usunięcia bromków wynosi od 86 do 91 %. Przyczyną niewielkich wartości strumieni siarczanów i bromków przez membranę jest ich relatywnie niskie stężenie początkowe w wodzie. Stężenie siarczanów jest 10-krotnie mniejsze, a stężenie bromków – o 3 rzędy wielkości mniejsze od stężenia wodorowęglanów, co powoduje zwiększony udział jonów  $\text{HCO}_3^-$  w całkowitym strumieniu anionów usuwanych z roztworu zasilającego do

odbiornika. Mimo to, jony bromkowe usuwane są z wody z najwyższą skutecznością wśród badanych anionów. Spowodowane jest to ich znacznie mniejszym rozmiarem promienia jonu hydratyzowanego (0,330 nm) w porównaniu z pozostałymi anionami: siarczanami (0,379 nm) i wodorowęglanami (0,394 nm) [161]. Dlatego też, siarczany i wodorowęglany, jako jony o dużym rozmiarze, usuwane są z wody z niższą efektywnością.

Tab. 3.7. Średnie strumienie jonów usuwanych z wody naturalnej przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Selemion AMV,  $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	czas procesu	Średni strumień jonu		
		$J_{Br}$	$J_{SO_4}$	$J_{HCO_3}$
	h	mol/m <sup>2</sup> ·h		
100	2,0	$0,209 \cdot 10^{-3}$	0,010	0,073
200	1,5	$0,289 \cdot 10^{-3}$	0,011	0,089
300	1,5	$0,310 \cdot 10^{-3}$	0,010	0,088

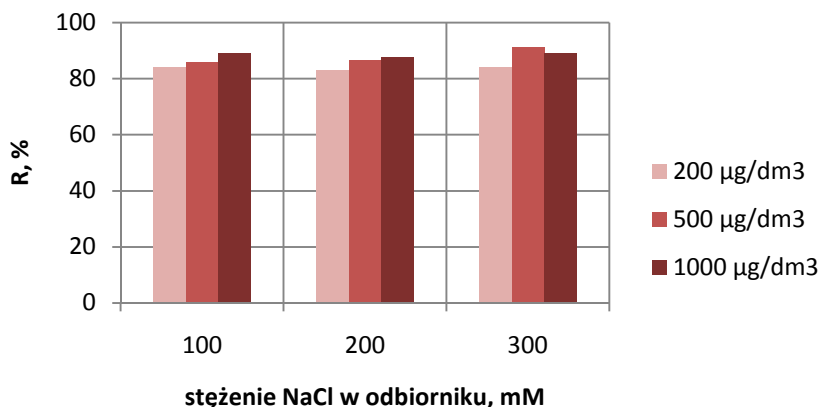


Rys. 3.13. Skuteczność usuwania anionów z wody naturalnej w procesie z membraną Selemion AMV przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym ( $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Biorąc pod uwagę stężenie soli w roztworze odbierającym, stwierdzono, że już przy stężeniu NaCl równym 100 mM, uzyskuje się wysoką skuteczność wymiany bromków na jony chlorkowe (86 %) (rys. 3.13). Zaobserwowano również, że wzrost stężenia soli do 300 mM NaCl zwiększa skuteczność usuwania bromków (do 91 %), przy jednoczesnym pogorszeniu skuteczności usuwania pozostałych anionów. Zjawisko to jest związane z dużym rozmiarem promienia hydratyzowanych anionów towarzyszących, co utrudnia ich przepływ przez membranę AMV. Uwzględniając fakt, iż aniony te ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) są jedynymi konkurentami dla bromków w procesie wymiany anionów uzyskano zarówno wyższy strumień bromków przez membranę

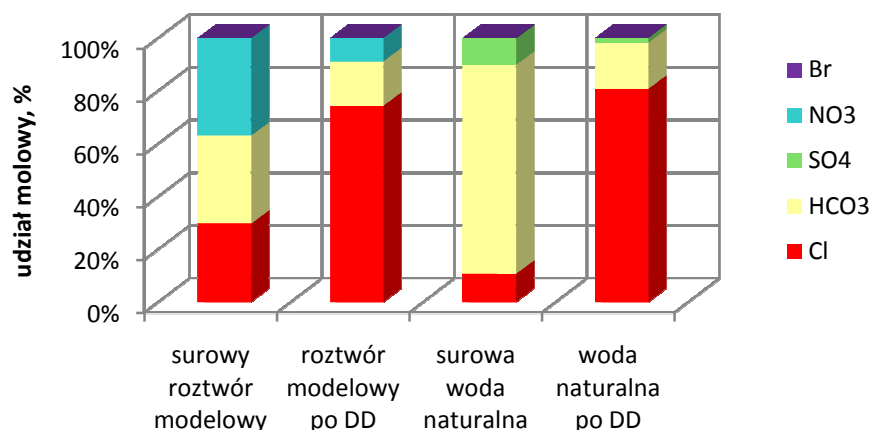
oraz wyższą efektywność ich usunięcia. Z kolei skuteczność usuwania towarzyszących anionów ulega obniżeniu: z 76 do 61 % dla siarczanów, oraz z 70 do 65 % dla wodorowęglanów, przy zmianie stężenia soli w odbiorniku ze 100 do 300 mM.

Na efektywność procesu wpływa również stężenie początkowe jonów bromkowych w wodzie. Wraz ze wzrostem udziału bromków w całkowitej ilości anionów w wodzie wzrasta efektywność ich usunięcia. Skuteczność wymiany bromków na jony chlorkowe rośnie z 83 – 84 % do 87 – 89 %, przy zmianie stężenia bromków z 200 do 1000  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (rys. 3.14).



Rys. 3.14. Skuteczność usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej przy użyciu membrany Selemion AMV, przy różnym stężeniu początkowym bromków (200, 500, 1000  $\mu\text{g Br}/\text{dm}^3$ ), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (100, 200, 300 mM NaCl)

Zaobserwowano także, że skuteczność wymiany jonów bromkowych na jony chlorkowe w wodzie naturalnej jest wyraźnie większa (83 – 91 %), niż w roztworze modelowym (59 – 81 %), dla tego samego zakresu stężeń jonów bromkowych. Jest to, oczywiście, skutkiem różnicy w składzie jonowym badanych roztworów. W wodzie naturalnej sumaryczne stężenie anionów wynosi 3,6 mmol/ $\text{dm}^3$ , natomiast w roztworze modelowym – 9 mmol/ $\text{dm}^3$ . Ponadto, głównymi anionami w wodzie są aniony o stosunkowo dużym rozmiarze promienia jonu hydratyzowanego (wodorowęglany i siarczany). Z kolei w roztworze modelowym obok wodorowęglanów występują azotany, jony o niewielkim rozmiarze. Powyższe dane wskazują, że w procesie wymiany anionów konkurencyjność anionów towarzyszących bromkom w wodzie naturalnej jest mniejsza, niż w roztworze modelowym. Rysunek 3.15 obrazuje różnice w składzie jonowym roztworu modelowego oraz wody naturalnej przed i po procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV.

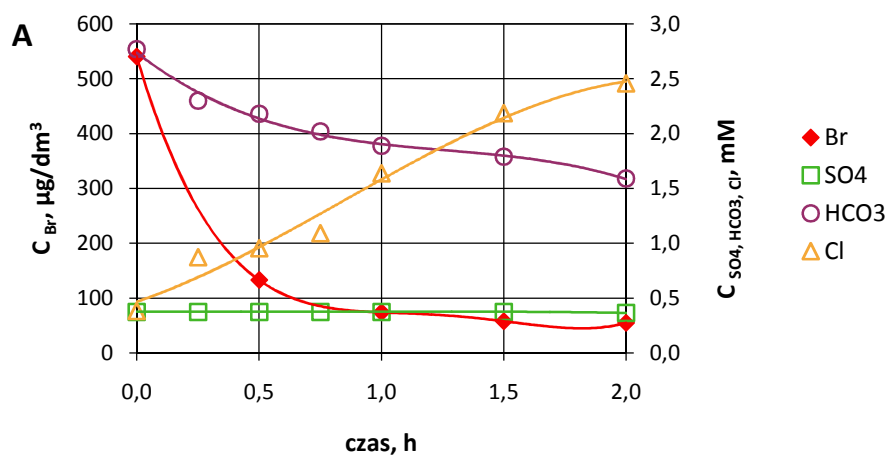


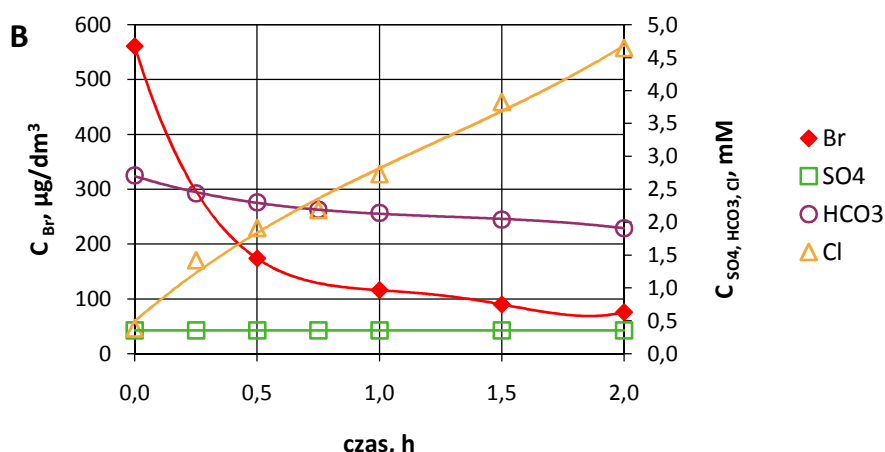
Rys. 3.15. Skład jonowy roztworu surowego przed i po procesie wymiany anionów przez membranę Selemion AMV ( $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $C_{NaCl} = 100 \text{ mM}$ )

W przypadku wody naturalnej, udział molowy jonów chlorkowych po dializie Donnana zwiększył się z 10,7 do 80,7 %, natomiast udział molowy pozostałych anionów zmniejszył się: bromków – z 0,19 do 0,02 %, siarczanów – z 10,0 do 1,8 % i wodorowęglanów – z 79,1 do 17,5 %. Natomiast w przypadku roztworu modelowego, udział molowy jonów chlorkowych po dializie Donnana zwiększył się z 29,7 do 74,3 %, jednocześnie zmniejszeniu uległ udział molowy bromków – z 0,07 do 0,02 %, azotanów – z 36,9 do 8,9 % i wodorowęglanów – z 33,3 do 16,8 %.

### 3.3.2. Dializa Donnana z membraną Neosepta ACS

Membrana Neosepta ACS charakteryzuje się silnie usieciowaną warstwą powierzchniową, która utrudnia przepływ anionów o dużym rozmiarze, tj. siarczanów i wodorowęglanów. Potwierdzeniem tego spostrzeżenia są wyniki badań przedstawione na rysunku 3.16.





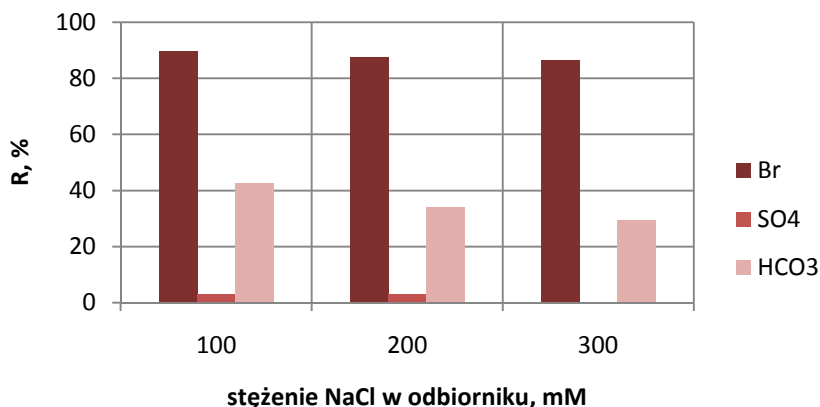
Rys. 3.16. Przebieg wymiany anionów w wodzie naturalnej przy użyciu membrany Neosepta ACS:

$$C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3, \text{ (A) } C_{NaCl} = 100 \text{ mM}; \text{ (B) } C_{NaCl} = 300 \text{ mM}$$

Zaobserwowano znaczne obniżenie szybkości i skuteczności usuwania dużych anionów z wody w procesie dializy Donnana z membraną monoanionoselektywną (Neosepta ACS) w porównaniu z zastosowaniem standardowej membrany anionowymiennej (Selemion AMV). Średni strumień jonów  $\text{HCO}_3^-$  jest ok. dwukrotnie mniejszy (tab. 3.8) niż strumień tych jonów przez membranę AMV, a skuteczność ich wymiany na jony  $\text{Cl}^-$  wynosi od 30 do 43 % (rys. 3.17). Z kolei siarczany jako duże jony dwuwartościowe, są niemal całkowicie zatrzymywane przez membranę: średni strumień jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  jest o rząd wielkości mniejszy w porównaniu z membraną AMV, a skuteczność ich usunięcia z wody nie przekracza 3 %. W wyniku skutecznego zatrzymania towarzyszących anionów, efektywne usuwanie bromków z wody (90 %) zachodzi już przy najniższym badanym stężeniu soli w odbiorniku (100 mM). Ponadto, w wyniku ograniczonego przepływu dużych anionów przez zwartą strukturę membrany ACS, średni strumień jonów  $\text{Br}^-$  do odbiornika jest odpowiednio wysoki: wartość ta jest zbliżona do wielkości strumienia uzyskanego przy zastosowaniu standardowej membrany AMV.

Tab. 3.8. Średnie strumienie jonów usuwanych z wody naturalnej przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Neosepta ACS,  $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

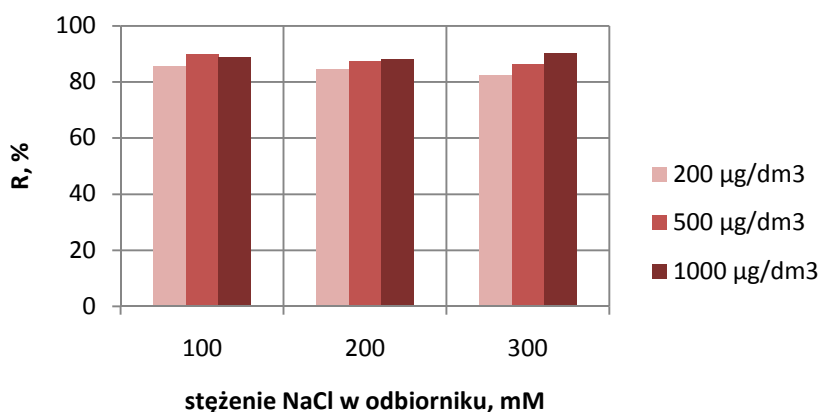
Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	czas procesu	Średni strumień jonu		
		$J_{Br}$	$J_{SO_4}$	$J_{HCO_3}$
	h	mol/m <sup>2</sup> ·h		
100	2,0	$0,219 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,048
200	1,5	$0,292 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,052
300	2,0	$0,220 \cdot 10^{-3}$	0,001	0,036



Rys. 3.17. Skuteczność usuwania anionów z wody naturalnej w procesie z membraną Neosepta ACS przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym ( $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Analizując wpływ stężenia NaCl w roztworze odbierającym na efektywność usuwania anionów z wody, stwierdzono, że wzrost stężenia soli nie wpływa na skuteczność usunięcia zarówno bromków jak i jonów towarzyszących (rys. 3.17). Przyczyną jest niewątpliwie zwarta struktura powierzchniowa membrany Neosepta ACS, która utrudnia transport anionów, w tym również anionów napędowych (tj. chlorków).

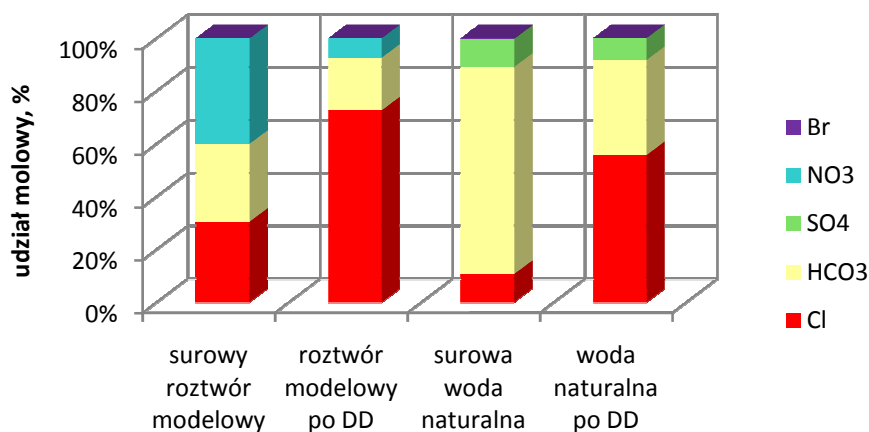
W przypadku roztworów o różnym stężeniu jonów bromkowych w wodzie, zaobserwowano większą skuteczność wymiany tych jonów na jony chlorkowe przy wyższym stężeniu jonów Br<sup>-</sup> w roztworze zasilającym. Skuteczność ta wzrasta od 82 – 85 % do 88 – 90 % przy zmianie stężenia początkowego bromków z 200 do 1000  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (rys. 3.18).



Rys. 3.18. Skuteczność usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej przy użyciu membrany Neosepta ACS, przy różnym stężeniu początkowym bromków (200, 500, 1000  $\mu\text{g Br}/\text{dm}^3$ ), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (100, 200, 300 mM NaCl)



Analizując efektywność usuwania bromków z wody naturalnej oraz z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana z membraną ACS, zaobserwowano, że otrzymane zależności mają podobny charakter do tych otrzymanych w procesach z membraną AMV. Stwierdzono, że skuteczność wymiany bromków na jony chlorkowe jest dużo wyższa dla wody naturalnej (82 – 90 %) niż dla roztworu modelowego (51 – 77 %), dla tego samego zakresu stężeń jonów bromkowych. Zjawisko to jest uzasadnione, gdyż konkurencyjnymi anionami dla jonów  $\text{Br}^-$  w wodzie są siarczany i wodorowęglany (efektywnie blokowane przez membranę). Oznacza to, że jony bromkowe usuwane są z roztworu zasilającego ze znacznie większą szybkością: ich średni strumień przez membranę jest dużo wyższy dla wody naturalnej w porównaniu z roztworem modelowym. Zatem, minimalne stężenie jonów  $\text{Br}^-$  w wodzie osiągane jest w krótszym czasie, przy jednocześnie wyższej skuteczności ich usunięcia. Rysunek 3.19 przedstawia różnice w składzie jonowym roztworu modelowego oraz wody naturalnej przed i po procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS.

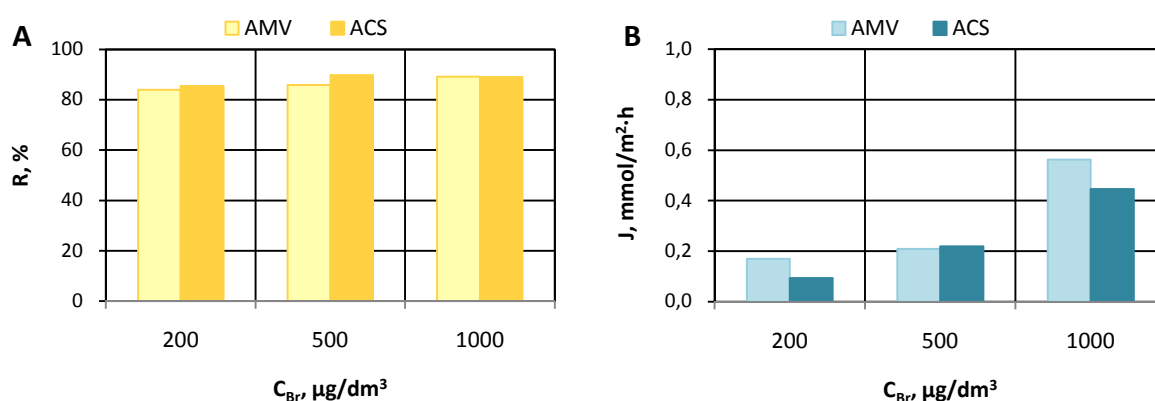


Rys. 3.19. Skład jonowy roztworu surowego przed i po procesie wymiany anionów przez membranę Neosepta ACS ( $C_{\text{Br}} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

W przypadku wody naturalnej, udział molowy jonów chlorkowych po dializie Donnana zwiększył się z 10,8 do 55,7 %, natomiast udział molowy pozostałych anionów zmniejszył się: bromków – z 0,19 do 0,02 %, siarczanów – z 10,6 do 8,3 % i wodorowęglanów – z 78,4 do 36 %. Natomiast w przypadku roztworu modelowego, udział molowy jonów chlorkowych po dializie Donnana zwiększył się z 30,6 do 72,7 %, jednocześnie zmniejszeniu uległ udział molowy bromków – z 0,07 do 0,02 %, azotanów – z 39,9 do 7,4 % i wodorowęglanów – z 29,5 do 19,9 %.

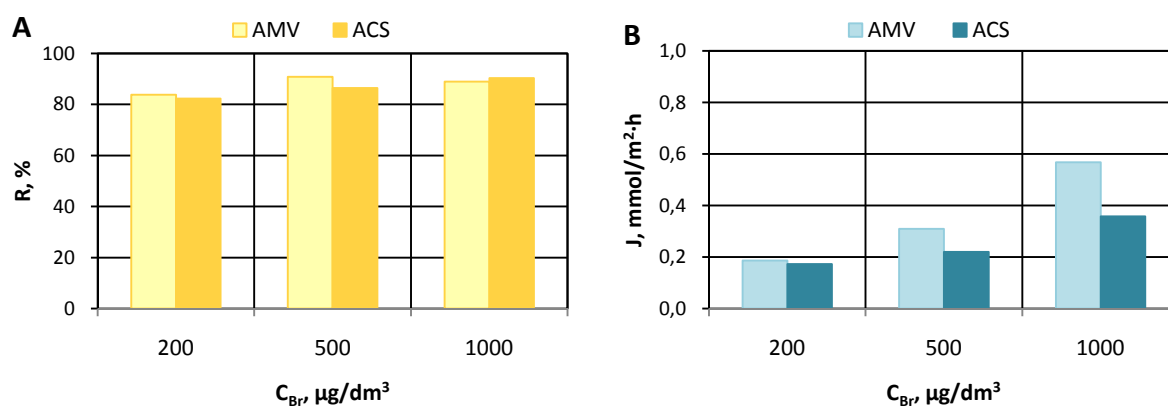
### 3.3.3. Ocena właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana

Porównując efekty usuwania bromków z wody przy użyciu membran Selemion AMV oraz Neosepta ACS, stwierdzono, że zadowalającą skuteczność usuwania tych jonów uzyskuje się już przy stężeniu NaCl w odbiorniku równym 100 mM. Skuteczność wymiany bromków na jony chlorkowe wynosi od 84 do 89 % dla membrany AMV oraz od 85 do 91 % dla membrany ACS, dla badanego zakresu stężeń bromków w wodzie (200 – 1000  $\mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ) (rys. 3.20 A).



Rys. 3.20. Porównanie efektywności usuwania jonów bromkowych (A) oraz ich średnich strumieni przez membranę (B) dla różnych stężeń początkowych jonów Br<sup>-</sup> w wodzie naturalnej, przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

Ponadto zwraca uwagę fakt, że wzrost stężenia soli do 300 mM poprawia nieznacznie skuteczność usuwania jonów bromkowych do 84 – 91 %, tylko w procesie z membraną Selemion AMV (rys. 3.21 A).



Rys. 3.21. Porównanie efektywności usuwania jonów bromkowych (A) oraz ich średnich strumieni przez membranę (B) dla różnych stężeń początkowych jonów Br<sup>-</sup> w wodzie naturalnej, przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$ )

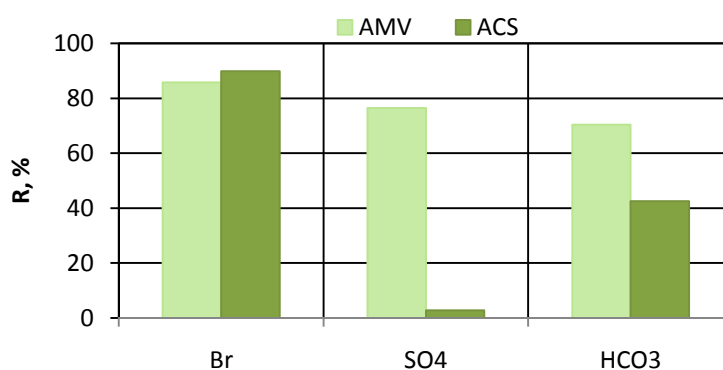
Natomiast wzrost stężenia NaCl w odbiorniku nie ma praktycznie wpływu na skuteczność usuwania tych jonów w procesie z membraną ACS. Dodatkowo, średnie strumienie jonów bromkowych przez membranę ACS są nieco niższe w porównaniu z membraną AMV (rys. 3.20 B, 3.21 B). Efekty te są skutkiem zwartej struktury powierzchniowej membrany ACS, która utrudnia przepływ zarówno jonów napędowych (tj. chlorków) do roztworu zasilającego oraz usuwanych anionów do odbiornika.

Analizując przeciek soli z roztworu odbierającego do oczyszczanej wody, stwierdzono że wielkość ta jest porównywalna dla obu badanych membran (tab. 3.9). Zbliżone wartości przecieku soli są efektem podobnej zawartości wody, która wynosi: 18,9 % dla membrany AMV oraz 21,7 % dla membrany ACS.

Tab. 3.9. Przeciek soli z roztworu odbierającego do wody dla badanego zakresu stężeń jonów bromkowych ( $200 - 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) przy użyciu różnych membran anionowymiennych oraz różnych stężeń soli w odbiorniku

Membrana	Przeciek NaCl ( $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ) przy stężeniu soli w odbiorniku:		
	100 mM	200 mM	300 mM
Selemion AMV	0 – 0,022	0,022 – 0,043	0,049 – 0,092
Neosepta ACS	0,011 – 0,028	0,030 – 0,045	0,051 – 0,095

Reasumując, zastosowanie membrany monoanionoselektywnej (Neosepta ACS) pozwala osiągnąć nieco wyższą efektywność usuwania bromków z wody naturalnej, przy jednoczesnej wysokiej retencji towarzyszących anionów (szczególnie siarczanów), już przy najniższym badanym stężeniu soli w odbiorniku (100 mM NaCl) (rys. 3.22). Ponadto, membrana ta zatrzymuje znaczną część jonów wodorowęglanowych (57 %), których obecność jest pożądana w wodzie przeznaczanej do spożycia (szczególnie przy niskim zasoleniu wody).



Rys. 3.22. Skuteczność usuwania bromków i towarzyszących anionów z wody przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{\text{Br}} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

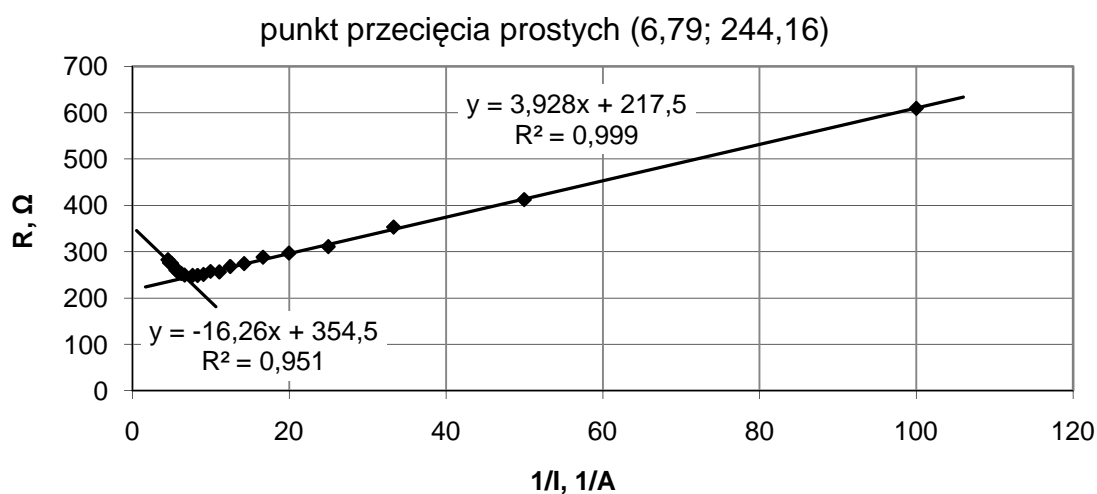
### 3.4. Usuwanie jonów bromkowych z roztworu modelowego w procesie elektrodializy

#### 3.4.1. Wyznaczenie granicznej gęstości prądu dla roztworu modelowego

Graniczne gęstości prądu zostały wyznaczone na podstawie metody Cowana i Browna (opisanej w rozdziale 1.5.3), dla 8 stopni odsolenia roztworu modelowego (w przedziale 55 – 94 %). Przyjęto następujące stężenia końcowe odsolonego roztworu modelowego: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 i 4,0 mM. Roztwór modelowy charakteryzuje się relatywnie wysokim stopniem zmineralizowania, sumaryczne stężenie anionów wynosi 9 mM (po 3 mM każdego z jonów:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ). Przyjęto, że roztwór po procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX charakteryzuje się jednakowym udziałem jonów azotanowych, chlorkowych i wodorowęglanowych. Dla każdego stężenia końcowego roztworu modelowego zbadano charakterystykę prądowo-napięciową  $I = f(U)$  w elektrodializerze: dokonywano odczytów napięcia ( $U$ ) przy zmiennej wartości natężenia prądu ( $I$ ). Badania powtórzono trzykrotnie w celu uśrednienia wartości. Uzyskane dane pozwoliły sporządzić zależność  $R = f(1/I)$ . Na podstawie równań dwóch asymptot, matematycznie wyznaczono ich punkt przecięcia, który odpowiada odwrotności prądu granicznego ( $1/I_{\text{lim}}$ ). Graniczną gęstość prądu dla danego stopnia odsolenia roztworu wyznaczono korzystając z następującej zależności:

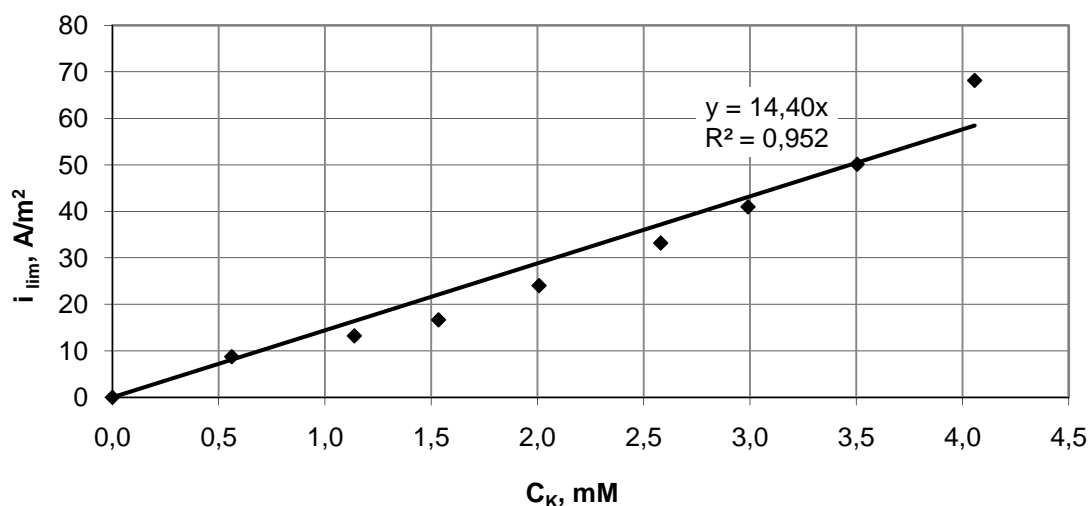
$$i_{\text{lim}} = \frac{I_{\text{lim}}}{A_1} \quad (54)$$

Przykładowy wykres dla roztworu modelowego o stężeniu końcowym 3 mM, czyli stopniu odsolenia równym 67 %, przedstawiono na rysunku 3.23. Graniczna gęstość prądu dla tego roztworu (w procesie ED z membranami AMX/CMX) wynosi  $40,9 \text{ A/m}^2$ .



Rys. 3.23. Wyznaczenie prądu granicznego dla 67. % odsolenia roztworu modelowego (stężenie końcowe roztworu modelowego: 3,0 mM) w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX

Na podstawie wyznaczonych granicznych gęstości prądu dla poszczególnych stężeń końcowych roztworu modelowego, sporządzono wykres zbiorczy przedstawiający zależność granicznej gęstości prądu ( $i_{lim}$ ) od końcowego stężenia jonowego roztworu ( $C_K$ ) po procesie elektrodializy (z membranami AMX/CMX) (rys. 3.24).

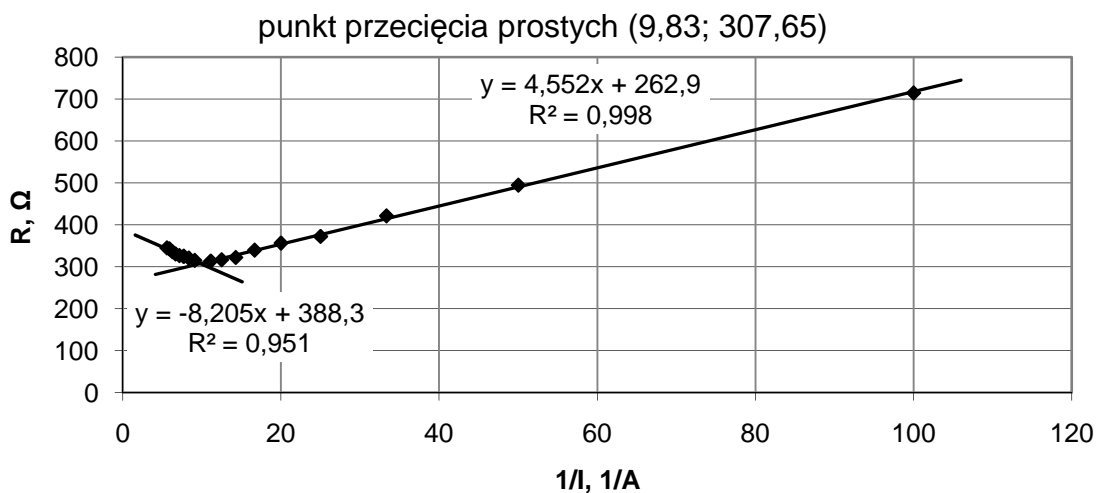


Rys. 3.24. Zależność granicznej gęstości prądu od stężenia końcowego roztworu modelowego odsolonego w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX

Na podstawie równania opisującego zależność:  $i_{lim} = f(C_K)$  (rys. 3.24) obliczono (zakładając 75. % stopień odsolenia roztworu modelowego) graniczną gęstość prądu, która wynosi 32,4 A/m<sup>2</sup>. Z kolei, przy założeniu 80. % odsolenia roztworu, gęstość graniczna wynosi 25,9 A/m<sup>2</sup>.

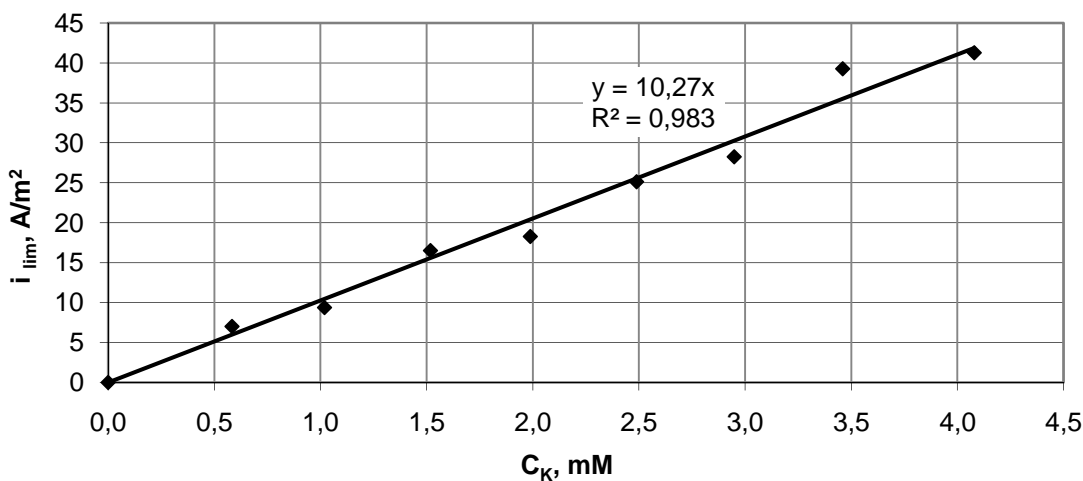
W kolejnym etapie, przeprowadzono badania w celu wyznaczenia granicznej gęstości prądu dla różnych stopni odsolenia roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX.. Przyjęto te same stężenia końcowe odsolonego roztworu modelowego: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 i 4,0 mM (stopień odsolenia w przedziale: 55 – 94 %). W tym przypadku, założono zróżnicowany udział poszczególnych anionów (azotanów, chlorków i wodorowęglanów) w całkowitym składzie jonowym odsolonego roztworu modelowego. Neosepta ACS to membrana monoanionoselektywna. Jej specyficzna struktura, związana z obecnością na powierzchni membrany cienkiej, silnie usieciowanej warstwy, powoduje, że przepływ anionów przez membranę jest utrudniony. Dotyczy to szczególnie anionów o dużym rozmiarze promienia jonu hydratywanego, tj. wodorowęglanów. Zatem, przyjęto następujący udział anionów w całkowitej ilości anionów w roztworze modelowym po procesie elektrodializy: 45 % jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 27,5 % jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oraz 27,5 % jonów Cl<sup>-</sup>. Na rysunku 3.25 przedstawiono przykładowy wykres dla roztworu modelowego o stężeniu końcowym 3 mM, czyli stopniu

odsolenia równym 67 %. Graniczna gęstość prądu dla tego roztworu w procesie ED (z membranami ACS/CMX) wynosi 28,3 A/m<sup>2</sup>.



Rys. 3.25. Wyznaczenie prądu granicznego dla 67. % odsolenia roztworu modelowego (stężenie końcowe roztworu modelowego: 3,0 mM) w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX

Następnie sporządzono zbiorczy wykres (rys. 3.26), przedstawiający zależność granicznej gęstości prądu ( $i_{lim}$ ) od końcowego stężenia jonowego roztworu modelowego ( $C_K$ ) po procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX.



Rys. 3.26. Zależność granicznej gęstości prądowej od stężenia końcowego roztworu modelowego odsolonego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX

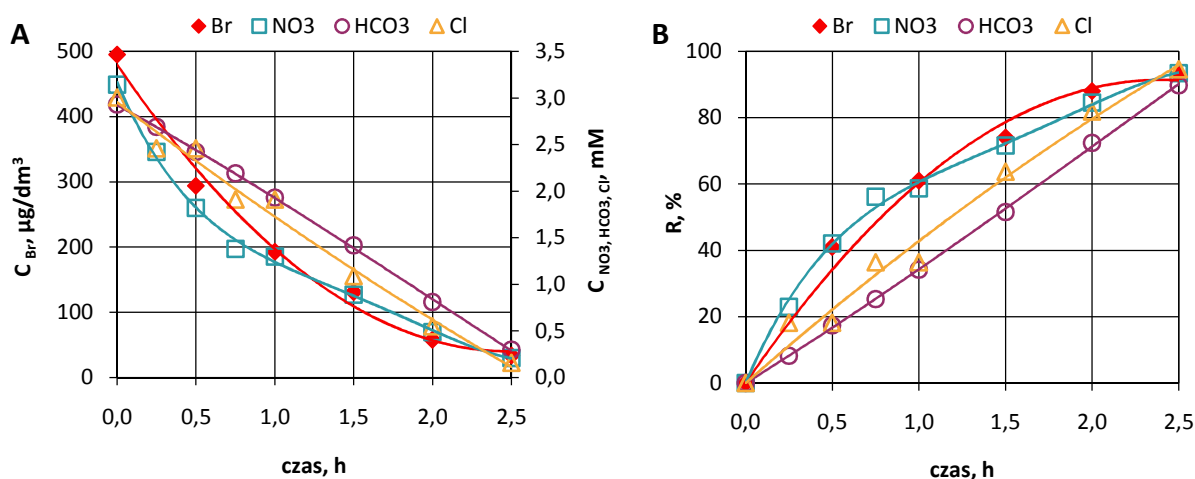
Na podstawie równania opisującego zależność:  $i_{lim} = f(C_K)$  (rys. 3.26), obliczono (zakładając 75. % stopień odsolenia roztworu modelowego) graniczną gęstość prądu, która

wynosi  $23,1 \text{ A/m}^2$ . Z kolei, przy założeniu 80. % odsolenia roztworu, gęstość graniczna wynosi  $18,5 \text{ A/m}^2$ .

W związku z powyższym, przyjęto trzy gęstości prądu: 20, 25 i  $30 \text{ A/m}^2$ , przy których prowadzono proces elektrodializy roztworów modelowych. Wartości te przyjęto na podstawie wyznaczonych doświadczalnie gęstości granicznych dla badanego roztworu (przy założeniu 75. % usunięcia soli), które wyniosły  $32,4$  oraz  $23,1 \text{ A/m}^2$ , odpowiednio, dla membran AMX/CMX oraz ACS/CMX. Dodatkowo, na podstawie danych literaturowych [121], wyznaczono teoretyczną wartość granicznej gęstości prądu, w celu porównania jej z wartościami uzyskanymi doświadczalnie. Teoretyczna wartość granicznej gęstości prądu dla badanego roztworu wynosi  $26 \text{ A/m}^2$  i jest bliska wartościom wyznaczonym doświadczalnie.

