

Lech SMOCZYŃSKI¹, Anna ZABOROWSKA-PIWOROWICZ¹
Regina WARDZYŃSKA¹, Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST¹ i Kamilla DŁUŻYŃSKA¹

STATYCZNA ELEKTROKOAGULACJA ŚCIEKÓW MODELOWYCH

STATICAL ELECTROCOAGULATION OF MODEL WASTEWATER

Abstrakt: Przedstawiono wyniki elektrochemicznego oczyszczania ścieków modelowych. Porównano parametry oraz efekty elektrolitycznego oczyszczania ścieków w warunkach chronopotencjometrycznych (CHRP), tj. przy stałym natężeniu prądu ($I = \text{const}$), oraz chronoamperometrycznych (CHRA), tj. przy stałym napięciu ($U = \text{const}$). Elektrolizę prowadzono w układzie statycznym z użyciem elektrolizera z elektrodami glinowymi. Zastosowano 6-elektrodowy (3 katody i 3 anody) elektrolizer. Po elektrokoagulacji i sedymentacji osadu w roztworze oznaczano chemiczne zapotrzebowanie na tlen ChZT, mętność, barwę, zawiesiny oraz stężenie fosforu ogólnego.

Słowa kluczowe: elektrokoagulacja, system statyczny, ścieki modelowe

Podstawowym celem oczyszczania ścieków powinna być taka zmiana ich składu i właściwości, żeby odprowadzone do odbiornika nie naruszały istniejącego w nim naturalnego życia i nie były przeszkodą w dalszym jego wykorzystaniu [1, 2].

Rosnące wymagania w zakresie ochrony wód stymulują rozwój badań nad poprawą efektywności metod oczyszczania zarówno ścieków przemysłowych, jak i komunalnych [3]. Spośród fizykochemicznych metod oczyszczania na szczególną uwagę zasługują metody koagulacji, elektroflotacji i elektrokoagulacji [4, 5]. Opisane w literaturze próby elektrolitycznego oczyszczania ścieków, np. tekstylnych [6, 7], barwnikarskich [8] czy celulozowo-papierniczych [9], a także zastosowanie procesu elektrokoagulacji w modelach teoretycznych [10, 11] pozwalają sądzić, iż metoda ta może być konkurencyjną np. dla koagulacji chemicznej [12, 13].

W tej pracy przedstawiono wyniki badań procesu elektrokoagulacji z wykorzystaniem elektrod glinowych jako metody oczyszczania ścieków modelowych [14] z zastosowaniem metody chronoamperometrycznej i chronopotencjometrycznej [15, 16].

Metodyka badań

Badania na ściekach modelowych przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Zastosowano modelowe ścieki, opisane już we wcześniejszych badaniach [15, 16]. Elektrokoagulację ścieków prowadzono w systemie statycznym, wykorzystując elektrody glinowe.

Chronopotencjometryczną elektrolizę ścieków (CHRP) prowadzono przy natężeniu prądu wynoszącym odpowiednio: 1; 0,5; 0,3; 0,1; 0,05; 0,03; 0,01 A. Każdorazowo rejestrowano wiele tysięcy wartości napięcia, a obliczoną wartość średnią wykorzystywano do przeprowadzenia równoważnego procesu chronoamperometrycznego (CHRA) przy $U = \text{const}$. Proces oczyszczania przeprowadzono w czasie: 512, 1024 i 1536 s. Do korekty pH ścieków do wartości 5,5÷6,0 użyto 2 M HCl. Po 0,5 h sedymentacji znad osadu

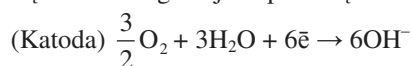
¹ Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, email: lechs@uwm.edu.pl

pobierano próbki do oznaczania podstawowych parametrów ścieków. ChZT, stężenie fosforu ogólnego [17], mętność oraz zawiesiny badanych ścieków oznaczano standardową metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru DR 2000 firmy HACH [1, 18]. Do pomiaru pH i temperatury zastosowano pH-metr typu HANNA HI 9025.

