



## Usuwanie bromków i bromianów z wody w procesie wymiany anionów przez membranę jonowymienną

*Jacek A. Wiśniewski, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz,  
Sylvia Łakomska  
Politechnika Wroclawska*

### 1. Wstęp

Jony bromkowe występują zarówno w wodach powierzchniowych jak i w wodach podziemnych, a ich stężenie waha się od kilku do ok.  $800 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [10]. Naturalnym źródłem bromków jest kontakt wody z materiałem podłoża, a także intruzja wody morskiej (która zawiera ok.  $65 \text{ mg bromków} / \text{dm}^3$ ). Istotne znaczenie mają także źródła antropogeniczne: spływy z solonych zimną dróg oraz spływy z terenów rolniczych, na których stosuje się bromowane pestycydy [20]. Nie zaobserwowano szkodliwego wpływu bromków obecnych w wodzie do picia na zdrowie człowieka [13], jednakże chlorowanie wody z bromkami prowadzi do powstania szkodliwych ubocznych produktów dezynfekcji (DBP). W procesie dezynfekcji wody chlorem, bromki utleniają się do kwasu bromowego (I) (HOBr), który reaguje z naturalną materią organiczną (NOM) tworząc bromo(chloro)metany (BrTHM) [10]. Związki te mają charakter kancerogenny (są nawet bardziej szkodliwe od swoich chlorowanych analogów), toteż ich stężenie w wodzie do picia jest ściśle limitowane w krajach Unii Europejskiej i w USA [13].

W przypadku wykorzystania ozonu do dezynfekcji wody, bromki są utleniające do jonów bromianowych (I) ( $\text{OBr}^-$ ), a następnie – do jonów bromianowych (V) ( $\text{BrO}_3^-$ ), nazywanych powszechnie bromianami [3]. Badania prowadzone przez USEPA wykazały, że w przypadku dorosłego człowieka pijącego dziennie  $2 \text{ dm}^3$  wody zawierającej  $5 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ,

ryzyko zachorowania na raka wynosi  $10^{-4}$  [6, 11]. Z tego powodu, dopuszczalne stężenie bromianów w wodzie do picia w USA i w krajach EU wynosi obecnie  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [6]. Taka sama wartość jest rekomendowana przez WHO [21].

Z powyższych danych wynika, że konieczne jest usunięcie z wody do picia jonów bromkowych (jako prekursorów szkodliwych DBP) lub jonów bromianowych. Spośród znanych metod usuwania jonów bromkowych z wody należy wymienić koagulację chlorkiem glinu, która umożliwia usunięcie 87% bromków [7]. Inne metody charakteryzują się niską skutecznością usuwania tych jonów: żywica anionowymienna MIEX<sup>®</sup> obniżyła stężenie bromków z 240 do  $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [4], a w procesie nanofiltracji uzyskano tylko od 3 do 10% zatrzymania jonów bromkowych [5].

Do usuwania bromianów z wody stosuje się zwykle adsorpcję na granulowanym węglu aktywnym (GAC) [2, 8, 9]. Zaobserwowano jednak wyraźne obniżanie skuteczności procesu w wyniku stopniowego przejścia węgla aktywnego w węgiel aktywny biologicznie (BAC), co znacznie ograniczyło ilość dostępnych grup funkcyjnych na powierzchni sorbentu [2]. Z kolei autorzy pracy [9] zaobserwowali spadek skuteczności eliminacji bromianów w wyniku adsorpcji naturalnych związków organicznych na powierzchni węgla [9].

Badano także przydatność innych metod do usuwania bromianów. W procesie koagulacji siarczanem glinu uzyskano 26% usunięcia bromianów z wody, przy stosunkowo wysokiej dawce koagulantu ( $100 \text{mg}/\text{dm}^3$ ) [16]. Z kolei, w procesie naświetlania wody promieniami UV uzyskano tylko 19% usunięcia bromianów [15]. Najwyższą skuteczność usuwania bromianów uzyskano w procesach membranowych. W procesie elektrodializy odwracalnej (EDR) uzyskano 64% usunięcia tych jonów, natomiast w procesie odwróconej osmozy – 96% [19]. Należy jednak zaznaczyć, że w wyniku tych procesów zachodzi jednoczesne odsalanie wody, co nie jest korzystne w przypadku wody o niskim stężeniu soli.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem bromków i bromianów z wody w membranowym procesie wymiany anionów, znanym w literaturze jako *dializa Donnana* (DD). W procesie tym membrana anionowymienna rozdziela dwa roztwory: roztwór zasilający (który zawiera niepożądane aniony) i odbiornik – roztwór prostej