### 3.4.2. Elektrodializa z membranami AMX/CMX

Na rysunku 3.27 przedstawiono przebieg elektrodializy roztworu modelowego zawierającego jony bromkowe o stężeniu początkowym  $500 \mu\text{g/dm}^3$ , przy gęstości prądu  $20 \text{ A/m}^2$ .



Rys. 3.27. Spadek stężenia (A) i skuteczność usuwania (B) anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX ( $500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ,  $i = 20 \text{ A/m}^2$ )

Rezultaty badań wskazują, że w wyniku elektrodializy następuje skuteczne usunięcie z roztworu zarówno typowych anionów występujących w wodach naturalnych (azotany, chlorki i wodorowęglany) oraz bromków, pomimo, iż stężenie jonów  $\text{Br}^-$  jest o trzy rzędy wielkości mniejsze od stężenia każdego z towarzyszących anionów. Uzyskano wysoką skuteczność usuwania jonów bromkowych (93 %), która jest zbliżona do skuteczności usuwania azotanów (93 %) i chlorków (95 %). Skuteczność usuwania wodorowęglanów jest wyraźnie mniejsza (90 %). Efekt ten należy wiązać z różnicą w rozmiarze jonów. Ze względu na porównywalne

promienie hydratyzowanych jonów: Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oraz Cl<sup>-</sup>, wynoszące, odpowiednio, 0,330, 0,335 oraz 0,332 nm, uzyskano zbliżoną skuteczność ich usunięcia (93 – 95 %). Z kolei, promień jonu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> jest największy spośród wymienionych jonów (0,394 nm), stąd też osiągnięto najniższą skuteczność usunięcia tych jonów [161].

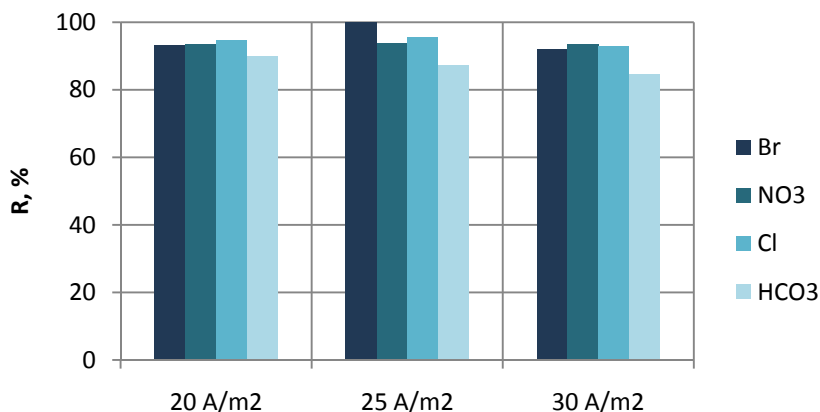
Należy zwrócić uwagę na różnice w szybkości usuwania jonów z roztworu (tab. 3.10). Jonami usuwanymi najszybciej z diluatu są azotany: średni strumień tych jonów wynosi od 0,206 do 0,361 mol/m<sup>2</sup>·h. Chlorki są usuwane z podobną szybkością (0,199 – 0,325 mol/m<sup>2</sup>·h) co jest zrozumiałe, jeśli weźmie się pod uwagę zbliżone wartości promienia hydratyzowanego jonu oraz wartości stężenia jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup>. Natomiast wyraźnie wolniej są usuwane wodorowęglany (0,185 – 0,292 mol/m<sup>2</sup>·h), co jest, oczywiście, związane z dużym rozmiarem tego jonu. Należy zaznaczyć, że niska wartość strumienia jonów bromkowych z diluatu (0,404·10<sup>-3</sup> – 0,666·10<sup>-3</sup> mol/m<sup>2</sup>·h) wiąże się z bardzo niskim stężeniem tych jonów w roztworze wodnym, toteż wpływ rozmiaru jonu na szybkość jego transportu przez membranę jest niewielki.

Tab. 3.10. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego przy różnych gęstościach prądu (membrany AMX/CMX, C<sub>Br</sub> = 500 µg/dm<sup>3</sup>)

I, A/m <sup>2</sup>	czas procesu	Średni strumień jonu			
		J <sub>Br</sub>	J <sub>NO3</sub>	J <sub>Cl</sub>	J <sub>HCO3</sub>
	h	mol/m <sup>2</sup> ·h			
20	2,5	0,404·10 <sup>-3</sup>	0,206	0,199	0,185
25	2,0	0,518·10 <sup>-3</sup>	0,275	0,250	0,226
30	1,5	0,666·10 <sup>-3</sup>	0,365	0,325	0,292

Analizując wpływ gęstości prądu na efektywność usuwania bromków i towarzyszących anionów z roztworu modelowego stwierdzono, że wzrost wartości tego parametru nie poprawia w istotny sposób skuteczności usuwania jonów z roztworu (rys. 3.28). Najwyższą skuteczność usuwania jonów bromkowych (100 %) uzyskano przy gęstości prądu równej 25 A/m<sup>2</sup>. W takich warunkach procesowych, azotany usuwane są w 94 %, chlorki – w 95 %, a wodorowęglany – w 87 %.

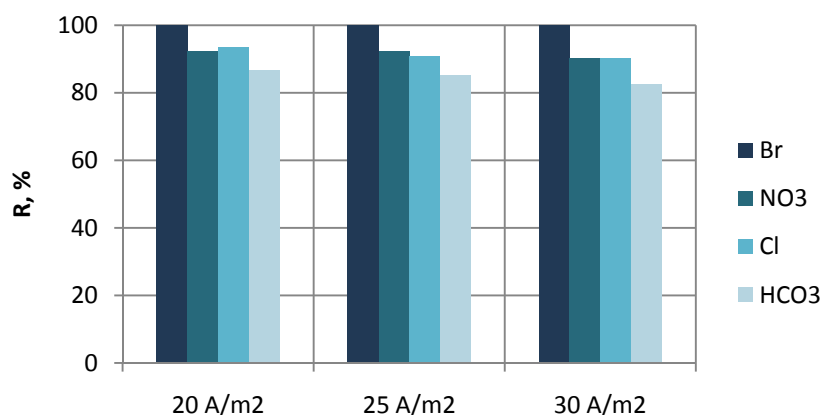




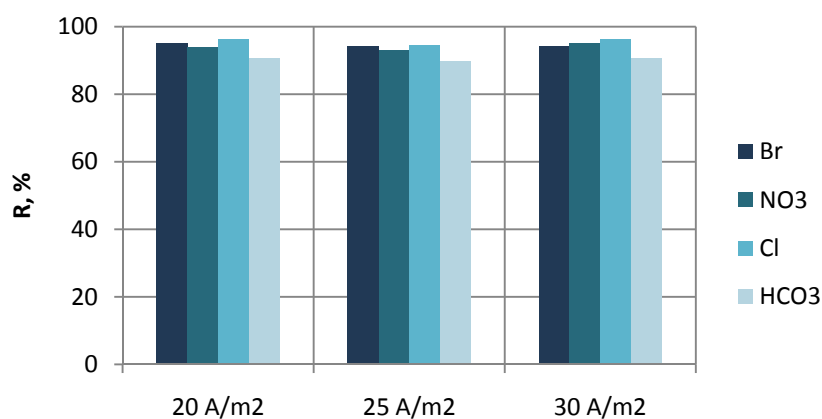
Rys. 3.28. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX ( $500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ )

Zaobserwowano natomiast, że ze wzrostem gęstości prądu wyraźnie rośnie szybkość usuwania anionów z diluatu (tab. 3.10). W badanym zakresie gęstości prądu (od 20 do 30 A/m<sup>2</sup>) średni strumień jonów bromkowych wzrasta o 65 %, strumień azotanów – o 77 %, strumień chlorków – o 63 %, a strumień wodorowęglanów – o 58 %. Przy rosnącej gęstości prądu wymagana jest zwiększona ilość jonów do przenoszenia ładunku elektrycznego w roztworze, toteż w coraz większym stopniu wykorzystywane są do tego m. in. aniony o dużym rozmiarze (tj. wodorowęglany). W efekcie, rośnie szybkość przenoszenia ładunku elektrycznego (którego nośnikami są jony). Z kolei, w wyniku zwiększonego strumienia jonów bromkowych przez membranę, skróceniu ulega czas procesu do osiągnięcia minimalnego stężenia bromków w diluacie: z 2,5 h (przy gęstości prądu 20 A/m<sup>2</sup>) do 1,5 h (przy gęstości prądu 30 A/m<sup>2</sup>). Oznacza to, że wyższa gęstość prądu powoduje skrócenie czasu procesu elektrodializy w układzie z recyrkulacją roztworów lub zmniejszenie wymaganej powierzchni membran w układzie o działaniu ciągłym.

Dla pozostałych badanych stężeń jonów bromkowych uzyskano podobne skuteczności procesu: całkowite (100 %) usunięcie jonów Br<sup>-</sup> z roztworu o stężeniu  $200 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$  oraz od 93 do 95 % usunięcia z roztworu o stężeniu  $1000 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ , przy zmianie gęstości prądu z 20 do 30 A/m<sup>2</sup> (rys. 3.29 i 3.30).



Rys. 3.29. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX ( $200 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ )



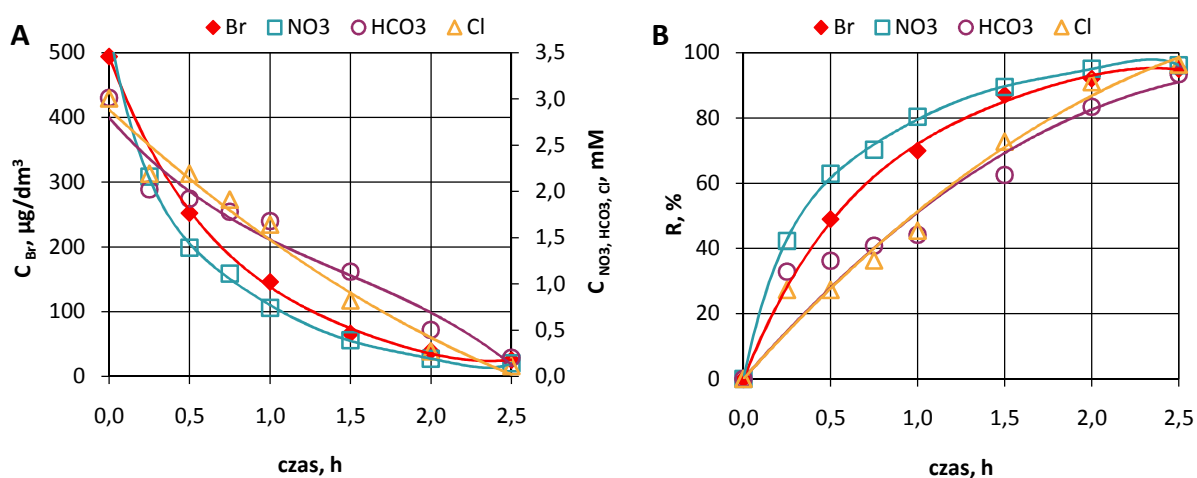
Rys. 3.30. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX ( $1000 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ )

Wyniki badań wskazują, że proces elektrodializy z membranami AMX/CMX umożliwia osiągnięcie ponad 90. % skuteczności usunięcia jonów bromkowych w całym badanym zakresie stężeń tych jonów (od  $200$  do  $1000 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ).

### 3.4.3. Elektrodializa z membranami ACS/CMX

Membrana Neosepta ACS jest membraną o zwartej strukturze powierzchniowej, która ogranicza przepływ dużych anionów (np. siarczanów, wodorowęglanów). W wyniku tego, pozostałe aniony stają się głównymi nośnikami ładunku elektrycznego podczas ich przepływu przez membranę, a to z kolei oznacza możliwą poprawę efektywności ich usuwania z roztworu (w tym – efektywności usuwania jonów bromkowych). Na rysunku 3.31 przedstawiono przebieg

elektrodializy roztworu modelowego zawierającego jony bromkowe o stężeniu początkowym  $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , przy gęstości prądu  $20 \text{ A}/\text{m}^2$ .



Rys. 3.31. Spadek stężenia (A) i skuteczność usuwania (B) anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ,  $i = 20 \text{ A}/\text{m}^2$ )

Stwierdzono, że zastosowanie membrany monoanionoselektywnej (Neosepta ACS) nie poprawia w istotny sposób efektywności usuwania jonów bromkowych z roztworu. Skuteczność usunięcia jonów  $\text{Br}^-$  wynosi 95 % i jest zbliżona do skuteczności usuwania towarzyszących anionów: azotanów (96 %), chlorków (96 %) i wodorowęglanów (93 %). Jony bromkowe, azotanowe oraz chlorkowe zaliczane do grupy anionów charakteryzujących się małym promieniem jonu hydratyzowanego, dlatego też usuwane są z podobną skutecznością: od 95 do 96 %. Z kolei jony  $\text{HCO}_3^-$ , jako aniony o dużym rozmiarze, usuwane są z nieco mniejszą skutecznością (93 %).

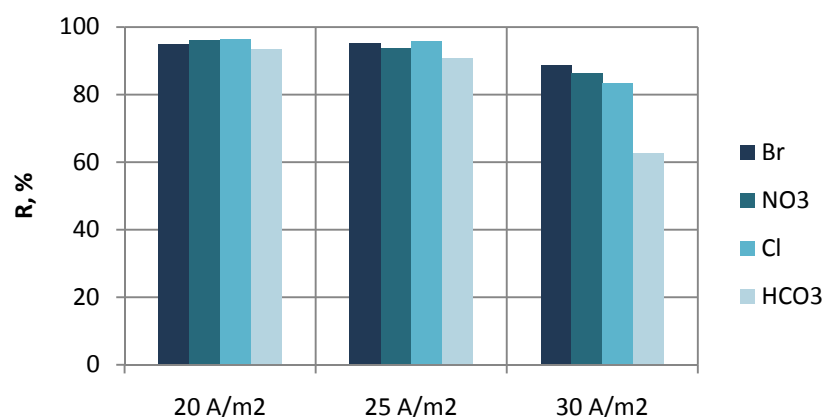
Zwarta struktura powierzchniowa membrany ACS praktycznie nie ma wpływu na szybkość usuwania anionów z diluatu. Średni strumień jonów bromkowych (do osiągnięcia stężenia minimalnego tych jonów w roztworze) wynosi od  $0,410 \cdot 10^{-3}$  –  $0,696 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  i jest nieznacznie wyższy (tab. 3.11), niż w procesie z membranami AMX/CMX. Wśród jonów towarzyszących, średni strumień azotanów wynosi od 0,252 do 0,326  $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ , chlorków – od 0,202 do 0,322  $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  i wodorowęglanów – od 0,197 do 0,238  $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ . Są to wartości zbliżone do tych, uzyskanych w procesie z membranami AMX/CMX.

Analizując wpływ gęstości prądu na szybkość usuwania anionów z diluatu stwierdzono, że rosnąca gęstość prądu (z 20 do  $30 \text{ A}/\text{m}^2$ ) zwiększa szybkość przenoszenia bromków o 70 %, azotanów o 29 %, chlorków o 59 %, a wodorowęglanów o 15%. Oznacza to, że przy wyższych gęstościach prądu zwiększa się znacząco udział bromków i chlorków w przenoszeniu ładunku elektrycznego przez membranę.

Tab. 3.11. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego przy różnych gęstościach prądu (membrany ACS/CMX,  $C_{Br} = 500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

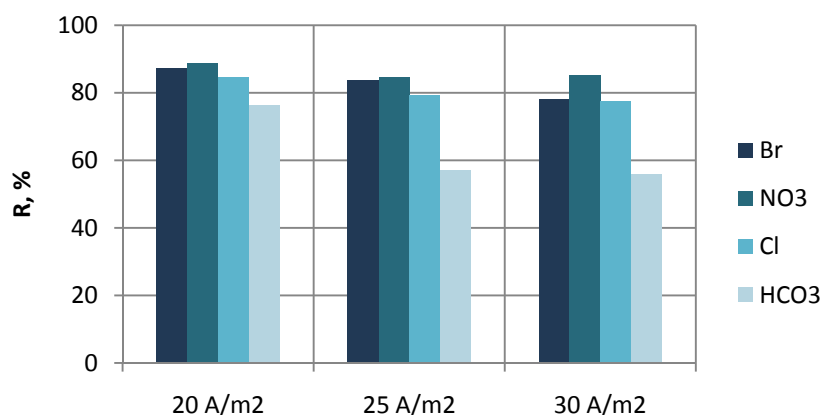
$I$ , $\text{A}/\text{m}^2$	czas procesu	Średni strumień jonu			
		$J_{Br}$	$J_{NO_3}$	$J_{Cl}$	$J_{HCO_3}$
	h	$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$			
20	2,5	$0,410 \cdot 10^{-3}$	0,252	0,202	0,197
25	2,0	$0,580 \cdot 10^{-3}$	0,287	0,274	0,238
30	1,5	$0,696 \cdot 10^{-3}$	0,326	0,322	0,226

Zaobserwowano, że podobnie jak w procesie z membranami AMX/CMX, wzrost gęstości prądu nie wpływa w wyraźny sposób na usunięcie jonów bromkowych z roztworu modelowego. Najlepszy efekt (95 % usunięcia) uzyskano przy gęstości prądu równej 20 i 25  $\text{A}/\text{m}^2$  (rys. 3.32). Towarzyszy temu wysoka skuteczność usuwania pozostałych anionów: azotanów (94 – 96 %), chlorków (96 %) i wodorowęglanów (91 – 93 %).



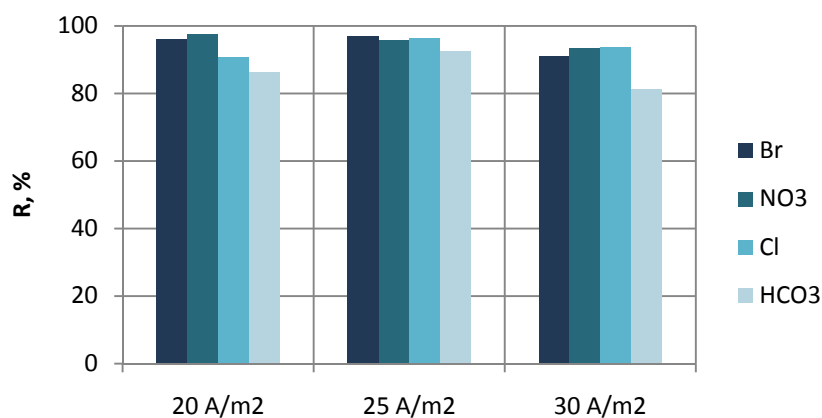
Rys. 3.32. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $500 \mu\text{g Br}/\text{dm}^3$ )

Analizując efektywność usuwania jonów bromkowych z roztworu o stężeniu  $200 \mu\text{g Br}/\text{dm}^3$  zaobserwowano, że jest ona mniejsza, niż z roztworu o stężeniu  $500 \mu\text{g Br}/\text{dm}^3$ . Skuteczność usuwania wynosi od 78 % ( $30 \text{ A}/\text{m}^2$ ) do 87 % ( $20 \text{ A}/\text{m}^2$ ) (rys. 3.33). Niższa efektywność procesu jest najprawdopodobniej skutkiem mniejszego udziału jonów bromkowych w ogólnym ładunku anionów. Dodatkowo, biorąc pod uwagę zwartą strukturę powierzchniową membrany, udział bromków w przenoszeniu ładunku elektrycznego jest odpowiednio mniejszy.



Rys. 3.33. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $200 \mu\text{g Br}/\text{dm}^3$ )

Natomiast w przypadku roztworu o stężeniu  $1000 \mu\text{g Br}/\text{dm}^3$  – efektywność procesu elektrodializy w zakresie usuwania jonów bromkowych jest wyższa, niż w roztworze o stężeniu  $500 \mu\text{g Br}/\text{dm}^3$ . Skuteczność usuwania zawarta jest w przedziale od 91 % ( $30 \text{ A}/\text{m}^2$ ) do 97 % ( $25 \text{ A}/\text{m}^2$ ) (rys. 3.34). Poprawa efektywności procesu jest spowodowana większym udziałem jonów bromkowych w ogólnym ładunku anionów, co powoduje, że udział tych jonów w przenoszeniu ładunku elektrycznego jest odpowiednio większy.



Rys. 3.34. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $1000 \mu\text{g Br}/\text{dm}^3$ )

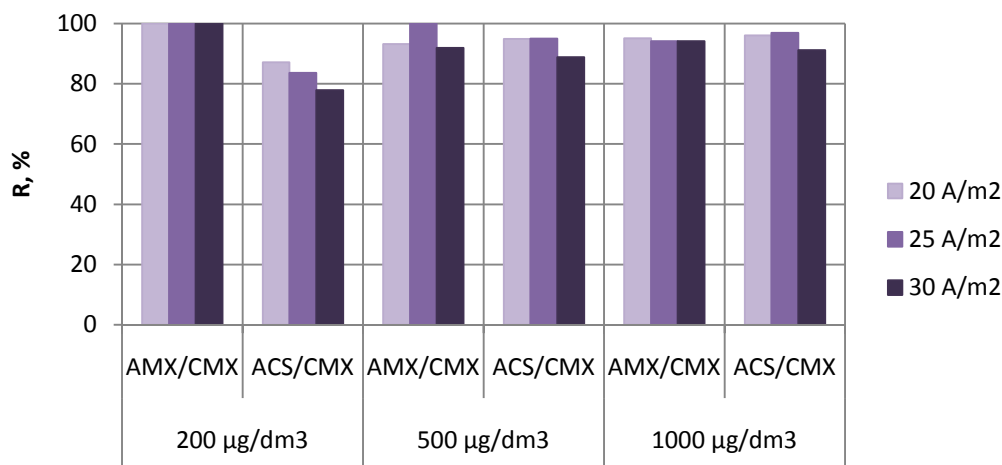
### 3.4.4. Ocena efektywności procesu elektrodializy z membranami AMX/CMX oraz ACS/CMX w zakresie usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego

W tabeli 3.12 zestawiono średnie strumienie jonów bromkowych usuwanych z roztworu modelowego w procesie elektrodializy przy użyciu różnych membran anionowymiennych (Neosepta AMX lub Neosepta ACS).

Tab. 3.12. Porównanie średnich strumieni jonów bromkowych usuwanych z roztworu modelowego przy użyciu różnych membran anionowymiennych

Średni strumień jonów bromkowych, mmol/m <sup>2</sup> ·h						
gęstość prądu, A/m <sup>2</sup>	200 µg Br <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		500 µg Br <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		1000 µg Br <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	
	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX
20	0,165	0,173	0,404	0,410	0,805	0,763
25	0,193	0,192	0,518	0,580	0,958	1,080
30	0,277	0,257	0,666	0,696	1,332	1,285

Wyniki badań wskazują, że rodzaj zastosowanej membrany anionowymiennej nie wpływa na szybkość usuwania jonów bromkowych z roztworu; zróżnicowana jest natomiast skuteczność ich usuwania (rys. 3.35).



Rys. 3.35. Skuteczność usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego przy różnym stężeniu początkowym (200, 500, 1000 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), dla różnych gęstości prądu (20, 25 i 30 A/m<sup>2</sup>)

Przy najniższym badanym stężeniu jonów bromkowych w roztworze zasilającym (tj. 200 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), efektywność ich usunięcia jest zdecydowanie większa w procesie elektrodializy

z membranami AMX/CMX (100 %), niż w procesie z membranami ACS/CMX (78 – 87 %). Natomiast, przy wyższych stężeniach jonów Br<sup>-</sup> w roztworze, różnice w zakresie skuteczności ich usunięcia z diluatu wyrównują się i są nieznaczne. Efektywność usunięcia bromków z roztworu o stężeniu równym 500 µg Br/dm<sup>3</sup> wynosi: 92 – 100 % dla membran AMX/CMX oraz 89 – 95 % dla membran ACS/CMX. Z kolei przy najwyższym stężeniu bromków w roztworze (tj. 1000 µg Br/dm<sup>3</sup>), skuteczność wynosi: 94 – 95 % (AMX/CMX) oraz 91 – 97 % (ACS/CMX).

Oceniając właściwości membran jonowymiennych w zakresie usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego należy uwzględnić również wskaźnik zużycia energii na transport jonów w badanych procesach (tab. 3.13). Przy najniższym stężeniu bromków w roztworze (200 µg Br/dm<sup>3</sup>) wskaźnik zużycia energii jest porównywalny dla obu badanych membran. Z kolei przy wyższych stężeniach jonów Br<sup>-</sup> (500 i 1000 µg Br/dm<sup>3</sup>) zużycie energii jest większe w procesach elektrodializy z membraną monoanionoselektywną (Neosepta ACS), w porównaniu z procesem ze standardową membraną anionowymienną (Neosepta AMX). Efekty te są wynikiem charakterystycznej budowy membrany monoselektywnej: obecność na jej powierzchni silnie usieciowanej warstwy ogranicza przepływ jonów wielowartościowych i dużych jonów jednowartościowych. Zatem, Neosepta ACS stwarza większe opory podczas przepływu jonów przez membranę monoanionoselektywną, co w konsekwencji zwiększa zużycie energii.

Tab. 3.13. Porównanie zużycia energii na transport jonów w procesie elektrodializy przy użyciu różnych membran anionowymiennych

Wskaźnik zużycia energii (W <sub>e</sub> ), Wh/dm <sup>3</sup>						
gęstość prądu, A/m <sup>2</sup>	200 µg Br/dm <sup>3</sup>		500 µg Br/dm <sup>3</sup>		1000 µg Br/dm <sup>3</sup>	
	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX
20	0,28	0,27	0,32	0,49	0,33	0,40
25	0,35	0,31	0,42	0,45	0,38	0,54
30	0,35	0,32	0,37	0,36	0,44	0,53

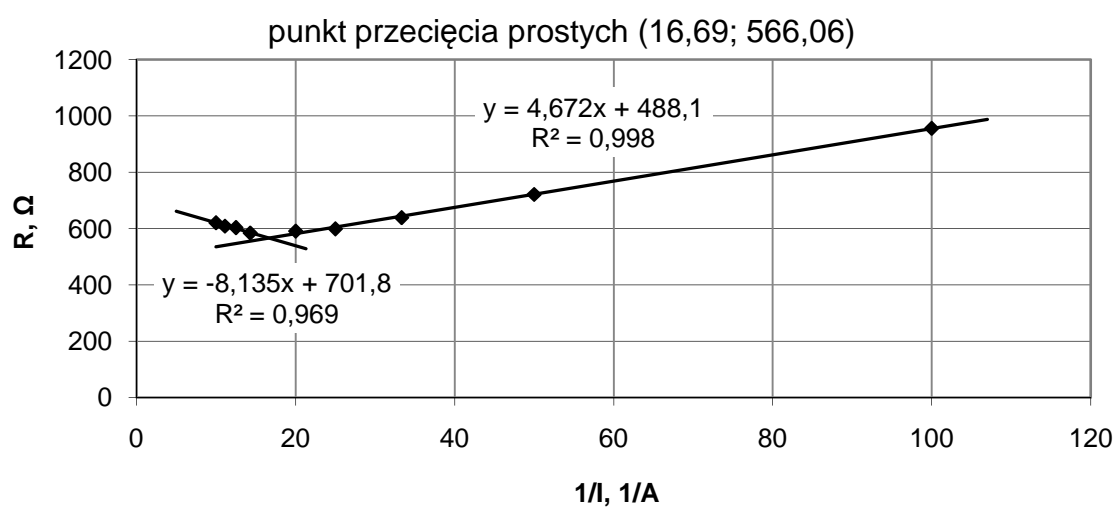
W związku z powyższym, można przyjąć że korzystniejsze jest zastosowanie w procesie elektrodializy membran AMX/CMX do usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego. Membrany te zapewniają wysoką skuteczność usunięcia bromków z diluatu, przy stosunkowo niskim zużyciu energii. Zatem, biorąc pod uwagę efektywność usunięcia bromków oraz wskaźnik zużycia energii stwierdzono, że najkorzystniej jest prowadzić proces elektrodializy z membranami AMX/CMX przy gęstości prądu 25 A/m<sup>2</sup>. W takich warunkach zachodzi całkowite usunięcie

jonów  $\text{Br}^-$  z roztworu o stężeniu 200 i 500  $\mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$  oraz 94. % usunięcie z roztworu o stężeniu 1000  $\mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ .

### 3.5. Usuwanie jonów bromkowych z wody naturalnej w procesie elektrodializy

#### 3.5.1. Wyznaczenie granicznej gęstości prądu dla wody naturalnej

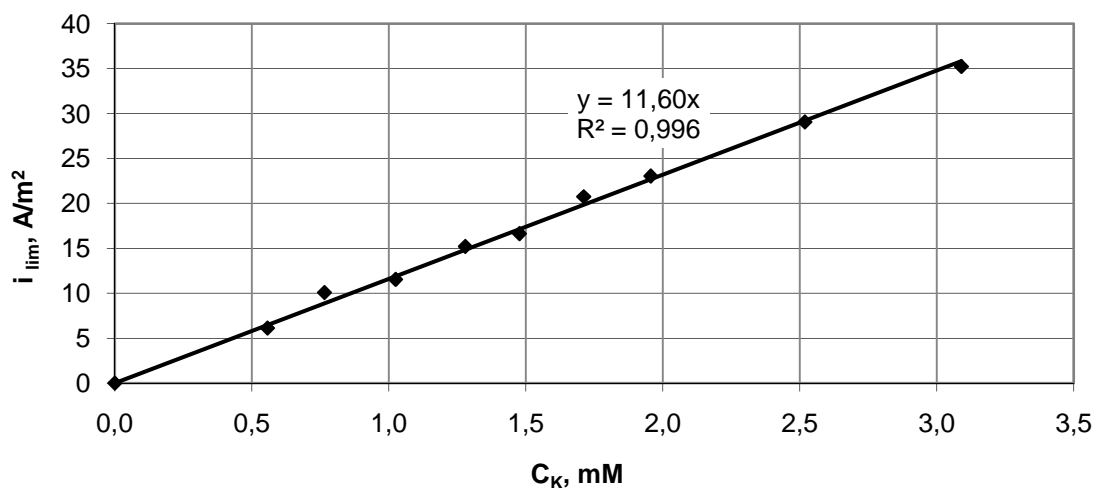
W celu wyznaczenia granicznej gęstości prądu metodą Cowana i Browna (opisaną w rozdziale 1.5.3) przyjęto następujące stężenia końcowe odsolonej wody: 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,5 i 3,0 mM. Woda naturalna charakteryzuje się niskim zasoleniem (3,6 mM), dominującym anionem jest jon wodorowęglanowy (2,9 mM  $\text{HCO}_3^-$ ), natomiast stężenie jonów chlorkowych i siarczanowych jest 10-krotnie mniejsze (0,38 mM  $\text{Cl}^-$  oraz 0,3 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ ). W procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX, Neosepta AMX jest membraną standardową, transportującą zarówno aniony jednowartościowe (np. wodorowęglany, chlorki) jak i aniony wielowartościowe (np. siarczany). W związku z powyższym, biorąc pod uwagę zróżnicowany stosunek molowy anionów w wodzie surowej, przyjęto następujący udział molowy anionów w wodzie po procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX: 85 % jonów  $\text{HCO}_3^-$ , 8 % jonów  $\text{Cl}^-$  oraz 7 % jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . Dla każdego przyjętego stężenia końcowego anionów w wodzie naturalnej zbadano charakterystykę prądowo-napięciową  $I = f(U)$  w elektrodializerze. Badania powtórzono trzykrotnie, następnie uśredniono otrzymane wyniki. Przykładowy wykres dla wody o stężeniu 1,5 mM (odpowiadający 58. % odsolenia) przedstawiono na rysunku 3.36. Graniczna gęstość prądu dla tego roztworu w procesie ED z membranami AMX/CMX wynosi 16,6  $\text{A}/\text{m}^2$ .



Rys. 3.36. Wyznaczenie prądu granicznego dla 58. % odsolenia wody naturalnej (stężenie końcowe wody: 1,5 mM) w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX



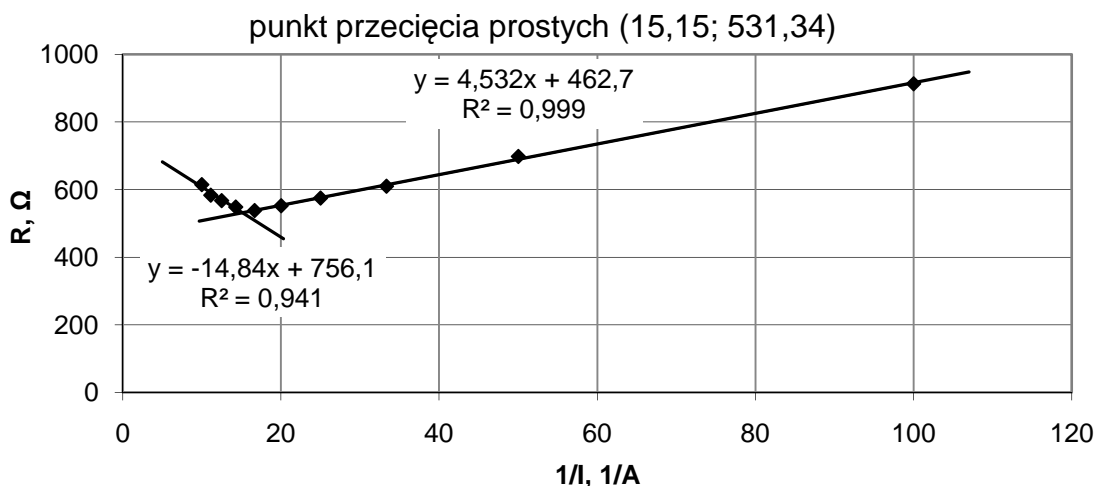
Na podstawie wyznaczonych granicznych gęstości prądu dla poszczególnych stężeń końcowych wody naturalnej, sporządzono wykres zbiorczy przedstawiający zależność granicznej gęstości prądu ( $i_{lim}$ ) od końcowego stężenia jonowego wody ( $C_K$ ) po procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX (rys. 3.37).



Rys. 3.37. Zależność granicznej gęstości prądowej od stężenia końcowego wody naturalnej odsolonej w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX

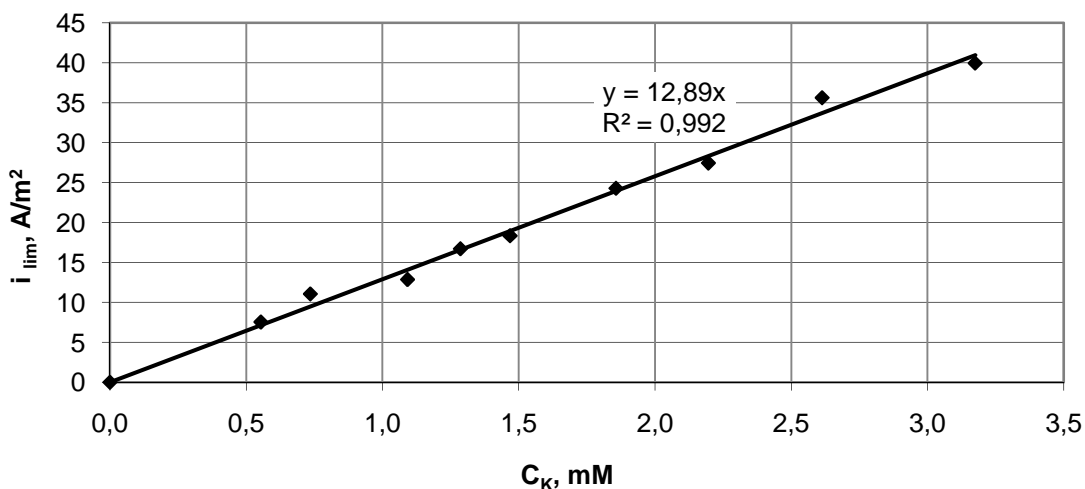
Na podstawie równania opisującego zależność:  $i_{lim} = f(C_K)$  (rys. 3.37) obliczono (zakładając 65. % stopień odsolenia wody naturalnej) graniczną gęstość prądu, która wynosi 14,6 A/m<sup>2</sup>. Z kolei, przy założeniu 70. % odsolenia wody, gęstość graniczna wynosi 12,5 A/m<sup>2</sup>.

Następnie, przeprowadzono badania w celu wyznaczenia granicznej gęstości prądu dla różnego stopnia odsolenia wody w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX. Przyjęto te same stężenia końcowe odsolonej wody (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,5 i 3,0 mM), które zastosowano w badaniach z membranami AMX/CMX. Membrana ACS, ze względu na specyficzną strukturę, utrudnia przepływ przede wszystkim anionów wielowartościowych (np. siarczany) oraz dużych anionów jednowartościowych (np. wodorowęglany). Zatem, uwzględniając strukturę membrany ACS oraz zróżnicowany stosunek molowy anionów w wodzie, przyjęto następujący udział anionów w wodzie po procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX: 65 % jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 2 % jonów Cl<sup>-</sup> oraz 33 % jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Na rysunku 3.38 przedstawiono przykładowy wykres dla wody naturalnej o stężeniu końcowym 1,5 mM (stopień odsolenia wynosi 58 %). Graniczna gęstość prądu dla tego roztworu w procesie ED z membranami ACS/CMX wynosi 18,3 A/m<sup>2</sup>.



Rys. 3.38. Wyznaczenie prądu granicznego dla 58. % odsolenia wody naturalnej (stężenie końcowe wody: 1,5 mM) w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX

Następnie sporządzono zbiorczy wykres (rys. 3.39), przedstawiający zależność granicznych gęstości prądu ( $i_{lim}$ ) od badanych końcowych stężeń jonowych wody naturalnej ( $C_K$ ) po procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX.



Rys. 3.39. Zależność granicznej gęstości prądowej od stężenia końcowego wody naturalnej odsolonej w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX

Na podstawie równania opisującego zależność:  $i_{lim} = f(C_K)$  (rys. 3.39) obliczono (zakładając 65. % stopień odsolenia wody naturalnej) graniczną gęstość prądu, która wynosi 16,2 A/m<sup>2</sup>. Z kolei, przy założeniu 70. % odsolenia wody, gęstość graniczna wynosi 13,9 A/m<sup>2</sup>.

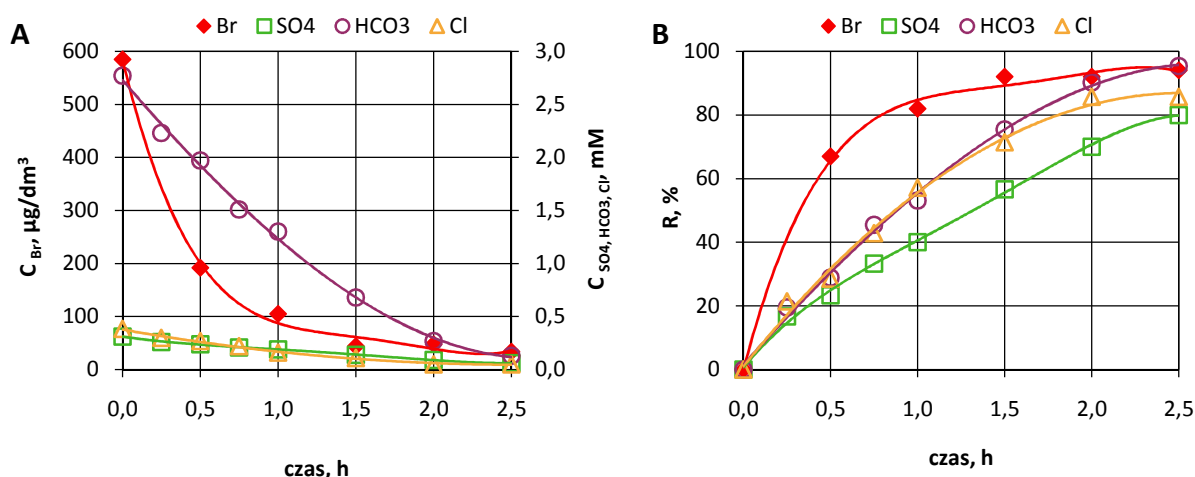
W związku z powyższym, przyjęto trzy gęstości prądu: 8, 14 i 19 A/m<sup>2</sup>, przy których prowadzono proces elektrodializy wody naturalnej. Wartości te przyjęto na podstawie

wyznaczonych doświadczalnie gęstości granicznych dla badanej wody (przy założeniu 65. % usunięcia soli), które wyniosły 14,6 oraz 16,2 A/m<sup>2</sup>, odpowiednio, dla membran AMX/CMX oraz ACS/CMX. Dodatkowo, na podstawie danych literaturowych [121], wyznaczono teoretyczną wartość gęstości granicznej w celu zestawienia jej z wartościami uzyskanymi doświadczalnie. Obliczeniowa wartość granicznej gęstości prądu dla badanej wody wynosi 14 A/m<sup>2</sup> i pokrywa się z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie.

Należy zaznaczyć, że przyjęty niższy stopień odsolenia wodny naturalnej (65 %) w porównaniu z przyjętym stopniem roztworu modelowego (75 %), wynika ze zróżnicowanego zasolenia obu roztworów. Woda naturalna charakteryzuje się 2,5-krotnie niższym stężeniem anionów w porównaniu z roztworem modelowym.

### 3.5.2. Elektrodializa z membranami AMX/CMX

Na rysunku 3.40 przedstawiono przebieg elektrodializy wody naturalnej zawierającej jony bromkowe o stężeniu początkowym 500 µg/dm<sup>3</sup>, przy gęstości prądu 8 A/m<sup>2</sup>.