Wyniki i ich analiza

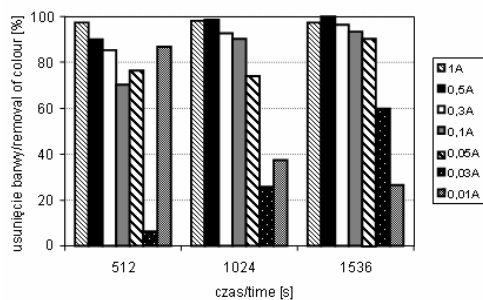
Analizując wstępne pomiary zależności pH od czasu trwania elektrokoagulacji i zastosowanych warunków (CHRP i CHRA), stwierdzono, że im dłuższy był czas trwania elektrolizy, tym pH oczyszczanych ścieków było wyższe. Zaobserwowano, że pH ścieków elektrokoagulowanych, przy zastosowanych największych wartościach natężenia (dla CHRP) lub napięcia (dla CHRA), osiągało wartość nawet większą od 11.

Zaproponowano następujący schemat procesów zachodzących w roztworze podczas oczyszczania ścieków metodą elektrokoagulacji za pomocą elektrod glinowych:

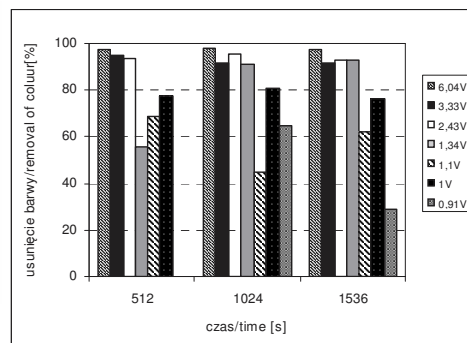


$\text{Al}^{3+} + n\text{OH}^- + \text{zanieczyszczenia}^{(-)} \rightarrow \{\text{Al}(\text{OH})_x \text{zanieczyszczenia}\} \downarrow + (n-x)\text{OH}^-$
gdzie $x < 3$.

Taki mechanizm oznaczałby, że pH układu rośnie szybko na etapie „zaangażowania” jonów Al^{3+} w proces koagulacji-flokulacji zanieczyszczeń, bowiem tylko część tworzonych jonów OH^- przechodzi do osadu. Po tym etapie kolejne utworzone na anodzie jony Al^{3+} skutecznie już wyłapują jony OH^- i wytrącają je w postaci trudno rozpuszczalnego osadu wodorotlenku $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$. W tym momencie wzrost pH zostaje zahamowany, a o końcowym pH ścieków oczyszczonych, poza parametrami elektrolizy, tj. gęstością prądu na elektrodach, natężeniem (CHRP) i napięciem prądu (CHRA) oraz czasem trwania procesu, decyduje już tylko ewentualna sorpcja jonów OH^- na kłaczkach osadu. Dlatego dla zapewnienia jak najlepszych efektów oczyszczania prowadzono ciągłą korektę pH w roztworze ścieków za pomocą 2 M HCl.



Rys. 1a. Usunięcie barwy (CHRP)
Fig. 1a. Removal of colour (CHRP)

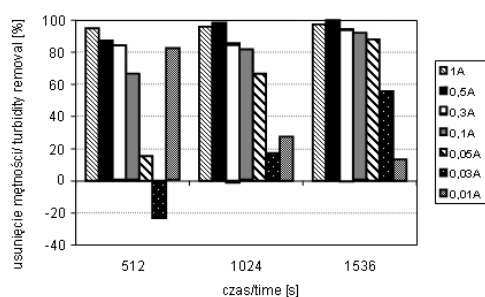


Rys. 1b. Usunięcie barwy (CHRA)
Fig. 1b. Removal of colour (CHRA)

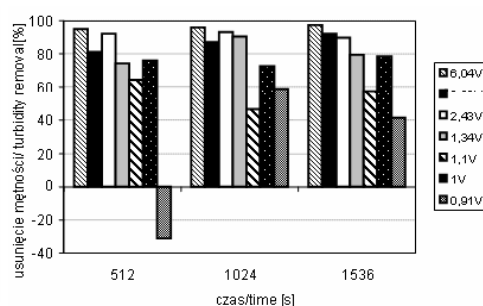
Na rysunku 1 w formie wykresów przedstawiono efekty oczyszczania elektrokoagulowanych ścieków w warunkach CHRP i CHRA. Wykresy 1a i 1b przedstawiają usunięcie zanieczyszczeń wpływających na barwę.

Na rysunku 1a przedstawiono usunięcie zanieczyszczeń wpływających na barwę ścieków w elektrokoagulacji CHRP przy różnych stosowanych wartościach natężenia prądu. Osiągnięto zadowalające efekty usunięcia barwy (80÷100%) przy wartościach natężenia $I \geq 0,3$ A już po czasie $t = 512$ s. Przy zastosowaniu najdłuższego czasu prowadzenia elektrolizy podobne efekty obserwowano dla $I \geq 0,05$ A. Minimalne usunięcie barwy obserwowano przy małych wartościach I dla wszystkich trzech stosowanych t .