soli (np. NaCl) o stosunkowo wysokim stężeniu. Gradient potencjałów chemicznych po obu stronach membrany powoduje przepływ anionów (tj. chlorków) z odbiornika do roztworu zasilającego. Ponieważ membrana anionowymienna nie pozwala na przepływ kationów w tym samym kierunku, toteż – dla zachowania elektroneutralności obu roztworów – równoważna ilość anionów transportowana jest z roztworu zasilającego do odbiornika [17]. W ten sposób aniony w roztworze zasilającym (w tym: bromki lub bromiany) zastają zastąpione jonami neutralnymi z odbiornika, tj. chlorkami.

## 2. Metodyka badań

Proces dializy Donnana prowadzono w laboratoryjnej instalacji do dializy Goemasep 136 wyposażonej w 20 par komór z membranami anionowymiennymi: Selemion AMV (Asahi Glass) lub Neosepta ACS (Tokuyama Corporation, Japonia). Ważniejsze parametry membran przedstawiono w tabeli 1. Powierzchnia czynna membran anionowymiennych wynosiła  $0,140 \text{ m}^2$ . Proces prowadzono z recyrkulacją obu roztworów: zasilającego i odbierającego, do momentu uzyskania minimalnego stężenia jonów  $\text{Br}^-$  (lub  $\text{BrO}_3^-$ ) w roztworze zasilającym. Stosunek objętości roztworu zasilającego i odbierającego wynosił 4:1 ( $10 \text{ dm}^3$ :  $2,5 \text{ dm}^3$ ). Badania prowadzono przy stałych wartościach natężenia przepływu roztworów: roztwór zasilający –  $75 \text{ dm}^3/\text{h}$ , roztwór odbierający –  $30 \text{ dm}^3/\text{h}$ .

Roztworem zasilającym była woda naturalna o sumarycznym stężeniu anionów równym  $3,7 \text{ mM}$  (w tym:  $3 \text{ mM HCO}_3^-$ ,  $0,38 \text{ mM Cl}^-$ ,  $0,30 \text{ mM SO}_4^{2-}$ ). Woda była wzbogacona NaBr ( $500 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$ ) lub  $\text{NaBrO}_3$  ( $50 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ ). Jako roztwór odbierający użyto roztwór NaCl o stężeniu od 50 do 300 mM.

**Tabela 1.** Wybrane parametry membran anionowymiennych [1, 18]

**Table 1.** Selected parameters of anion-exchange membranes [1, 18]

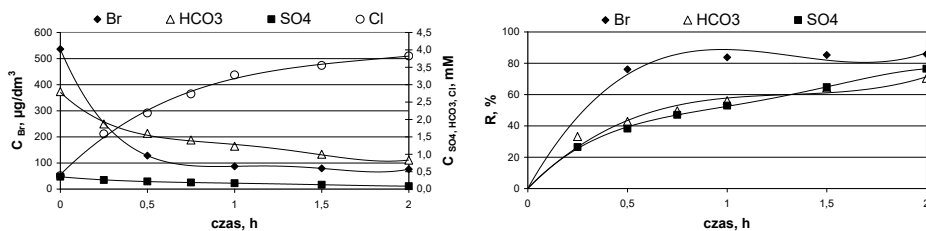
Parametr	Membrana	
	AMV	ACS
Pojemność jonowymienna, mmol/g suchej membrany	1,72	1,71
Zawartość wody, %	19,9	25,0
Grubość, mm	0,11	0,15

W czasie procesu mierzono stężenie anionów w oczyszczanej wodzie oraz początkowe i końcowe stężenia anionów w odbiorniku. Na podstawie zmian stężenia anionów w wodzie (C) obliczano skuteczność ich usuwania z wody (tj. skuteczność wymiany na jony chlorkowe) (R) oraz średnie strumienie anionów przez membranę (J). Stężenie jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  określono metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru DREL 2000. Stężenie jonów  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  określono metodą miareczkową, stosując roztwory, odpowiednio,  $\text{HCl}$  lub  $\text{AgNO}_3$ . Stężenie jonów  $\text{Br}^-$  mierzono przy użyciu chromatografu jonowego DIONEX ICS 1000 wyposażonego w kolumnę analityczną IONPAC AS9-HC, natomiast stężenie jonów  $\text{BrO}_3^-$  oznaczano kolorymetrycznie przy użyciu spektrofotometru UV mini 1240 (Shimadzu), dodając do próby jodek 3,3'-dimetylnaftydyny [12].