Rys. 3.40. Spadek stężenia (A) i skuteczność usuwania (B) anionów z wody naturalnej w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX (500 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>,  $i = 8 \text{ A/m}^2$ )

Można zauważyć, że jony bromkowe usuwane są z wody naturalnej z wysoką skutecznością (94 %), chociaż ich stężenie jest o trzy rzędy wielkości mniejsze od stężenia towarzyszących anionów. Wysoka jest również skuteczność usunięcia siarczanów (80 %), chlorków (86 %) i wodorowęglanów (95 %). Zwraca uwagę znaczne zróżnicowanie szybkości transportu anionów przez membranę. Wodorowęglany, pomimo iż są jonami o największym rozmiarze (0,394 nm) wśród badanych anionów [161], usuwane są z wody z największą szybkością: średni strumień tych jonów wynosi od 0,185 do 0,421 mol/m<sup>2</sup>·h (tab. 3.14). Z kolei, średni strumień jonów

chlorkowych wynosi tylko 0,023 – 0,048 mol/m<sup>2</sup>·h, pomimo iż rozmiar tego jonu jest znacznie mniejszy (0,332 nm). Z podobnie niską szybkością są usuwane siarczany (0,018 – 0,049 mol/m<sup>2</sup>·h). Powyższy efekt jest wynikiem zróżnicowanego udziału molowego wymienionych anionów w całkowitym ładunku anionów w wodzie. Wodorowęglany są dominującymi anionami: ich udział molowy wynosi 80,7 % sumy anionów występujących w wodzie. Natomiast chlorki stanowią tylko 10,7 %, a siarczany – 8,4 % wszystkich anionów. Ze względu na fakt, że woda naturalna charakteryzuje się niskim zasoleniem, a dominującym anionem jest jon wodorowęglanowy (jego stężenie jest ok. 8 – 10 razy większe od stężenia jonów chlorkowych i siarczanowych), uzyskano zarówno wysoki strumień oraz wysoką efektywność usunięcia jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> z diluatu. Oznacza to, że w procesie elektrodializy głównym nośnikiem ujemnego ładunku elektrycznego są wodorowęglany (pomimo, iż są to jony o największym rozmiarze).

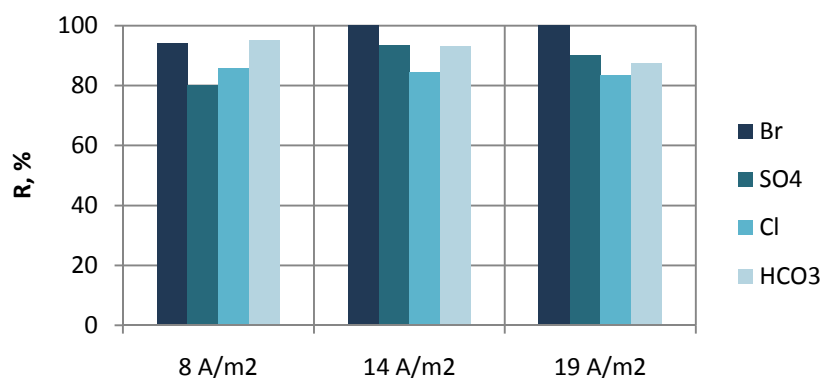
Tab. 3.14. Średnie strumienie jonów usuwanych z wody przy różnych gęstościach prądu (membrany AMX/CMX, C<sub>Br</sub> = 500 µg/dm<sup>3</sup>)

I, A/m <sup>2</sup>	czas procesu	Średni strumień jonu			
		J <sub>Br</sub>	J <sub>SO<sub>4</sub></sub>	J <sub>Cl</sub>	J <sub>HCO<sub>3</sub></sub>
	h	mol/m <sup>2</sup> ·h			
8	2,5	0,484·10 <sup>-3</sup>	0,018	0,023	0,185
14	1,5	0,814·10 <sup>-3</sup>	0,034	0,036	0,300
19	1,0	1,257·10 <sup>-3</sup>	0,049	0,048	0,421

Interesujące jest porównanie efektywności usunięcia chlorków oraz siarczanów z diluatu. Jak już wcześniej wspomniano, udział molowy obu jonów w wodzie jest zbliżony. W związku z powyższym, uzyskano zarówno podobne skuteczności ich usunięcia oraz średnie strumienie tych jonów przez membranę. Jednakże należy wspomnieć, że jony chlorkowe charakteryzują się małym rozmiarem promienia jonu hydratyzowanego (0,332 nm), natomiast siarczany – to jony o dużym rozmiarze (0,379 nm) [161]. To sugeruje, że siarczany powinny być transportowane wolniej przez membranę niż jony chlorkowe. Jednakże, na efektywność procesu wpływa nie tylko stężenie początkowe oraz rozmiar jonu ale także jego wartościowość. Siarczany, jako jony dwuwartościowe, są przyciągane ze zwiększoną siłą elektrostatyczną przez grupy jonowe o ładunku dodatnim (są to czwartorzędowe grupy amoniowe: NR<sub>3</sub><sup>+</sup>) znajdujące się wewnątrz matrycy membrany [119]. Siły te są większe w porównaniu z jonami jednowartościowymi. Zatem, pomimo dużego rozmiaru, jony SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> są usuwane z podobną efektywnością, jak jony Cl<sup>-</sup>. Z kolei, jony bromkowe usuwane są najwolniej z diluatu, ich średni strumień jest najmniejszy i wynosi od

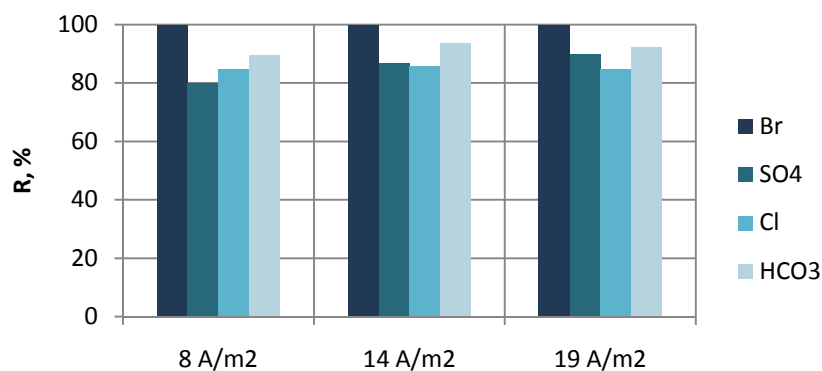
$0,484 \cdot 10^{-3}$  do  $1,257 \cdot 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>·h (tab. 3.14). Jest to spowodowane najniższym udziałem jonów Br<sup>-</sup> (0,2 %) w wodzie. Ponadto, dzięki niewielkiemu rozmiarowi, bromki usuwane są z wysoką skutecznością.

Poddając dalszej analizie wyniki badań zaobserwowano, że wzrost gęstości prądu (z 8 do 19 A/m<sup>2</sup>) wywołuje szybszy transport anionów przez membranę. Średni strumień bromków rośnie o 160 %, co powoduje skrócenie czasu procesu z 2,5 do 1,0 h. W przypadku jonów towarzyszących, zaobserwowano następujący wzrost średnich strumieni anionów: siarczanów o 172 %, chlorków o 109 %, natomiast wodorowęglanów o 128 %. Stwierdzono także, że wzrost gęstości prądu poprawia efektywność usuwania jonów bromkowych i siarczanowych (rys. 3.41). Usunięcie tych anionów wzrasta z 94 do 100 % (bromki) oraz z 80 do 93 % (siarczany), przy zmianie gęstości prądu z 8 do 14 A/m<sup>2</sup>.

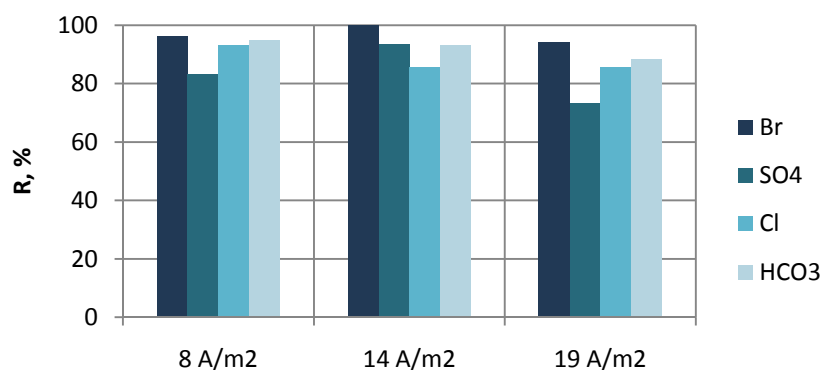


Rys. 3.41. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX (500 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>)

W przypadku pozostałych badanych stężeń jonów bromkowych uzyskano również wysokie skuteczności usuwania jonów Br<sup>-</sup>: całkowite ich usunięcie (100 %) dla wody zawierającej 200 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> oraz od 94 do 100 % dla wody o stężeniu 1000 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 3.42 i 3.43).



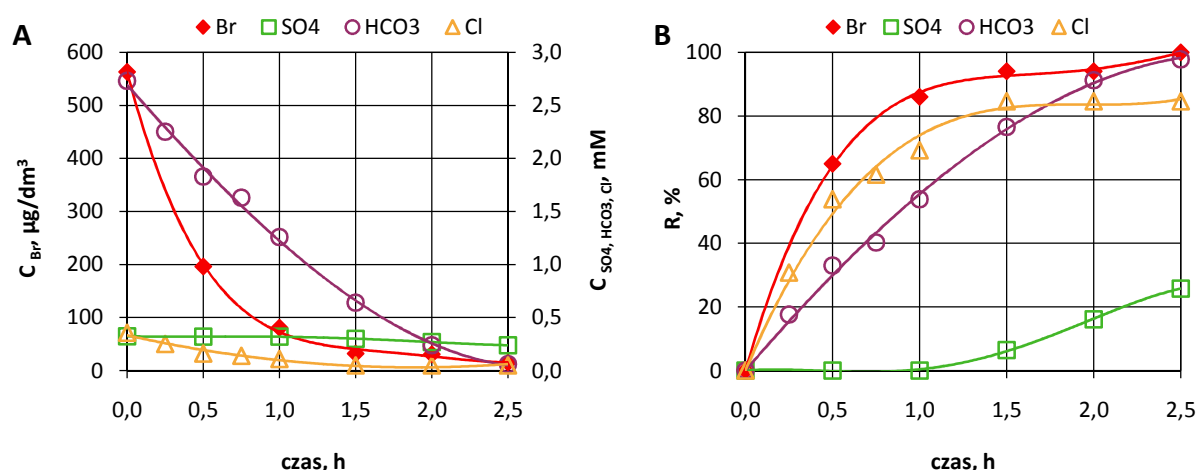
Rys. 3.42. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX (200 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>)



Rys. 3.43. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX ( $1000 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ )

### 3.5.3. Elektrodializa z membranami ACS/CMX

Na rysunku 3.44 przedstawiono przebieg elektrodializy wody naturalnej zawierającej jony bromkowe o stężeniu początkowym  $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , przy gęstości prądu  $8 \text{ A}/\text{m}^2$ .



Rys. 3.44. Spadek stężenia (A) i skuteczność usuwania (B) anionów z wody naturalnej w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ,  $i = 8 \text{ A}/\text{m}^2$ )

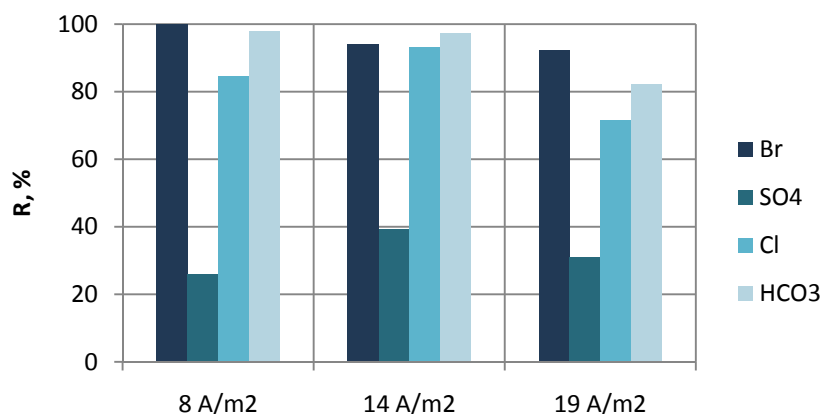
Stwierdzono, że zastosowanie membrany monoanionoselektywnej (Neosepta ACS) w procesie elektrodializy pozwala otrzymać wysoką efektywność usunięcia bromków z wody. Uzyskano całkowite (100 %) usunięcie tych jonów z diluatu. Z podobną skutecznością usuwane są z wody wodorowęglany (98 %) oraz chlorki (85 %). Wyraźnie niższa jest natomiast skuteczność usuwania siarczanów (26 %). Przyczyną tego zjawiska jest zwarta struktura powierzchniowa membrany ACS, która utrudnia przepływ dużych anionów dwuwartościowych. Należy jednocześnie zaznaczyć, że wodorowęglany, które charakteryzują się dużym promieniem jonu hydratyzowanego ( $0,394 \text{ nm}$ ), usuwane są z wody z największą szybkością (tab. 3.15) oraz

z wysoką skutecznością (rys. 3.44 B) [161]. Jest to spowodowane dużym udziałem molowym jonów  $\text{HCO}_3^-$  (80,7 %) w całkowitym składzie anionowym wody. W efekcie, uzyskano największy średni strumień tych jonów przez membranę, co oznacza, że jony wodorowęglanowe są głównym nośnikiem ujemnego ładunku elektrycznego. Z kolei, dwuwartościowe siarczany, których udział molowy (8,4 %) jest 10-krotnie mniejszy od wodorowęglanów, są w znacznym stopniu zatrzymywane przez membranę ACS. Ponadto, ze względu na ograniczony przepływ siarczanów z diluatu do koncentratu, uzyskano wyższe strumienie chlorków (przy gęstości prądu 14 i 19  $\text{A/m}^2$ ) oraz wyższe strumienie bromków i wodorowęglanów (dla gęstości 19  $\text{A/m}^2$ ) przez membranę ACS, w porównaniu ze standardową membraną AMX.

Tab. 3.15. Średnie strumienie jonów usuwanych z wody przy różnych gęstościach prądu (membrany ACS/CMX,  $C_{\text{Br}} = 500 \mu\text{g/dm}^3$ )

I, $\text{A/m}^2$	czas procesu	Średni strumień jonu			
		$J_{\text{Br}}$	$J_{\text{SO}_4}$	$J_{\text{Cl}}$	$J_{\text{HCO}_3}$
	h	$\text{mol/m}^2\cdot\text{h}$			
8	2,5	$0,478 \cdot 10^{-3}$	0,009	0,022	0,186
14	1,5	$0,784 \cdot 10^{-3}$	0,016	0,041	0,310
19	0,75	$1,571 \cdot 10^{-3}$	0,025	0,065	0,562

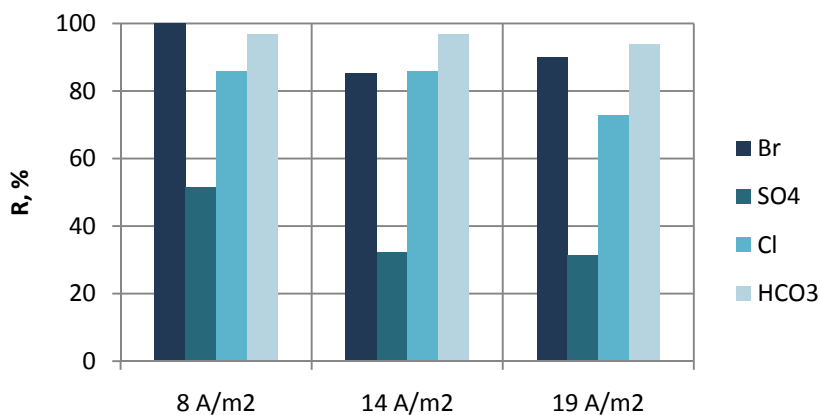
Zaobserwowano również, że wpływ gęstości prądu na efektywność usunięcia anionów z wody nie jest jednoznaczny. Przy wzroście gęstości prądu z 8 do 14  $\text{A/m}^2$  rośnie skuteczność usuwania chlorków (z 85 do 93 %) oraz siarczanów (z 26 do 39 %) (rys. 3.45). Usunięcie wodorowęglanów utrzymuje się na wysokim poziomie 97 – 98 %.



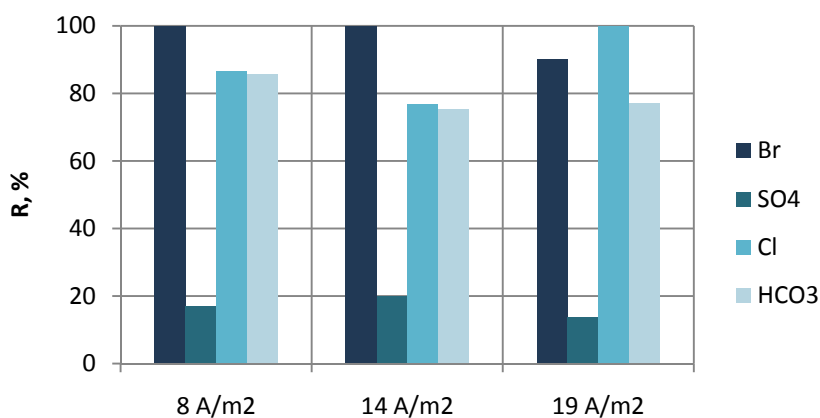
Rys. 3.45. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ )

Natomiast usunięcie jonów bromkowych ulega w tym zakresie gęstości prądu nieznacznemu obniżeniu: ze 100 do 94 %. Dalszy wzrost gęstości prądu – do  $19 \text{ A/m}^2$  – który przekracza graniczną gęstość prądu, powoduje obniżenie skuteczności usuwania wszystkich anionów. Podsumowując, membrana o zwartej strukturze powierzchniowej (Neosepta ACS) pozwala całkowicie usunąć bromki z wody przy zastosowaniu najniższej gęstości prądu ( $8 \text{ A/m}^2$ ). Natomiast przy wyższych gęstościach prądu, lepsze efekty uzyskano w procesie ze standardową membraną anionowymienną (Neosepta AMX).

Dla pozostałych badanych stężeń jonów bromkowych uzyskano również wysokie skuteczności ich usunięcia: od 85 do 100 % (dla wody o stężeniu  $200 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ) oraz od 90 do 100 % ( $1000 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ) (rys. 3.46 i 3.47). Należy zaznaczyć, że dla całego badanego zakresu stężeń jonów bromkowych ( $200 - 1000 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ) osiągnięto całkowite usunięcie tych jonów z wody przy zastosowaniu najniższej gęstości prądu ( $8 \text{ A/m}^2$ ).



Rys. 3.46. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $200 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ )



Rys. 3.47. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $1000 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ )



### 3.5.4. Ocena efektywności procesu elektrodializy z membranami AMX/CMX oraz ACS/CMX w zakresie usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej

W tabeli 3.16 zestawiono średnie strumienie jonów bromkowych usuwanych z wody (o relatywnie niskim stężeniu anionów) w procesie elektrodializy przy użyciu różnych membran anionowymiennych (Neosepta AMX lub Neosepta ACS).

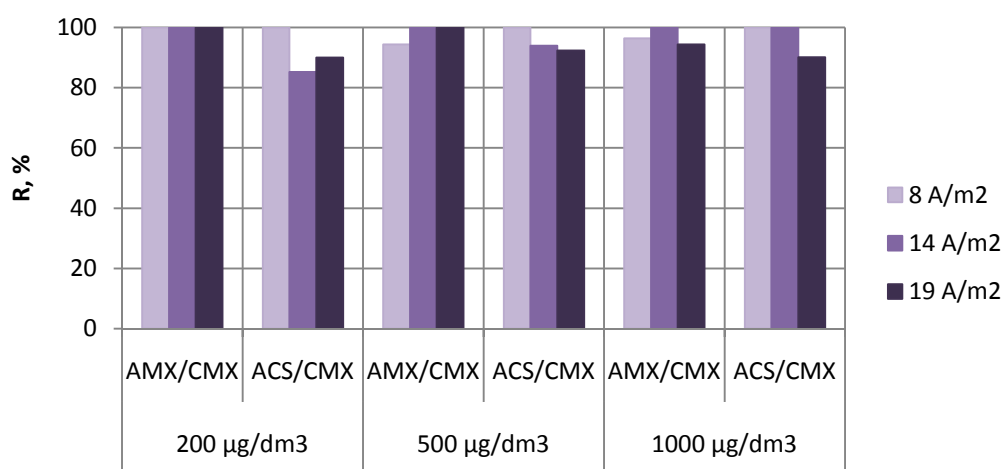
Tab. 3.16. Porównanie średnich strumieni jonów bromkowych usuwanych z wody naturalnej przy użyciu różnych membran anionowymiennych

Średni strumień jonów bromkowych, mmol/m <sup>2</sup> ·h						
gęstość prądu, A/m <sup>2</sup>	200 µg Br <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		500 µg Br <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		1000 µg Br <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	
	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX
8	0,270	<b>0,311</b>	0,484	0,478	0,945	<b>1,182</b>
14	0,366	<b>0,606</b>	0,814	0,784	1,537	<b>2,324</b>
19	0,514	0,475	1,257	<b>1,571</b>	2,309	2,156

Analizując średnie strumienie jonów bromkowych w całym zakresie ich stężenia (200 – 1000 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), stwierdzono, że rodzaj membrany anionowymiennej w procesie elektrodializy wpływa na szybkość usuwania jonów bromkowych z wody (tab. 3.16). Wyróżnione wartości średnich strumieni jonów Br<sup>-</sup> przez membranę ACS w tabeli 3.16 oznaczają szybszy transport bromków z wody, co powoduje skrócenie czasu procesu (od 0,25 do 0,75 h) w porównaniu z membraną AMX. W całym badanym zakresie stężenia bromków w wodzie, wymagany czas procesu elektrodializy z membranami AMX (w celu uzyskania minimalnego stężenia bromków w wodzie) wynosił od 2,5 do 1 h, przy gęstości prądu zmieniającej się w przedziale od 8 do 19 A/m<sup>2</sup>. Z kolei podczas elektrodializy oczyszczania wody przy użyciu membrany ACS, wymagany był krótszy czas procesu: od 2 h (8 A/m<sup>2</sup>) do 0,75 h (19 A/m<sup>2</sup>). Powyższy efekt jest spowodowany różną strukturą obu membran. Silnie usieciowana struktura powierzchniowa membrany Neosepta ACS, skutecznie ogranicza przepływ jonów dwuwartościowych, dzięki czemu rośnie strumień jonów bromkowych do koncentratu. To z kolei spowodowało skrócenie czasu procesu w celu uzyskania stężenia minimalnego bromków w oczyszczonej wodzie.

Istotne są także różnice w skuteczności usuwania jonów Br<sup>-</sup> z diluatu (rys. 3.48). Zastosowanie membrany o zwartej strukturze powierzchniowej (Neosepta ACS) pozwala usunąć całkowicie jony bromkowe z wody (w całym badanym zakresie ich stężenia początkowego) przy najniższej gęstości prądu (8 A/m<sup>2</sup>). Aby uzyskać taką samą efektywność procesu

z wykorzystaniem standardowej membrany anionowymiennej (Neosepta AMX) należy zastosować gęstość prądu równą  $14 \text{ A/m}^2$ .



Rys. 3.48. Skuteczność usuwania jonów bromkowych z wody przy różnym stężeniu początkowym ( $200, 500, 1000 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ), dla różnych gęstości prądu ( $8, 14$  i  $19 \text{ A/m}^2$ )

Oceniając właściwości membran jonowymiennych w zakresie usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej należy uwzględnić również wskaźnik zużycia energii (tab. 3.17). W procesie elektrodializy z membraną monoanionoselektywną (Neosepta ACS) obserwuje się zwykle większe zużycie energii, w porównaniu z procesem ze standardową membraną anionowymienną (Neosepta AMX), co jest wynikiem charakterystycznej budowy membrany ACS. Obecność na jej powierzchni silnie usieciowanej warstwy utrudnia przepływ jonów wielowartościowych i dużych jonów jednowartościowych, co w konsekwencji zwiększa zużycie energii. Jednak w niektórych przypadkach (wartości wyróżnione w tab. 3.17) zaobserwowano, że zużycie energii w procesie z membraną ACS było niższe, w porównaniu z procesem elektrodializy z membraną AMX. Efekt ten był jednak wywołany krótszym czasem procesu do uzyskania minimalnego stężenia jonów bromkowych w oczyszczanej wodzie.

Tab. 3.17. Porównanie zużycia energii na transport jonów w procesie elektrodializy przy użyciu różnych membran anionowymiennych

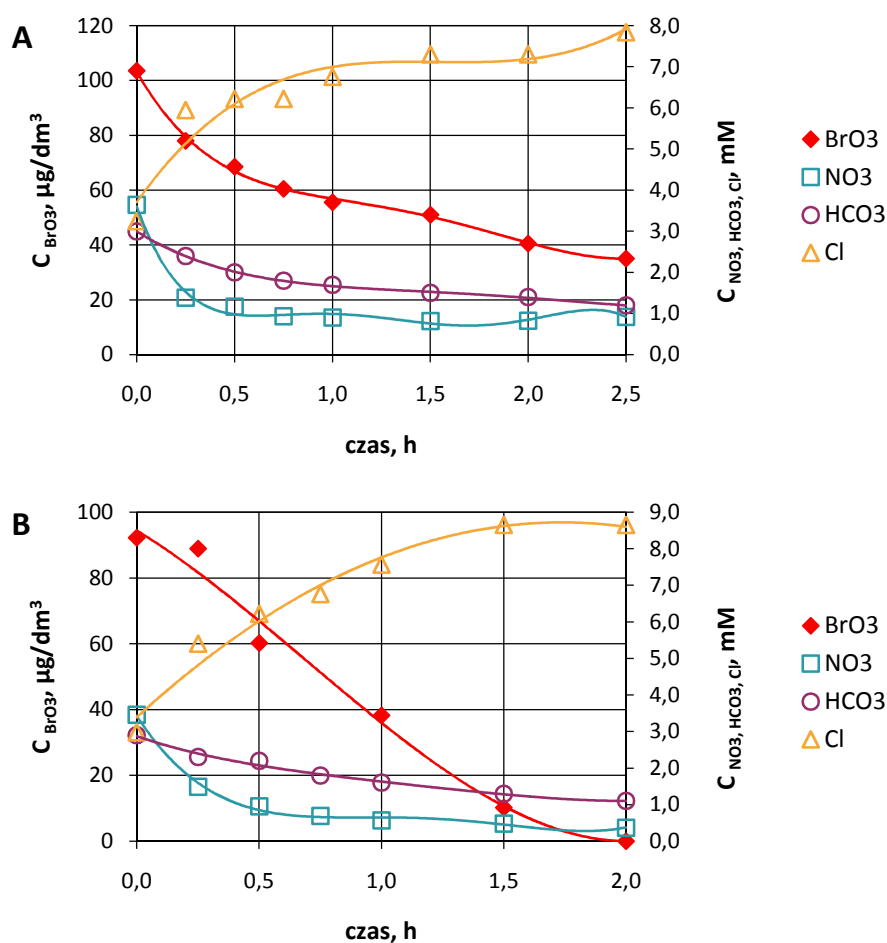
Wskaźnik zużycia energii ( $W_e$ ), $\text{Wh}/\text{dm}^3$						
gęstość prądu, $\text{A}/\text{m}^2$	$200 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$		$500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$		$1000 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$	
	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX
8	0,12	<b>0,09</b>	0,21	0,27	0,17	<b>0,12</b>
14	0,25	<b>0,12</b>	0,26	0,33	0,25	<b>0,21</b>
19	0,29	0,32	0,28	<b>0,23</b>	0,30	0,37

Reasumując, elektrodializa z membranami ACS/CMX pozwala na całkowite usunięcie jonów bromkowych z wody o niskim zasoleniu, dla całego zakresu stężenia bromków (od 200 do 1000  $\mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ), przy zastosowaniu najniższej gęstości prądu ( $8 \text{ A}/\text{m}^2$ ). Aby uzyskać tą samą efektywność procesu elektrodializy z membranami AMX/CMX, należy zastosować wyższą gęstość prądu ( $14 \text{ A}/\text{m}^2$ ), czemu towarzyszy ponad dwukrotnie większe zużycie energii. W związku z powyższym, biorąc pod uwagę skuteczność usunięcia bromków z wody oraz zużycie energii stwierdzono, że najlepsze efekty zapewnia proces elektrodializy z membranami ACS/CMX przy gęstości prądu  $8 \text{ A}/\text{m}^2$ .

### 3.6. Usuwanie jonów bromianowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana

#### 3.6.1. Dializa Donnana z membraną Selemion AMV

Na rysunku 3.49 przedstawiono przebieg procesu wymiany anionów w roztworze modelowym (o stężeniu  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) w procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV przy różnych stężeniach soli w odbiorniku (100 i 300 mM NaCl).



Rys. 3.49. Przebieg wymiany anionów w roztworze modelowym przy użyciu membrany Selemion AMV:  $C_{\text{BrO}_3^-} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , (A)  $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ ; (B)  $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$

Zgodnie z zasadą procesu dializy Donnana, ubytkowi anionów z roztworu zasilającego (tj. bromianów, azotanów i wodorowęglanów), towarzyszy równoważny przyrost jonów napędowych (tu: jonów chlorkowych) transportowanych z odbiornika. Ponadto, w trakcie oczyszczania roztworu wieloskładnikowego, stężenie równowagowe ustala się osobno dla każdego anionu. Zatem, można zaobserwować, że przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM NaCl, stężenie równowagowe dla azotanów ustaliło się po 1 h trwania procesu (rys. 3.49 A). Po tym

czasie zaobserwowano chwilowy spadek stężenia jonów  $\text{NO}_3^-$  poniżej ich stężenia równowagowego, przy jednoczesnym wzroście stężenia tych jonów (powyżej stężenia równowagowego w odbiorniku). Oznacza to, że wówczas oba jony, chlorki oraz azotany (te drugie, oczywiście, w bardzo małym stopniu) stają się jonami napędowymi w procesie usuwania pozostałych anionów z roztworu zasilającego: bromianów i wodorowęglanów. Zjawisko to, zgodne z danymi literaturowymi, zostało opisane w niniejszej pracy w p. 1.5.2. W przypadku zastosowania wyższego stężenia soli w roztworze odbierającym (300 mM NaCl) nie zaobserwowano wahań stężenia azotanów w oczyszczanym roztworze, ponieważ siła napędowa jest na tyle duża, iż po 2 h trwania procesu stężenie jonów  $\text{NO}_3^-$  wciąż jest obniżane (oznacza to, że nie uzyskano stężenia równowagowego tego jonu) (rys. 3.49 B).

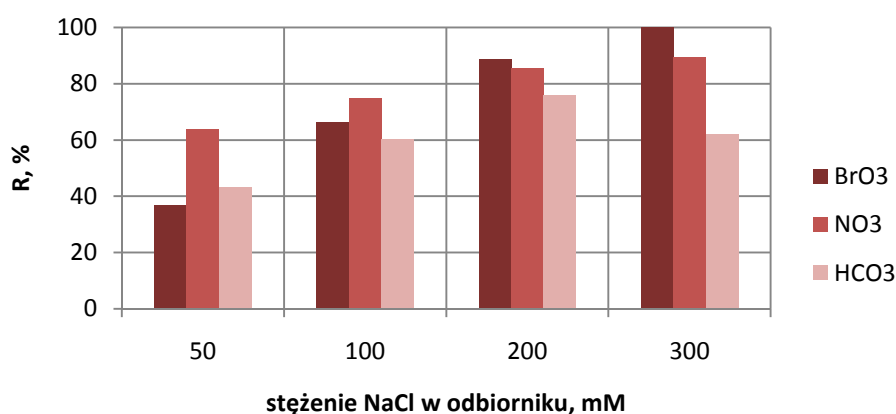
Zaobserwowano (podobnie jak w procesie wymiany anionów w roztworze modelowym zawierającym jony bromkowe), że jonem usuwanym z największą szybkością są azotany: średni strumień tych jonów do osiągnięcia stężenia minimalnego w roztworze zasilającym, wynosi od 0,085 do 0,158 mol/m<sup>2</sup>·h (tab. 3.18), a skuteczność wymiany na jony chlorkowe osiąga od 64 do 89 % (rys. 3.50).

Tab. 3.18. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego oraz stężenia końcowe anionów w roztworze oczyszczonym po dializie Donnana, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Selemion AMV,  $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku	czas procesu	Średni strumień jonu			Stężenie końcowe jonu po DD		
		$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{NO}_3}$	$J_{\text{HCO}_3}$	$C_{\text{BrO}_3}$	$C_{\text{NO}_3}$	$C_{\text{HCO}_3}$
mM	h	mol/m <sup>2</sup> ·h			$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	mM	
50	1,5	$0,016 \cdot 10^{-3}$	0,158	0,068	65,7	1,2	1,7
100	2,5	$0,016 \cdot 10^{-3}$	0,137	0,055	35,0	0,9	1,2
200	4,0	$0,014 \cdot 10^{-3}$	0,085	0,047	12,6	0,5	0,7
300	2,0	$0,026 \cdot 10^{-3}$	0,111	0,068	0	0,4	1,1

Wodorowęglany, jako jony o większym rozmiarze, są wymieniane na jony  $\text{Cl}^-$  znacznie wolniej: średni strumień jonów  $\text{HCO}_3^-$  przez membranę jest od 39 do 60 % mniejszy w porównaniu ze średnim strumieniem jonów  $\text{NO}_3^-$ . Ponadto, skuteczność usunięcia wodorowęglanów jest niższa niż azotanów i wynosi od 43 do 76 %. Natomiast średni strumień bromianów jest o ponad trzy rzędy wielkości mniejszy od średnich strumieni jonów towarzyszących ( $\text{NO}_3^-$  i  $\text{HCO}_3^-$ ), przy jednoczesnej wysokiej skuteczności ich usunięcia, która wynosi od 37 do 100 %. Przyczyną wolnego transportu bromianów jest ich bardzo niskie stężenie

początkowe, które jest o trzy rzędy wielkości mniejsze od stężenia pozostałych anionów: azotanów i wodorowęglanów.



Rys. 3.50. Skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie z membraną Selenion AMV, przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym ( $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Porównując strumień bromianów (tab. 3.18) ze strumieniem bromków (tab. 3.3) przez membranę anionowymienną AMV zaobserwowano, że jony bromianowe są od 10 do 18 razy wolniej transportowane do odbiornika w porównaniu z jonami bromkowymi. Jest to skutkiem różnicy w rozmiarze jonów: promień hydratyzowanego jonu  $\text{BrO}_3^-$  wynosi 0,351 nm, a promień jonu  $\text{Br}^-$  wynosi 0,330 nm [161]. Ponadto, stężenie początkowe bromianów jest 5-krotnie mniejsze od stężenia bromków, toteż udział bromianów w strumieniu anionów transportowanych z roztworu modelowego do roztworu odbierającego jest odpowiednio mniejszy. To natomiast powoduje wydłużenie czasu procesu do osiągnięcia minimalnego stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$  w oczyszczonym roztworze.

Analizując wpływ stężenia soli w odbiorniku na efektywność procesu dializy Donnana, zaobserwowano, że przy zastosowaniu niskiego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (50 mM) uzyskuje się relatywnie małą skuteczność usunięcia bromianów (37 %) (rys. 3.50). Natomiast wzrost stężenia soli do 300 mM w istotny sposób poprawia efektywność procesu wymiany bromianów na jony chlorkowe: osiągnięto ich całkowite (100 %) usunięcie z roztworu modelowego. Podobną zależność uzyskano dla azotanów: skuteczność wymiany jonów  $\text{NO}_3^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  rośnie od 64 % (50 mM) do 89 % (300 mM). W przypadku wodorowęglanów obserwuje się wzrost efektywności ich usunięcia (z 43 do 76 %) tylko przy wzroście stężenia NaCl do 200 mM. Dalszy wzrost gradientu stężeń jonów chlorkowych (do 300 mM) powoduje obniżenie skuteczności usunięcia jonów  $\text{HCO}_3^-$  do 62 %. Ten ostatni efekt jest spowodowany dużym strumieniem bromianów transportowanych z roztworu zasilającego do odbierającego, toteż już po 2 h uzyskano całkowite usunięcie tych jonów. Natomiast dla uzyskania wyższej skuteczności

usunięcia wodorowęglanów z oczyszczanego roztworu, wymagany jest dłuższy czas procesu, powyżej 2 h (ze względu na duży rozmiar promienia jonu  $\text{HCO}_3^-$ ).

W związku z powyższym można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężenia soli w roztworze odbierającym, maleje stężenie końcowe anionów usuwanych z roztworu zasilającego, co oznacza zwiększenie skuteczności wymiany tych anionów na jony chlorkowe. Rosnąca efektywność jest skutkiem zwiększonego gradientu stężeń jonów napędowych (tj. chlorków). Wysoki gradient stężeń jonów chlorkowych powoduje odpowiednio wysoki strumień tych jonów z odbiornika do roztworu zasilającego, w wyniku czego powstaje równoważny, przeciwnie skierowany strumień anionów z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego. Należy także zaznaczyć, że wysoki gradient stężeń jonów  $\text{Cl}^-$  umożliwia transport bromianów i towarzyszących anionów do odbiornika przeciwko rosnącemu (w czasie procesu) gradientowi ich stężeń. Oznacza to możliwość uzyskania niższego stężenia końcowego usuwanego anionu przy wyższym stężeniu soli w roztworze odbierającym.

Warto również zwrócić uwagę na średnie strumienie anionów usuwanych z roztworu modelowego przy zastosowaniu różnych stężeń soli w odbiorniku. Widoczna, w tabeli 3.18, tendencja spadkowa średnich strumieni bromianów, azotanów i wodorowęglanów przez membranę AMV (przy wzroście stężenia soli w odbiorniku z 50 do 200 mM NaCl) wynika z wymaganego dłuższego czasu procesu w celu uzyskania minimalnego stężenia bromianów w oczyszczonej wodzie. W tabeli 3.19 porównano strumienie anionów dla wspólnego czasu procesu, 1 h.

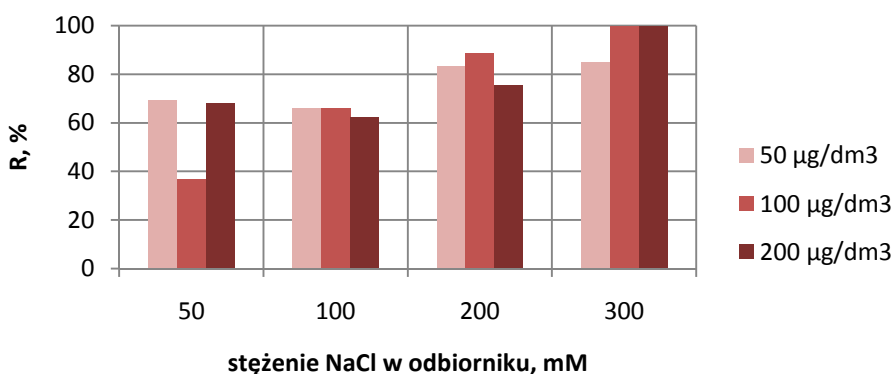
Tab. 3.19. Strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego dla czasu procesu równego 1 h, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Selemion AMV,  $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	Średni strumień jonu		
	$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{NO}_3}$	$J_{\text{HCO}_3}$
	mol/m <sup>2</sup> ·h		
50	$0,021 \cdot 10^{-3}$	0,158	0,087
100	$0,029 \cdot 10^{-3}$	0,199	0,100
200	$0,031 \cdot 10^{-3}$	0,200	0,093
300	$0,031 \cdot 10^{-3}$	0,209	0,100

Wyraźnie widać, że strumienie zarówno bromianów oraz jonów towarzyszących (azotanów i wodorowęglanów) znacznie rosną przy zwiększeniu stężenia soli w odbiorniku z 50 do 100 mM. Natomiast dalszy wzrost gradientu stężeń jonów napędowych (tj. chlorków) nie wpływa w istotny sposób na szybkość usuwania anionów. Dlatego też, w celu osiągnięcia minimalnego stężenia

bromianów w oczyszczanym roztworze, wymagany jest odpowiednio długi czas procesu (4 h, przy stężeniu NaCl w odbiorniku równym 200 mM). Ponadto, ciekawe wyniki osiągnięto przy zastosowaniu najwyższego stężenia soli w odbiorniku (300 mM): strumień jonów bromianowych jest wówczas równy strumieniowi uzyskanemu przy niższym stężeniu soli (200 mM), jednakże czas procesu jest o połowę krótszy i wynosi 2 h. Jednocześnie, przy stężeniu NaCl równym 300 mM, uzyskano niższe stężenie końcowe bromianów w oczyszczonym roztworze (tab. 3.18). Przyczyną tego zjawiska jest fakt, iż w procesie wymiany bromianów na jony chlorkowe, jony  $\text{BrO}_3^-$  są transportowane do odbiornika przeciwko rosnącemu (z czasem) gradientowi ich stężeń. Przy odpowiednio dużym gradiencie stężeń jonów napędowych (300 mM NaCl) siła napędowa procesu po 1 h jego trwania jest nadal duża, co umożliwia dalszy transport bromianów do roztworu odbierającego. W efekcie, powoduje to obniżenie stężenia końcowego jonów  $\text{BrO}_3^-$  oraz skrócenie czasu procesu.