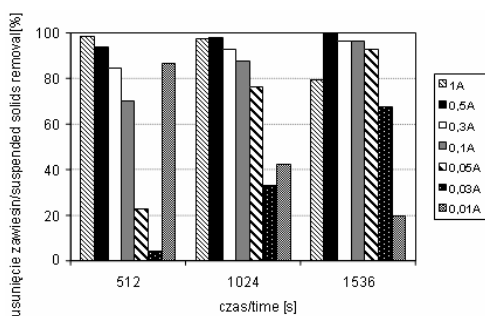
Zastosowanie stałego napięcia prądu podczas elektrokoagulacji (CHRA) też prowadziło do uzyskania bardzo dobrych efektów usunięcia barwy. Podobnie jak w CHRP, efektywność ta uzależniona była od czasu trwania elektrolizy. Najlepsze efekty usuwania barwy w CHRA stwierdzono przy $U = 0,91$ V i $t = 512$ s. W pozostałych przypadkach efekty te mieszczą się w zakresie od 60 do 100% usunięcia, przy czym maksimum stwierdzono przy napięciu $\geq 1,31$ V (rys. 1b).



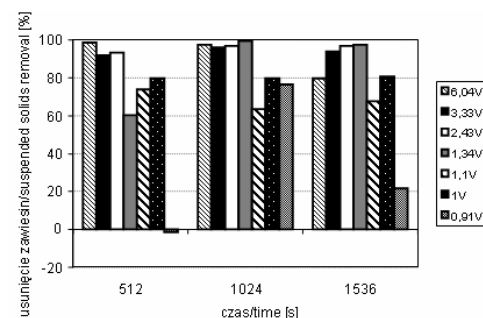
Rys. 2a. Usunięcie mętności (CHRP)
Fig. 2a. Turbidity removal (CHRP)



Rys. 2b. Usunięcie mętności (CHRA)
Fig. 2b. Turbidity removal (CHRA)



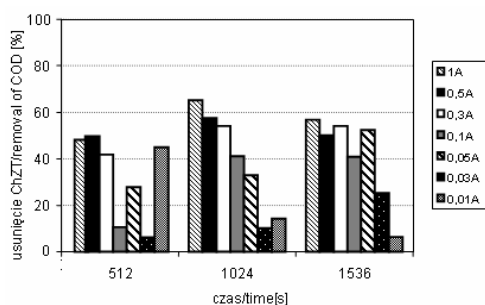
Rys. 3a. Usunięcie zawiesin (CHRP)
Fig. 3a. Suspended solids removal (CHRP)



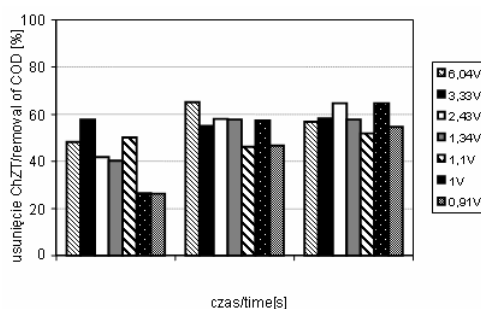
Rys. 3b. Usunięcie zawiesin (CHRA)
Fig. 3b. Suspended solids removal (CHRA)

W przypadku kolejnego parametru, jakim jest mętność oczyszczanych ścieków modelowych, należy zwrócić uwagę na najwyższą skuteczność jego usunięcia w przypadku zastosowania największych wartości natężenia prądu (CHRP) - rysunek 2a. Najmniej efektywne usunięcie mętności stwierdzono w przypadku zastosowania $I = 0,01 \div 0,03$ A,

gdzie na elektrodach glinowych np. po czasie 1536 s elektrolizy uzyskano tylko 8% usunięcie. Generalnie w tym procesie już zastosowanie czasu 1024 s i natężenia 0,5 A zapewniło skuteczność usunięcia mętności równą 100% (rys. 2a).