### 3. Wyniki badań

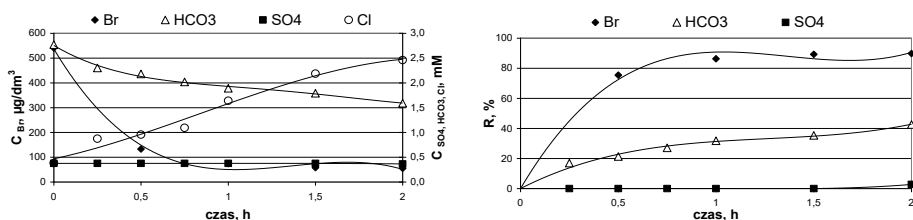
#### 3.1. Usuwanie bromków z wody

Na rys. 1 i 2 przedstawiono przebieg wymiany anionów w wodzie przy użyciu badanych membran. Zaobserwowano, że już przy stężeniu  $\text{NaCl}$  w odbiorniku równym 100 mM, uzyskuje się wysoką skuteczność wymiany bromków na jony chlorkowe, która wynosiła 86 i 90% dla membran, odpowiednio, Selemion AMV i Neosepta ACS (rys. 3). Zaobserwowano natomiast znacząco większe zróżnicowanie w zakresie skuteczności usuwania towarzyszących anionów przy użyciu badanych membran. W procesie z membraną Selemion AMV, siarczany i wodorowęglany były wymienione na jony chlorkowe ze skutecznością, odpowiednio, 76 i 70%. Natomiast w procesie z membraną Neosepta ACS, jony  $\text{SO}_4^{2-}$  były niemal całkowicie (w 97%) zatrzymane w wodzie, toteż skuteczność ich wymiany na jony chlorkowe wyniosła tylko 3%. Membrana ACS ograniczyła także w dużym stopniu transport wodorowęglanów, które zostały wymienione na jony chlorkowe ze skutecznością 43%. Powyższy efekt należy wiązać z charakterystyczną budową membrany Neosepta ACS. Membrana ta jest membraną monoanionoselektywną i posiada na powierzchni cienką, silnie usieciowaną warstwę, która zmniejsza rozmiar porów membrany [17]. W wyniku takiej budowy, przepływ anionów wielowartościowych (takich jak siarczany) i dużych anionów jednowartościowych (wodorowęglany) ulega znacznemu ograniczeniu. W efekcie, poprawia się skuteczność usuwania bromków z wody.



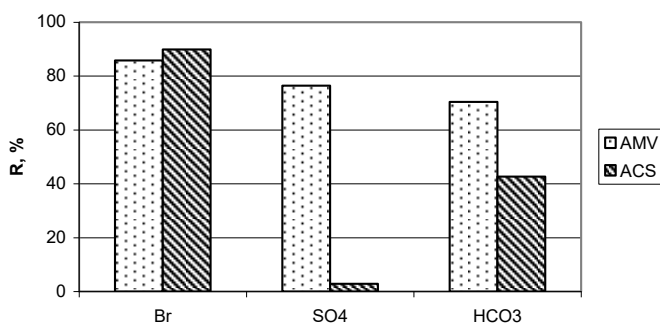
**Rys. 1.** Przebieg wymiany anionów w wodzie zawierającej bromki przy użyciu membrany Selenion AMV ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

**Fig. 1.** Anion exchange in water containing bromides when use is made of Selenion AMV membrane ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )



**Rys. 2.** Przebieg wymiany anionów w wodzie zawierającej bromki przy użyciu membrany Neosepta ACS ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

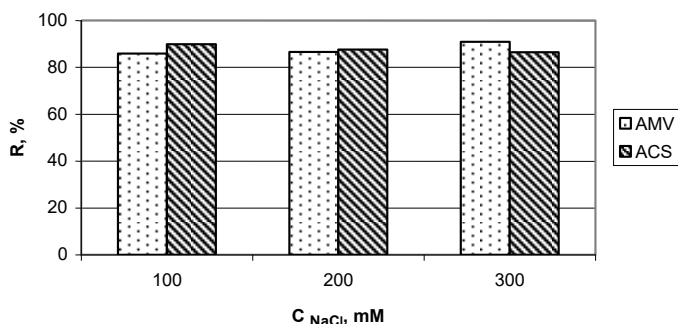
**Fig. 2.** Anion exchange in water containing bromides when use is made of Neosepta ACS membrane ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )



**Rys. 3.** Skuteczność usuwania bromków i towarzyszących anionów z wody przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

**Fig. 3.** Removal of bromides and associated anions from water during processes involving different anion-exchange membranes ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

Stwierdzono (rys. 4), że wzrost stężenia soli do 300 mM poprawia nieznacznie skuteczność usuwania jonów  $\text{Br}^-$  (do 91%) tylko w procesie z membraną Selemion AMV, natomiast nie ma praktycznie wpływu na skuteczność usuwania tych jonów w procesie z membraną Neosepta ACS. Jest to zapewne związane ze zwartą strukturą powierzchniową membrany ACS, która utrudnia przepływ przeciwjonów (w tym jonów napędowych, tj. chlorków, z odbiornika do roztworu zasilającego).