Biorąc pod uwagę zarówno zróżnicowany poziom stężeń bromków w wodach (jako prekursorów jonów bromianowych) oraz różnorodny dobór parametrów procesu ozonowania, przeanalizowano jak stężenie jonów  $\text{BrO}_3^-$  w roztworze zasilającym (50 – 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) wpływa na efektywność ich usuwania. Na podstawie danych na rysunku 3.51 można stwierdzić, że w celu uzyskania wysokiej skuteczności usunięcia jonów bromianowych z roztworu modelowego, wymagane jest stężenie soli w odbiorniku równe 300 mM NaCl. Pozwala to uzyskać całkowite usunięcie jonów  $\text{BrO}_3^-$  z roztworu o stężeniu początkowym 100 i 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Natomiast w przypadku roztworu zawierającego 50  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , skuteczność procesu wynosi 85 %, czyli stężenie końcowe jonów  $\text{BrO}_3^-$  wynosi 7,5  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Oznacza to, że proces dializy Donnana z membraną AMV pozwala usunąć jony bromianowe z roztworu poniżej stężenia dopuszczalnego w wodzie do picia, tj. poniżej 10  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ .

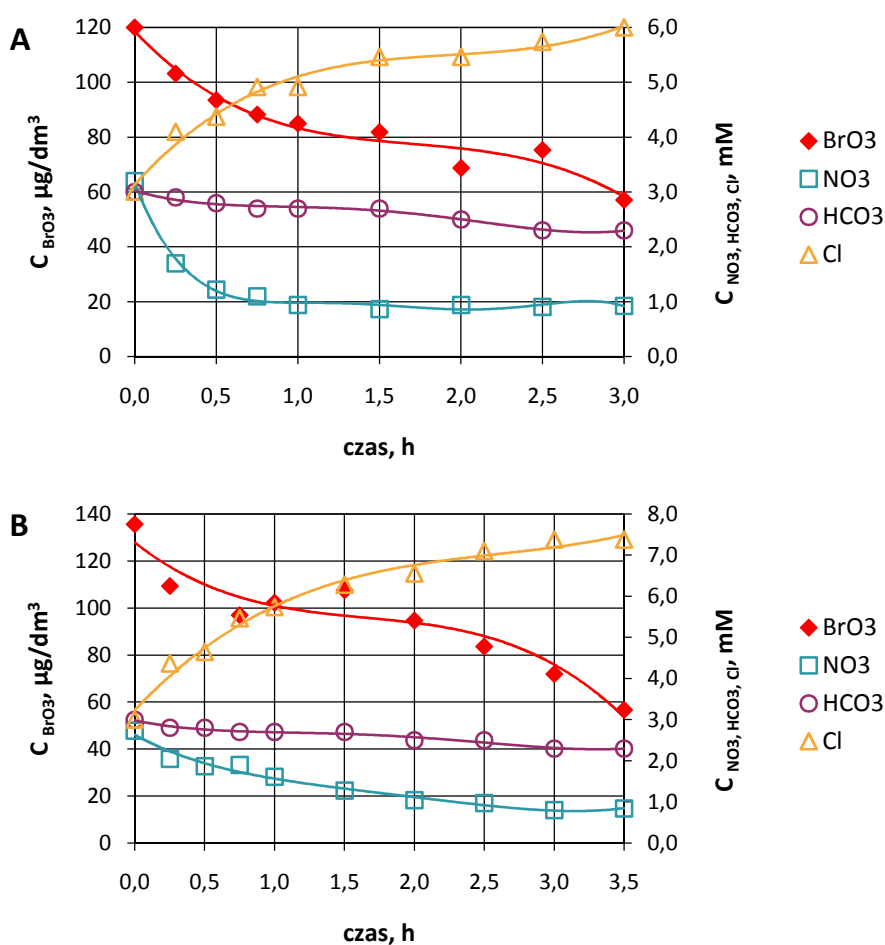


Rys. 3.51. Skuteczność usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego przy użyciu membrany Selemion AMV, przy różnym stężeniu początkowym bromianów (50, 100, 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (50, 100, 200, 300 mM NaCl)



### 3.6.2. Dializa Donnana z membraną Neosepta ACS

Specyficzna struktura tej membrany (związana z obecnością na powierzchni membrany cienkiej, silnie usieciowanej warstwy) powoduje, że przepływ anionów przez membranę jest utrudniony. Dotyczy to szczególnie anionów o dużym rozmiarze, tj. wodorowęglanów. Ponadto, membrana ta charakteryzuje się mniejszą pojemnością jonowymienną w porównaniu z membraną Selemion AMV (tab. 3.1), co oznacza relatywnie mniejszą zdolność do wymiany anionów pomiędzy roztworami. Rysunek 3.52 przedstawia spadek stężenia anionów oraz przyrost stężenia jonów chlorkowych w roztworze modelowym o stężeniu  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , w procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS.



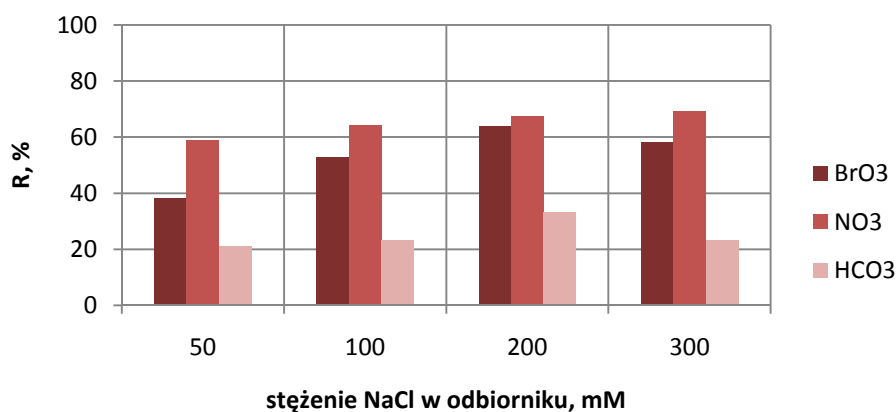
Rys. 3.52. Przebieg wymiany anionów w roztworze modelowym przy użyciu membrany Neosepta ACS:  $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , (A)  $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ ; (B)  $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$

Zaobserwowano znacznie wolniejszy transport anionów (zwłaszcza wodorowęglanów) przez membranę ACS w porównaniu ze standardową membraną anionowymienną Selemion AMV, o czym świadczą niższe wartości średnich strumieni przeciwjonów przenoszonych z roztworu zasilającego do odbiornika (tab. 3.20). Średni strumień jonów wodorowęglanowych (do

osiągnięcia stężenia minimalnego jonów bromianowych w roztworze modelowym) przez membranę ACS jest od 51 do 66 % mniejszy, niż przez membranę AMV i wynosi od 0,020 do 0,024 mol/m<sup>2</sup>·h. Skuteczność wymiany wodorowęglanów na jony chlorkowe jest również niższa i wynosi od 21 do 33 % (rys. 3.53). W przypadku jonów azotanowych, średni strumień tych jonów przez membranę ACS jest od 42 do 64 % mniejszy, niż przy użyciu membrany AMV. Wyraźnie niższa jest również skuteczność wymiany jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na jony Cl<sup>-</sup>: wynosi ona od 59 do 69 %. Zwarta struktura powierzchniowa membrany ACS ogranicza również usuwanie bromianów z roztworu. Średni strumień tych jonów jest niższy o 21 – 46 % w porównaniu z membraną AMV. Skuteczność usuwania bromianów wynosi od 38 do 64 %.

Tab. 3.20. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego oraz stężenia końcowe anionów w roztworze oczyszczonym po dializie Donnana, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Neosepta ACS, C<sub>BrO<sub>3</sub></sub> = 100 µg/dm<sup>3</sup>)

Stężenie NaCl w odbiorniku	czas procesu	Średni strumień jonu			Stężenie końcowe jonu po DD		
		J <sub>BrO<sub>3</sub></sub>	J <sub>NO<sub>3</sub></sub>	J <sub>HCO<sub>3</sub></sub>	C <sub>BrO<sub>3</sub></sub>	C <sub>NO<sub>3</sub></sub>	C <sub>HCO<sub>3</sub></sub>
mM	h	mol/m <sup>2</sup> ·h			µg/dm <sup>3</sup>	mM	
50	3,0	0,009·10 <sup>-3</sup>	0,075	0,024	65,3	1,3	2,6
100	3,0	0,013·10 <sup>-3</sup>	0,049	0,023	57,1	1,1	2,3
200	4,5	0,011·10 <sup>-3</sup>	0,030	0,021	45,7	0,8	2,0
300	3,5	0,014·10 <sup>-3</sup>	0,048	0,020	56,7	0,8	2,3



Rys. 3.53. Skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie z membraną Neosepta ACS przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym (C<sub>BrO<sub>3</sub></sub> = 100 µg/dm<sup>3</sup>)

Analizując wpływ stężenia soli na efektywność usuwania anionów z oczyszczanego roztworu, zaobserwowano (podobnie jak w procesie z membraną AMV), że wraz ze wzrostem stężenia soli

w odbiorniku rośnie skuteczność wymiany anionów na jony chlorkowe. Jednakże stężenie soli wpływa w ograniczony sposób na efektywność procesu. Zwarta struktura powierzchniowa membrany ACS utrudnia transport zarówno jonów chlorkowych do roztworu zasilającego oraz usuwanych anionów do odbiornika. W związku z powyższym uzyskano niższe skuteczności usunięcia anionów (w tym bromianów) dla membrany monoanionoselektywnej ACS, w porównaniu ze standardową membraną AMV. Przy wzroście stężenia soli z 50 do 200 mM, skuteczność wymiany bromianów na jony chlorkowe wzrosła od 38 do 64 %, natomiast przy najwyższym stężeniu równym 300 mM NaCl – uzyskano 58. % skuteczność wymiany. Podobną zależność zaobserwowano podczas usuwania wodorowęglanów: efektywność wymiany tych jonów wyniosła od 21 % (dla 50 mM) do 33 % (dla 200 mM). Z kolei przy najwyższym stężeniu NaCl w odbiorniku (300 mM) osiągnięto jedynie 23. % skuteczność ich usunięcia. Azotany jako jony najmniejsze spośród badanych anionów usuwane są z największą skutecznością, ponadto efektywność ich wymiany na jony chlorkowe rośnie z 59 do 69 % przy wzroście gradientu stężeń jonów napędowych z 50 do 300 mM.

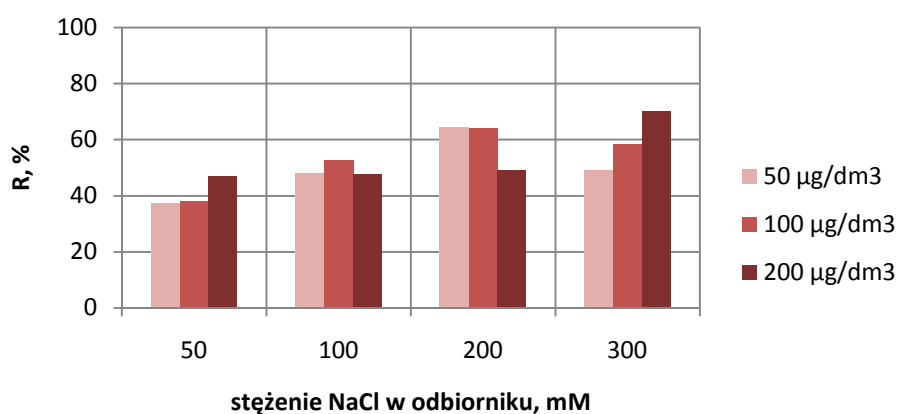
Warto również zwrócić uwagę na średnie strumienie anionów usuwanych z roztworu modelowego przy zastosowaniu różnych stężeń soli w odbiorniku. W tabeli 3.21 porównano strumienie anionów dla wspólnego czasu procesu, 1 h.

Tab. 3.21. Strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego dla czasu procesu równego 1 h, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Neosepta ACS,  $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	Średni strumień jonu		
	$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{NO}_3}$	$J_{\text{HCO}_3}$
	mol/m <sup>2</sup> ·h		
50	$0,011 \cdot 10^{-3}$	0,140	0,027
100	$0,022 \cdot 10^{-3}$	0,111	0,032
200	$0,021 \cdot 10^{-3}$	0,075	0,025
300	$0,022 \cdot 10^{-3}$	0,086	0,032

Można zauważyć, że wzrost gradientu stężeń jonów napędowych (tj. chlorków) z 50 do 100 mM poprawia szybkość usuwania bromianów i wodorowęglanów z wody, jednocześnie obniżając udział azotanów w całkowitym strumieniu anionów z roztworu oczyszczanego do odbiornika. Dalszy wzrost stężenia soli w roztworze odbierającym nie wpływa w istotny sposób na szybkość usuwania anionów. Dlatego też, w celu osiągnięcia minimalnego stężenia bromianów w roztworze, wymagany jest odpowiednio długi czas procesu (4,5 h przy stężeniu soli w odbiorniku 200 mM NaCl).

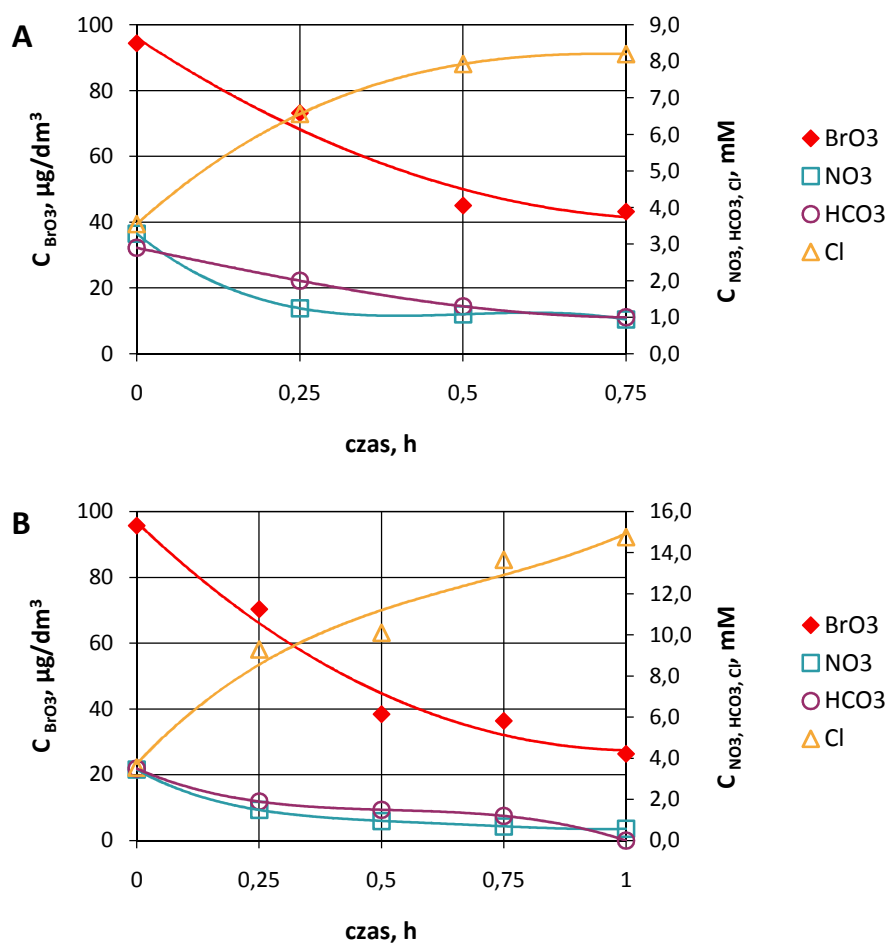
Badaniom poddano również roztwór modelowy o zróżnicowanym stężeniu początkowym jonów bromianowych: od 50 do 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  (rys. 3.54). Zaobserwowano, że w przypadku roztworu modelowego o niższym stężeniu jonów bromianowych (50 i 100  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), najlepsze efekty uzyskano przy stężeniu soli w odbiorniku równym 200 mM NaCl. Skuteczność usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$  osiągnęła 64 %, zatem stężenie końcowe tych jonów w roztworze oczyszczonym wynosiło: 28,6 oraz 45,7  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , odpowiednio, dla 50 i 100  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Z kolei poddając dializie Donnana roztwór charakteryzujący się wyższym stężeniem bromianów (200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) należy zastosować wyższe stężenie soli w odbiorniku (300 mM NaCl). Uzyskano 70. % usunięcie jonów  $\text{BrO}_3^-$ , co oznacza, że stężenie bromianów w wodzie oczyszczonej wyniosło 56,7  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Należy zaznaczyć, że pomimo uzyskania relatywnie wysokiej skuteczności usuwania bromianów z roztworu modelowego (dla całego badanego zakresu stężeń bromianów), stężenie jonów  $\text{BrO}_3^-$  nie zostało obniżone poniżej stężenia dopuszczalnego w wodzie do picia, tj. poniżej 10  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ .



Rys. 3.54. Skuteczność usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego przy użyciu membrany Neosepta ACS, przy różnym stężeniu początkowym bromianów (50, 100, 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (50, 100, 200, 300 mM NaCl)

### 3.6.3. Dializa Donnana z membraną Neosepta AFN

Membrana Neosepta AFN charakteryzuje się wysoką pojemnością jonowymienną (tab. 3.1) i wysoką zawartością wody (tab. 3.2), co przyspiesza i ułatwia przepływ przeciwjonów grup jonowych membrany. Na rysunku 3.55 przedstawiono przebieg procesu wymiany anionów w roztworze modelowym (o stężeniu 100  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) w procesie dializy Donnana z membraną Neosepta AFN.

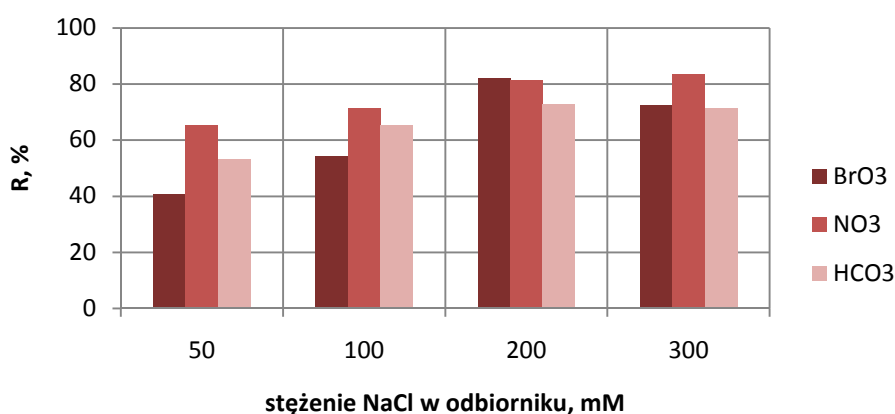


Rys. 3.55. Przebieg wymiany anionów w roztworze modelowym przy użyciu membrany Neosepta AFN:  $C_{\text{BrO}_3^-} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , (A)  $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ ; (B)  $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$

Luźna struktura membrany pozwala osiągnąć najwyższe wartości średnich strumieni usuwanych anionów (tab. 3.22) wśród badanych membran, to z kolei wpływa na znaczne skrócenie czasu procesu. Średni strumień wodorowęglanów przez membranę AFN (do osiągnięcia minimalnego stężenia bromianów w roztworze zasilającym) jest większy od 57 do 71 % w porównaniu z membraną AMV. Ponadto uzyskano wysoką skuteczność usunięcia tych jonów (w porównaniu z pozostałymi membranami), która wyniosła od 53 do 73 % (rys. 3.56). Średni strumień azotanów jest wyższy od 27 do 57 %, natomiast bromianów – od 33 do 67 % w porównaniu ze standardową membraną anionowymienną (Selemion AMV). Skuteczność wymiany jonów  $\text{NO}_3^-$  oraz jonów  $\text{BrO}_3^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  wynosi, odpowiednio, od 65 do 84 % oraz od 41 do 82 %. Wysokie wartości strumieni jonów są wynikiem luźnej struktury membrany AFN, która przyspiesza przepływ szczególnie dużych przeciwjonów grup jonowych membrany. Toteż udział jonów  $\text{HCO}_3^-$  w całkowitym strumieniu anionów usuwanych z roztworu zasilającego do odbiornika jest odpowiednio wysoki. To z kolei ogranicza udział bromianów i azotanów w strumieniu przeciwjonów do odbiornika oraz ich skuteczność wymiany na jony chlorkowe.

Tab. 3.22. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego oraz stężenia końcowe anionów w roztworze oczyszczonym po dializie Donnana, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Neosepta AFN,  $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku	czas procesu	Średni strumień jonu			Stężenie końcowe jonu po DD		
		$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{NO}_3}$	$J_{\text{HCO}_3}$	$C_{\text{BrO}_3}$	$C_{\text{NO}_3}$	$C_{\text{HCO}_3}$
mM	h	mol/m <sup>2</sup> ·h			μg/dm <sup>3</sup>	mM	
50	0,75	$0,033 \cdot 10^{-3}$	0,216	0,158	60,5	1,2	1,4
100	0,75	$0,040 \cdot 10^{-3}$	0,227	0,185	43,2	0,9	1,0
200	1,0	$0,042 \cdot 10^{-3}$	0,200	0,160	16,1	0,6	0,8
300	1,0	$0,039 \cdot 10^{-3}$	0,208	0,182	26,4	0,6	1,0



Rys. 3.56. Skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie z membraną Neosepta AFN przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym ( $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Wzrost stężenia soli w roztworze odbierającym powoduje poprawę efektywności procesu (rys. 3.56). Jednakże, podobnie jak w procesie z membraną ACS, wzrost gradientu stężeń jonów napędowych wpływa w ograniczony sposób na skuteczność usuwania anionów z oczyszczanego roztworu. Przy wzroście stężenia soli z 50 do 200 mM, efektywność wymiany bromianów na jony chlorkowe wzrasta z 41 do 82 %, natomiast przy najwyższym stężeniu równym 300 mM – uzyskano 72. % skuteczność wymiany. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku wodorowęglanów: wzrost stężenia soli z 50 do 200 mM poprawia skuteczność ich usunięcia z 53 do 73 %, z kolei efektywność ta ulega obniżeniu przy największym stężeniu soli (300 mM) i wynosi 71 %. Jony azotanowe charakteryzujące się najmniejszym promieniem jonu hydratyzowanego są usuwane z roztworu zasilającego z najwyższą efektywnością w całym zakresie stężeń soli. Skuteczność wymiany jonów  $\text{NO}_3^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  wzrasta z 65 do 84 % przy wzroście stężenia NaCl w odbiorniku z 50 do 300 mM.

Analizując średnie strumienie anionów usuwanych z roztworu modelowego (dla wspólnego czasu procesu równego 0,75 h) stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia NaCl w roztworze odbierającym rośnie szybkość transportu anionów z roztworu zasilającego do odbiornika (tab. 3.23). Rosnąca szybkość usuwania anionów z roztworu modelowego jest skutkiem zwiększonej siły napędowej dializy Donnana: ze wzrostem stężenia NaCl w odbiorniku, rośnie gradient stężeń jonów napędowych (tj. chlorków) i ich strumień do roztworu zasilającego. W wyniku tego powstaje odpowiednio wysoki strumień anionów z roztworu zasilającego do odbiornika. Ponadto, luźna struktura membrany AFN umożliwia szybki transport zarówno anionów o małym promieniu jonu hydratyzowanego (tj. azotanów i bromianów), jak i anionów o dużym rozmiarze (wodorowęglanów).

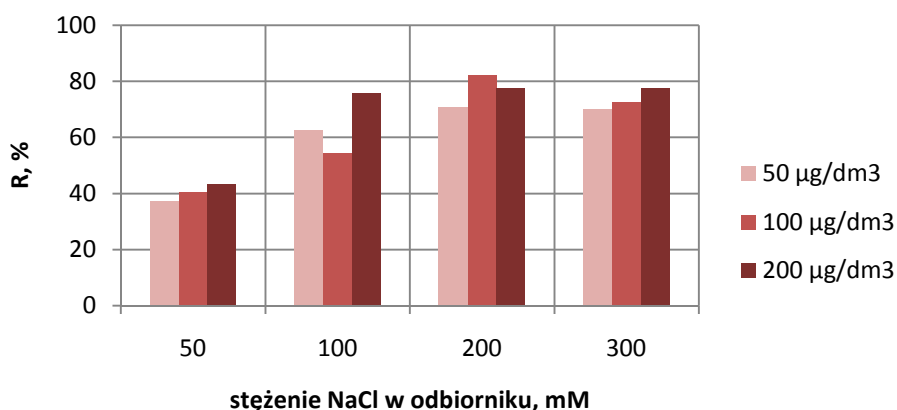
Tab. 3.23. Strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego dla czasu procesu równego 0,75 h, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Neosepta AFN,

$$C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$$

Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	Średni strumień jonu		
	$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{NO}_3}$	$J_{\text{HCO}_3}$
	mol/m <sup>2</sup> ·h		
50	$0,033 \cdot 10^{-3}$	0,216	0,158
100	$0,040 \cdot 10^{-3}$	0,227	0,185
200	$0,049 \cdot 10^{-3}$	0,254	0,200
300	$0,045 \cdot 10^{-3}$	0,266	0,223

Pomimo, iż średni strumień bromianów przez membranę AFN jest znacznie większy niż przez membranę AMV, to skuteczność usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$  jest niższa. Jest to wynikiem zwiększonego transportu anionów dominujących w roztworze zasilającym (azotanów i wodorowęglanów), co ogranicza wymianę bromianów na jony chlorkowe.

Badaniom poddano również roztwór modelowy o zróżnicowanym stężeniu początkowym jonów bromianowych: od 50 do 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  (rys. 3.57). W badanym zakresie stężenia początkowego bromianów najlepsze efekty usunięcia tych jonów z roztworu zasilającego uzyskano przy stężeniu soli w odbiorniku równym 200 mM NaCl. Skuteczność wymiany jonów  $\text{BrO}_3^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  wyniosła 71, 82 i 78 % dla roztworu o stężeniu, odpowiednio, 50, 100 i 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Jednakże, pomimo wysokiej efektywności procesu, stężenie końcowe bromianów przekracza stężenie dopuszczalne w wodzie do picia (tj. 10  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ).

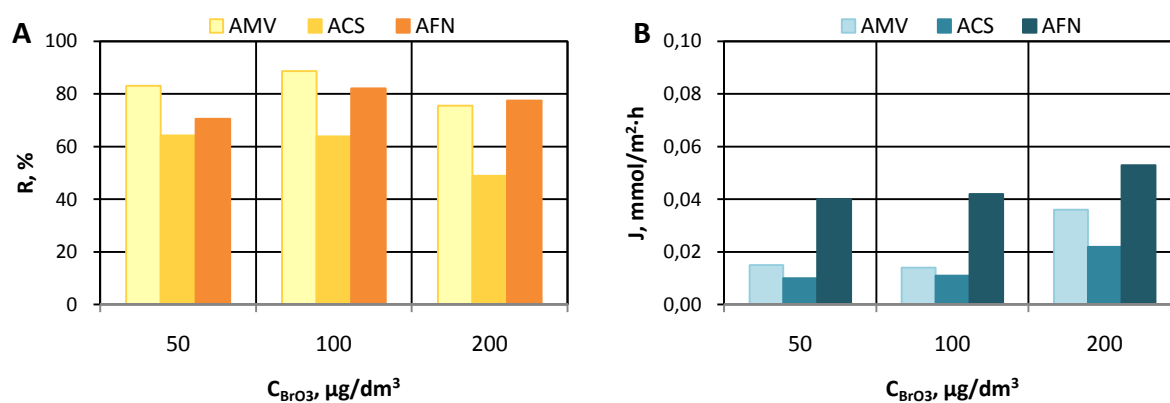


Rys. 3.57. Skuteczność usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego przy użyciu membrany Neosepta AFN, przy różnym stężeniu początkowym bromianów (50, 100, 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (50, 100, 200, 300 mM NaCl)

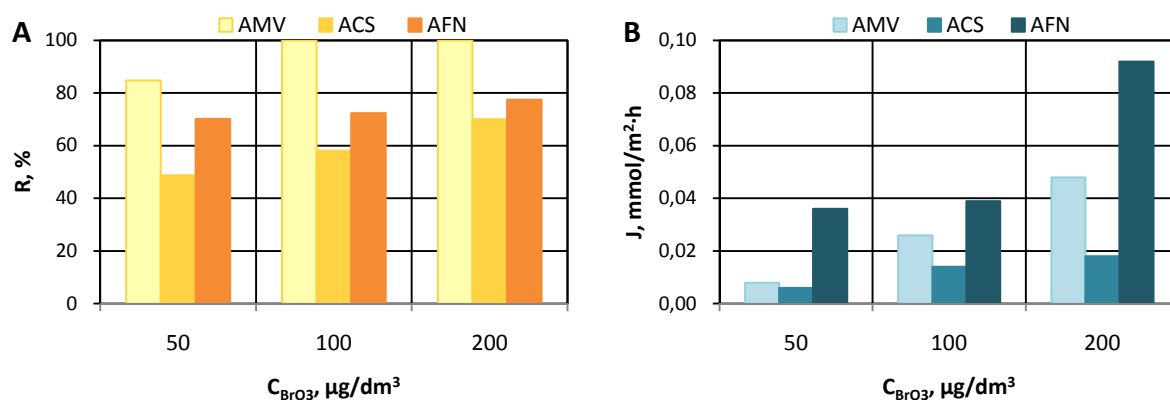
#### 3.6.4. Ocena właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana

Porównując efektywność usunięcia jonów bromianowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana przy użyciu różnych membran anionowymiennych stwierdzono, że rodzaj membrany wpływa w istotny sposób zarówno na szybkość jak i skuteczność wymiany jonów bromianowych na jony chlorkowe. Najwyższą efektywność usunięcia jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> z roztworu modelowego uzyskano w procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV. Przy stężeniu soli w odbiorniku równym 200 mM NaCl, skuteczność usunięcia bromianów wynosi od 76 do 89 % (rys. 3.58 A) i wzrasta do 85 – 100 % przy stężeniu soli 300 mM (rys. 3.59 A). Membrana Neosepta AFN, ze względu na swą luźną strukturę, zapewnia największą szybkość usunięcia bromianów (rys. 3.58 B, 3.59 B), jednakże ich skuteczność jest niższa niż w procesie dializy Donnana z membraną AMV i wynosi: od 71 do 82 % dla stężenia soli 200 mM oraz od 70 do 78 % dla stężenia 300 mM NaCl. Natomiast membrana ACS, ze względu na zwartą strukturę powierzchniową, utrudnia wymianę jonów bromianowych na jony chlorkowe. W efekcie, bromiany usuwane są z roztworu zasilającego z najmniejszą szybkością oraz z najniższą skutecznością. Efektywność ta wynosi od 49 do 64 % (dla 200 mM NaCl) oraz od 49 do 70 % (dla 300 mM NaCl).





Rys. 3.58. Porównanie efektywności usuwania jonów bromianowych (A) oraz ich średnich strumieni przez membranę (B) przy różnych stężeniach początkowych jonów  $BrO_3^-$  w roztworze modelowym, przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{NaCl} = 200$  mM)



Rys. 3.59. Porównanie efektywności usuwania jonów bromianowych (A) oraz ich średnich strumieni przez membranę (B) dla różnych stężeń początkowych jonów  $BrO_3^-$  w roztworze modelowym, przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{NaCl} = 300$  mM)

Oceniając właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego należy uwzględnić również wielkość przecieku NaCl z odbiornika do roztworu zasilającego (tab. 3.24). Stwierdzono, że największy przeciek soli zachodzi przez membranę AFN. Wysoka zawartość wody (47,3 %) w membranie świadczy o obecności dużych przestrzeni w sieci polimerowej, czyli o jej niskim stopniu usieciowania. Oznacza to, że luźna struktura membrany AFN umożliwia szybki przepływ nie tylko jonów napędowych (jonów  $Cl^-$ ), ale także ułatwia transport współjonów (jonów  $Na^+$ ) z odbiornika do roztworu zasilającego przy ich wysokim gradiencie stężeń (200 i 300 mM NaCl). W efekcie, do oczyszczanego roztworu transportowane są aniony chlorkowe oraz kationy sodowe, co powoduje wzrost zasolenia oczyszczanej wody. Natomiast membrany AMV i ACS posiadają bardziej

usieciowaną matrycę polimeru, na co wskazuje niska zawartość wody w membranie, wynosząca, odpowiednio, 18,9 i 21,7 %. To z kolei ogranicza przepływ współjonów z odbiornika do roztworu oczyszczanego.

Tab. 3.24. Przepływ soli z roztworu odbierającego do modelowego roztworu zasilającego dla badanego zakresu stężeń jonów bromianowych ( $50 - 200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), przy użyciu różnych membran anionowymiennych oraz różnych stężeń soli w odbiorniku

Membrana	Przepływ NaCl ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) przy stężeniu soli w odbiorniku:			
	50 mM	100 mM	200 mM	300 mM
Selemion AMV	0	0 – 0,029	0	0
Neosepta ACS	0	0 – 0,007	0 – 0,006	0 – 0,008
Neosepta AFN	0	0	0,099 – 0,201	0,298 – 0,349

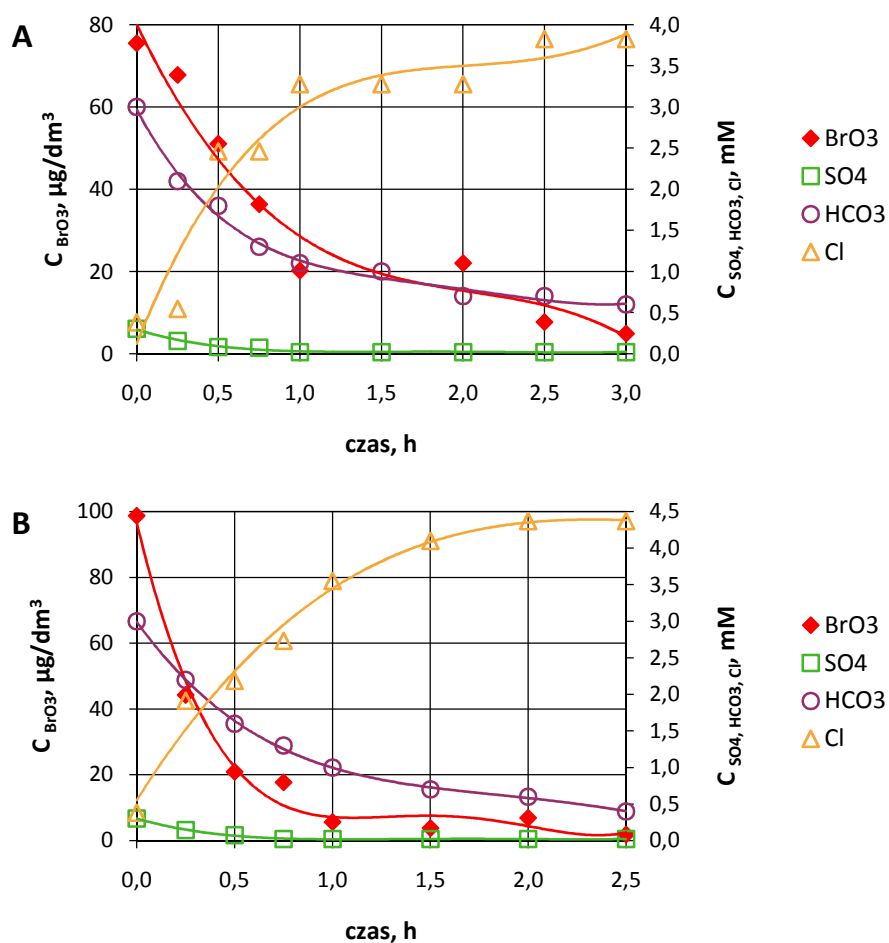
Reasumując, dializa Donnana z membraną Selemion AMV zapewnia najwyższą efektywność usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego charakteryzującego się stosunkowo wysokim stężeniem anionów. Najlepsze efekty wymiany anionów (przy jednoczesnym braku przepływu soli) uzyskano przy zastosowaniu wysokiego stężenia soli w odbiorniku równego 300 mM NaCl. Skuteczność usunięcia bromianów wyniosła 85 % dla roztworu o stężeniu  $50 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  oraz 100 % dla roztworu o stężeniu 100 i  $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Oznacza to, że zastosowanie wysokiego stężenia soli w roztworze odbierającym pozwala obniżyć stężenie bromianów poniżej stężenia dopuszczalnego w wodzie do picia (tj. poniżej  $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ).

### 3.7. Usuwanie jonów bromianowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana

Do usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej zastosowano dwa rodzaje membran anionowymiennych: Selemion AMV i Neosepta ACS. Membrany tego typu pozwalają na uzyskanie korzystnych efektów w zakresie usuwania bromianów z roztworu wodnego oraz charakteryzują się niskim przepływem soli z odbiornika do roztworu zasilającego. Natomiast, z powodu znacznego przepływu soli z roztworu odbierającego przez membranę Neosepta AFN, nie stosowano jej na tym etapie badań.

#### 3.7.1. Dializa Donnana z membraną Selemion AMV

Na rysunku 3.60 przedstawiono przebieg wymiany anionów w wodzie o stężeniu  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  w procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV.



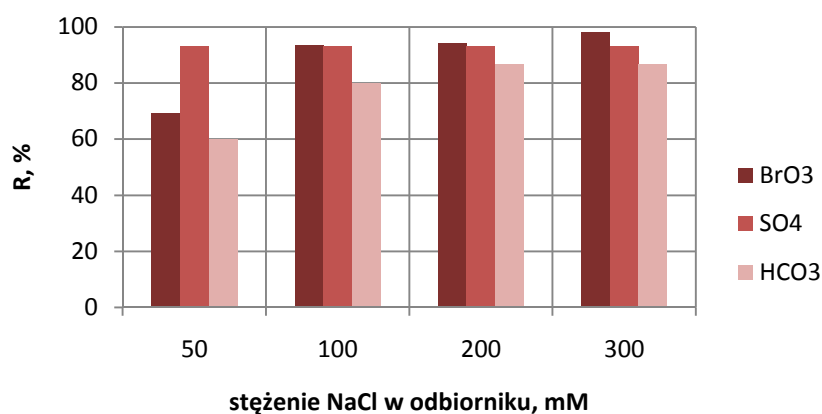
Rys. 3.60. Przebieg wymiany anionów w wodzie naturalnej przy użyciu membrany Selemon AMV:  $C_{\text{BrO}_3^-} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , (A)  $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ ; (B)  $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$

Analizując wyniki badań można zauważyć (podobnie jak w procesie wymiany anionów w wodzie naturalnej zawierającej jony bromkowe), że jonem usuwanym z największą szybkością są wodorowęglany. Średni strumień jonów  $\text{HCO}_3^-$  (do osiągnięcia stężenia minimalnego bromianów) przez membranę osiąga wartości od 0,053 do 0,086  $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  (tab. 3.25), a skuteczność wymiany wodorowęglanów na chlorki wynosi od 60 do 87 % (rys. 3.61). Siarczany są transportowane znacznie wolniej przez membranę: średni strumień jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  jest 2 – 3-krotnie mniejszy w porównaniu ze średnim strumieniem jonów  $\text{HCO}_3^-$  i wynosi 0,027  $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ . Przyczyną jest stosunkowo niskie stężenie siarczanów (0,3 mM), które jest o rząd wielkości mniejsze od stężenia wodorowęglanów (2,9 mM). Skuteczność wymiany siarczanów na jony chlorkowe jest wysoka i wynosi 93 %. Z kolei, średni strumień bromianów jest o trzy rzędy wielkości mniejszy od średniego strumienia wodorowęglanów. Jest to spowodowane niskim stężeniem bromianów w wodzie, które jest o trzy rzędy wielkości mniejsze od stężenia jonów  $\text{HCO}_3^-$ . Pomimo tego, jony bromianowe usuwane są z wody z wysoką

skutecznością: od 69 do 98 %. Spowodowane jest to ich relatywnie małym rozmiarem (0,351 nm), w porównaniu z pozostałymi anionami: siarczanami (0,379 nm) i wodorowęglanami (0,394 nm) [161].

Tab. 3.25. Średnie strumienie jonów usuwanych z wody naturalnej oraz stężenia końcowe anionów w oczyszczonej wodzie po dializie Donnana, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Selemion AMV,  $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku	czas procesu	Średni strumień jonu			Stężenie końcowe jonu po DD		
		$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{SO}_4}$	$J_{\text{HCO}_3}$	$C_{\text{BrO}_3}$	$C_{\text{SO}_4}$	$C_{\text{HCO}_3}$
mM	h	mol/m <sup>2</sup> ·h			μg/dm <sup>3</sup>	mM	
50	1,5	$0,022 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,086	26,1	0,02	1,2
100	3,0	$0,013 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,057	4,9	0,02	0,6
200	3,5	$0,019 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,053	7,2	0,02	0,4
300	2,5	$0,022 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,074	1,9	0,02	0,4



Rys. 3.61. Skuteczność usuwania anionów z wody naturalnej w procesie z membraną Selemion AMV przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym ( $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Porównując strumień bromianów (tab. 3.25) ze strumieniem bromków (tab. 3.7) przez membranę anionowymienną AMV zaobserwowano, że jony bromianowe są 14 – 16 razy wolniej transportowane do odbiornika w porównaniu z jonami bromkowymi. Przyczyną jest zarówno rozmiar jak i stężenie początkowe obu jonów. Jon  $\text{BrO}_3^-$  charakteryzuje się większym promieniem jonu hydratyzowanego (0,351 nm) niż jon  $\text{Br}^-$  (0,330 nm) [161]. Ponadto, stężenie początkowe bromianów jest 5-krotnie mniejsze od stężenia bromków, toteż udział bromianów w strumieniu anionów transportowanych z wody do roztworu odbierającego jest odpowiednio mniejszy. To

z kolei powoduje wydłużenie czasu procesu celem osiągnięcia minimalnego stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$  w oczyszczonej wodzie.

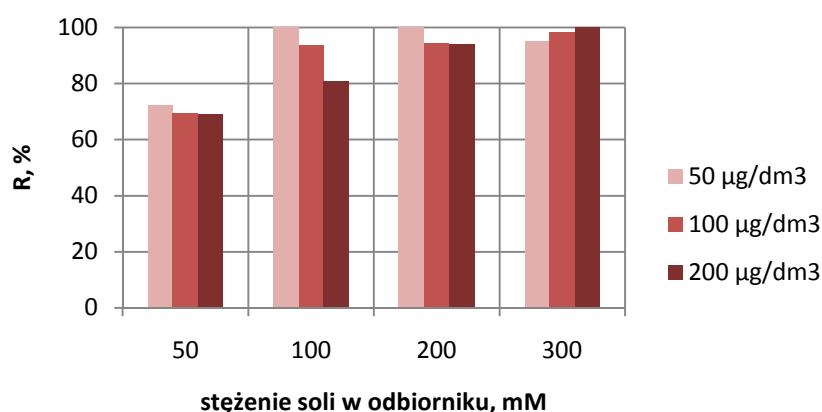
Biorąc pod uwagę stężenie soli w roztworze odbierającym, stwierdzono, że już przy najniższym stężeniu NaCl równym 50 mM, uzyskuje się relatywnie wysoką skuteczność wymiany bromianów na jony chlorkowe (69 %) (rys. 3.61). Jednakże pożądaný efekt, czyli obniżenie stężenia bromianów w wodzie oczyszczonej poniżej stężenia dopuszczalnego (czyli poniżej  $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) uzyskano przy stężeniu soli równym 100 mM NaCl (rys. 3.61, tab. 3.25). W tych warunkach skuteczność usunięcia bromianów wyniosła 94 %. Zaobserwowano, że wzrost stężenia soli (do 300 mM) poprawia efektywność procesu wymiany bromianów na jony chlorkowe do 98 %. Ze względu na relatywnie długi czas procesu wymagany do osiągnięcia minimalnego stężenia bromianów w wodzie (w porównaniu z czasem procesu dla jonów bromkowych) uzyskano większą efektywność usunięcia jonów towarzyszących: siarczanów i wodorowęglanów. Skuteczność wymiany jonów  $\text{HCO}_3^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  rośnie od 60 % (50 mM) do 87 % (300 mM), natomiast efektywność usunięcia siarczanów wynosi 93 % (dla stężenia soli od 50 do 300 mM).

Warto również zwrócić uwagę na średnie strumienie anionów usuwanych z wody naturalnej przy zastosowaniu różnych stężeń soli w odbiorniku. W tabeli 3.26 porównano strumienie anionów dla wspólnego czasu procesu, 0,75 h. Można zauważyć, że wzrost gradientu stężeń jonów napędowych z 50 do 300 mM poprawia szybkość usuwania bromianów z wody o 150 %. Natomiast, wzrost siły napędowej procesu nie wpływa w istotny sposób na szybkość usuwania pozostałych anionów: strumień wodorowęglanów rośnie tylko o 13 % (przy zmianie stężenia z 50 do 100 mM NaCl), natomiast strumień siarczanów jest stały w całym badanym zakresie stężenia NaCl w odbiorniku. Jest to spowodowane stosunkowo dużym promieniem jonu hydratyzowanego siarczanów i wodorowęglanów względem bromianów.

Tab. 3.26. Strumienie jonów usuwanych z wody naturalnej dla czasu procesu równego 0,75 h, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Selemion AMV,  $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

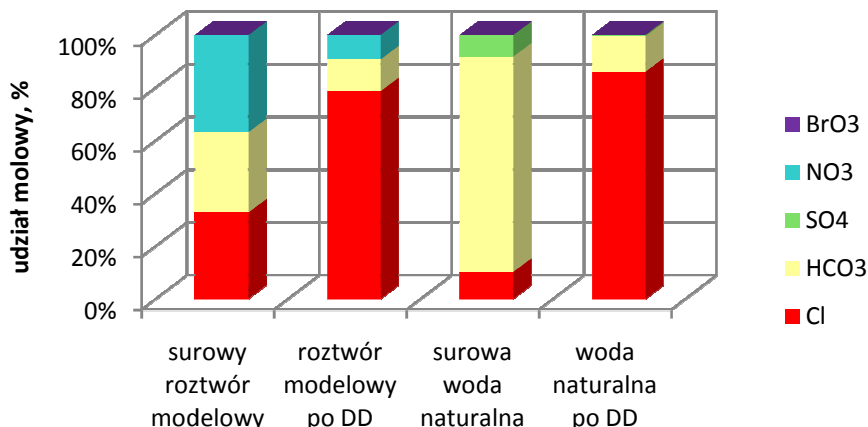
Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	Średni strumień jonu		
	$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{SO}_4}$	$J_{\text{HCO}_3}$
	mol/m <sup>2</sup> ·h		
50	$0,024 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,144
100	$0,029 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,163
200	$0,059 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,163
300	$0,060 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,163

Badaniom poddano również wodę naturalną o zróżnicowanym stężeniu początkowym jonów bromianowych: od 50 do 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  (rys. 3.62). Zaobserwowano, że w przypadku wody o względnie niskim stężeniu jonów bromianowych (50 i 100  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), zadowalający efekt (czyli obniżenie stężenia bromianów poniżej poziomu dopuszczalnego) można uzyskać przy relatywnie niskim stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM NaCl. Skuteczność wymiany jonów  $\text{BrO}_3^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  wynosi 100 % (dla 50  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) i 94 % (dla 100  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Aby uzyskać pożądany efekt podczas oczyszczania wody o wysokim stężeniu bromianów (200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), należy użyć odpowiednio dużego stężenia soli w odbiorniku, 300 mM NaCl. Wówczas skuteczność usunięcia bromianów wynosi 100 %.



Rys. 3.62. Skuteczność usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej przy użyciu membrany Selemion AMV, przy różnym stężeniu początkowym bromianów (50, 100, 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (50, 100, 200, 300 mM NaCl)

Zaobserwowano także, że skuteczność wymiany jonów bromianowych na jony chlorkowe w wodzie naturalnej jest wyraźnie większa (69 – 100 %), niż w roztworze modelowym (37 – 100 %), dla tego samego zakresu stężeń jonów bromianowych. Jest to, oczywiście, skutkiem różnicy w składzie jonowym badanych roztworów. Woda naturalna charakteryzuje się 2,5-krotnie mniejszym stopniem zasolenia (sumaryczne stężenie anionów wynosi 3,6 mmol/ $\text{dm}^3$ ) niż roztwór modelowy (9 mmol/ $\text{dm}^3$ ). Ponadto, głównymi anionami w wodzie są aniony o stosunkowo dużym rozmiarze promienia jonu hydratyzowanego (wodorowęglany i siarczany). Z kolei, w roztworze modelowym obok wodorowęglanów występują azotany, jony o niewielkim rozmiarze. Powyższe dane wskazują, że w procesie wymiany anionów konkurencyjność anionów towarzyszących bromianom w wodzie naturalnej jest mniejsza, niż w roztworze modelowym. Rysunek 3.63 obrazuje różnice w składzie jonowym roztworu modelowego oraz wody naturalnej przed i po procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV.

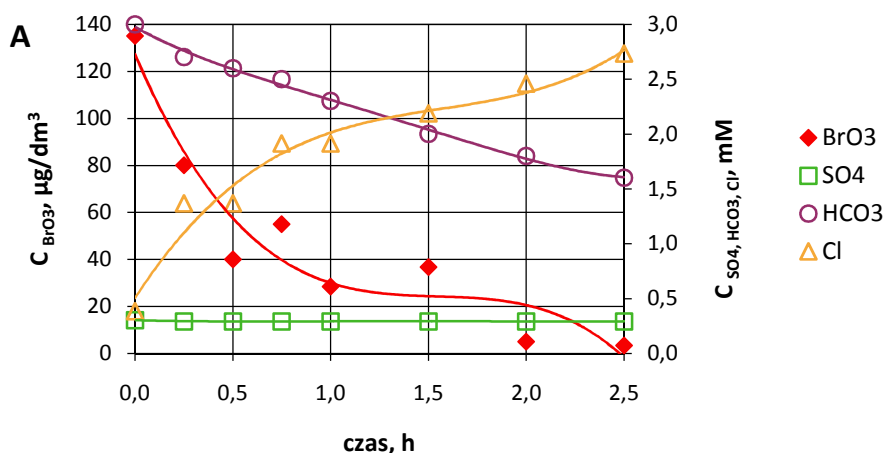


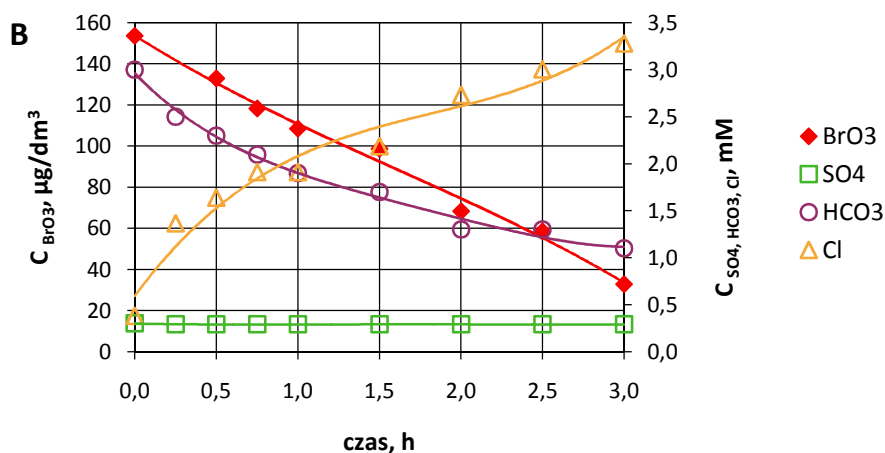
Rys. 3.63. Skład jonowy roztworu surowego przed i po procesie wymiany anionów przez membranę Selemion AMV ( $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

W wodzie naturalnej, udział molowy jonów chlorkowych po dializie Donnana zwiększył się z 10,3 do 86,1 %, natomiast udział molowy pozostałych anionów zmniejszył się: bromianów – z 0,016 do 0,001 %, siarczanów – z 8,2 do 0,5 % i wodorowęglanów – z 81,5 do 13,5 %. Natomiast w roztworze modelowym, udział molowy jonów chlorkowych po dializie Donnana zwiększył się z 32,9 do 78,7 %, jednocześnie zmniejszeniu uległ udział molowy bromianów – z 0,008 do 0,003 %, azotanów – z 36,8 do 9,2 % i wodorowęglanów – z 30,3 do 12,0 %.

### 3.7.2. Dializa Donnana z membraną Neosepta ACS

Rysunek 3.64 przedstawia spadek stężenia anionów (w wyniku wymiany na jony chlorkowe) z wody naturalnej o stężeniu  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  w procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS.





Rys. 3.64. Przebieg wymiany anionów w wodzie naturalnej przy użyciu membrany Neosepta ACS:

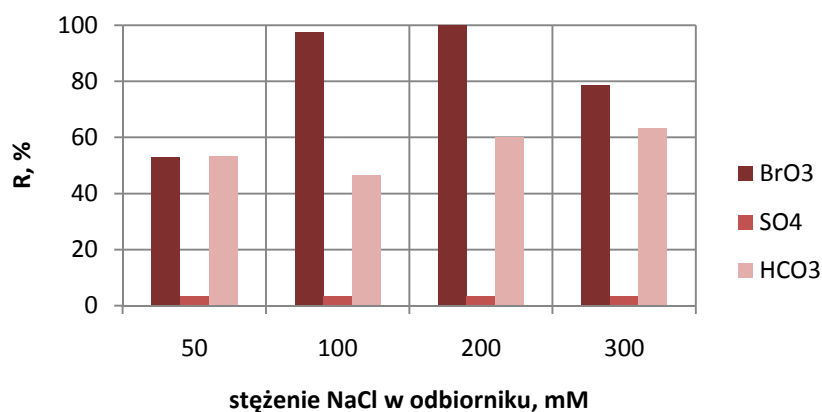
$$C_{BrO_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3, \text{ (A) } C_{NaCl} = 100 \text{ mM}; \text{ (B) } C_{NaCl} = 300 \text{ mM}$$

Zwarta struktura powierzchniowa membrany ACS powoduje znaczne obniżenie szybkości i skuteczności usuwania dużych anionów w porównaniu ze standardową membraną AMV. Średni strumień wodorowęglanów jest mniejszy od 28 do 37 % w porównaniu z membraną Selemion AMV i wynosi od 0,041 do 0,055 mol/m<sup>2</sup>·h (tab. 3.27). Skuteczność wymiany jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> na jony Cl<sup>-</sup> jest również niższa i wynosi od 47 do 63 % (rys. 3.65). Jony SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> są niemal całkowicie zatrzymywane przez membranę: usunięcie siarczanów z wody wynosi tylko 3 %, a średni strumień jonów wynosi 0,001 mol/m<sup>2</sup>·h i jest o 96 % mniejszy w porównaniu z membraną AMV. Efektem skutecznego zatrzymania towarzyszących anionów jest zwiększenie skuteczności usuwania bromianów. Średni strumień jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> wzrasta z 0,013·10<sup>-3</sup> – 0,022·10<sup>-3</sup> mol/m<sup>2</sup>·h dla membrany AMV (tab. 3.25) do 0,020·10<sup>-3</sup> – 0,029·10<sup>-3</sup> mol/m<sup>2</sup>·h dla membrany ACS (tab. 3.27). Natomiast skuteczność wymiany bromianów na jony chlorkowe wynosi od 53 do 100 %.

Tab. 3.27. Średnie strumienie jonów usuwanych z wody naturalnej oraz stężenia końcowe anionów w oczyszczonej wodzie po dializie Donnana, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Neosepta ACS,  $C_{BrO_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku	czas procesu	Średni strumień jonu			Stężenie końcowe jonu po DD		
		$J_{BrO_3}$	$J_{SO_4}$	$J_{HCO_3}$	$C_{BrO_3}$	$C_{SO_4}$	$C_{HCO_3}$
mM	h	mol/m <sup>2</sup> ·h			µg/dm <sup>3</sup>	mM	
50	1,5	0,024·10 <sup>-3</sup>	0,001	0,054	57,3	0,29	1,9
100	2,5	0,029·10 <sup>-3</sup>	0,001	0,041	3,3	0,29	1,6
200	2,5	0,020·10 <sup>-3</sup>	0,001	0,055	0	0,29	1,2
300	3,0	0,023·10 <sup>-3</sup>	0,001	0,048	32,9	0,29	1,1





Rys. 3.65. Skuteczność usuwania anionów z wody naturalnej w procesie z membraną Neosepta ACS przy różnych stężeniach soli w roztworze odbierającym ( $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

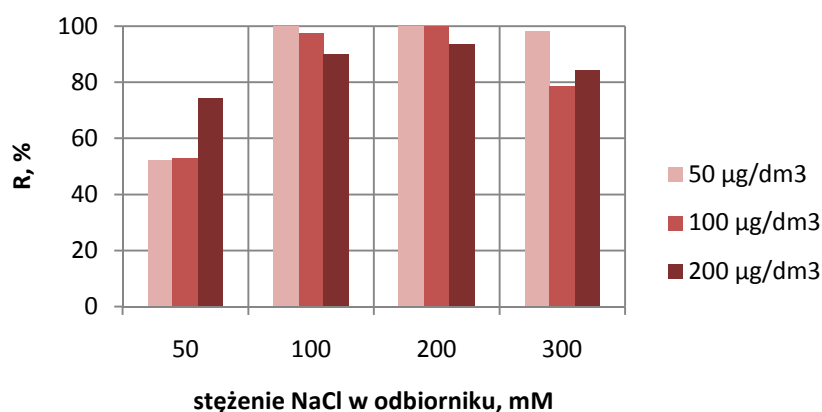
Biorąc pod uwagę wpływ stężenia NaCl w odbiorniku na efektywność usuwania anionów z wody stwierdzono, że najniższą skuteczność usunięcia bromianów uzyskano przy najniższym stężeniu soli równym 50 mM NaCl. Niski gradient stężeń jonów napędowych pomiędzy roztworami spowodował, że już po 1,5 h trwania procesu uzyskano względnie niewielkie stężenie jonów chlorkowych w odbiorniku. Oznacza to, że brak było siły napędowej procesu, która umożliwiałaby dalszy transport anionów z roztworu zasilającego do odbiornika przeciwko (rosnącemu z czasem) ich gradientowi stężeń. Zatem, po 1,5 h trwania procesu uzyskano minimalne (możliwe do osiągnięcia) stężenie bromianów w oczyszczonej wodzie, a skuteczność usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$  wynosiła 53 %. Wzrost stężenia soli z 50 do 200 mM poprawia efektywność wymiany zarówno bromianów jak i wodorowęglanów na jony chlorkowe: skuteczność wymiany jonów  $\text{BrO}_3^-$  wzrosła do 100 %, natomiast jonów  $\text{HCO}_3^-$  – z 53 do 60 %. Z kolei przy najwyższym stężeniu soli (300 mM) efektywność usunięcia bromianów obniżyła się do 79 %. Prawdopodobnie przyczyną jest zwiększony udział wodorowęglanów w całkowitym strumieniu anionów z roztworu zasilającego do odbiornika. W efekcie uzyskano wzrost skuteczności usunięcia wodorowęglanów (do 63 %).

Analizując średnie strumienie anionów usuwanych z wody naturalnej (dla wspólnego czasu procesu równego 0,75 h) stwierdzono, że wzrost gradientu stężeń jonów napędowych (tj. chlorków) z 50 do 100 mM poprawia szybkość usuwania bromianów z wody, jednocześnie obniżając udział wodorowęglanów w całkowitym strumieniu anionów transportowanych do odbiornika (tab. 3.28). Natomiast dalszy wzrost stężenia NaCl w roztworze odbierającym nie wpływa w istotny sposób na szybkość usuwania anionów z wody. Zatem, wymagany jest odpowiednio długi czas procesu celem uzyskania minimalnego stężenia bromianów w wodzie (2,5 h przy zastosowaniu 200 mM NaCl w odbiorniku).

Tab. 3.28. Strumienie jonów usuwanych z wody naturalnej dla czasu procesu równego 0,75 h, przy różnych stężeniach NaCl w odbiorniku (membrana Neosepta ACS,  $C_{\text{BrO}_3^-} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

Stężenie NaCl w odbiorniku, mM	Średni strumień jonu		
	$J_{\text{BrO}_3^-}$	$J_{\text{SO}_4}$	$J_{\text{HCO}_3^-}$
	mol/m <sup>2</sup> ·h		
50	$0,034 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,078
100	$0,060 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,050
200	$0,037 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,095
300	$0,030 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,093

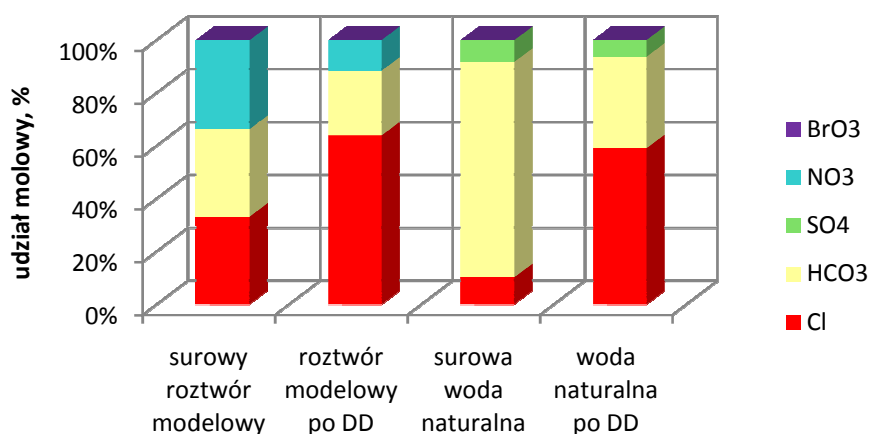
Przeanalizowano także efektywność usunięcia bromianów z wody zawierającej różne stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$  (50 – 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Stwierdzono, że dializa Donnana z membraną ACS zapewnia usunięcie bromianów poniżej stężenia dopuszczalnego w wodzie o stężeniu 50 i 100  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Przy zastosowaniu niskiego stężenia soli w roztworze odbierającym, równego 100 mM NaCl, osiągnięto skuteczność wymiany bromianów na jony chlorkowe na poziomie 98 – 100 % (rys. 3.66). Z kolei, poddając oczyszczaniu wodę o stężeniu 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , najwyższą efektywność procesu (93 %) uzyskano dla 200 mM NaCl w odbiorniku. Pomimo, iż membrana ACS zapewnia wysoką skuteczność usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$  z wody, nie obniżono stężenia bromianów poniżej poziomu dopuszczalnego, czyli poniżej 10  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ .



Rys. 3.66. Skuteczność usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej przez membranę Neosepta ACS, przy różnym stężeniu początkowym bromianów (50, 100, 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), dla różnych stężeń soli w odbiorniku (50, 100, 200, 300 mM NaCl)

Analizując efektywność usuwania bromianów z wody naturalnej oraz z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana z membraną ACS, zaobserwowano, że otrzymane

zależności mają podobny charakter do tych otrzymanych w procesach z membraną AMV. Stwierdzono, że skuteczność wymiany bromianów na jony chlorkowe jest dużo wyższa dla wody naturalnej (52 – 100 %) niż dla roztworu modelowego (37 – 70 %), w tym samym zakresie stężeń jonów bromianowych. Zjawisko to jest uzasadnione, gdyż anionami konkurencyjnymi dla jonów  $\text{BrO}_3^-$  w wodzie są siarczany i wodorowęglany (efektywnie blokowane przez membranę). Oznacza to, że jony bromianowe usuwane są z roztworu zasilającego ze znacznie większą szybkością: ich średni strumień przez membranę jest dużo wyższy (od 64 do 167 %) dla wody naturalnej w porównaniu z roztworem modelowym. Zatem, minimalne stężenie jonów  $\text{BrO}_3^-$  w wodzie osiągane jest w krótszym czasie, przy jednocześnie wyższej skuteczności ich usunięcia. Rysunek 3.67 przedstawia różnice w składzie jonowym roztworu modelowego oraz wody naturalnej przed i po procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS.

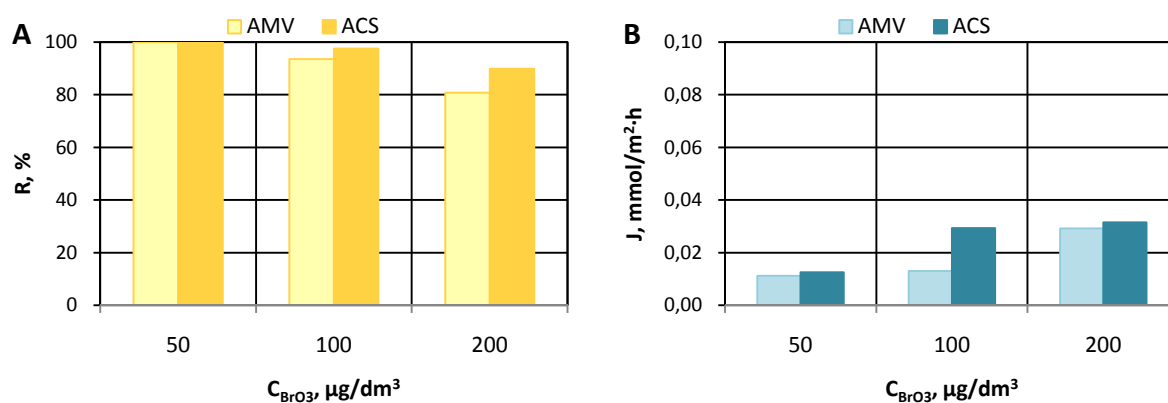


Rys. 3.67. Skład jonowy roztworu surowego przed i po procesie wymiany anionów przez membranę Neosepta ACS ( $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

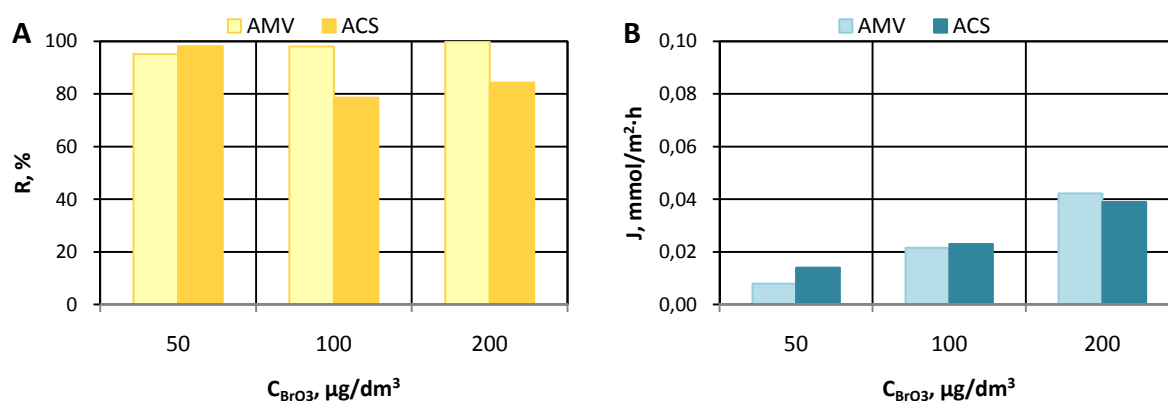
W przypadku wody naturalnej, udział molowy jonów chlorkowych po dializie Donnana zwiększył się z 10,3 do 59,1 %, natomiast udział molowy pozostałych anionów zmniejszył się: bromianów – z 0,029 do 0,001 %, siarczanów – z 8,2 do 6,3 % i wodorowęglanów – z 81,5 do 34,6 %. Natomiast w przypadku roztworu modelowego, udział molowy jonów chlorkowych po dializie Donnana zwiększył się z 33,2 do 63,9 %, jednocześnie zmniejszeniu uległ udział molowy bromianów – z 0,010 do 0,005 %, azotanów – z 33,7 do 11,6 % i wodorowęglanów – z 33,1 do 24,5 %.

### 3.7.3. Ocena właściwości membran anionowymiennych w zakresie usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana

Porównując efekty usuwania bromianów z wody przy użyciu membran Selemion AMV oraz Neosepta ACS, stwierdzono, że zadowalającą skuteczność usuwania tych jonów z wody charakteryzującej się niższym stężeniem bromianów ( $50$  i  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) uzyskuje się już przy stężeniu NaCl w odbiorniku równym  $100 \text{ mM}$ . Skuteczność wymiany bromianów na jony chlorkowe wynosi od  $94$  do  $100 \%$  dla membrany AMV oraz od  $98$  do  $100 \%$  dla membrany ACS (rys. 3.68 A). Dzięki wysokiej efektywności procesu, stężenie bromianów zostaje obniżone poniżej stężenia dopuszczalnego, czyli poniżej  $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Natomiast, aby spełnić ten warunek, dla wody o relatywnie wysokim stężeniu bromianów ( $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), należy zastosować standardową membranę AMV oraz wysokie stężenie soli w odbiorniku ( $300 \text{ mM}$ ). W takich warunkach, membrana AMV pozwala uzyskać  $100 \%$  skuteczność usunięcia bromianów (rys. 3.69 A). Membrana monoanionoselektywna (Neosepta ACS) także pozwala uzyskać wysoką efektywność procesu ( $90$  i  $93 \%$  przy stężeniu soli, odpowiednio,  $100$  i  $200 \text{ mM}$ ), jednakże biorąc pod uwagę stosunkowo wysokie stężenie początkowe bromianów ( $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) nie zostaje spełniony warunek dotyczący obniżenia bromianów poniżej  $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Analizując średnie strumienie jonów bromianowych przez membranę stwierdzono, iż wartości te są wyższe dla membrany ACS w porównaniu z membraną AMV (rys. 3.68 B, 3.69 B). Oznacza to, że wymagany jest krótszy czas procesu dla membrany monoanionoselektywnej.



Rys. 3.68. Porównanie efektywności usuwania jonów bromianowych (A) oraz ich średnich strumieni przez membranę (B) dla różnych stężeń początkowych jonów  $\text{BrO}_3^-$  w wodzie naturalnej, przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )



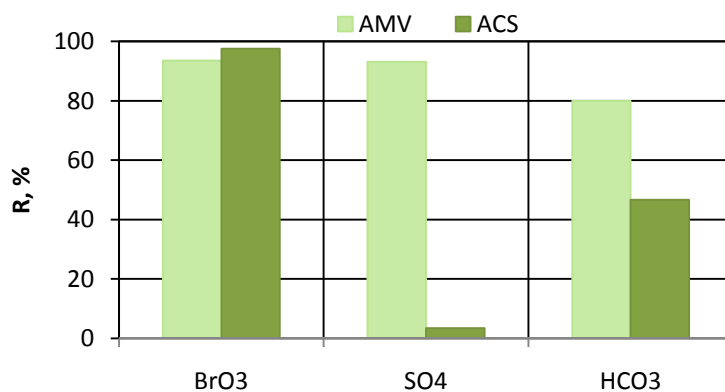
Rys. 3.69. Porównanie efektywności usuwania jonów bromianowych (A) oraz ich średnich strumieni przez membranę (B) dla różnych stężeń początkowych jonów  $\text{BrO}_3^-$  w wodzie naturalnej, przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$ )

Biorąc pod uwagę przeciek soli z roztworu odbierającego do oczyszczanej wody, stwierdzono że wielkość ta jest porównywalna dla obu badanych membran (tab. 3.29). Zbliżone wartości przecieku soli są efektem podobnej zawartości wody, która wynosi: 18,9 % dla membrany AMV oraz 21,7 % dla membrany ACS.

Tab. 3.29. Przeciek soli z roztworu odbierającego do wody dla badanego zakresu stężeń jonów bromianowych ( $50 - 200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) przy użyciu różnych membran anionowymiennych oraz różnych stężeń soli w odbiorniku

Membrana	Przeciek NaCl ( $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ) przy stężeniu soli w odbiorniku:			
	50 mM	100 mM	200 mM	300 mM
Selemion AMV	0 – 0,009	0,007 – 0,011	0,010 – 0,015	0,020 – 0,032
Neosepta ACS	0 – 0,028	0,015 – 0,023	0,002 – 0,020	0 – 0,014

Podsumowując można stwierdzić, że obie membrany (Selemion AMV oraz Neosepta ACS) zapewniają wysoką efektywność usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej. W przypadku wody o relatywnie niskim stężeniu bromianów ( $50 - 100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), stężenie tych jonów zostaje obniżone poniżej stężenia dopuszczalnego już przy zastosowaniu niskiego stężenia soli w odbiorniku (100 mM NaCl). Jednakże membrana monoanionoselektywna (Neosepta ACS) pozwala osiągnąć wyższe strumienie bromianów (co skutkuje krótszym czasem procesu), a także zatrzymuje znaczną część jonów wodorowęglanowych (53 %), których obecność jest pożądana w wodzie przeznaczanej do spożycia (szczególnie przy niskim zasoleniu wody) (rys. 3.70).



Rys. 3.70. Skuteczność usuwania bromianów i towarzyszących anionów z wody przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

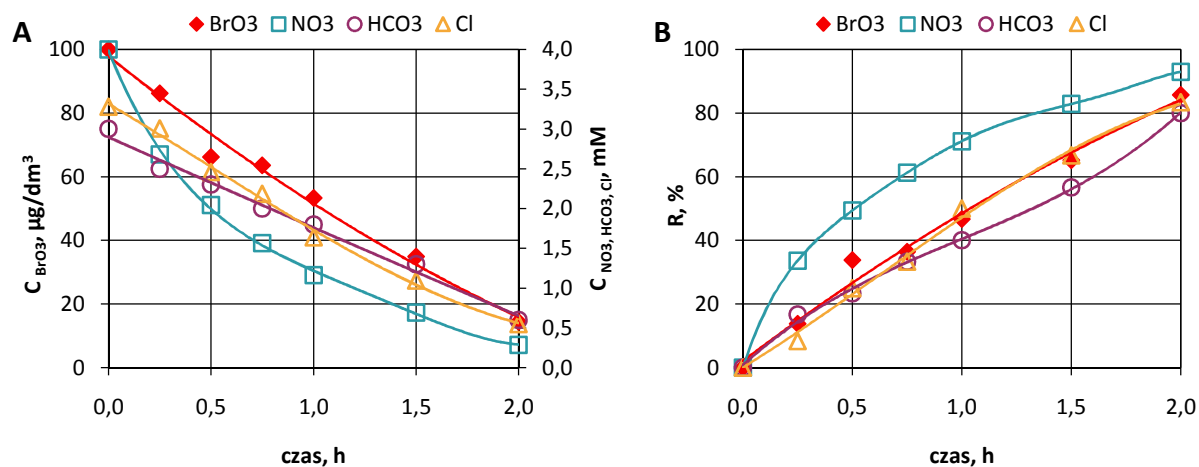
Z kolei, poddając wymianie anionów wodę charakteryzującą się wyższym stężeniem bromianów ( $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), należy zastosować standardową membranę anionowymienną (Selemion AMV) oraz odpowiednio wysokie stężenie soli w odbiorniku (300 mM). W tych warunkach uzyskuje się najwyższą efektywność procesu (100 %), która pozwoliła obniżyć stężenie jonów  $\text{BrO}_3^-$  poniżej stężenia normowanego.

### 3.8. Usuwanie jonów bromianowych z roztworu modelowego w procesie elektrodializy

Proces elektrodializy roztworu modelowego prowadzono przy trzech gęstościach prądu: 20, 25 i 30 A/m<sup>2</sup>. Wartości te przyjęto na podstawie wyznaczonych doświadczalnie gęstości granicznych dla badanego roztworu (przy założeniu 75. % usunięcia soli), opisanych w rozdz. 3.4.1.

#### 3.8.1. Elektrodializa z membranami AMX/CMX

Na rysunku 3.71 przedstawiono przebieg elektrodializy roztworu modelowego zawierającego jony bromianowe o stężeniu początkowym 100 µg/dm<sup>3</sup>, przy gęstości prądu 20 A/m<sup>2</sup>.



Rys. 3.71. Spadek stężenia (A) i skuteczność usuwania (B) anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX (100 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>,  $i = 20$  A/m<sup>2</sup>)

Z przedstawionych danych wynika, że w procesie elektrodializy z diluatu zostają skutecznie usunięte zarówno typowe aniony (azotany, chlorki i wodorowęglany) oraz szkodliwe jony bromianowe. Skuteczność usunięcia bromianów wynosi 86 %, natomiast pozostałych anionów – od 80 % (wodorowęglany) do 93 % (azotany). Zaobserwowano (podobnie jak w procesie elektrodializy roztworu modelowego zawierającego jony bromkowe), że jony HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> usuwane są z najniższą skutecznością wśród badanych anionów. Jest to spowodowane największym rozmiarem promienia hydratyzowanego jonu wodorowęglanowego (0,394 nm), w porównaniu do pozostałych anionów: bromianów (0,351 nm), azotanów (0,335 nm) oraz chlorków (0,332 nm) [161].

Jednocześnie zaobserwowano, że występują różnice w szybkości usuwania anionów z roztworu. Jony azotanowe usuwane są najszybciej z diluatu: średni strumień tych jonów wynosi od 0,301 do 0,376 mol/m<sup>2</sup>·h (tab. 3.30). Chlorki usuwane są z nieco mniejszą szybkością (0,242 – 0,371 mol/m<sup>2</sup>·h). Natomiast wodorowęglany są usuwane wolniej z oczyszczanego roztworu, w porównaniu z szybkością usuwania azotanów i chlorków, ponieważ, jak już wspomniano, jon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> jest największy spośród trzech wymienionych anionów. Z kolei, relatywnie niska wartość strumienia jonów bromianowych (0,054·10<sup>-3</sup> – 0,083·10<sup>-3</sup> mol/m<sup>2</sup>·h) jest związana z bardzo niskim stężeniem tych jonów w roztworze: stężenie jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> jest o trzy rzędy wielkości mniejsze od stężenia każdego z pozostałych anionów. W związku z powyższym, udział jonów bromianowych w przenoszeniu ładunku elektrycznego jest odpowiednio mniejszy.

Tab. 3.30. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego przy różnych gęstościach prądu (membrany AMX/CMX, C<sub>BrO<sub>3</sub></sub> = 100 µg/dm<sup>3</sup>)

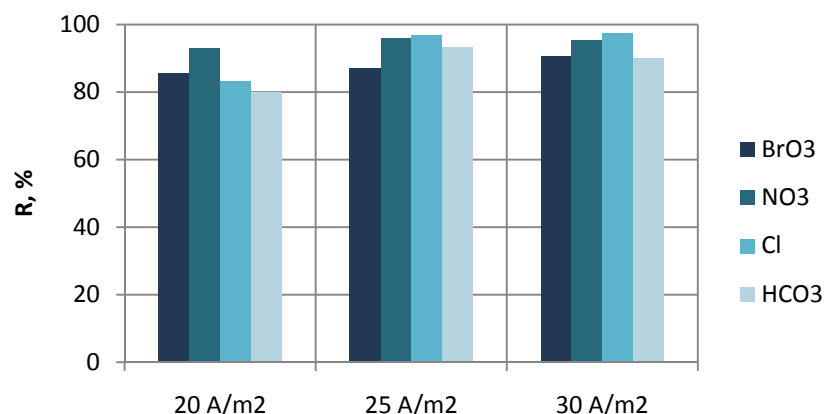
I, A/m <sup>2</sup>	czas procesu	Średni strumień jonu			
		J <sub>BrO<sub>3</sub></sub>	J <sub>NO<sub>3</sub></sub>	J <sub>Cl</sub>	J <sub>HCO<sub>3</sub></sub>
	h	mol/m <sup>2</sup> ·h			
20	2,0	0,059·10 <sup>-3</sup>	0,328	0,242	0,213
25	2,0	0,054·10 <sup>-3</sup>	0,301	0,276	0,245
30	1,5	0,083·10 <sup>-3</sup>	0,376	0,371	0,315

Porównując strumienie jonów bromianowych (tab. 3.30) ze strumieniami jonów bromkowych (tab. 3.10) w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX stwierdzono, że strumień bromianów jest o rząd wielkości mniejszy od strumienia bromków. Przyczyną jest zarówno większy rozmiar jonów bromianowych oraz ich 5-krotnie mniejsze stężenie początkowe, w porównaniu z jonami bromkowymi. Zatem, udział bromianów w strumieniu anionów transportowanych z diluatu do koncentratu jest odpowiednio mniejszy. W efekcie, skuteczność usunięcia bromianów jest niższa (86 – 91 %), niż bromków (92 – 100 %).

W następnej części badań przeanalizowano wpływ gęstości prądu na efektywność elektrodializy. Zaobserwowano, że ze wzrostem gęstości prądu rośnie zarówno skuteczność oraz szybkość usuwania anionów z diluatu. W badanym zakresie gęstości prądu (od 20 do 30 A/m<sup>2</sup>) usunięcie bromianów wzrasta od 86 do 91 %, azotanów – od 93 do 96 %, chlorków – od 83 do 98 %, a wodorowęglanów – od 80 do 93 % (rys. 3.72). Jednocześnie, średni strumień bromianów wzrasta o 41 %, azotanów – o 15 %, chlorków – o 53 %, a wodorowęglanów – o 48 % (tab. 3.30). Powyższy efekt jest wynikiem rosnącej szybkości przenoszenia ładunku elektrycznego (którego nośnikami są jony) wraz ze wzrostem gęstości prądu. Ponadto, w wyniku zwiększonej

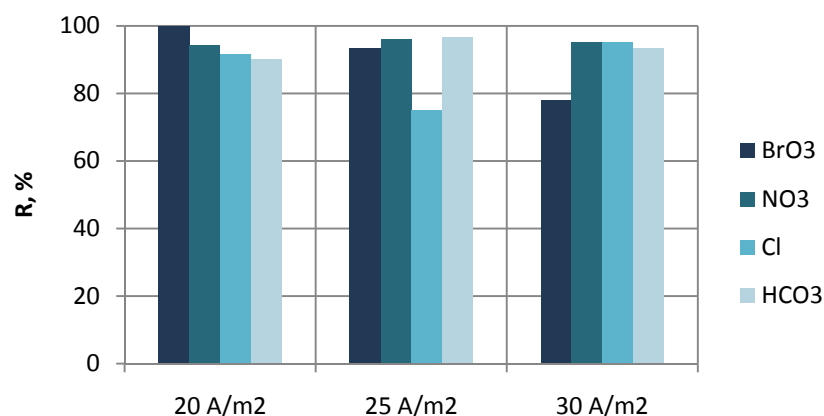


szybkości transportu jonów bromianowych do koncentratu, skróceniu ulega czas procesu do osiągnięcia minimalnego stężenia bromianów w diluacie: z 2 h (przy gęstościach prądu 20 i 25 A/m<sup>2</sup>) do 1,5 h (przy gęstości prądu 30 A/m<sup>2</sup>).