**Rys. 4.** Skuteczność usuwania bromków z wody przy różnych stężeniach soli w odbiorniku

**Fig. 4.** Removal of bromides from water at different salt concentration in the receiver

Zwarta struktura membrany ACS wpływa także na szybkość usuwania jonów. W tabeli 2 zestawiono średnie strumienie anionów usuwanych z wody (do uzyskania minimalnego stężenia jonów bromkowych w roztworze zasilającym) przy użyciu badanych membran anionowymiennych.

**Tabela 2.** Średnie strumienie bromków i towarzyszących anionów przez membrany anionowymiennie ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

**Table 2.** Average fluxes of bromides and associated anions across the two membranes tested ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

Membrana	$J_{\text{Br}}$	$J_{\text{SO}_4}$	$J_{\text{HCO}_3}$
	mol/m <sup>2</sup> ·h		
Selemion AMV	$0,209 \cdot 10^{-3}$	0,010	0,073
Neosepta ACS	$0,219 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,048

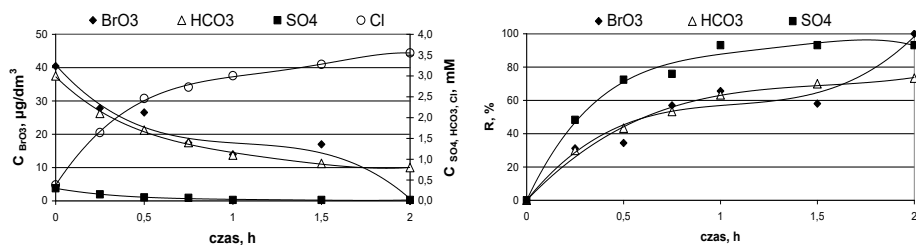
Z przedstawionych danych wynika, że budowa membrany ma istotny wpływ na szybkość usuwania jonów z wody. Zwarta struktura powierzchniowa membrany ACS wyraźnie ogranicza przepływ anionów, szczególnie tych o dużym rozmiarze, tj. siarczanów i wodorowęglanów (promień hydratyzowanego jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  wynosi 0,379 nm, a promień jonu  $\text{HCO}_3^-$  – to 0,394 nm [14]). W wyniku tego zjawiska, wymiana tych jonów na jony chlorkowe jest znacznie mniej efektywna, niż przy użyciu membrany AMV (rys. 3). Gęsta warstwa powierzchniowa membrany ACS utrudnia także przepływ relatywnie małych jonów bromkowych, toteż skuteczność ich wymiany na jony chlorkowe jest tylko nieznacznie wyższa, niż w procesie z membraną AMV.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 2 – strumień jonów  $\text{Br}^-$  przez membranę anionowymienną jest wielokrotnie mniejszy od strumienia jonów  $\text{HCO}_3^-$ . Nie należy jednak tego wiązać z rozmiarem jonu, ponieważ jon bromkowy jest najmniejszy spośród anionów występujących w badanej wodzie (promień hydratyzowanego jonu wynosi 0,330 nm [14]). Mała szybkość transportu bromków jest skutkiem bardzo niskiego stężenia tych jonów w wodzie (jest ono o trzy rzędy wielkości mniejsze od stężenia wodorowęglanów), toteż udział tych anionów w strumieniu przeciwjonów transportowanych z roztworu zasilającego do odbiornika jest niewielki.