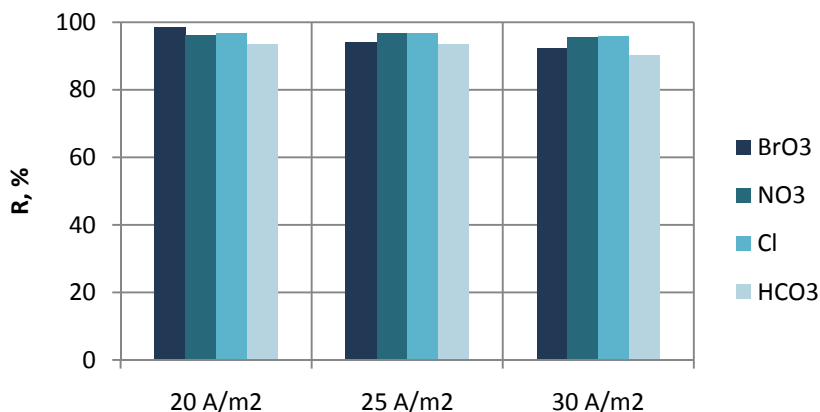


Rys. 3.72. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX (100 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>)

Dla pozostałych badanych stężeń bromianów (50 i 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) uzyskano podobne wyniki, jednakże wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania bromianów nie był jednoznaczny, jak w przypadku roztworu o stężeniu 100 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Uzyskano od 78 do 100 % usunięcia bromianów z roztworu o stężeniu 50 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 3.73) oraz od 92 do 98 % usunięcia tych jonów z roztworu o stężeniu 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 3.74). Przy czym, najwyższe efektywności uzyskano dla najniższej gęstości prądu (20 A/m<sup>2</sup>).



Rys. 3.73. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX (50 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>)

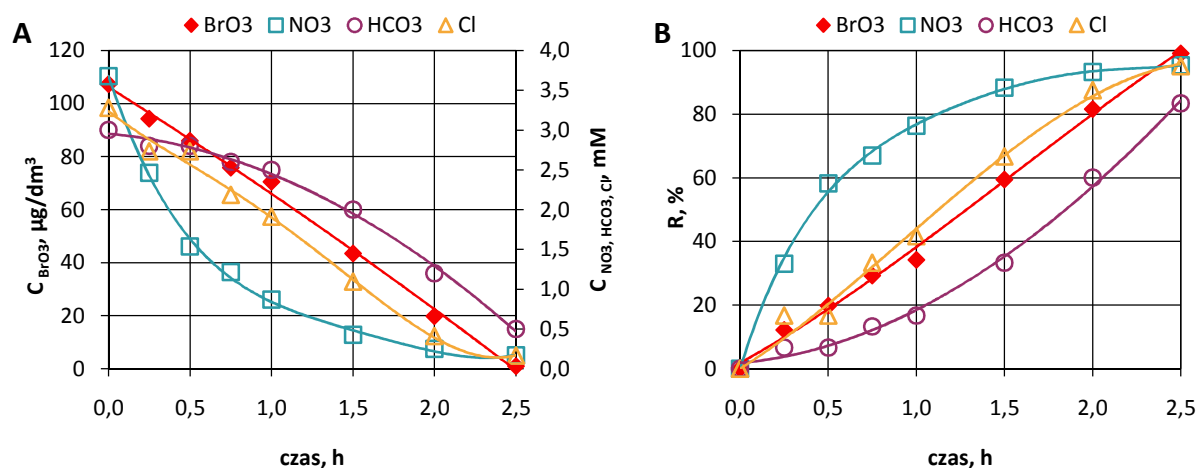


Rys. 3.74. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX ( $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ )

Wyniki badań wskazują, że proces elektrodializy z membranami AMX/CMX umożliwia obniżenie stężenia jonów bromianowych w oczyszczonym roztworze poniżej stężenia dopuszczalnego, w całym badanym zakresie stężeń tych jonów (od  $50$  do  $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Najwyższą efektywność usunięcia bromianów z roztworu o stężeniu  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  osiągnięto przy gęstości prądu równej  $30 \text{ A/m}^2$ . Skuteczność ta wyniosła  $91 \%$ , czyli stężenie końcowe jonów  $\text{BrO}_3^-$  w wodzie wynosiło  $9,5 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Z kolei poddając oczyszczaniu roztwór zawierający  $50$  lub  $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , najlepsze efekty uzyskano przy najniższej gęstości prądu,  $20 \text{ A/m}^2$  (odpowiednio,  $100$  i  $98 \%$  usunięcia bromianów z diluatu). Oznacza to, że bromiany zostały całkowicie usunięte z wody o stężeniu  $50 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Z kolei po elektrodializy roztworu o stężeniu  $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , stężenie końcowe bromianów wynosiło  $3,3 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ .

### 3.8.2. Elektrodializa z membranami ACS/CMX

Na rysunku 3.75 przedstawiono przebieg elektrodializy roztworu modelowego zawierającego jony bromianowe o stężeniu początkowym  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , przy gęstości prądu  $20 \text{ A/m}^2$ . Analizując wyniki badań można zauważyć, że zastosowanie membrany monoanionoselektywnej (Neosepta ACS) powoduje nieznaczne wydłużenie czasu procesu (do  $2,5 \text{ h}$ ) w porównaniu z procesem ze standardową membraną anionowymienną Neosepta AMX (czas procesu wynosił  $2 \text{ h}$ ). Z powodu dłuższego czasu procesu dla membrany ACS, uzyskano wyższą skuteczność usuwania anionów:  $99 \%$  usunięcia bromianów,  $95 \%$  usunięcia azotanów i chlorków oraz  $83 \%$  usunięcia wodorowęglanów.



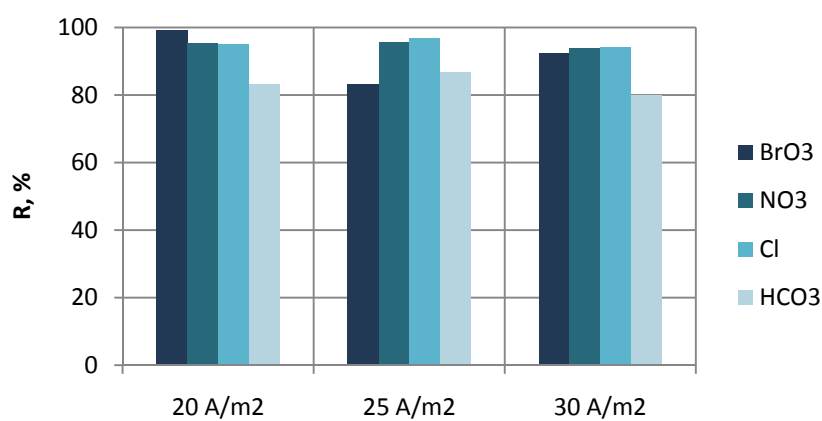
Rys. 3.75. Spadek stężenia (A) i skuteczność usuwania (B) anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ,  $i = 20 \text{ A/m}^2$ )

Jednocześnie zaobserwowano, że szybkość transportu jonów towarzyszących (azotanów, chlorków i wodorowęglanów) przez membranę ACS (tab. 3.31) jest niższa w porównaniu z membraną AMX (tab. 3.30). Natomiast strumienie bromianów dla obu membran osiągają podobne wartości. Powyższy efekt należy wiązać z wyższymi oporami podczas przepływu anionów przez membranę monoanionoselektywną. Ponadto, ze względu na silnie usieciowaną strukturę powierzchniową membrany ACS, występuje stosunkowo mały strumień wodorowęglanów oraz ich niska skuteczność usunięcia względem pozostałych anionów. Przyczyną jest, oczywiście, ograniczony przepływ dużych jonów jednowartościowych, czyli wodorowęglanów, przez membranę monoanionoselektywną. Z kolei niski strumień bromianów względem pozostałych anionów usuwanych z diluatu, wynika z względnie niskiego stężenia początkowego tych jonów w roztworze.

Tab. 3.31. Średnie strumienie jonów usuwanych z roztworu modelowego przy różnych gęstościach prądu (membrany ACS/CMX,  $C_{\text{BrO}_3^-} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

I, A/m <sup>2</sup>	czas procesu	Średni strumień jonu			
		J <sub>BrO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	J <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	J <sub>Cl<sup>-</sup></sub>	J <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>
	h	mol/m <sup>2</sup> ·h			
20	2,5	$0,058 \cdot 10^{-3}$	0,245	0,218	0,178
25	2,0	$0,058 \cdot 10^{-3}$	0,303	0,276	0,229
30	1,5	$0,083 \cdot 10^{-3}$	0,382	0,359	0,284

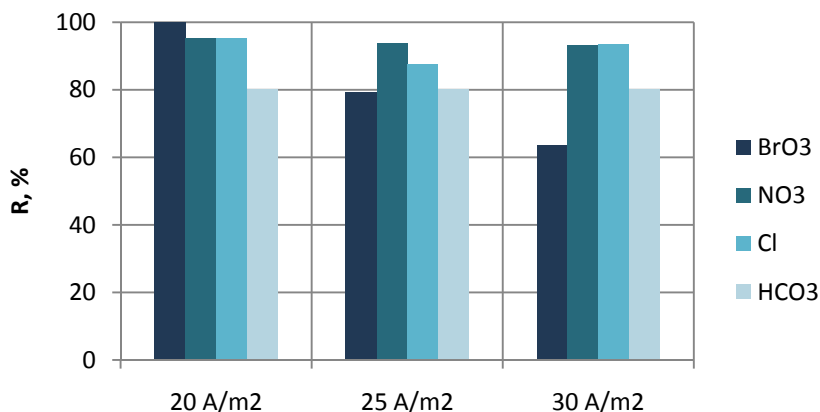
Biorąc pod uwagę wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów w procesie z membraną ACS stwierdzono, że zmiana wartości tego parametru nie ma jednoznacznego wpływu na efektywność procesu. Zaobserwowano, że wzrost gęstości prądu do 25 A/m<sup>2</sup> powoduje wyraźne pogorszenie skuteczności usuwania bromianów (z 99 do 83 %), jednak w procesie prowadzonym przy najwyższej gęstości prądu (30 A/m<sup>2</sup>) usunięcie jonów ulega poprawie (do 92 %) (rys. 3.76). W przypadku jonów towarzyszących, wzrost gęstości prądu także nie wpływa w znaczący sposób na skuteczność ich usunięcia z diluatu. W badanym zakresie gęstości prądu (20 – 30 A/m<sup>2</sup>) skuteczność usunięcia azotanów wynosi od 94 do 95 %, chlorków – od 94 do 97 %, a wodorowęglanów od 80 do 87 %.



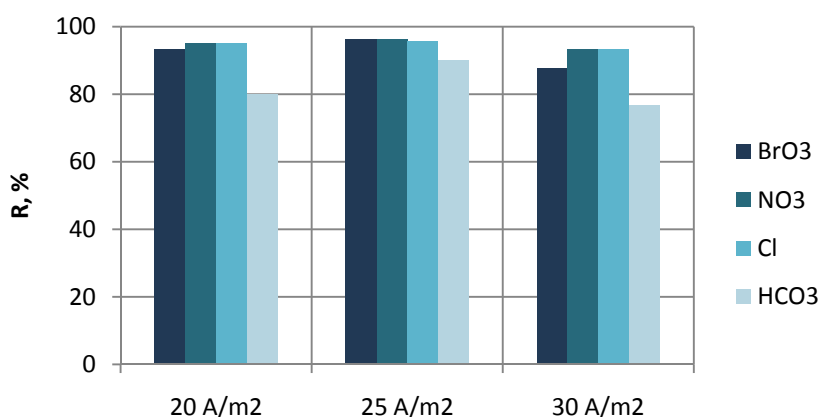
Rys. 3.76. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX (100 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>)

Analizując wpływ gęstości prądu na szybkość transportu anionów przez membranę ACS, stwierdzono, że średni strumień bromianów uległa poprawie o 43 % dopiero przy najwyższej badanej gęstości prądu (30 A/m<sup>2</sup>). Z kolei, wśród jonów towarzyszących, wzrost gęstości prądu z 20 do 30 A/m<sup>2</sup> zwiększa szybkość przenoszenia azotanów o 56 %, chlorków o 65 %, a wodorowęglanów o 60 %.

Dla pozostałych badanych stężeń jonów bromianowych w roztworze (50 i 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), uzyskano podobne zależności jak w przypadku procesu z membranami AMX/CMX. Zaobserwowano, że wzrost gęstości prądu nie wpływa w jednoznaczny sposób na skuteczność usunięcia jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dla roztworu o stężeniu 50 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> wzrost gęstości prądu z 20 do 30 A/m<sup>2</sup> obniża efektywność procesu ze 100 do 64 % (rys. 3.77). Z kolei podczas oczyszczania roztworu o stężeniu 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> skuteczność usunięcia bromianów zmienia się w przedziale od 88 % (30 A/m<sup>2</sup>) do 96 % (25 A/m<sup>2</sup>) (rys. 3.78).



Rys. 3.77. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $50 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ )



Rys. 3.78. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z roztworu modelowego w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ )

Proces elektrodializy z membranami ACS/CMX (podobnie jak proces z membranami AMX/CMX) pozwala usunąć bromiany poniżej stężenia dopuszczalnego dla całego zakresu stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$  w roztworze ( $50 - 200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Poddając oczyszczaniu roztwór modelowy o niższym stężeniu jonów bromianowych ( $50$  i  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), najlepsze efekty uzyskano przy niskiej gęstości prądu równej  $20 \text{ A/m}^2$ . Skuteczność usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$  wyniosła  $99 \%$  (końcowe stężenie wynosiło  $1 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) i  $100 \%$ , odpowiednio, dla  $50$  i  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Natomiast poddając elektrodializie roztwór zawierający wysokie stężenie bromianów ( $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) należy użyć wyższej gęstości prądu ( $25 \text{ A/m}^2$ ) w celu obniżenia stężenia bromianów poniżej stężenia dopuszczalnego. W tych warunkach, skuteczność usunięcia bromianów osiągnęła  $96 \%$ , zatem końcowe stężenie tych jonów w wodzie oczyszczonej było na poziomie  $7,5 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ .

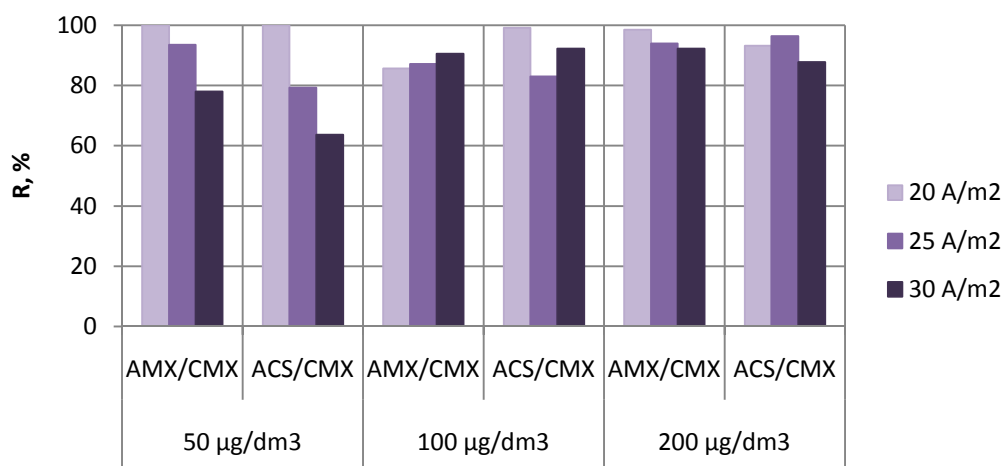
### 3.8.3. Ocena efektywności procesu elektrodializy z membranami AMX/CMX oraz ACS/CMX w zakresie usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego

W tabeli 3.32 zestawiono średnie strumienie jonów bromianowych usuwanych z roztworu modelowego w procesie elektrodializy przy użyciu różnych membran anionowymiennych (Neosepta AMX lub Neosepta ACS).

Tab. 3.32. Porównanie średnich strumieni jonów bromianowych usuwanych z roztworu modelowego przy użyciu różnych membran anionowymiennych

Średni strumień jonów bromianowych, mmol/m <sup>2</sup> ·h						
gęstość prądu, A/m <sup>2</sup>	50 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		100 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		200 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	
	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX
20	0,030	0,036	0,059	0,058	0,114	0,094
25	0,035	0,036	0,054	0,058	0,130	0,133
30	0,037	0,034	0,083	0,083	0,172	0,175

Uzyskane wyniki badań wskazują, że rodzaj zastosowanej membrany w procesie elektrodializy nie wpływa na szybkość usuwania bromianów z roztworu. Ponadto, uzyskano podobną efektywność usunięcia bromianów dla obu membran, która wynosi od 78 do 100 % dla membran AMX/CMX oraz od 64 do 100 % dla membran ACS/CMX (rys. 3.79). Natomiast, parametrem różnicującym skuteczność usuwania bromianów jest gęstość prądu w procesie elektrodializy. Podczas oczyszczania roztworu zawierającego 50 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, uzyskano całkowite usunięcie tych jonów przy najniższej gęstości prądu (20 A/m<sup>2</sup>) zarówno dla membrany AMX oraz ACS. Z kolei, przy stężeniu jonów bromianowych w roztworze wynoszącym 100 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, skuteczność usunięcia tych jonów dla membran AMX/CMX wynosi 91 % przy zastosowaniu najwyższej badanej gęstości prądu równej 30 A/m<sup>2</sup>. Natomiast, aby uzyskać podobnie wysoką skuteczność usunięcia bromianów (99 %) dla membran ACS/CMX należy zastosować relatywnie niską gęstość prądu równą 20 A/m<sup>2</sup>. Przy najwyższym badanym stężeniu jonów bromianowych w roztworze zasilającym (tj. 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), efektywność ich usunięcia wynosi 98 % (dla AMX/CMX) oraz 96 % (dla ACS/CMX) przy gęstości prądu równej, odpowiednio, 20 i 25 A/m<sup>2</sup>. Ponadto, należy podkreślić, że zastosowanie w procesie elektrodializy zarówno standardowej membrany anionowymiennej (Neosepta AMX) bądź membrany monoanionoselekttywnej (Neosepta ACS) pozwala obniżyć stężenie bromianów poniżej stężenia dopuszczalnego (tj. poniżej 10 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) w całym badanym zakresie stężenia tych jonów (50 – 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>).



Rys. 3.79. Skuteczność usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego przy różnym stężeniu początkowym (50, 100, 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), dla różnych gęstości prądu (20, 25 i 30 A/m<sup>2</sup>)

Oceniając właściwości membran jonowymiennych w zakresie usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego należy uwzględnić również wskaźnik zużycia energii na transport jonów w badanych procesach (tab. 3.33). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w procesach z membraną monoanionoselektywną (Neosepta ACS) uzyskano wyższe zużycie energii w porównaniu z procesem ze standardową membraną anionowymienną (Neosepta AMX). Jest to związane ze specyficzną strukturą membrany ACS, która posiada na swej powierzchni cieką silnie usieciowaną warstwę. Zatem, membrana ta stwarza większe opory podczas transportu jonów, co w efekcie powoduje większe zużycie energii.

Tab. 3.33. Porównanie zużycia energii na transport jonów w procesie elektrodializy przy użyciu różnych membran anionowymiennych

Wskaźnik zużycia energii (W <sub>e</sub> ), Wh/dm <sup>3</sup>						
gęstość prądu, A/m <sup>2</sup>	50 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		100 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		200 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	
	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX
20	0,22	0,30	0,18	0,34	0,36	0,35
25	0,47	0,48	0,45	0,45	0,43	0,47
30	0,40	0,39	0,41	0,44	0,41	0,40

Biorąc pod uwagę zarówno wskaźnik zużycia energii oraz skuteczność usunięcia bromianów z roztworu modelowego, można przyjąć, że najkorzystniej jest prowadzić proces elektrodializy z membranami AMX/CMX. Membrany te zapewniają wysoką skuteczność usunięcia jonów

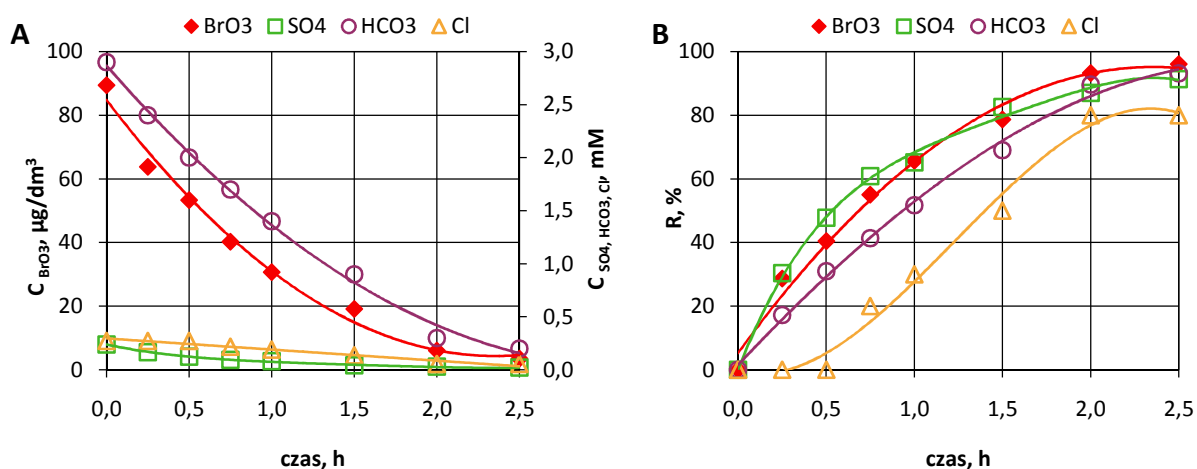
$\text{BrO}_3^-$ , co zapewnia obniżenie stężenia tych jonów poniżej stężenia normowanego, przy względnie niskim zużyciu energii. Poddając oczyszczaniu roztwór zawierający 50 lub 200  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , najlepsze rezultaty osiągnięto przy najniższej gęstości prądu ( $20 \text{ A}/\text{m}^2$ ) (uzyskano, odpowiednio, całkowite oraz 98. % usunięcie bromianów z diluatu). Natomiast oczyszczając roztwór zawierający bromiany o stężeniu  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ , najwyższą efektywność procesu (91 %) uzyskano przy najwyższej gęstości prądu równej  $30 \text{ A}/\text{m}^2$ .

### 3.9. Usuwanie jonów bromianowych z wody naturalnej w procesie elektrodializy

Proces elektrodializy wody naturalnej prowadzono przy trzech gęstościach prądu: 8, 14 i  $19 \text{ A}/\text{m}^2$ . Wartości te przyjęto na podstawie wyznaczonych doświadczalnie gęstości granicznych dla badanej wody (przy założeniu 65. % usunięcia soli), opisanych w rozdz. 3.5.1.

#### 3.9.1. Elektrodializa z membranami AMX/CMX

Na rysunku 3.80 przedstawiono przebieg elektrodializy wody naturalnej zawierającej jony bromianowe o stężeniu początkowym  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , przy gęstości prądu  $8 \text{ A}/\text{m}^2$ .



Rys. 3.80. Spadek stężenia (A) i skuteczność usuwania (B) anionów z wody naturalnej w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX ( $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ,  $i = 8 \text{ A}/\text{m}^2$ )

Można zauważyć, że proces elektrodializy zapewnia wysokie usunięcie zarówno jonów bromianowych (96 %) oraz anionów towarzyszących: siarczanów (91 %), wodorowęglanów (93 %) oraz chlorków (80 %). Natomiast, zwraca uwagę zróżnicowana szybkość usuwania anionów z wody, która związana jest z udziałem molowym poszczególnych anionów. Wodorowęglany, jony o największym udziale molowym (80,9 %), usuwane są z wody z największą szybkością (tab. 3.34). Udział molowy chlorków (10,7 %) i siarczanów (8,4 %) jest



wyrażnie mniejszy niż wodorowęglanów, co powoduje, że średnie strumienie tych jonów są odpowiednio niższe. Z kolei jony bromianowe, ze względu na znikomy udział w ładunku anionów (0,02 %), usuwane są z wody z najmniejszą szybkością. Powyższe dane wskazują, że w procesie elektrodializy głównym nośnikiem ujemnego ładunku elektrycznego są wodorowęglany, pomimo iż są to jony o największym rozmiarze. Natomiast, porównując średnie strumienie jonów chlorkowych i siarczanowych (przy gęstości prądu równej  $8 \text{ A/m}^2$ ) stwierdzono, że wartości te są zbliżone względem siebie. Należy przypomnieć, że aniony te znacznie różnią się pod względem rozmiaru promienia jonu hydratyzowanego: promień jonu chlorkowego wynosi  $0,332 \text{ nm}$ , natomiast jonu siarczanowego –  $0,379 \text{ nm}$  [161]. Wskazuje to, że chlorki powinny być znacznie szybciej przenoszone przez membranę niż siarczany. Jednakże, różnice te są niewielkie. Przyczyną porównywalnie szybkiego transportu dużych jonów siarczanowych względem małych jonów chlorkowych jest ich wartościowość. Siarczany, jako jony dwuwartościowe, są przyciągane ze zwiększoną siłą elektrostatyczną przez grupy jonowe o ładunku dodatnim (są to czwartorzędowe grupy amoniowe:  $\text{NR}_3^+$ ) znajdujące się wewnątrz matrycy membrany [119]. Siły te są większe w porównaniu z siłami działającymi na jony jednowartościowe, co przyspiesza transport siarczanów przez membranę.

Tab. 3.34. Średnie strumienie jonów usuwanych z wody przy różnych gęstościach prądu (membrany AMX/CMX,  $C_{\text{BrO}_3} = 100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ )

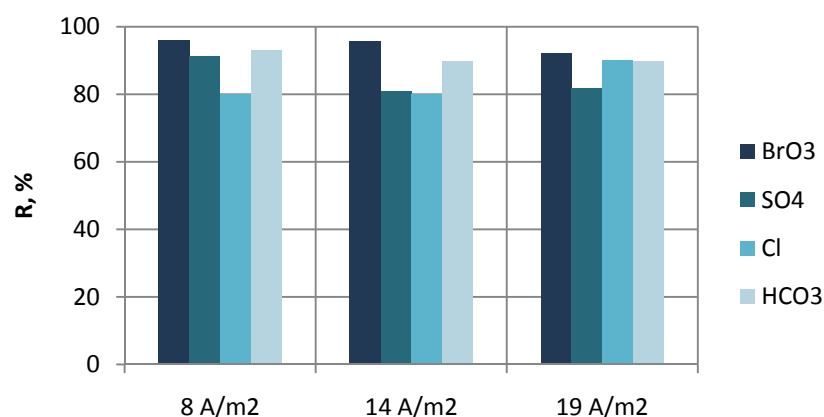
$I,$ $\text{A/m}^2$	czas procesu h	Średni strumień jonu			
		$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{SO}_4}$	$J_{\text{Cl}}$	$J_{\text{HCO}_3}$
		mol/m <sup>2</sup> ·h			
8	2,5	$0,047 \cdot 10^{-3}$	0,015	0,016	0,190
14	1,5	$0,083 \cdot 10^{-3}$	0,021	0,026	0,306
19	1,0	$0,121 \cdot 10^{-3}$	0,033	0,043	0,457

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem gęstości prądu rośnie szybkość przenoszenia anionów (tab. 3.34). Średni strumień bromianów wzrasta o 157 % co powoduje skrócenie procesu z 2,5 h ( $8 \text{ A/m}^2$ ) do 1 h ( $14 \text{ A/m}^2$ ). Wśród anionów towarzyszących, średni strumień siarczanów rośnie o 120 %, chlorków o 169 %, a wodorowęglanów o 141 %. Zatem, wraz ze wzrostem gęstości prądu rośnie przede wszystkim szybkość usuwania anionów o małym promieniu jonu hydratyzowanego: bromianów ( $0,351 \text{ nm}$ ) i chlorków ( $0,332 \text{ nm}$ ) [161]. Wskazuje to na rosnący udział tych jonów w przenoszeniu ładunku elektrycznego przez membranę.

Porównując strumienie jonów bromianowych (tab. 3.34) ze strumieniami jonów bromkowych (tab. 3.14) w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX stwierdzono, że

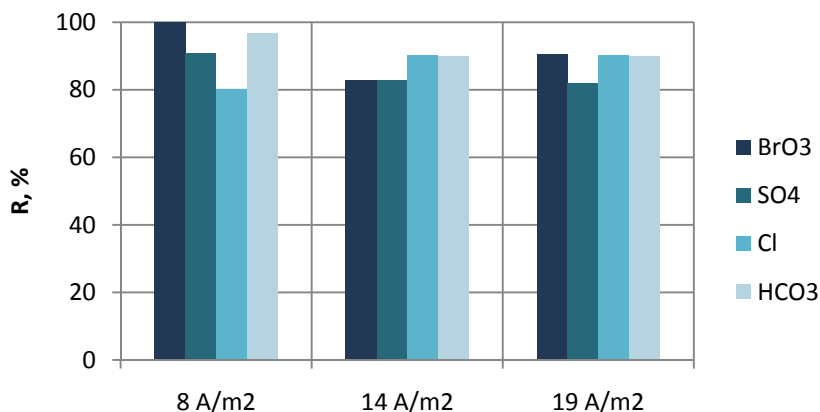
strumień bromianów jest o rząd wielkości mniejszy od strumienia bromków. Wynika to z różnic w rozmiarach obu jonów oraz ich stężeń początkowych. Stężenie bromianów jest 5-krotnie mniejsze od stężenia początkowego bromków. Ponadto, bromiany charakteryzują się większym promieniem jonu hydratywowanego (0,351 nm) niż bromki (0,330 nm). W związku z powyższym, udział bromianów w strumieniu anionów transportowanych z diluatu do koncentratu jest odpowiednio mniejszy. Wpływa to również na skuteczność usunięcia bromianów, która jest niższa (92 – 96 %), niż bromków (94 – 100 %).

Analizując wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody można zauważyć, że wraz z rosnącą wartością tego parametru efektywność usuwania jonów (z wyjątkiem chlorków) maleje. W badanym zakresie gęstości prądu (od 8 do 19 A/m<sup>2</sup>) skuteczność usuwania bromianów zmniejsza się z 96 do 92 %, siarczanów – z 91 do 82 % i wodorowęglanów – z 93 do 90 % (rys. 3.81). Jednocześnie wzrasta skuteczność usuwania chlorków: z 80 do 90 %. Zatem, najwyższą efektywność usunięcia bromianów (96 %) uzyskano przy najniższej gęstości prądu (8 A/m<sup>2</sup>), toteż końcowe stężenie tych jonów w oczyszczonej wodzie (4 µg/dm<sup>3</sup>) jest wyraźnie mniejsze od stężenia dopuszczalnego w wodzie do spożycia (10 µg/dm<sup>3</sup>).

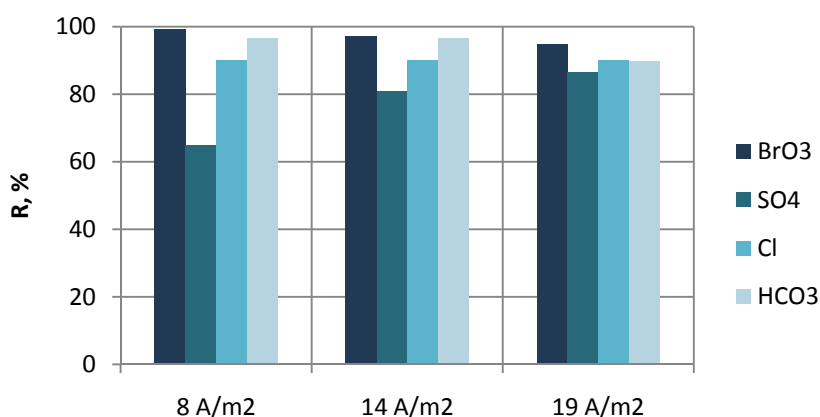


Rys. 3.81. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX (100 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>)

Dla pozostałych badanych stężeń bromianów w wodzie również uzyskano wysokie skuteczności ich usunięcia. Dla wody o stężeniu 50 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> skuteczność usunięcia jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> osiąga od 83 % (14 A/m<sup>2</sup>) do 100 % (8 A/m<sup>2</sup>) (rys. 3.82). Z kolei w wyniku elektrodializy oczyszczania wody o stężeniu 200 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> efektywność procesu wyniosła od 95 % (19 A/m<sup>2</sup>) do 99 % (8 A/m<sup>2</sup>) (rys. 3.83).



Rys. 3.82. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX ( $50 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ )

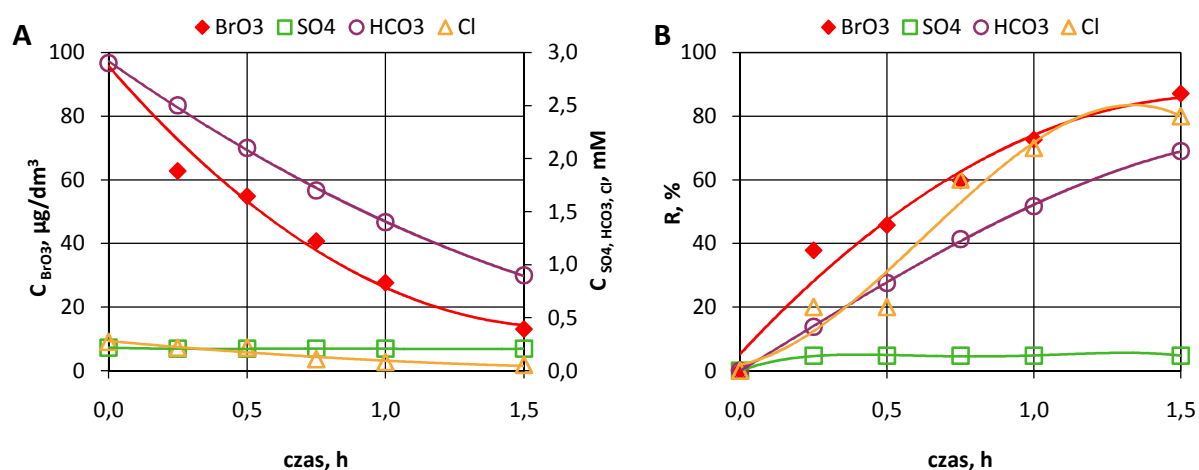


Rys. 3.83. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX ( $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ )

W związku z powyższym, można stwierdzić, że elektrodializa z membranami AMX/CMX pozwala uzyskać w pełni zadowalającą skuteczność usuwania bromianów z wody naturalnej w całym badanym zakresie stężeń tych jonów (od  $50$  do  $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Najwyższą efektywność usunięcia bromianów z wody osiągnięto przy najniższej gęstości prądu ( $8 \text{ A/m}^2$ ). Skuteczność ta wyniosła  $100 \%$  (dla  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ),  $96 \%$  (dla  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) oraz  $99 \%$  (dla  $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). W każdym przypadku stężenie końcowe bromianów (w zakresie:  $0 - 4 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) w oczyszczonej wodzie jest wyraźnie mniejsze od stężenia dopuszczalnego.

### 3.9.2. Elektrodializa z membranami ACS/CMX

Na rysunku 3.84 przedstawiono przebieg elektrodializy wody naturalnej zawierającej jony bromianowe o stężeniu początkowym  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , przy gęstości prądu  $8 \text{ A/m}^2$ .



Rys. 3.84. Spadek stężenia (A) i skuteczność usuwania (B) anionów z wody naturalnej w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ,  $i = 8 \text{ A/m}^2$ )

Stwierdzono, że zastosowanie membrany monoanionoselektywnej ACS w procesie elektrodializy pozwala na usunięcie jonów bromianowych z wysoką skutecznością (87 %), jednakże skuteczność ta jest znacznie niższa w porównaniu z procesem prowadzonym przy użyciu standardowej membrany anionowymiennej AMX (96 %). Z podobną skutecznością usuwane są z wody chlorki (80 %) oraz wodorowęglany (69 %). Jednocześnie obserwuje się znaczne ograniczenie transportu jonów siarczanowych: jony te są usuwane z wody ze skutecznością tylko 5 %. Jest to wynikiem zwartej struktury powierzchniowej membrany, która utrudnia przepływ stosunkowo dużych jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . Należy także zaznaczyć, że wodorowęglany, które charakteryzują się największym promieniem jonu hydratyzowanego (0,394 nm), usuwane są z wody z największą szybkością (tab. 3.35).

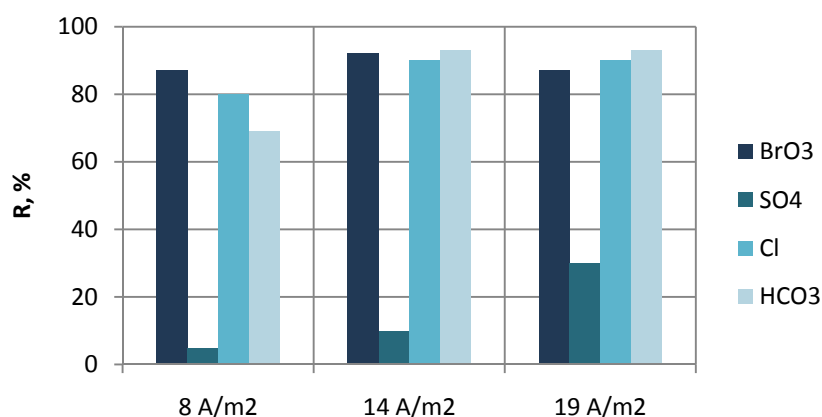
Tab. 3.35. Średnie strumienie jonów usuwanych z wody przy różnych gęstościach prądu (membrany ACS/CMX,  $C_{\text{BrO}_3} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

$I$ , $\text{A/m}^2$	czas procesu	Średni strumień jonu			
		$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{SO}_4}$	$J_{\text{Cl}}$	$J_{\text{HCO}_3}$
	h	mol/ $\text{m}^2 \cdot \text{h}$			
8	1,5	$0,081 \cdot 10^{-3}$	0,004	0,026	0,246
14	1,5	$0,080 \cdot 10^{-3}$	0,005	0,029	0,316
19	1,0	$0,118 \cdot 10^{-3}$	0,014	0,043	0,473

Przyczyną jest znaczący udział jonów  $\text{HCO}_3^-$  (80,9 %) w całkowitej ilości anionów w wodzie naturalnej. Zatem, jony wodorowęglanowe są głównym nośnikiem ujemnego ładunku elektrycznego w procesie elektrodializy. Siarczany, ze względu na duży rozmiar (0,379 nm) oraz

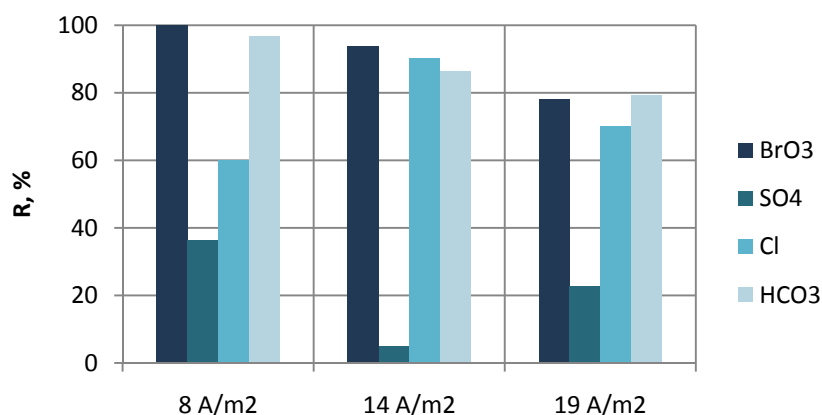
relatywnie niski udział molowy (8,4 %) usuwane są znacznie wolniej niż wodorowęglany. Ponadto, ze względu na ograniczony przepływ siarczanów przez membranę monoanionoselektywną (Neosepta ACS), uzyskano wyższe strumienie bromianów (przy gęstości prądu  $8 \text{ A/m}^2$ ), chlorków (przy gęstości prądu  $8$  i  $14 \text{ A/m}^2$ ) oraz wodorowęglanów (przy gęstości prądu  $8 - 19 \text{ A/m}^2$ ), w porównaniu ze standardową membraną anionowymienną (Neosepta AMX).

Stwierdzono, że wzrost gęstości prądu (z  $8$  do  $19 \text{ A/m}^2$ ) w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX nie ma jednoznacznego wpływu na efekty procesu. Zaobserwowano, że skuteczność usuwania bromianów i chlorków zmienia się w niewielkim stopniu: od  $87$  do  $92 \%$  (jony  $\text{BrO}_3^-$ ) oraz od  $80$  do  $90 \%$  (jony  $\text{Cl}^-$ ) (rys. 3.85). Natomiast wyraźnie zwiększa się usunięcie siarczanów i wodorowęglanów z wody: z  $5$  do  $30 \%$  (jony  $\text{SO}_4^{2-}$ ) oraz z  $69$  do  $93 \%$  (jony  $\text{HCO}_3^-$ ). Ten ostatni efekt może być skutkiem przekroczenia granicznej gęstości prądu – w warunkach niedoboru anionów w warstwie granicznej membrany anionowymiennnej w komorze diluatu, zwiększa się przepływ przez membranę tych anionów, które przy niskiej gęstości prądu są częściowo zatrzymywane przez membranę.

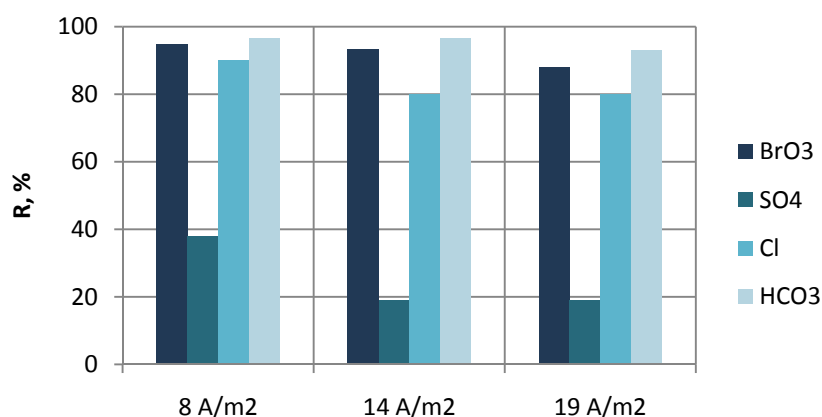


Rys. 3.85. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ )

W przypadku pozostałych badanych stężeń bromianów w wodzie uzyskano także wysokie skuteczności ich usuwania: od  $78 \%$  ( $19 \text{ A/m}^2$ ) do  $100 \%$  ( $8 \text{ A/m}^2$ ) dla wody o stężeniu  $50 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  oraz od  $88 \%$  ( $19 \text{ A/m}^2$ ) do  $95 \%$  ( $8 \text{ A/m}^2$ ) dla wody o stężeniu  $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  (rys. 3.86 i 3.87). Zatem, najwyższą efektywność usuwania bromianów z wody osiąga się przy niskiej gęstości prądu ( $8 \text{ A/m}^2$ ), a stężenie jonów  $\text{BrO}_3^-$  w oczyszczanej wodzie wynosi od  $0$  do  $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  (odpowiednio dla wody o stężeniu początkowym  $50$  i  $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ).



Rys. 3.86. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $50 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ )



Rys. 3.87. Wpływ gęstości prądu na skuteczność usuwania anionów z wody w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX ( $200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ )

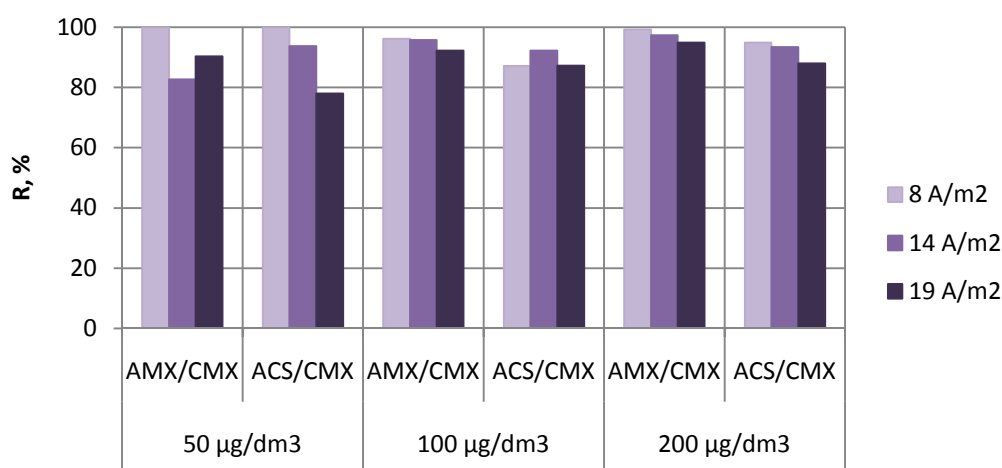
### 3.9.3. Ocena efektywności procesu elektrodializy z membranami AMX/CMX oraz ACS/CMX w zakresie usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej

W tabeli 3.36 zestawiono średnie strumienie jonów bromianowych usuwanych z wody naturalnej w procesie elektrodializy przy użyciu różnych membran anionowymiennych (Neosepta AMX lub Neosepta ACS). Można zauważyć, że rodzaj membrany anionowymiennej nie wpływa w istotny sposób na szybkość usuwania jonów bromianowych z wody. Natomiast widoczne są różnice w skuteczności usuwania jonów bromianowych (rys. 3.88). Przy zastosowaniu membran AMX/CMX uzyskano wyższą skuteczność usunięcia bromianów (w porównaniu z membranami ACS/CMX): od 83 do 100 % (dla  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), od 92 do 96 % (dla  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) oraz od 95 do 99 % (dla  $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Najwyższe skuteczności usunięcia jonów  $\text{BrO}_3^-$  uzyskano przy niskiej gęstości prądu ( $8 \text{ A}/\text{m}^2$ ). Należy zaznaczyć, że stężenie jonów  $\text{BrO}_3^-$  w oczyszczonej wodzie było

znacznie mniejsze od stężenia normowanego. Z kolei w wyniku zastosowania membran ACS/CMX uzyskano niższą efektywność procesu w zakresie usuwania jonów  $\text{BrO}_3^-$ : od 78 do 100 % (dla  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), od 87 do 92 % (dla  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) oraz od 88 do 95 % (dla  $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Należy podkreślić, że zastosowanie membrany monoanionoselektywnej pozwala obniżyć stężenie bromianów do wartości równej stężeniu dopuszczalnemu.

Tab. 3.36. Porównanie średnich strumieni jonów bromianowych usuwanych z wody naturalnej przy użyciu różnych membran anionowymiennych

Średni strumień jonów bromianowych, $\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$						
gęstość prądu, $\text{A}/\text{m}^2$	$50 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$		$100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$		$200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$	
	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX
8	0,026	0,024	0,047	0,081	0,105	0,096
14	0,039	0,045	0,083	0,080	0,179	0,172
19	0,064	0,071	0,121	0,118	0,263	0,237



Rys. 3.88. Skuteczność usuwania jonów bromianowych z wody przy różnym stężeniu początkowym ( $50, 100, 200 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ), dla różnych gęstości prądu ( $8, 14$  i  $19 \text{ A}/\text{m}^2$ )

Oceniając właściwości membran jonowymiennych w zakresie usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej należy uwzględnić wskaźnik zużycia energii na transport jonów w badanych procesach (tab. 3.37). Stwierdzono, że wartość wskaźnika  $W_e$  ma ścisły związek z czasem trwania procesu: w procesach o krótszym czasie trwania (do uzyskania minimalnego stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$  w oczyszczonej wodzie) – wskaźnik osiąga niskie wartości, natomiast w procesach o wydłużonym czasie trwania – wskaźnik charakteryzuje się wysokimi wartościami.

Tab. 3.37. Porównanie zużycia energii na transport jonów w procesie elektrodializy przy użyciu różnych membran anionowymiennych

Wskaźnik zużycia energii ( $W_e$ ), Wh/dm <sup>3</sup>						
gęstość prądu, A/m <sup>2</sup>	50 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		100 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>		200 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	
	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX	AMX/CMX	ACS/CMX
8	0,21	0,15	0,24	0,11	0,29	0,20
14	0,26	0,37	0,28	0,32	0,26	0,27
19	0,27	0,18	0,32	0,29	0,26	0,32

Uwzględniając zarówno skuteczność usuwania bromianów z wody naturalnej oraz zużycie energii w procesie ED stwierdzono, że najlepsze efekty można osiągnąć przy użyciu membran AMX/CMX. Najwyższą skuteczność usunięcia bromianów uzyskano już przy najniższej gęstości prądu (8 A/m<sup>2</sup>): 100 % (dla 50 µg/dm<sup>3</sup>), 96 % (dla 100 µg/dm<sup>3</sup>) oraz 99 % (dla 200 µg/dm<sup>3</sup>). Oznacza to, że końcowe stężenie bromianów w wodzie oczyszczonej zostaje obniżone znacznie poniżej stężenia dopuszczalnego i znajduje się w przedziale od 0 do 4 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.



### 3.10. Porównanie efektywności dializy Donnana i elektrodializy w zakresie usuwania jonów bromkowych oraz jonów bromianowych z roztworów wodnych

#### 3.10.1. Efektywność procesów w usuwaniu jonów bromkowych

Porównanie efektywności badanych procesów membranowych przeprowadzono na podstawie skuteczności i szybkości usuwania jonów bromkowych. Pod uwagę wzięto 2 rodzaje roztworów wodnych, o stężeniu bromków  $500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ :

- roztwór modelowy, charakteryzujący się wysokim stężeniem anionów ( $9,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ),
- wodę naturalną, charakteryzującą się niskim stężeniem anionów ( $3,6 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ).

W przypadku **roztworu modelowego**, najkorzystniejsze efekty usuwania jonów  $\text{Br}^-$  uzyskano:

- ✓ w procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV, przy stężeniu soli w odbiorniku równym  $300 \text{ mM NaCl}$ ,
- ✓ w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX, przy gęstości prądu  $25 \text{ A}/\text{m}^2$ .

W tabeli 3.38 zestawiono parametry charakteryzujące efektywność dializy Donnana i elektrodializy w zakresie usuwania jonów bromkowych z roztworu modelowego o stężeniu  $500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ .

Tab. 3.38. Porównanie efektywności usuwania bromków z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana i elektrodializy

proces	$R_{\text{Br}^-}$ , %	$J_{\text{Br}^-}$ , $\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	T, h	$W_e$ , $\text{Wh}/\text{dm}^3$
dializa Donnana (AMV, $300 \text{ mM NaCl}$ )	78	0,266	1,5	0
elektrodializa (AMX/CMX, $25 \text{ A}/\text{m}^2$ )	100	0,518	2,0	0,42

Analizując powyższe dane należy stwierdzić, że w celu uzyskania wysokiej skuteczności usuwania jonów bromkowych z roztworu, wymagana jest odpowiednia intensywność czynnika napędowego, tzn.: wysokie stężenie soli w odbiorniku (w procesie dializy Donnana) oraz wysoka gęstość prądu (w procesie elektrodializy). Stwierdzono, że efektywność usuwania bromków z roztworu modelowego jest wyraźnie wyższa w procesie **elektrodializy**. Skuteczność usuwania jonów  $\text{Br}^-$  jest o ponad 20 % wyższa, a szybkość ich usuwania – jest ok. 2 razy większa, niż w procesie dializy Donnana. Należy dodać, że w procesie elektrodializy zachodzi dodatkowe zużycie energii elektrycznej do transportu jonów, podczas gdy w procesie dializy Donnana transport jonów wywołany jest gradientem stężeń jonów napędowych (tj. chlorków).

W przypadku **wody naturalnej**, najkorzystniejsze efekty usuwania jonów  $\text{Br}^-$  uzyskano:

- ✓ w procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS, przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM NaCl,
- ✓ w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX, przy gęstości prądu 8 A/m<sup>2</sup>.

W tabeli 3.39 porównano parametry charakteryzujące efektywność dializy Donnana i elektrodializy w zakresie usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej o stężeniu 500  $\mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ .

Tab. 3.39. Porównanie efektywności usuwania bromków z wody naturalnej w procesie dializy Donnana i elektrodializy

proces	$R_{\text{Br}^-}$ %	$J_{\text{Br}^-}$ mmol/m <sup>2</sup> ·h	T, h	$W_e$ Wh/dm <sup>3</sup>
dializa Donnana (ACS, 100 mM NaCl)	90	0,219	2,0	0
elektrodializa (ACS/CMX, 8 A/m <sup>2</sup> )	100	0,478	2,5	0,27

Dane zawarte w tabeli wskazują, że w procesie elektrodializy można osiągnąć wyższą efektywność usuwania jonów bromkowych z wody: następuje całkowite usunięcie tych jonów, a szybkość ich usuwania z wody jest ponad 2 razy większa, niż w procesie dializy Donnana. Jednakże biorąc pod uwagę fakt, iż w procesie dializy Donnana można osiągnąć 90. % skuteczność usunięcia jonów bromkowych przy niskim stężeniu soli w odbiorniku (100 mM) – toteż **dializę Donnana** można uznać za atrakcyjną alternatywę **elektrodializy** do usuwania bromków z wody naturalnej.

### 3.10.2. Efektywność procesów w usuwaniu jonów bromianowych

Porównanie efektywności badanych procesów membranowych przeprowadzono na podstawie skuteczności i szybkości usuwania jonów bromianowych. Pod uwagę wzięto 2 rodzaje roztworów wodnych (o stężeniu bromianów 100  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ): roztwór modelowy i wodę naturalną.

Najkorzystniejsze efekty usuwania jonów  $\text{BrO}_3^-$  z **roztworu modelowego** uzyskano:

- ✓ w procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV, przy stężeniu soli w odbiorniku równym 300 mM NaCl,
- ✓ w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX, przy gęstości prądu 30 A/m<sup>2</sup>.

W tabeli 3.40 przedstawiono parametry charakteryzujące efektywność dializy Donnana i elektrodializy w zakresie usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego o stężeniu  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ .

Tab. 3.40. Porównanie efektywności usuwania jonów bromianowych z roztworu modelowego w procesie dializy Donnana i elektrodializy

proces	$R_{\text{BrO}_3^-}$ , %	$J_{\text{BrO}_3^-}$ , $\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$	T, h	$W_e$ , $\text{Wh}/\text{dm}^3$
dializa Donnana (AMV, 300 mM NaCl)	100	0,026	2,0	0
elektrodializa (AMX/CMX, 30 $\text{A}/\text{m}^2$ )	91	0,083	1,5	0,41

Należy zwrócić uwagę, że w celu uzyskania wysokiej skuteczności usuwania jonów bromianowych z roztworu, wymagane jest zastosowanie odpowiednio wysokiej siły napędowej procesu, tzn.: wysokiego stężenia soli w odbiorniku w procesie dializy Donnana oraz wysokiej gęstości prądu w procesie elektrodializy. Analizując dane zamieszczone w tabeli 3.40 można zauważyć, że efektywność usuwania bromianów z roztworu modelowego jest wyższa w procesie **dializy Donnana**, co pozwala na całkowite usunięcie jonów  $\text{BrO}_3^-$  z oczyszczanego roztworu. Natomiast szybkość usuwania tych jonów jest ponad 3-krotnie mniejsza, niż w procesie elektrodializy. Pomimo to, proces dializy Donnana należy uznać za zdecydowanie korzystniejszy od procesu elektrodializy, ponieważ w tym ostatnim procesie zachodzi dodatkowe zużycie energii elektrycznej do transportu jonów ( $0,41 \text{ Wh}/\text{dm}^3$ ).

W przypadku **wody naturalnej**, najkorzystniejsze efekty usuwania jonów  $\text{BrO}_3^-$  uzyskano:

- ✓ w procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS, przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM NaCl,
- ✓ w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX, przy gęstości prądu  $8 \text{ A}/\text{m}^2$ .

W tabeli 3.41 porównano parametry charakteryzujące efektywność dializy Donnana i elektrodializy w zakresie usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej o stężeniu  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ .

Tab. 3.41. Porównanie usuwania jonów bromianowych z wody naturalnej w procesie dializy Donnana i elektrodializy

proces	$R_{\text{BrO}_3^-}$ , %	$J_{\text{BrO}_3^-}$ , $\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$	T, h	$W_e$ , $\text{Wh}/\text{dm}^3$
dializa Donnana (ACS, 100 mM NaCl)	98	0,029	2,5	0
elektrodializa (AMX/CMX, 8 $\text{A}/\text{m}^2$ )	96	0,047	2,5	0,24

Powyższe dane wskazują, że w przypadku wody naturalnej skuteczność usuwania bromianów jest zbliżona w obu procesach. Natomiast szybkość usuwania tych jonów w procesie elektrodializy jest ok. 1,5 razy większa, niż w procesie dializy Donnana. Jednakże, uwzględniając dodatkowe zużycie energii do transportu jonów w procesie elektrodializy ( $0,24 \text{ Wh/dm}^3$ ) – za korzystniejszy proces do usuwania bromianów z wody naturalnej należy uznać **dializę Donnana**.

### 3.11. Ocena możliwości ponownego wykorzystania chlorku sodu z odpadowego roztworu odbierającego po dializie Donnana

W wyniku membranowej wymiany anionów powstaje odpadowy roztwór odbierający, czyli chlorek sodu z domieszką soli sodowych, których aniony zostały przetransportowane z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego. Po procesie, stężenie soli (NaCl) w odbiorniku zależy, przede wszystkim, od początkowego stężenia soli w roztworze odbierającym oraz od początkowego stężenia anionów usuwanych z oczyszczanej wody. Wyniki badań wskazują, że w przypadku roztworu o stężeniu początkowym soli równym 100 mM NaCl, stężenie końcowe chlorku sodu w odbiorniku wynosi ok. 70 mM NaCl (tj. ok. 4,1 g/dm<sup>3</sup>), natomiast w przypadku roztworu o stężeniu początkowym 200 mM NaCl – końcowe stężenie soli wynosi ok. 150 mM NaCl (tj. ok. 8,8 g/dm<sup>3</sup>). Z kolei stężenie pozostałych anionów w roztworze odbierającym jest wyższe, niż ich stężenie początkowe w roztworze oczyszczanym, gdyż proces dializy Donnana prowadzono w układzie zateżnienia roztworu odbierającego, przy stosunku objętościowym roztworu zasilającego do roztworu odbierającego równym 4:1 (10 dm<sup>3</sup> : 2,5 dm<sup>3</sup>). W tabeli 3.42 przedstawiono skład odpadowego roztworu odbierającego powstałego w wyniku oczyszczenia wody naturalnej (wzbogaconej o 500 µg Br<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> lub o 100 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) w procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS, przy zastosowaniu roztworu odbierającego – czystego chlorku sodu o stężeniu 100 mM.

Tab. 3.42. Skład roztworu odbierającego przed i po procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS

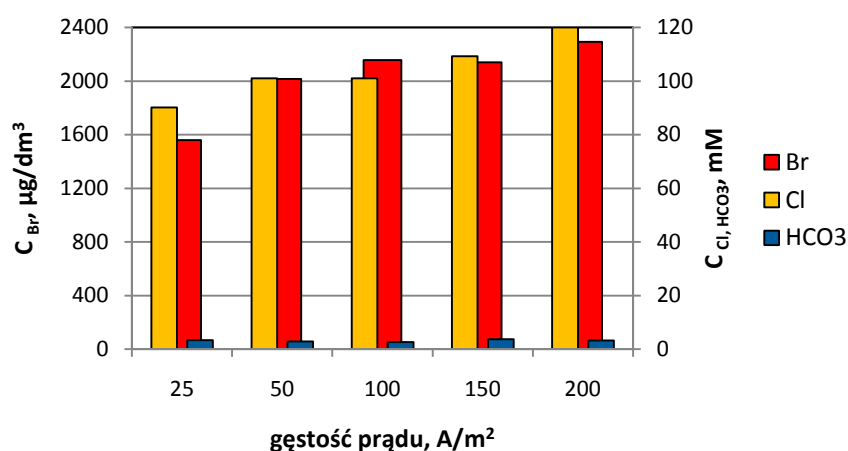
Składniki roztworu	Początkowy skład roztworu odbierającego	Skład roztworu odbierającego po procesie oczyszczenia wody naturalnej zawierającej:	
		500 µg Br <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	100 µg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>
NaCl, mM	100	71	74
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mM	-	3,2	3,75
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mM	-	0,03	0,03
Br <sup>-</sup> , µg/dm <sup>3</sup>	-	1490	-
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , µg/dm <sup>3</sup>	-	-	363

Membrana monoanionoselektywna (Neosepta ACS) w procesie DD zapewnia bardzo wysoką retencję siarczanów w oczyszczanej wodzie (ok. 97 %) i stosunkowo wysoką retencję wodorowęglanów (ok. 53 – 57 %). W związku z powyższym, udział obu anionów w odpadowym roztworze odbierającym jest relatywnie niski w porównaniu ze standardową membraną

anionowymienną (Selemion AMV). Dla porównania, w procesie dializy Donnana z membraną AMV, retencja siarczanów wynosiła od 7 do 24 %, natomiast wodorowęglanów – od 20 do 30 %. W badaniach nad odzyskiwaniem chlorku sodu z odpadowego roztworu po dializie Donnana zastosowano metodę elektrodializy. Proces elektrodializy prowadzono w instalacji Goemasep 136 zawierającej 15 par komór z membranami Neosepta ACS/CMX. Sumaryczna powierzchnia czynna membran wynosiła 0,1116 m<sup>2</sup>. Odpadowy roztwór odbierający po dializie Donnana pełni w procesie elektrodializy funkcję roztworu odsalanego (diluatu), z którego jony są transportowane do roztworu zateżanego (koncentratu). Jako koncentrat w procesie elektrodializy zastosowano roztwór soli o stężeniu 10 mM NaCl. W celu uzyskania odpowiedniego efektu, czyli osiągnięcia 100 mM NaCl w koncentracie, proces elektrodializy prowadzono przy stosunku objętości diluatu do koncentratu 5 dm<sup>3</sup> : 2,5 dm<sup>3</sup>. Badania przeprowadzono dla 5 gęstości prądu: 25, 50, 100, 150 i 200 A/m<sup>2</sup>. Przyjęty zakres gęstości prądu miał na celu sprawdzenie czy przy niskich wartościach gęstości prądu membrana monoanionoselektywna Neosepta ACS zatrzyma balastowe aniony (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oraz Br<sup>-</sup> lub BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) w większym stopniu niż przy wysokich wartościach tego parametru.

### 3.11.1. Odpadowy roztwór odbierający po DD powstały w wyniku oczyszczania wody naturalnej z jonów bromkowych

Na rysunku 3.89 przedstawiono rezultaty odzyskiwania chlorku sodu w procesie elektrodializy z odpadowego roztworu odbierającego, powstałego w wyniku oczyszczania wody naturalnej o stężeniu 500 µg Br/dm<sup>3</sup> w procesie DD z membraną ACS. Skład roztworu odbierającego poddanego odzyskiwaniu w procesie ED przedstawiono w tabeli 3.42.



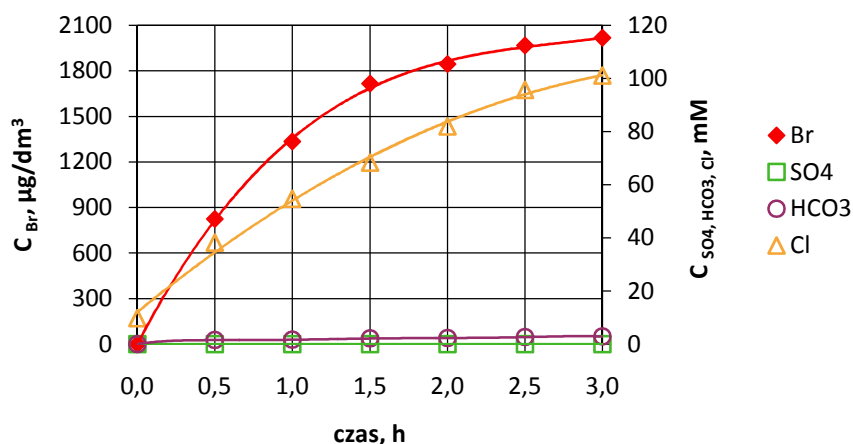
Rys. 3.89. Porównanie efektów elektrodializy odpadowego roztworu po dializie Donnana przy różnych gęstościach prądu

Porównując efekty procesu elektrodializy prowadzonego przy różnych gęstościach prądu stwierdzono, że najniższa z badanych gęstości prądu ( $25 \text{ A/m}^2$ ) nie pozwala osiągnąć wymaganego stężenia soli w koncentracji ( $100 \text{ mM}$ ). Pozostałe gęstości prądu spełniają ten warunek. Jednakże należy zauważyć, że do roztworu odzyskiwanej soli transportowane są również balastowe aniony (bromki, wodorowęglany). Uwzględniając potencjalne wykorzystanie odzyskanego roztworu soli do ponownego usuwania jonów bromkowych z wody w procesie dializy Donnana – za najkorzystniejszą gęstość prądu należy uznać  $50 \text{ A/m}^2$ , przy której zanieczyszczenie jonami bromkowymi jest najniższe i wynosi  $2017 \text{ } \mu\text{g Br/dm}^3$  (rys. 3.89). Ponadto, zastosowanie niskiej gęstości prądu (tj.  $50 \text{ A/m}^2$ ) pozwala uzyskać relatywnie niskie zużycie energii w porównaniu z pozostałymi gęstościami prądu (tab. 3.43).

Tab. 3.43. Porównanie zużycia energii w procesie elektrodializy odpadowego roztworu odbierającego przy różnych gęstościach prądu

Wskaźnik zużycia energii ( $W_e$ ), $\text{Wh/dm}^3$				
gęstość prądu, $\text{A/m}^2$				
25	50	100	150	200
1,72	2,39	3,14	6,08	7,00

Stwierdzono, że membrana monoanionoselektywna ACS nie stanowi wystarczającej bariery dla niewielkich jonów bromkowych, natomiast ze względu na swą silnie usieciowaną warstwę powierzchniową, w większym stopniu zatrzymuje duże jony wodorowęglanowe (rys. 3.90). Z kolei dwuwartościowe jony siarczanowe są całkowicie zatrzymane przez membranę, co wynika również z faktu bardzo niskiego udziału tych jonów w całkowitej ilości anionów w odpadowym roztworze po dializie Donnana.



Rys. 3.90. Przyrost stężenia anionów w koncentracji w procesie elektrodializy odpadowego roztworu po dializie Donnana ( $i = 50 \text{ A/m}^2$ )

W kolejnym etapie badań określono przydatność koncentratu odzyskanego w procesie elektrodializy przy gęstości prądu  $50 \text{ A/m}^2$ , do usuwania jonów bromkowych z wody naturalnej (zawierającej  $500 \mu\text{g Br/dm}^3$ ) w procesie dializy Donnana z membraną ACS. Skład odzyskanego roztworu odbierającego oraz jego zmodyfikowane postacie przedstawiono w tabeli 3.44.

Tab. 3.44. Skład roztworu odbierającego odzyskanego w procesie elektrodializy

Skład roztworu	Rodzaj roztworu odbierającego		
	R 1	R 2	R 3
NaCl, mM	101	101	101
Br, $\mu\text{g/dm}^3$	2105	1221	1616
$\text{HCO}_3^-$ , mM	2,79	1,49	1,67
$\text{SO}_4^{2-}$ , mM	0,00	0,00	0,00

Pod nazwą R1 występuje odzyskany roztwór odbierający ( $2,5 \text{ dm}^3$  o stężeniu  $100 \text{ mM NaCl}$ ), otrzymany bezpośrednio w procesie elektrodializy przy gęstości prądu  $50 \text{ A/m}^2$ . Roztwór R1 poddano modyfikacji w celu zmniejszenia udziału jonów balastowych ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ). Zatem  $1,25 \text{ dm}^3$  roztworu R1 otrzymanego w procesie ED wymieszano z  $1,25 \text{ dm}^3$  świeżego roztworu NaCl o stężeniu  $100 \text{ mM}$ . W ten sposób uzyskano roztwór o nowym składzie jonowym, występujący pod nazwą R2. Natomiast roztwór o nazwie R3 otrzymano w procesie elektrodializy prowadzonej do momentu osiągnięcia w koncentracji  $2,5 \text{ dm}^3$  roztworu o stężeniu  $50 \text{ mM NaCl}$  - wówczas udział jonów balastowych jest odpowiednio mniejszy. Następnie roztwór ten uzupełniono chlorkiem sodu do wymaganego stężenia soli (tj.  $100 \text{ mM}$ ). Przygotowane w ten sposób roztwory charakteryzowały się różnym stężeniem jonów balastowych: bromków i wodorowęglanów (tab. 3.44).

Tak przygotowane roztwory odbierające (R1, R2, R3) poddano procesowi wymiany anionów w wodzie naturalnej w celu sprawdzenia jak różnorodny udział jonów balastowych ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) wpływa na efektywność procesu dializy Donnana. W tabeli 3.45 porównano szybkość i skuteczność usuwania bromków oraz anionów towarzyszących ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) z wody przy wykorzystaniu 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 wpływa na szybkość i skuteczność usuwania jonów bromkowych oraz jonów towarzyszących z wody. Najlepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu roztworu R2 (tab. 3.45), ponieważ charakteryzował się najmniejszym udziałem balastowych jonów (tj.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) spośród wszystkich roztworów odzyskanej soli.



Tab. 3.45. Porównanie efektywności usuwania anionów z wody w procesie dializy Donnana z wykorzystaniem różnych roztworów odbierających (Neosepta ACS, 100 mM NaCl)

roztwór odbierający	czas procesu	Br <sup>-</sup>		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	h	R, %	J <sub>śr</sub> , mol/m <sup>2</sup> ·h	R, %	J <sub>śr</sub> , mol/m <sup>2</sup> ·h	R, %	J <sub>śr</sub> , mol/m <sup>2</sup> ·h
czysty NaCl	2,0	90	0,219·10 <sup>-3</sup>	43	0,048	3	0,0017
roztwór R 1	1,5	61	0,203·10 <sup>-3</sup>	20	0,033	7	0,0021
roztwór R 2	1,0	78	0,408·10 <sup>-3</sup>	36	0,085	7	0,0028
roztwór R 3	1,0	72	0,349·10 <sup>-3</sup>	32	0,072	10	0,0036

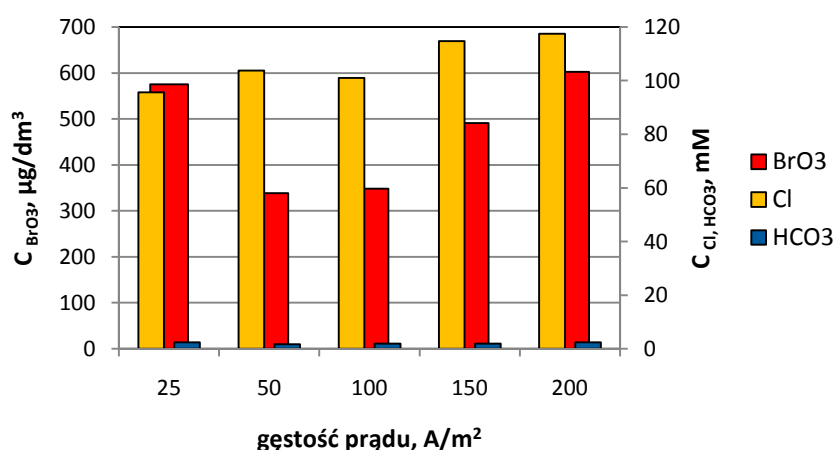
Ze względu na specyficzną strukturę membrany monoanionoselektywnej, która skutecznie ogranicza przepływ przede wszystkim, anionów dwuwartościowych (jony SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), z wody usuwane są z wysoką efektywnością jony bromkowe, które charakteryzują się najmniejszym rozmiarem (wśród badanych anionów). Natomiast z dużo mniejszą skutecznością usuwane są duże aniony jednowartościowe (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Analizując dane zawarte w tabelach 3.44 i 3.45, stwierdzono, że wraz ze spadkiem stężenia balastowych anionów tj. bromków oraz wodorowęglanów w roztworze odbierającym, wzrasta szybkość oraz skuteczność ich usuwania z wody. Ponadto zauważono, że skuteczność usuwania jonów Br<sup>-</sup> oraz jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> z roztworu zasilającego z wykorzystaniem odzyskanego roztworu R2 jest nieco mniejsza w porównaniu z procesem, w którym stosuje się roztwór czystej soli. Przyczyną jest fakt, iż aniony te (Br<sup>-</sup> oraz HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) są przenoszone do odbiornika przeciwko relatywnie wysokiemu gradientowi stężeń tych jonów (wynika to z obecności w odzyskanym roztworze soli jonów Br<sup>-</sup> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). W efekcie, skuteczność usuwania bromków i wodorowęglanów z wody jest niższa w porównaniu z procesem, w którym zastosowano czystą sól. Ponadto zaobserwowano, że w wyniku ograniczonego transportu bromków i wodorowęglanów do odbiornika zwiększa się przepływ dużych jonów siarczanowych. W efekcie, uzyskano zwiększoną skuteczność usuwania siarczanów (7 – 10 %) w porównaniu z czystym roztworem odbierającym (3 %).

Jednakże należy podkreślić, że skuteczność usuwania bromków z wody z wykorzystaniem odzyskanego roztworu R2 jest stosunkowo wysoka (78 %), co pozwala przyjąć, że proces odzyskiwania chlorku sodu z odpadowego roztworu po dializie Donnana jest uzasadniony.

### 3.11.2. Odpadowy roztwór odbierający po DD powstały w wyniku oczyszczania wody naturalnej z jonów bromianowych

Przeanalizowano także możliwość odzyskiwania chlorku sodu z odpadowego roztworu odbierającego po DD z membraną ACS, powstałego podczas usuwania bromianów z wody naturalnej ( $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Skład odpadowego roztworu, który poddano elektrodializie, przedstawiono w tabeli 3.42. Na rysunku 3.91 porównano efekty procesu elektrodializy prowadzonego przy różnych gęstościach prądu.



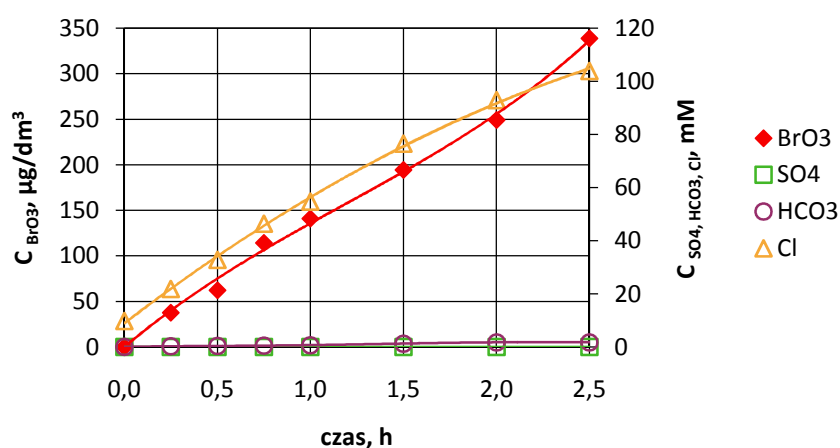
Rys. 3.91. Porównanie efektów elektrodializy odpadowego roztworu po dializie Donnana przy różnych gęstościach prądu

Zaobserwowano, podobnie jak w przypadku bromków, że najniższa z badanych gęstości prądu ( $25 \text{ A/m}^2$ ) nie pozwala uzyskać wymaganego stężenia NaCl w koncentracji ( $100 \text{ mM}$ ). Pozostałe gęstości prądu spełniają ten warunek, jednak elementem różnicującym jest stopień zanieczyszczenia jonami balastowymi. Uwzględniając potencjalne wykorzystanie roztworu odzyskanej soli do usuwania jonów bromianowych z wody – najlepsze efekty procesu ED osiągnięto przy gęstości prądu równej  $50 \text{ A/m}^2$ : uzyskano wymagane stężenie soli w koncentracji ( $100 \text{ mM NaCl}$ ) oraz możliwie minimalne zanieczyszczenie jonami bromianowymi, które wynosi  $339 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ . Ponadto, przy gęstości prądu  $50 \text{ A/m}^2$  uzyskano niskie zużycie energii, w porównaniu z pozostałymi gęstościami prądu (tab. 3.46).

Tab. 3.46. Porównanie zużycia energii w procesie elektrodializy odpadowego roztworu odbierającego przy różnych gęstościach prądu

Wskaźnik zużycia energii ( $W_e$ ), Wh/dm <sup>3</sup>				
gęstość prądu, A/m <sup>2</sup>				
25	50	100	150	200
1,06	1,55	2,44	4,43	6,01

Rysunek 3.92 przedstawia przebieg elektrodializy przy gęstości prądu równej 50 A/m<sup>2</sup>. Z przedstawionych danych wynika, że podczas elektrodializy odpadowego roztworu po DD można otrzymać roztwór o odpowiednim stężeniu NaCl (tj. 100 mM). Należy jednocześnie zauważyć, że do roztworu odzyskiwanej soli transportowane są balastowe aniony: bromiany i wodorowęglany. Stwierdzono, że do koncentratu przenoszone jest 47 % całkowitej ilości jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> oraz 23 % całkowitej ilości jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Taki efekt procesu należy tłumaczyć właściwościami membrany Neosepta ACS, która nie stanowi wystarczającej bariery dla niewielkich jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, natomiast w większym stopniu zatrzymuje duże jony HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Natomiast jony dwuwartościowe SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> są całkowicie zatrzymywane przez membranę. Przyczyną jest zarówno wartościowość i duży rozmiar tego anionu, a także bardzo niski jego udział w całkowitej ilości anionów w odpadowym roztworze.



Rys. 3.92. Przyrost stężenia anionów w koncentracie w procesie elektrodializy odpadowego roztworu po dializie Donnana ( $i = 50 \text{ A/m}^2$ )

W następnym etapie badań określono przydatność roztworu NaCl odzyskanego w procesie elektrodializy (przy gęstości prądu 50 A/m<sup>2</sup>), do usuwania jonów bromianowych z wody (zawierającej 100 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) w procesie dializy Donnana z membraną ACS. W procesie tym zastosowano 3 rodzaje roztworów odbierających:

- roztwór niemodyfikowany (R1): otrzymany bezpośrednio w procesie elektrodializy (2,5 dm<sup>3</sup> roztworu o stężeniu 100 mM NaCl),
- roztwór modyfikowany (R2): 1,25 dm<sup>3</sup> roztworu otrzymanego w procesie elektrodializy (100 mM NaCl) + 1,25 dm<sup>3</sup> świeżego roztworu NaCl (100 mM),
- roztwór modyfikowany (R3): roztwór otrzymany w procesie elektrodializy (2,5 dm<sup>3</sup> o stężeniu 50 mM NaCl), uzupełniony NaCl do stężenia 100 mM.

Zastosowane roztwory o składzie przedstawionym w tabeli 3.47 charakteryzowały się różnym stężeniem jonów balastowych. Roztwór R3 charakteryzował się najmniejszym udziałem anionów balastowych spośród wszystkich rodzajów roztworu odbierającego.

Tab. 3.47. Skład roztworu odbierającego otrzymanego w procesie elektrodializy

Skład roztworu	Rodzaj roztworu odbierającego		
	R 1	R 2	R 3
NaCl, mM	101	101	101
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , µg/dm <sup>3</sup>	316	185	145
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mM	1,80	0,92	0,72
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mM	0,00	0,00	0,00

W tabeli 3.48 porównano efekty wymiany anionów w wodzie w procesie dializy Donnana z wykorzystaniem różnych roztworów odbierających. Należy zwrócić uwagę, że pomimo relatywnie wysokiego stężenia jonów bromianowych w roztworze odzyskanej soli (od 1,5 do 3 razy wyższe, niż w oczyszczanej wodzie), proces usuwania jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> z wody (tj. wymiany tych jonów na jony chlorkowe) zachodzi z wysoką skutecznością: uzyskano od 79 % (dla roztworu R1) do 86 % (dla roztworu R3) usunięcia jonów bromianowych z wody.

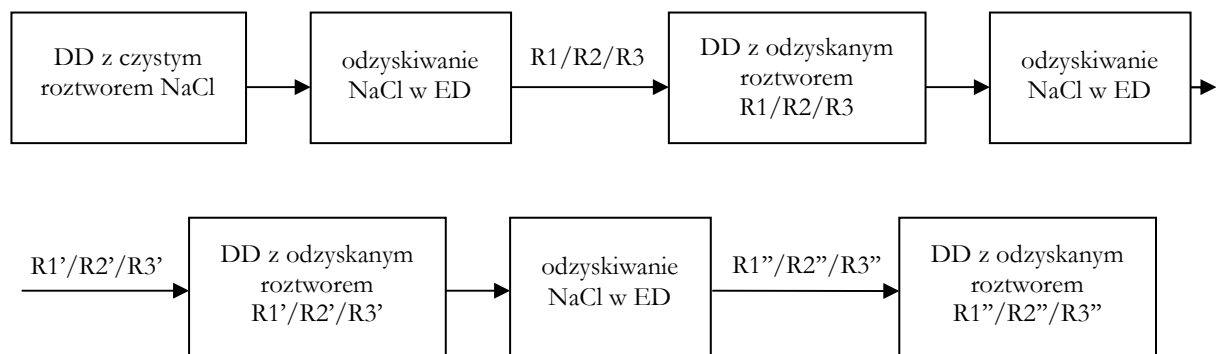
Tab. 3.48. Porównanie efektywności usuwania anionów z wody w procesie dializy Donnana z wykorzystaniem różnych roztworów odbierających (Neosepta ACS, 100 mM NaCl)

roztwór odbierający	czas procesu	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	h	R, %	J <sub>sr</sub> , mol/m <sup>2</sup> ·h	R, %	J <sub>sr</sub> , mol/m <sup>2</sup> ·h	R, %	J <sub>sr</sub> , mol/m <sup>2</sup> ·h
czysty NaCl	2,5	98	0,029·10 <sup>-3</sup>	47	0,041	3	0,0005
odzyskany R 1	1,5	79	0,028·10 <sup>-3</sup>	71	0,102	13	0,0030
odzyskany R 2	1,5	82	0,031·10 <sup>-3</sup>	62	0,090	13	0,0030
odzyskany R 3	1,5	86	0,031·10 <sup>-3</sup>	67	0,096	13	0,0030

Jednocześnie zaobserwowano zwiększoną skuteczność (w porównaniu z czystym roztworem odbierającym) usuwania wodorowęglanów (62 – 71 %) i siarczanów (13 %). Ten ostatni efekt wskazuje, że przy ograniczonym transporcie bromianów do odbiornika, zwarta struktura powierzchniowa membrany ACS nie stanowi wystarczającej bariery dla przepływu dużych anionów ( $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Ponadto, ze względu na ograniczony przepływ jonów  $\text{BrO}_3^-$  z wody do odbiornika (wynikający z obecności w odzyskanym roztworze jonów  $\text{BrO}_3^-$ ) uzyskano krótszy czas procesu (1,5 h), w porównaniu z procesem przy zastosowaniu jako odbiornika czystego roztworu chlorku sodu (2,5 h).