### 3.2. Usuwanie bromianów z wody

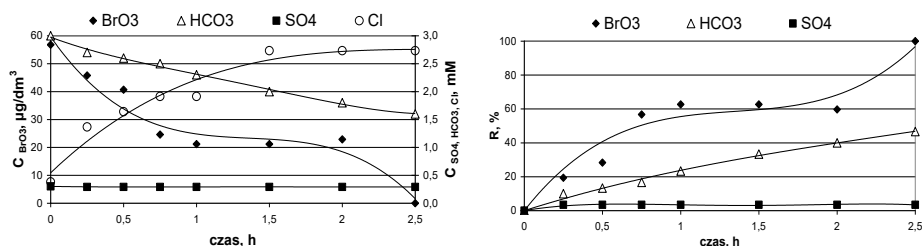
Na rys 5 i 6 przedstawiono przebieg wymiany anionów w wodzie naturalnej zawierającej jony bromianowe przy użyciu badanych membran. Stwierdzono, że bromiany były wymieniane na jony chlorkowe z bardzo wysoką skutecznością już przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM. Można zauważyć, że w końcowej fazie procesu zachodzi szybki ubytek tych jonów z oczyszczanej wody, co wynika z ograniczonej wymiany stosunkowo dużych anionów towarzyszących (wodorowęglanów i siarczanów) na jony chlorkowe. W efekcie, intensyfikuje się proces wymiany małych jonów bromianowych na jony  $\text{Cl}^-$ . W wyniku wymiany anionów, jony  $\text{BrO}_3^-$  zostały całkowicie usunięte z wody. Zaobserwowano natomiast zróżnicowaną skuteczność usuwania towarzyszących anionów. W procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV, siarczany zostały usunięte w 93%, a wodorowęglany – w 73% (rys. 7). Natomiast zwarta struktura powierzchniowa membrany Neo-

septa ACS spowodowała znaczne obniżenie szybkości i skuteczności usuwania dużych anionów. Jony  $\text{SO}_4^{2-}$  były niemal całkowicie zatrzymywane przez membranę, toteż ich usunięcie z wody wyniosło tylko 3%. Z kolei wodorowęglany zostały wymienione na jony chlorkowe ze skutecznością 47%.



**Rys. 5.** Przebieg wymiany anionów w wodzie zawierającej bromiany przy użyciu membrany Selemion AMV ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

**Fig. 5.** Anion exchange in water containing bromates when use is made of Selemion AMV membrane ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )



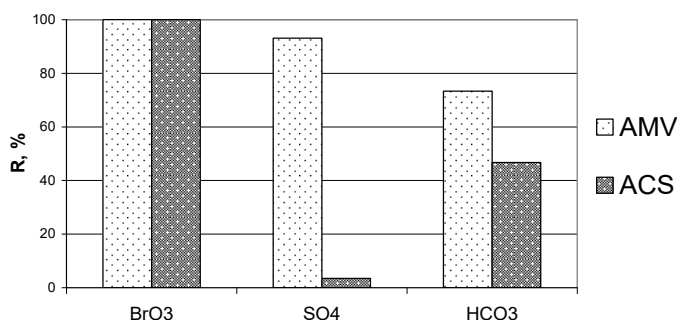
**Rys. 6.** Przebieg wymiany anionów w wodzie zawierającej bromiany przy użyciu membrany Neosepta ACS ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

**Fig. 6.** Anion exchange in water containing bromates when use is made of Neosepta ACS membrane ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

Zróżnicowana skuteczność wymiany anionów na jony chlorkowe przy użyciu określonej membrany wiąże się z rozmiarem anionów usuwanych z wody oraz ich udziałem molowym w całkowitej ilości anionów. Jon  $\text{HCO}_3^-$ , największy spośród wymienianych anionów (0,394 nm), ma dominujący udział w całkowitej ilości anionów w wodzie – 81,1%, podczas gdy udział jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,379 nm) wynosi 8,1%. W efekcie, średni strumień wodorowęglanów przez membranę Selemion



AMV (do osiągnięcia minimalnego stężenia jonów bromianowych w oczyszczanej wodzie) wynosi  $0,079 \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$ , a średni strumień siarczanów –  $0,020 \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$  (tabela 3). Jon bromianowy charakteryzuje się najmniejszym rozmiarem spośród usuwanych anionów ( $0,351 \text{ nm}$ ) [14], co ułatwia jego transport przez membranę i pozwala na uzyskanie wysokiej skuteczności wymiany na jony chlorkowe. Z kolei, niski udział molarowy jonów  $\text{BrO}_3^-$  ( $0,01\%$ ) powoduje, że strumień tych jonów przez membranę AMV jest najmniejszy spośród analizowanych anionów ( $0,011 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$ ).