Stwierdzono, że wśród roztworów odzyskanej soli najwyższą efektywność usunięcia bromianów (86 %) z wody naturalnej w procesie dializy Donnana uzyskano przy zastosowaniu roztworu odbierającego R3. Efekt ten należy wiązać ze składem jonowym roztworu R3, który, jak wspomniano, charakteryzował się najmniejszym udziałem balastowych jonów (tj.  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) spośród wszystkich roztworów odzyskanej soli. Należy jednocześnie zaznaczyć, że stężenie bromianów w wodzie po procesie wymiany anionów wynosiło  $13 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$  i było wyższe od stężenia dopuszczalnego w wodzie do picia ( $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Zatem, ze względu na przekroczenie stężenia jonów bromianowych w oczyszczonej wodzie, konieczne jest doczyszczanie wody, np. w procesie adsorpcji na granulowanym węglu aktywnym. Skuteczność adsorpcji jonów bromianowych na GWA wynosi ok. 60 % [85]. Oznacza to, że poddając doczyszczaniu wodę po dializie Donnana na GWA, stężenie bromianów po procesie adsorpcji zostanie obniżone poniżej wartości dopuszczalnej w wodzie do spożycia.

W związku z powyższym można stwierdzić, że ze względu na możliwość osiągnięcia wysokiej skuteczności usuwania bromianów z wody przy użyciu roztworu odzyskanej soli, odzyskiwanie NaCl metodą elektrodializy z odpadowego roztworu po dializie Donnana jest działaniem uzasadnionym. Z tego względu przeprowadzono badania nad wielokrotnym odzyskiwaniem chlorku sodu z odpadowego roztworu odbierającego w procesie elektrodializy w celu jego ponownego zastosowania jako odbiornika w procesie dializy Donnana. Łącznie wykonano 3-krotny cykl odzyskiwania soli dla wszystkich modyfikowanych roztworów: R1, R2 i R3. Na rysunku 3.93 przedstawiono schemat układu technologicznego wielokrotnego odzyskiwania NaCl w procesie elektrodializy oraz jego ponownego zastosowania w usuwaniu bromianów z wody w procesie dializy Donnana.



Rys. 3.93. Schemat układu technologicznego dla wielokrotnego odzyskiwania soli z odpadowego roztworu po dializie Donnana (DD) w procesie elektrodializy (ED) oraz jego ponownego zastosowania w procesie wymiany anionów

W tabeli 3.49 przedstawiono skład trzykrotnie odzyskanego koncentratu w procesie elektrodializy (roztworu niemodyfikowanego (R1, R1', R1'') oraz roztworów modyfikowanych (R2, R2', R2'', R3, R3', R3'')), który zastosowano jako roztwór odbierający w procesie dializy Donnana do usuwania bromianów z wody.

Tab. 3.49. Skład roztworu odbierającego odzyskanego w procesie elektrodializy

Skład roztworu	Rodzaj roztworu odbierającego:								
	R1	R1'	R1''	R2	R2'	R2''	R3	R3'	R3''
NaCl, mM	101	101	101	101	101	101	101	101	101
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , µg/dm <sup>3</sup>	316	551	784	185	213	274	145	170	215
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mM	1,80	4,04	4,86	0,92	1,73	2,05	0,72	1,42	1,81
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mM	0,00	0,15	0,23	0,00	0,07	0,10	0,00	0,09	0,15

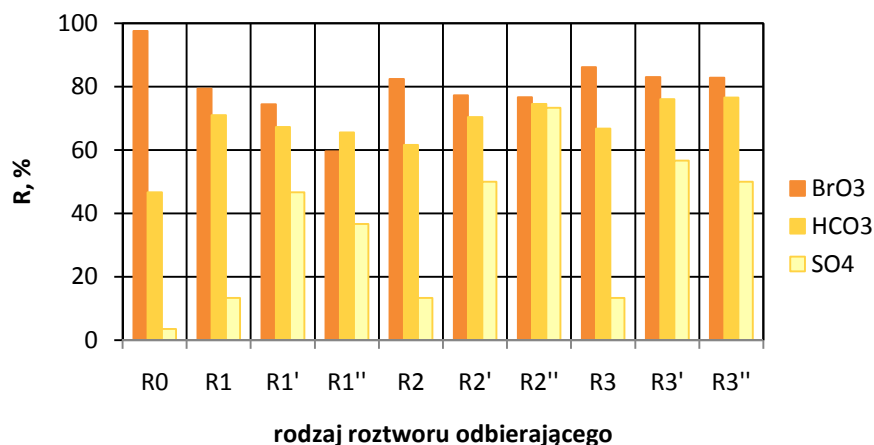
Zaobserwowano, że poddając wielokrotnemu odzyskiwaniu odpadowy roztwór odbierający w procesie elektrodializy uzyskuje się koncentrat (tj. odzyskany roztwór odbierający: R, R', R'', w którym udział anionów balastowych (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) rośnie wraz z krotnością odzyskiwania. Ponadto, selektywność membrany monoanionoselektywnej względem jonów dwuwartościowych maleje, co powoduje znaczny wzrost udziału jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w odzyskiwanym roztworze: z 0 (dla roztworów R1–R3) do 0,10 – 0,23 mM (dla roztworów R1''–R3''). Wzrost zasolenia odzyskanego roztworu jonami balastowymi (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) jest spowodowany rosnącym udziałem tych anionów w całkowitym składzie jonowym roztworu poddawanego odzyskiwaniu w procesie ED. Stwierdzono, że roztwory R3, R3' oraz R3'' charakteryzują się najmniejszym stężeniem jonów uciążliwych: bromianów i wodorowęglanów. Uwzględniając dodatkowo wskaźnik zużycia energii w procesie elektrodializy stwierdzono, że jest on najmniejszy

dla roztworów R3-R3'' (tab. 3.50). Należy podkreślić, że pomimo iż zużycie energii dla roztworów R2-R2'' jest porównywalne ze zużyciem energii dla roztworów R1-R1'', jednakże podczas odzyskiwania soli w procesie ED otrzymuje się dwie porcje roztworu odbierającego R2-R2'' (przypomnijmy, że jego modyfikacja polega na rozcieńczeniu 1:2 porcją świeżego roztworu NaCl o stężeniu 100 mM). W rezultacie, do procesu DD wykorzystuje się jedną porcję roztworu R2-R2'', co oznacza że zużycie energii na jedną porcję roztworu R2-R2'' jest dwukrotnie mniejsze.

Tab. 3.50. Porównanie zużycia energii do otrzymania roztworu odbierającego z odzyskanym chlorkiem sodu w procesie elektrodializy ( $i = 50 \text{ A/m}^2$ )

Wskaźnik zużycia energii ( $W_e$ ), Wh/dm <sup>3</sup>								
Rodzaj odzyskanego roztworu odbierającego:								
R1	R1'	R1''	R2	R2'	R2''	R3	R3'	R3''
1,55	1,70	1,86	1,55	1,58	1,78	0,62	0,63	0,63

Następnie roztwór odbierający otrzymany w procesie ED zastosowano w procesie DD z membraną ACS do usuwania jonów bromianowych z wody (o stężeniu  $100 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Na rysunku 3.94 porównano efekty wymiany anionów w wodzie w procesie dializy Donnana z wykorzystaniem różnych roztworów odbierających.



Rys. 3.94. Porównanie efektów usuwania anionów z wody w procesie dializy Donnana z wykorzystaniem różnych roztworów odbierających

Zaobserwowano, że skuteczność wymiany bromianów na jony chlorkowe obniża się wraz z krotnością odzyskiwania soli w roztworze odbierającym (R, R' oraz R''). Jest to spowodowane wzrostem stężenia jonów uciążliwych tj. bromianów, wodorowęglanów i siarczanów

w odzyskiwanym roztworze. Zatem, 3-krotnie odzyskany odbiornik (R'') posiada największy udział balastowych anionów w porównaniu z 1-krotnie (R) i 2-krotnie (R') odzyskanym roztworem odbierającym. W efekcie, uzyskano najniższą efektywność usunięcia bromianów z wody dla roztworu R''. Skuteczność wymiany jonów  $\text{BrO}_3^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  maleje z 79 % (dla R1) do 60 % (dla R1''), z 82 % (dla R2) do 77 % (dla R2'') oraz z 86 % (dla R3) do 83 % (dla R3''). Należy jednocześnie podkreślić, że spośród wszystkich badanych odbiorników, najwyższą efektywność procesu dializy Donnana w zakresie usuwania bromianów z wody osiągnięto przy zastosowaniu roztworów R3, R3' oraz R3'', które charakteryzowały się najmniejszym udziałem balastowych anionów.

Reasumując, można stwierdzić, że skuteczność usuwania bromianów z wody jest niższa w procesie z wykorzystaniem roztworu odzyskanej soli (R1-R1'', R2-R2'', R3-R3'') w porównaniu z procesem, w którym stosuje się czysty roztwór chlorku sodu (R0). Jednakże, w celu zagospodarowania odpadowego roztworu odbierającego uzasadnione jest poddawanie go elektrodialitycznemu odzyskiwaniu soli. Najlepsze rezultaty w zakresie usuwania jonów  $\text{BrO}_3^-$  z wody uzyskano podczas stosowania modyfikowanego roztworu (R3-R3''), który otrzymuje się poprzez otrzymanie 2,5 dm<sup>3</sup> roztworu o stężeniu 50 mM NaCl w procesie elektrodializy i uzupełnienie NaCl do 100 mM. Przy użyciu takiego roztworu uzyskano relatywnie wysoką skuteczność usuwania bromianów (od 86 do 83 %). Warto zaznaczyć, że skuteczność usuwania jonów  $\text{BrO}_3^-$  z wody obniża się nieznacznie (z 86 do 83 %) z rosnącą krotnością odzyskiwania NaCl, co potwierdza spostrzeżenie, że proces odzyskiwania soli z odpadowego roztworu po DD jest uzasadniony.



#### 4. Podsumowanie

- Jonowymienne procesy membranowe, tj. dializa Donnana i elektrodializa, umożliwiają skuteczne usuwanie jonów bromkowych i jonów bromianowych z roztworów wodnych o różnych stężeniach anionów.
- Rodzaj membrany anionowymiennej zastosowanej w procesie dializy Donnana ma istotny wpływ na efektywność usuwania jonów bromkowych z roztworu. Najlepsze efekty usuwania bromków z roztworu modelowego (stężenie anionów:  $9,0 \text{ mmol/dm}^3$ ) uzyskano w procesie z membraną Selemion AMV przy stężeniu soli w odbiorniku równym  $300 \text{ mM NaCl}$ . Jony  $\text{Br}^-$  są wymieniane na jony  $\text{Cl}^-$  ze skutecznością od 69 do 81 %, przy stężeniu początkowym tych jonów od  $200$  do  $1000 \text{ } \mu\text{g Br/dm}^3$ .
- Dializa Donnana z membraną monoanionoselektywną Neosepta ACS umożliwia skuteczne usunięcie bromków z wody naturalnej (stężenie anionów:  $3,6 \text{ mmol/dm}^3$ ): skuteczność procesu wynosi od 85 do 91 % dla badanego zakresu stężeń bromków w wodzie ( $200 - 1000 \text{ } \mu\text{g Br/dm}^3$ ), przy relatywnie niskim stężeniu soli w odbiorniku równym  $100 \text{ mM NaCl}$ .
- Elektrodializa prowadzona przy gęstości prądu poniżej gęstości granicznej pozwala na osiągnięcie wysokiej skuteczności usuwania bromków z wody. Najwyższe usunięcie bromków z roztworu modelowego, wynoszące od 94 do 100 %, uzyskano w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX, przy gęstości prądu  $25 \text{ A/m}^2$ . Z kolei, całkowite (100 %) usunięcie bromków z wody naturalnej uzyskano w procesie elektrodializy z membranami ACS/CMX, przy gęstości prądu  $8 \text{ A/m}^2$ .
- Skuteczne usunięcie jonów bromianowych z roztworu modelowego (o zawartości bromianów od  $50$  do  $200 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) metodą dializy Donnana, wymaga stosunkowo wysokiego stężenia soli w roztworze odbierającym. W procesie z membraną Selemion AMV, przy stężeniu soli w odbiorniku wynoszącym  $300 \text{ mM NaCl}$ , uzyskano od 85 do 100 % wymiany jonów  $\text{BrO}_3^-$  na jony  $\text{Cl}^-$ .
- Wysoką skuteczność usuwania bromianów z wody naturalnej (o stężeniu bromianów od  $50$  do  $200 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ) można osiągnąć w procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS: skuteczność wymiany jonów  $\text{BrO}_3^-$  na jony  $\text{Cl}^-$  wynosi od 90 do 100 %, przy stosunkowo niskim stężeniu soli w odbiorniku równym  $100 \text{ mM NaCl}$ .
- Elektrodializa jest procesem o wysokiej skuteczności usuwania jonów bromianowych, zarówno z roztworu modelowego oraz z wody naturalnej. W procesie z membranami AMX/CMX uzyskano od 91 do 100 % usunięcia bromianów z roztworu modelowego (przy

gęstości prądu 20 – 30 A/m<sup>2</sup>). Natomiast skuteczność usunięcia bromianów z wody naturalnej wyniosła od 96 do 100 %, przy zastosowaniu gęstości prądu równej 8 A/m<sup>2</sup>.

- Oceniając przydatność testowanych membran jonowymiennych do usuwania jonów bromkowych oraz jonów bromianowych z roztworów wodnych można przyjąć, że membrana monoanionoselektywna Neosepta ACS jest korzystnym rozwiązaniem w przypadku wody naturalnej o niskim stężeniu anionów, przy jednocześnie wysokim udziale anionów o dużym promieniu jonu hydratyzowanego. Natomiast standardowe membrany anionowymienne: Selemion AMV w procesie dializy Donnana oraz Neosepta AMX w procesie elektrodializy, są efektywniejsze w zakresie usuwania jonów Br<sup>-</sup> oraz BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> z roztworu o wysokim stężeniu anionów.
- Proces elektrodializy z membranami ACS/CMX umożliwia skuteczne odzyskiwanie chlorku sodu z odpadowego roztworu odbierającego po procesie dializy Donnana z membraną Neosepta ACS (powstałego podczas oczyszczania wody naturalnej). Przy gęstości prądu równej 50 A/m<sup>2</sup> uzyskano najlepsze efekty procesu: wymagane stężenie soli w odbiorniku (100 mM NaCl) oraz możliwie minimalne zanieczyszczenie jonami balastowymi (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oraz Br<sup>-</sup> lub BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>).
- Badania nad wykorzystaniem roztworu odzyskanej soli jako roztworu odbierającego w dializie Donnana wykazały, że odzyskiwanie NaCl metodą elektrodializy jest działaniem uzasadnionym. W zależności od sposobu modyfikacji odzyskanego roztworu, skuteczność usuwania bromków wynosi od 61 do 78 %, natomiast bromianów – od 79 do 86 %.
- Badania wykazały, że dializa Donnana prowadzona z trzykrotnie odzyskiwanym roztworem NaCl pozwala osiągnąć 83. % skuteczność usunięcia bromianów z wody, co wskazuje na niewielkie obniżenie skuteczności w porównaniu z dializą Donnana prowadzoną z jednokrotnie odzyskiwaną solą (86 %).
- Wykorzystanie roztworu odzyskanego chlorku sodu do usuwania bromianów z wody oznacza konieczność doczyszczania wody po dializie Donnana w procesie adsorpcji na granulowanym węglu aktywnym, w celu obniżenia stężenia bromianów poniżej wartości dopuszczalnej w wodzie do spożycia.

## 5. Bibliografia

- [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* 57 (2004) 329–335
- [2] A.A. Kampioti, E.G. Stephanou, The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water, *Water Research* 36 (2002) 2596–2606
- [3] R. Michalski, U. Olsińska, The determination of bromates in water by means of ion chromatography, *Acta Chromatography* 6 (1996) 127–134
- [4] M. Kucharski, D. Karpowicz, E. Kurbat, Bromki w wodzie surowej – bromiany w wodzie wodociągowej, *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska Z.* 14 (2001) 55–61
- [5] A. Gierak, R. Leboda, Analiza azotanów i bromianów powstających podczas dezynfekcji wody ozonem, *Ochrona Środowiska* 4 (1999) 13–16
- [6] J. Nawrocki, Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat, *Ochrona Środowiska* 4 (2005) 3–11
- [7] J. Lehr, J. Keeley, J. Lehr, *Water Encyclopedia, Volumes 1-5*, John Wiley & Sons, 2005
- [8] 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* 27 (2005), 19–26
- [9] A.L. Kowal, M. Świdorska-Bróż, *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009
- [10] S. Sorlini, C. Collivignarelli, Trihalomethane formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten Italian natural waters, *Desalination* 176 (2005) 103–111
- [11] I. Kristiana, H. Gallard, C. Joll, J. Croue, The formation of halogen-specific TOX from chlorination and chloramination of natural organic matter isolates, *Water Research* 43 (2009) 4177–4186
- [12] S.D. Richardson, Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water, *Trends in Analytical Chemistry* 22 (2003) 666–684
- [13] *Parameters of Water Quality: Interpretation and Standards*, Environmental Protection Agency (2001), Ireland
- [14] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, 4th edition, Geneva, 2011
- [15] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz. U.* nr 72 poz. 466
- [16] Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi
- [17] United States Environmental Protection Agency, *National Primary Drinking Water Regulations*, 816-F-09-0004, May 2009
- [18] 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* 237 (2009) 214–237
- [19] G.A. Cowman, P.C. Singer, Effect of bromide ion on Haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances, *Environmental Science & Technology* 30 (1996), 16–24
- [20] J. Sohn, G. Amy, J. Cho, Y. Lee, Y. Yoon, Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products, *Water Research* 38 (2004) 2461–2478

- [21] M.A. Warne, D. Osborn, J.C. Lindon, J.K. Nicholson, Quantitative structure-toxicity relationship for halogenated substituted-benzenes to vibrio fischeri, using atom-based semi-empirical molecular-orbital descriptors, *Chemosphere* 38 (1999) 3357–3382
- [22] T. Nobukawa, S. Sanukida, Effect of bromide ions on genotoxicity of halogenated by-products from chlorination of humic acid in water, *Water Research* 35 (2001) 4293–4298
- [23] T. Myllykangas, T.K. Nissinen, J. Maki-Paakkanen, A. Hirvonen, T. Vartiainen, Bromide affecting drinking water mutagenicity, *Chemosphere* 53 (2003) 745–756
- [24] M.J. Plewa, Y. Kargalioglu, D. Vanker, R.A. Minear, E.D. Wagner, Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity Analysis of Drinking Water Disinfection By-Products, *Environmental and Molecular Mutagenesis* 40 (2002) 134–142
- [25] Y. Kargalioglu, B.J. McMillan, R.A. Minear, M.J. Plewa, Analysis of the Cytotoxicity and Mutagenicity of Drinking Water Disinfection By-Products in Salmonella typhimurium, *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis* 22 (2002) 113–128
- [26] E. Zbieć, J.R. Dojlido, Uboczne produkty dezynfekcji, *Ochrona Środowiska* 74 (1999) 37–44
- [27] U. von Gunten, Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide iodide or chlorine, *Water Research* 37 (2003) 1469–1487
- [28] J. Nawrocki, L. Fijolek, Mechanizmy i skuteczność ozonowania katalitycznego w oczyszczaniu wody, *Ochrona Środowiska* 31 (2009) 3–16
- [29] U. von Gunten, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research* 37 (2003) 1443–1467
- [30] T.F. Marhaba, K. Bengraïne, Review of strategies for minimizing bromate formation resulting from drinking water ozonation, *Clean Technologies and Environmental Policy* 5 (2003) 101–112
- [31] K. Tyrovola, E. Diamadopoulos, Bromate formation during ozonation of groundwater in coastal areas in Greece, *Desalination* 176 (2005) 201–209
- [32] B.M. De Borja, J.S. Rohrer, C.A. Pohl, C. Saini, Determination of trace concentrations of bromate in municipal and bottled drinking waters using a hydroxide-selective column with ion chromatography, *Journal of Chromatography A* 1085 (2005) 23–32
- [33] A.K. Biń, W. Możaryn, Problem bromianów – współczesny stan badań oraz modyfikacje technologii uzdatniania wody do picia, *Ochrona Środowiska* 3 (1999) 49–56
- [34] M. Belluati, E. Danesi, G. Petrucci, M. Rosellini, Chlorine dioxide disinfection technology to avoid bromate formation in desalinated seawater in potable waterworks, *Desalination* 203 (2007) 312–318
- [35] M. Siddiqui, G. Amy, K. Ozekin, P. Westerhoff, Modeling dissolved ozone and bromate ion formation in ozone contactors, *Water, Air, and Soil Pollution* 108 (1998) 1–32
- [36] R.J. Joyce, H.S. Dhillon, Trace level determination of bromate in ozonated drinking water using ion chromatography, *Journal of Chromatography A* 671 (1994) 165–171
- [37] R. Song, C. Donohoe, R. Minear, P. Westerhoff, K. Ozekin, G. Amy, Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide-containing waters, *Water Research* 30 (1996) 1161–1168
- [38] I.H. Aljundi, Bromate formation during ozonation of drinking water: A response surface methodology study, *Desalination* 277 (2011) 24–28
- [39] J. Benner, E. Salhi, T. Ternes, U. von Gunten, Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation, *Water Research* 42 (2008) 3003 – 3012
- [40] E.C. Wert, J.J. Neemann, D. Johnson, D. Rexing, R. Zegers, Pilot-Scale and Full-Scale Evaluation of the Chlorine-Ammonia Process for Bromate Control During Ozonation, *Ozone: Science and Engineering* 29 (2007) 363–372
- [41] U. Pinkernell, U. von Gunten, Bromate Minimization during Ozonation: Mechanistic Considerations, *Environmental Science & Technology* 35 (2001) 2525–2531

- [42] B. Tawabini, A. Zubair, Bromate control in phenol-contaminated water treated by UV and ozone processes, *Desalination* 267 (2011) 16–19
- [43] U. Olsińska, A. Olsiński, Wpływ sposobu dawkowania ozonu i nadtlenu wodoru na stężenie bromianów w wodzie, *Ochrona Środowiska* 4 (1995) 41–44
- [44] R. Hofmann, R.C. Andrews, Impact of  $H_2O_2$  and (bi)carbonate alkalinity on ammonia's inhibition of bromate formation, *Water Research* 40 (2006) 3343–3348
- [45] T. Zhang, W. Chen, J. Ma, Z. Qiang, Minimizing bromate formation with cerium dioxide during ozonation of bromide-containing water, *Water Research* 42 (2008) 3651–3658
- [46] T. Zhang, P. Hou, Z. Qiang, X. Lu, Q. Wang, Reducing bromate formation with  $H^+$ -form high silica zeolites during ozonation of bromide-containing water: Effectiveness and mechanisms, *Chemosphere* 82 (2011) 608–612
- [47] M. Sagehashi, K. Shiraishi, H. Fujita, T. Fujii, A. Sakoda, Ozone decomposition of 2-methylisoborneol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation, *Water Research* 39 (2005) 2926–2934
- [48] Y. Kurokawa, Y. Hayashi, A. Maekawa, M. Takahashi, T. Kokuba, S. Odashima, Carcinogenicity of potassium bromate administered orally to F344 rats, *Journal of the National Cancer Institute* 71 (1983) 965–972
- [49] A.B. DeAngelo, M.H. George, S.R. Kilburn, T.M. Moore, D.C. Wolf, Carcinogenicity of potassium bromate administered in the drinking water to male B6C3F<sub>1</sub> mice and F344/N rats, *Toxicologic Pathology* 26 (1998) 587–594
- [50] M.M. Moore, T. Chen, Mutagenicity of bromate: Implications for cancer risk assessment, *Toxicology* 221 (2006) 190–196
- [51] F. F. Kaya, M. Topaktas, Genotoxic effects of potassium bromate on human peripheral lymphocytes in vitro, *Mutation Research* 626 (2007) 48–52
- [52] K.C.M. Campbell, Bromate-induced ototoxicity, *Toxicology* 221 (2006) 205–211
- [53] M. Stasiak, A. Lewiński, M. Karbownik-Lewińska, Powiązania pomiędzy toksycznymi efektami bromianu potasowego a gruczołami wydzielania wewnętrznego, *Endokrynologia Polska* 60 (2009) 40–50
- [54] 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, *Journal of Chromatography A* 850 (1999) 119–129
- [55] T.F. Marhaba, K. Bengraïne, Review of strategies for minimizing bromate formation resulting from drinking water ozonation, *Clean Technologies and Environmental Policy* 5 (2003) 101–112
- [56] M. Slunjski, A. Bilyk, K. Celer, Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX, *Ochrona Środowiska* 3 (2004) 11–14
- [57] T.H. Boyer, P.C. Singer, Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors, *Water Research* 39 (2005) 1265–1276
- [58] C.J. Johnson, P.C. Singer, Impact of a magnetic ion exchange resin on ozone demand and bromate formation during drinking water treatment, *Water Research* 38 (2004) 3738–3750
- [59] S. Hsu, P.C. Singer, Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange, *Water Research* 44 (2010) 2133–2140
- [60] P.C. Singer, K. Bilyk, Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin, *Water Research* 36 (2002) 4009–4022
- [61] T.H. Boyer, P.C. Singer, A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions, *Water Research* 40 (2006) 2865–2876

- [62] 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* 45 (2011) 2875–2886
- [63] H. Humbert, H. Gallard, H. Suty, J. Croue', Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water, *Water Research* 39 (2005) 1699–1708
- [64] F. Ge, L. Zhu, Effects of coexisting anions on removal of bromide in drinking water by coagulation, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 676–681
- [65] F. Ge, H. Shu, Y. Dai, Removal of bromide by aluminium chloride coagulant in the presence of humic acid, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 457–462
- [66] K. Listiarini, J. Tong Tor, D.D. Sun, J.O. Leckie, Hybrid coagulation–nanofiltration membrane for removal of bromate and humic acid in water, *Journal of Membrane Science* 365 (2010) 154–159
- [67] I. Kristiana, 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* 83 (2011) 661–667
- [68] M. Bodzek, J. Bohdziewicz, K. Konieczny, *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997
- [69] S. Chellam, Effects of Nanofiltration on Trihalomethane and Haloacetic Acid Precursor Removal and Speciation in Waters Containing Low Concentrations of Bromide Ion, *Environmental Science & Technology* 34 (2000) 1813–1820
- [70] N. Ates, L. Yilmaz, M. Kitis, U. Yetis, Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters, *Journal of Membrane Science* 328 (2009) 104–112
- [71] L.J. Banasiak, A.I. Schäfer, Removal of inorganic trace contaminants by electrodialysis in a remote Australian community, *Desalination* 248 (2009) 48–57
- [72] 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* 117 (1998) 159–172
- [73] M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, E. Salhi, U. von Gunten, Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment, *Water Research* 41 (2007) 1031–1037
- [74] M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, U. von Gunten, Bromide and iodide removal from waters under dynamic conditions by Ag-doped aerogels, *Journal of Colloid and Interface Science* 306 (2007) 183–186
- [75] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, E. Salhi, U. von Gunten, Removal of bromide and iodide anions from drinking water by silver-activated carbon aerogels, *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 437–441
- [76] N. Chubar, New inorganic (an)ion exchangers based on Mg–Al hydrous oxides: (Alkoxide-free) sol–gel synthesis and characterisation, *Journal of Colloid and Interface Science* 357 (2011) 198–209
- [77] D.E. Kimbrough, I.H. Suffet, Electrochemical removal of bromide and reduction of THM formation potential in drinking water, *Water Research* 36 (2002) 4902–4906
- [78] B.S. Oh, S.G. Oh, Y.Y. Hwang, H.-W. Yu, J.-W. Kang, I.S. Kim, Formation of hazardous inorganic by-products during electrolysis of seawater as a disinfection process for desalination, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 5958–5965
- [79] M. Siddiqui, W. Zhai, G. Amy, C. Mysore, Bromate ion removal by activated carbon, *Water Research* 30 (1996) 1651–1660
- [80] W.-J. Huang, Y.-L. Cheng, Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate, *Separation and Purification Technology* 59 (2008) 101–107

- [81] 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* 33 (1999) 2959–2970
- [82] W. Farooq, H.-J. Hong, E.J. Kim, J.-W. Yang, Removal of bromate ( $\text{BrO}_3^-$ ) from water using cationic surfactant-modified powder activated carbon (SMPAC), *Separation Science and Technology*, artykuł zgłoszony do opublikowania
- [83] M. J. Kirisits, V.L. Snoeyink, J.C. Kruithof, The reduction of bromate by granular activated carbon, *Water Research* 34 (2000) 4250–4260
- [84] M.J. Kirisits, 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* 35 (2001) 891–900
- [85] 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* 33 (1999) 2797–2804
- [86] C.C. Chien, C.M. Kao, C.W. Chen, C.D. Dong, C.Y. Wu, Application of biofiltration system on AOC removal: Column and field studies, *Chemosphere* 71 (2008) 1786–1793
- [87] D. Gerrity, S. Gamage, J.C. Holady, D.B. Mawhinney, O. Quinones, R.A. Trenholm, S.A. Snyder, Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection, *Water Research* 45 (2011) 2155–2165
- [88] 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* 170 (2009) 134–140
- [89] R. Chitrakar, Y. Makita, A. Sonoda, T. Hirotsu, Adsorption of trace levels of bromate from aqueous solution by organo-montmorillonite, *Applied Clay Science* 51 (2011) 375–379
- [90] R. Chitrakar, Y. Makita, A. Sonoda, T. Hirotsu, Fe–Al layered double hydroxides in bromate reduction: Synthesis and reactivity, *Journal of Colloid and Interface Science* 354 (2011) 798–803
- [91] R. Chitrakar, A. Sonoda, Y. Makita, T. Hirotsu, Synthesis and bromate reduction of sulfate intercalated Fe(II)–Al(III) layered double hydroxides, *Separation and Purification Technology* 80 (2011) 652–657
- [92] S. Hajzadeh, H. Kirsebom, I.Y. Galaev, B. Mattiasson, Evaluation of selective composite cryogel for bromate removal from drinking water, *Journal of Separation Science* 33 (2010) 1752–1759
- [93] M. Melo, H. Schluter, J. Ferreira, R. Magda, A. Júnior, O. de Aquino, Advanced performance evaluation of a reverse osmosis treatment for oilfield produced water aiming reuse, *Desalination* 250 (2010) 1016–1018
- [94] W.A.M. Hijnen, R. Voogt, H.R. Veenendaal, H. van der Jagt, D. van der Kooij, Bromate Reduction by Denitrifying Bacteria, *Applied and Environmental microbiology* 61 (1995) 239–244
- [95] W.A.M. Hijnen, R. Jong, D. van der Kooij, Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment, *Water Research* 33 (1999) 1049–1053
- [96] R. Butler, S. Ehrenberg, A.R. Godley, R. Lake, L. Lytton, E. Cartmell, Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor, *Science of the Total Environment* 366 (2006) 12–20
- [97] C.G. van Ginkel, A.M. van Haperen, B. van der Toigt, Reduction of bromate to bromide coupled to acetate oxidation by anaerobic mixed microbial cultures, *Water Research* 39 (2005) 59–64
- [98] 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* 21 (2010) 235–244

- [99] A. Assunção, M. Martins, G. Silva, H. Lucas, M.R. Coelho, M.C. Costa, Bromate removal by anaerobic bacterial community: Mechanism and phylogenetic characterization, *Journal of Hazardous Materials* 197 (2011) 237–243
- [100] A.N. Davidson, J. Chee-Sanford, H.Y. Lai, C. Ho, J.B. Klenzendorf, M.J. Kirisits, Characterization of bromate-reducing bacterial isolates and their potential for drinking water treatment, *Water Research* 45 (2011) 6051–6062
- [101] J.G. Crespo, S. Velizarov, M.A. Reis, Membrane bioreactors for the removal of anionic micropollutants from drinking water, *Current Opinion in Biotechnology* 15 (2004) 463–468
- [102] S. Velizarov, C. Matos, A. Oehmen, S. Serra, M. Reis, J. Crespo, Removal of inorganic charged micropollutants from drinking water supplies by hybrid ion exchange membrane processes, *Desalination* 223 (2008) 85–90
- [103] C.T. Matos, R. Fortunato, S. Velizarov, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, Optimisation of the removal of toxic mono-valent anions from water supplies in the ion exchange membrane bioreactor, *Desalination* 199 (2006) 322–324
- [104] C. Matos, S. Velizarov, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, Removal of Bromate from Drinking Water Using the Ion Exchange Membrane Bioreactor Concept, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 7702–7708
- [105] B. Rittmann, Hydrogen-based membrane-biofilm reactor solves oxidized contaminant problems, *Membrane Technology* November (2002) 6–10
- [106] L.S. Downing, R. Nerenberg, Microbial Bromate Reduction in a Hydrogen-Based, Membrane Biofilm Reactor: Inhibitory Mechanisms, *AWWA Annual Conference and Exposition 2006*
- [107] 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* 38 (2004) 211–217
- [108] A. Mills, A. Belghazi, D. Rodman, Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis, *Water Research* 30 (1996) 1973–1978
- [109] R. Butler, A. Godley, L. Lytton, E. Cartmell, Bromate Environmental Contamination: Review of Impact and Possible Treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35 (2005) 193–217
- [110] X. Zhao, H. Liu, Y. Shen, J. Qu, Photocatalytic reduction of bromate at  $C_{60}$  modified  $Bi_2MoO_6$  under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 63–68
- [111] L. Xie, C. Shang, The effects of operational parameters and common anions on the reactivity of zero-valent iron in bromate reduction, *Chemosphere* 66 (2007) 1652–1659
- [112] L. Xie, C. Shang, Effects of copper and palladium on the reduction of bromate by Fe(0), *Chemosphere* 64 (2006) 919–930
- [113] Q. Wang, S. Snyder, J. Kim, H. Choi, Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: synthesis, characterization, and reactivity, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 3292–3299
- [114] H. Selcuk, Y. Vitosoglu, S. Ozaydin, M. Bekbolet: Optimization of ozone and coagulation processes for bromate control in Istanbul drinking waters, *Desalination* 176 (2005) 211–217
- [115] L. Ding, Q. Li, H. Cui, R. Tang, H. Xu, X. Xie, J. Zhai, Electrocatalytic reduction of bromate ion using a polyaniline-modified electrode: An efficient and green technology for the removal of  $BrO_3^-$  in aqueous solutions, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8471–8475
- [116] A. Balamurugan, S.-M. Chen, Silicomolybdate-Doped PEDOT Modified Electrode: Electrocatalytic Reduction of Bromate and Oxidation of Ascorbic Acid, *Electroanalysis* 19 (2007) 1616–1622



- [117] M. Skunik, P.J. Kulesza, Phosphomolybdate-modified multi-walled carbon nanotubes as effective mediating systems for electrocatalytic reduction of bromate, *Analytica Chimica Acta* 631 (2009) 153–160
- [118] E. Marafon, L.T. Kubota, Y. Gushikem, FAD-modified SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/C ceramic electrode for electrocatalytic reduction of bromate and iodate, *J Solid State Electrochem* (2009) 377–383
- [119] H. Strathmann, Ion-exchange membrane separation processes, *Membrane Science and Technology Series*, 9, Elsevier, Amsterdam 2004
- [120] Membrany i membranowe techniki rozdziału, Praca zbiorowa pod redakcją Anny Narebskiej, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1997
- [121] R. Rautenbach, Procesy membranowe, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1996
- [122] M.Y. Kariduraganavar, R.K. Nagarale, A.A. Kittur, S.S. Kulkarni, Ion-exchange membranes: preparative methods for electro dialysis and fuel cell applications, *Desalination* 197 (2006) 225–246
- [123] D.A. Cowan, J.H. Brown, Effect of turbulence on limiting current density in electro dialysis cells, *Industrial and Engineering Chemistry* 51 (1959) 1445–1448
- [124] M. Bodzek, K. Konieczny, Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005
- [125] J. Wiśniewski, Ion exchange by means of Donnan dialysis as a pretreatment process before electro dialysis, *Environment Protection Engineering* 2 (2006) 47–66
- [126] J. Wiśniewski, A. Różańska, Donnan dialysis for hardness removal from water before electro dialytic desalination, *Desalination* 212 (2007) 251–260
- [127] J. Wiśniewski, A. Różańska, T. Winnicki, Donnan dialysis with anion-exchange membranes in a water desalination system, *Desalination* 198 (2006) 236–246
- [128] J. Wiśniewski, A. Różańska, Donnan dialysis with anion-exchange membranes as a pretreatment step before electro dialytic desalination, *Desalination* 191 (2006) 210–218
- [129] M. Hichour, F. Persin, J. Molenat, J. Sandeaux, C. Gavach, Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes, *Desalination* 122 (1999) 53–62
- [130] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, C. Gavach, Fluoride removal from waters by Donnan dialysis, *Separation and Purification Technology* 18 (2000) 1–11
- [131] H. Garmes, F. Persin, J. Sandeaux, G. Pourcelly, M. Mountadar, Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, *Desalination* 145 (2002) 287–291
- [132] F. Durmaz, H. Kara, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Fluoride removal by Donnan dialysis with anion exchange membranes, *Desalination* 177 (2005) 51–57
- [133] A. Tor, Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 814–818
- [134] K. Salem, J. Sandeaux, J. Molénat, R. Sandeaux, C. Gavach, Elimination of nitrate from drinking water by electrochemical membrane processes, *Desalination* 101 (1995) 123–131
- [135] P. Schaetzel, D.N. Amang, Q.T. Nguyen, Batch ion-exchange dialysis to extract nitrate from drinking water: a simplified ion transport model for the best membrane selection, *Desalination* 164 (2004) 261–268
- [136] O. Altintas, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Removal of nitrate from the aqueous phase by Donnan dialysis, *Desalination* 239 (2009) 276–282
- [137] A.D. Fonseca, J.G. Crespo, J.S. Almeida, M.A. Reis, Drinking Water Denitrification Using A Novel Ion-exchange Membrane Bioreactor, *Environmental Science & Technology* 34 (2000) 1557–1562
- [138] S. Velizarov, M.A. Reis, J.G. Crespo, Integrated transport and reaction in an ion exchange membrane bioreactor, *Desalination* 149 (2002) 205–210

- [139] S. Velizarov, M.A. Reis, J.G. Crespo, Removal of trace mono-valent inorganic pollutants in an ion exchange membrane bioreactor: analysis of transport rate in a denitrification process, *Journal of Membrane Science* 217 (2003) 269–284
- [140] S. Velizarov, C. Matos, M. Reis, J. Crespo, Removal of inorganic charged micropollutants in an ion-exchange membrane bioreactor, *Desalination* 178 (2005) 203–210
- [141] C.T. Matos, S. Velizarov, J.G. Crespo, M.A.M. Reis, Simultaneous removal of perchlorate and nitrate from drinking water using the ion exchange membrane bioreactor concept, *Water Research* 40 (2006) 231–240
- [142] C.T. Matos, R. Fortunato, S. Velizarov, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, Removal of mono-valent oxyanions from water in an ion exchange membrane bioreactor: Influence of membrane permselectivity, *Water Research* 42 (2008) 1785–1795
- [143] M. Ersoz, H. Kara, Cobalt(II) and Nickel(II) Transfer through Charged Polysulfonated Cation Exchange Membranes, *Journal of Colloid and Interface Science* 232 (2000) 344–349
- [144] D. Berdous, D.E. Akrehte, Recovery of metals by Donnan dialysis with ion exchange textiles, *Desalination* 144 (2002) 213–218
- [145] D.-E. Akretche, H. Kerdjoudj, Donnan dialysis of copper, gold and silver cyanides with various anion exchange membranes, *Talanta* 51 (2000) 281–289
- [146] A. Tor, Y. Çengelöglü, M. Ersöz, G. Arslan, Transport of chromium through cation-exchange membranes by Donnan dialysis in the presence of some metals of different valences, *Desalination* 170 (2004) 151–159
- [147] Y. Çengelöglü, E. Kir, M. Ersöz, Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV) and Na(I) from Red Mud, *Journal of Colloid and Interface Science* 244 (2001) 342–346
- [148] Y. Cengelöglü, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek, S. Gezgin, Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 223 (2003) 95–101
- [149] P. Prakash, D. Hoskins, A.K. SenGupta, Application of homogeneous and heterogeneous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process, *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 131–144
- [150] B. Pilat, Practice of water desalination by electrodialysis, *Desalination* 139 (2001) 385–392
- [151] A. Elmidaoui, F. Elhannouni, M.A. Menkouchi Sahli, L. Chay, H. Elabbassi, M. Hafsi, D. Largeteau, Pollution of nitrate in Moroccan ground water: removal by electrodialysis, *Desalination* 136 (2001) 325–332
- [152] A.E. Midaoui, F. Elhannouni, M. Taky, L. Chay, M.A.M. Sahli, L. Echihabi, M. Hafsi, Optimization of nitrate removal operation from ground water by electrodialysis, *Separation and Purification Technology* 29 (2002) 235–244
- [153] M.A.M. Sahli, S. Annouar, M. Mountadar, A. Soufiane, A. Elmidaoui, Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis, *Desalination* 227 (2008) 327–333
- [154] Asahi Glass Company, LTD., Selemion™ Ion Exchange Membranes
- [155] Tokuyama Soda Corporation, LTD., Neosepta® Ion-Exchange Membranes
- [156] F. Helfferich, Ion exchange, McGraw-Hill Book Company Inc., 1962
- [157] G. Wiśniewska, J. Wiśniewski, G. Czyż, Ocena przydatności membran jonowymiennych typu CM i CME oraz AM i AME w procesach dialitycznych, *Ochrona Środowiska* 2–3 (1992) 25–32
- [158] B. i E. Gomółkowie, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998
- [159] Photometric Procedures, podręcznik Hach Water Analysis Handbook, 3<sup>rd</sup> edition, Hach Company, 1997
- [160] Merck applications: Bromate in water and drinking water. Photometric determination with 3,3'-Dimethylnaftidin and iodine

- [161] E.R. Nighitingale, Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, *Journal of Physical Chemistry* 63 (1959) 1381–1387