**Rys. 7.** Skuteczność usuwania bromianów i towarzyszących anionów z wody przy użyciu różnych membran anionowymiennych ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

**Fig. 7.** Removal of bromates and associated anions from water during processes involving different anion-exchange membranes ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

**Tabela 3.** Średnie strumienie bromianów i towarzyszących anionów przez membrany anionowymienne ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

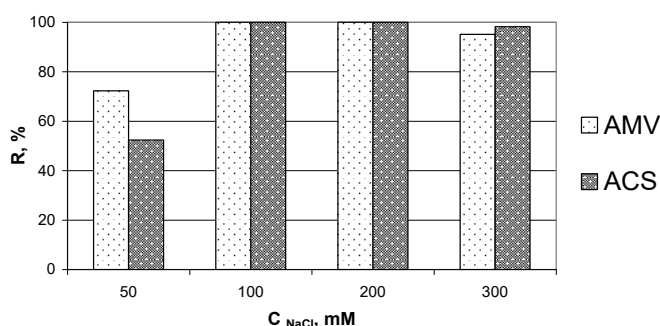
**Table 3.** Average fluxes of bromates and associated anions across the two membranes tested ( $C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ mM}$ )

Membrana	$J_{\text{BrO}_3}$	$J_{\text{SO}_4}$	$J_{\text{HCO}_3}$
	mol/m <sup>2</sup> ·h		
Selemon AMV	$0,011 \cdot 10^{-3}$	0,020	0,079
Neosepta ACS	$0,013 \cdot 10^{-3}$	0,0005	0,041

Natomiast zwarta struktura powierzchniowa membrany Neosepta ACS powoduje znaczne obniżenie szybkości przenoszenia dużych anionów. Średni strumień jonów  $\text{HCO}_3^-$  wynosi  $0,041 \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$ , a średni strumień jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $0,0005 \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$  (tabela 3). Ograniczenie prze-

pływu tych jonów (szczególnie siarczanów) przez membranę oznacza zmniejszenie skuteczności ich wymiany na jony chlorkowe (rys. 7).

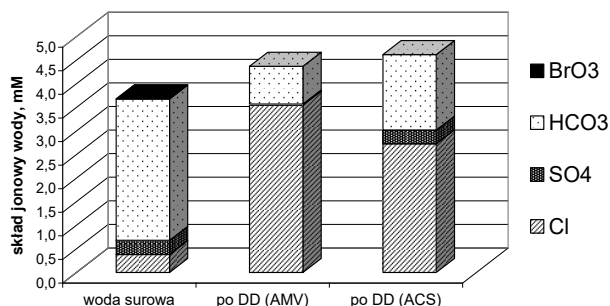
Na rys. 8 porównano skuteczność wymiany jonów bromianowych na jony chlorkowe przy różnym stężeniu NaCl w roztworze odbierającym. Z przedstawionych danych wynika, że w pełni zadawalające efekty usuwania bromianów z wody można uzyskać przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM NaCl – bromiany są wówczas w 100% wymieniane na jony chlorkowe, przy użyciu zarówno membrany Selemion AMV oraz membrany Neosepta ACS.



**Rys. 8.** Skuteczność usuwania bromianów z wody przy różnych stężeniach soli w odbiorniku

**Fig. 8.** Removal of bromates from water at different salt concentration in the receiver

Należy zwrócić uwagę na zmianę składu anionowego wody po procesie dializy Donnana. Całkowite stężenie molowe anionów w wodzie oczyszczonej jest większe, niż w wodzie surowej (rys. 9). Jest to skutkiem równoważnikowej wymiany anionów, co w przypadku dwuwartościowego jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  oznacza, że 1 mmol tego jonu wymieniany jest na 2 mmol jonu  $\text{Cl}^-$ . Ponadto, zachodzi zjawisko przecieku soli z odbiornika do oczyszczanej wody wywołane niepełnym wykluczeniem współjonów  $\text{Na}^+$  przez grupy jonowe membrany anionowymiennej. Efektem tego zjawiska jest dodatkowy wzrost stężenia chlorków w oczyszczanej wodzie. Można również zauważyć, że w wyniku wymiany anionów dominującym anionem w oczyszczonej wodzie jest jon  $\text{Cl}^-$ , natomiast stężenie jonów  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  zależy od rodzaju zastosowanej membrany anionowymiennej.



**Rys. 9.** Skład anionowy wody surowej i po dializie Donnana z membraną Selemion AMV i Neosepta ACS

**Fig. 9.** Anionic composition of water before and after Donnan dialysis with Selemion AMV and Neosepta ACS

#### 4. Wnioski

1. Wymiana anionów przez membranę anionowymienną jest skuteczną metodą usuwania jonów bromkowych z wody. W procesie ze standardową membraną anionowymienną Selemion AMV, przy stężeniu NaCl w odbiorniku równym 100 mM, uzyskano 86% skuteczność wymiany jonów Br<sup>-</sup> na jony Cl<sup>-</sup>, przy jednoczesnej wysokiej skuteczności wymiany siarczanów (76%) i wodorowęglanów (70%).
2. Zastosowanie w procesie dializy Donnana membrany monoanionoselektywnej Neosepta ACS pozwala zwiększyć skuteczność wymiany jonów bromkowych na jony chlorkowe do 90%. W procesie tym zachodzi jednocześnie wysoka retencja dużych anionów, toteż skuteczność ich wymiany na jony chlorkowe jest znacznie obniżona i wynosi: 3% dla siarczanów i 43% dla wodorowęglanów.
3. W wyniku wymiany anionów przy użyciu obu badanych membran następuje całkowite usunięcie kancerogennych bromianów z wody. W pełni zadawalające efekty usuwania bromianów z wody można uzyskać przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM NaCl.
4. Procesowi wymiany bromianów na jony chlorkowe towarzyszy wymiana pozostałych anionów: siarczanów oraz wodorowęglanów. Skuteczność wymiany tych jonów na jony chlorkowe zależy od rodzaju membrany anionowymiennej: w procesie z membraną Selemion AMV siarczany i wodorowęglany są wymieniane na jony chlorkowe ze skutecznością, odpowiednio, 93 i 73%, natomiast membrana Neosepta ACS pozwala na wymianę tylko 3% siarczanów i 47% wodorowęglanów.

5. Zastosowanie w procesie wymiany anionów membrany Neosepta ACS jest szczególnie uzasadnione w przypadku usuwania bromków lub bromianów z wody o niskim stężeniu wodorowęglanów, ponieważ woda po wymianie anionów nie jest pozbawiona zasadowości.

## Literatura

1. **Asahi Glass Company:** *Selemion ion – exchange membranes*. Katalog firmowy.
2. **Asami M., Aizawa T., Morioka T., Nishijima W., Tabata A., Magara Y.:** *Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological activated carbon (BAC)*. *Wat. Res.*, 33, 2797–2804 (1999).
3. **Bonacquisti T.:** *A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation*. *Toxicology*, 221, 145–148 (2006).
4. **Boyer T., Singer P.:** *Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors*. *Wat. Res.*, 39, 1265–1276 (2005).
5. **Chellam S.:** *Effects of nanofiltration on trihalomethane and haloacetic acid precursor removal and speciation in waters containing low concentrations of bromide ion*. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1813–1820 (2000).
6. **De Borba B., Rohrer J., Pohl Ch., Saini Ch.:** *Determination of trace concentrations of bromate in municipal and bottled drinking waters using a hydroxide-selective column with ion chromatography*. *J. Chromatogr. A*, 1085, 23–32 (2005).
7. **Ge F., Shu H., Dai Y.:** *Removal of bromide by aluminium chloride coagulant in the presence of humic acid*. *J. Hazard. Mater.*, 147, 457–462 (2007).
8. **Huang W., Cheng Y.:** *Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate*. *Sep. Purif. Technol.*, 59, 101–107 (2008).
9. **Kirists M., Snoeyink V., Kruithof J.:** *The reduction of bromate by granular activated carbon*. *Wat. Res.*, 34, 4250–4260 (2000).
10. **Magazinovic R., Nicholson B., Mulcahy D., Davey D.:** *Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment*. *Chemosphere*, 57, 329–335 (2004).
11. **Marhaba T., Bengraïne K.:** *Review of strategies for minimizing bromate formation resulting from drinking water ozonation*. *Clean Techn. Environ. Policy*, 5, 101–112 (2003).
12. **Merck applications:** *Bromate in water and drinking water. Photometric determination with 3,3'-Dimethylnaftidin and iodine*.

13. **Mylykangas T., Nissinen T., Hirvonen A., Rantakokko P., Vartiainen T.:** *The evaluation of ozonation and chlorination on disinfection by-product formation for a high-bromide water.* *Ozone: Sci. Eng.*, 27, 19–26 (2005).
14. **Nightingale E.:** *Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions.* *J. Phys. Chem.*, 63, 1381–1387 (1959).
15. **Peldszus S., Andrews S., Souza R., Smith F., Douglas I., Bolton J., Huck P.:** *Effect of medium-pressure UV irradiation on bromate concentrations in drinking water, a pilot-scale study.* *Wat. Res.*, 38, 211–217 (2004).
16. **Selcuk H., Vitosoglu Y., Ozaydin S., Bekbolet M.:** *Optimization of ozone on coagulation processes for bromate control in Istanbul drinking waters.* *Desalination*, 176, 211–217 (2005).
17. **Strathmann H.:** *Ion-exchange membrane separation processes.* Elsevier, Amsterdam, 2004.
18. **Tokuyama Corporation:** *Neosepta<sup>®</sup> – grades and properties ion-exchange membrane.* Katalog firmowy.
19. **van der Hoek J., Rijnbende D., Lokin C., Bonne P., Loonen M., Hofman J.:** *Electrodialysis as an alternative for reverse osmosis in an integrated membrane system.* *Desalination*, 117, 159–172 (1998).
20. **Winid B.:** *Możliwości zastosowania wskaźnika chlorkowo-bromkowego w badaniach genezy zasolenia i jakości wód.* *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)*, 14, 898–908 (2012).
21. **World Health Organization:** *Draft Guideline for Drinking Water Quality* (third ed.). Geneva, Switzerland, 2003.

## **Removal of Bromides and Bromates from Water in the Anion-Exchange Process with Ion-Exchange Membrane**

### **Abstract**

Bromide ions are present both in surface and ground water and their concentration ranges from several to 800  $\mu\text{g/L}$ . Bromides are not reported to be detrimental to human health but their presence in the water being disinfected is a contributing factor in the formation of harmful disinfection by-products (DBP). During water disinfection with chlorine, bromides are oxidized to hypobromous acid (HOBr), which reacts with natural organic matter (NOM) to form carcinogenic brominated trihalomethanes (BrTHM). When ozone is used in water disinfection, bromides are oxidized to hypobromite ions ( $\text{OBr}^-$ ) and thereafter to bromates ( $\text{BrO}_3^-$ ). Bromates are ions exerting a carcinogenic effect on human organisms. According to the data published by the US Environmental Protection Agency, the lifetime risk of cancer disease amounts to  $10^{-4}$ , for a man consuming daily 2 L of water containing 5  $\mu\text{g BrO}_3^-/\text{L}$ .

The above data prove that bromides or bromates should be removed from drinking water. Among the methods used for this purpose, coagulation (for bromide removal) and granular activated carbon adsorption or reverse osmosis (for bromate removal) provide the highest removal efficiency. We proposed Donnan dialysis with anion-exchange membrane for removal of bromides or bromates from water. In this process, an anion-exchange membrane separates two solutions: the feeding solution (with harmful anions) and the receiver (with a simple salt of a relatively high concentration). Transport of the driving anions (*e.g.* chlorides) from the receiver to the feeding solution induces an equivalent, oppositely directed anion flow to the receiver. In this way the harmful anions that occur in the solution being treated (bromides or bromates) are replaced with neutral ions from the receiver (*i.e.* chlorides).

Donnan dialysis was performed in a laboratory dialytic set-up containing 20 cell pairs with anion-exchange membranes, Selemion AMV (Asahi Glass) or Neosepta ACS (Tokuyama Corp.). The working area of the membranes amounted to 0.140 m<sup>2</sup>. The feed was natural water enriched with bromide salt (500 µg Br<sup>-</sup>/L) or with bromate salt (50 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L). The receiver was NaCl solution with concentration ranging from 50 to 300 mM.

It was found that Donnan dialysis with the anion-exchange membrane Selemion AMV enables high removal efficiency of bromides from natural water containing 500 µg Br<sup>-</sup>/L. The efficiency of bromide removal amounts to 86% at a relatively low NaCl concentration in the receiver (100 mM). The exchange of bromide ions for chloride ions is paralleled by the exchange of associated anions: sulphates (with 76% efficiency) and bicarbonates (with 70% efficiency). Compared to the anion-exchange process with Selemion AMV, the process involving Neosepta ACS (an anion-exchange membrane of a compact surface structure) provides a higher efficiency of bromide removal that amounts to 90%. In this process, retention of the associated anions is relatively high: sulphates are exchanged for chlorides with the efficiency of 3% and bicarbonates – with the efficiency of 43%.

The anion-exchange process with the membrane Selemion AMV offers complete removal of bromates from natural water (containing 50 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L), when salt concentration in the receiver is low (100 mM NaCl). There is a concomitant exchange of other anions for chloride ions: sulphates are exchanged for chlorides with the efficiency of 93% and bicarbonates – with the efficiency of 73%. The anion-exchange process also provides complete removal of bromates from natural water, when use is made of the Neosepta ACS membrane. However, the exchange of sulphate ions and bicarbonate ions for chloride ions is poor (3% efficiency and 47% efficiency, respectively). Such treatment approach may be recommended for implementation, when the concentration of anions (especially that of bicarbonates) in the water to be treated is low.