Rys. 4a. Usunięcie ChZT (CHRP)
Fig. 4a. Removal of COD (CHRP)



Rys. 4b. Usunięcie ChZT (CHRA)
Fig. 4b. Removal of COD (CHRA)

Na rysunku 2b przedstawiono (równoważną do CHRP) zależność usunięcia mętności od czasu trwania elektrolizy przy odpowiednich wartościach napięcia prądu ze ścieków elektrokoagulowanych metodą CHRA. Zaobserwowano, że wydłużenie czasu trwania elektrokoagulacji do 1536 s pozytywnie wpływa na uzyskanie zamierzonego efektu końcowego, jakim jest 100% usunięcie mętności. Przy zastosowaniu małych wartości napięcia $U = 1,1\text{ V}$; 1 V i $0,91\text{ V}$ nie obserwowano burzliwego procesu elektrolizy oraz widocznego procesu koagulacji, agregacji i sedymentacji. Prawdopodobnie tworzenie i destabilizacja koloidalnego $\text{Al}(\text{OH})_3$ przebiegały w tych warunkach niezbyt wydajnie. Proces anodowego rozpuszczania glinu oraz tlenowa polaryzacja katodowa doprowadziły do utworzenia niestabilizującego się zolu, co skutkowało wzrostem mętności badanego układu nawet o 40%.

Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku kolejnego badanego parametru, tj. zawiesin. W CHRA przy niskich wartościach napięcia następował wzrost ilości zawiesin. Ostatecznie jednak i w metodzie ChRA i ChRP osiągnięto 80÷100% usunięcie zawiesin.

Usunięcie ChZT wynoszące 60÷65% z oczyszczanych ścieków modelowych w CHRP osiągnięto przy zastosowaniu $I \geq 0,3\text{ A}$. Nie odnotowano tutaj korzystnych efektów przy niskich wartościach I . Lepsze efekty uzyskano, stosując proces chronoamperometryczny. Elektrody glinowe umożliwiały ok. 60% usunięcie ChZT z badanych ścieków modelowych już po $t \geq 1024\text{ s}$.

Usunięcie fosforu ze ścieków przedstawiono w tabelach 1 i 2. Dla wyraźniejszej ilustracji procesu każdorazowo obliczano wskaźnik usunięcia fosforu WskP jako liczbę mg P usuwaną z układu przez 1 C przepływającego ładunku.

Metoda CHRP na elektrodach glinowych w zakresie $I = 0,1\div 1,0\text{ A}$ zapewniła 47÷82% usunięcie P_{og} z oczyszczanych ścieków, przy czym minimum usunięcia P_{og} w tym zakresie wyniosło 65%. Zgodnie z oczekiwaniem usuwanie P_{og} , podobnie jak ChZT, rosło wraz ze wzrostem czasu trwania elektrolizy. Analizując proces usuwania P ze ścieków metodą CHRA zaobserwowano nawet 91% usunięcie tego czynnika. Zastosowanie napięć powyżej 0,98 V zapewniało 60÷91% usunięcie.

Skuteczność usuwania P_{og} w CHR

Tabela 1

Phosphorus removal efficiency (ChRP)

Table 1

Natężenie/Current [A]	Czas Time [s]	Usunięcie P_{og} Removal of P [%]	Q [$C \cdot dm^{-3}$]	WskP/IndexP [mgPog/1 C]
1	512	78,3	512	0,069
	1024	82,6	1024	0,036
	1536	78,3	1536	0,023
0,5	512	73,9	256	0,13
	1024	65,2	512	0,058
	1536	82,6	768	0,049
0,3	512	65,2	154	0,2
	1024	73,9	307	0,11
	1536	82,6	461	0,082
0,1	512	47,8	51	0,43
	1024	65,2	102	0,29
	1536	73,9	154	0,22
0,05	512	56,5	26	1,0
	1024	56,5	51	0,51
	1536	65,2	77	0,39
0,03	512	52,2	15	1,56
	1024	47,8	37	0,88
	1536	73,9	46	0,72

Skuteczność usuwania P_{og} w CHRA

Tabela 2

Phosphorus removal efficiency (ChRA)

Table 2

Napięcie Voltage [V]	Średnie natężenie Average current [A]	Czas Time [s]	Usunięcie P_{og} Removal of P [%]	Q [$C \cdot dm^{-3}$]	WskP IndexP [mgPog/1 C]
3,22	0,405	512	69,6	207	0,15
3,38	0,488	1024	65,2	500	0,062
3,39	0,452	1536	86,9	694	0,053
2,35	0,241	512	82,6	123	0,30
2,47	0,244	1024	91,3	250	0,17
2,38	0,249	1536	73,9	382	0,089
1,39	0,078	512	52,2	40	0,6
1,32	0,093	1024	65,2	95	0,31
1,31	0,092	1536	73,9	141	0,24
1,12	0,058	512	69,6	30	1,055
1,09	0,052	1024	73,9	53	0,63
1,07	0,022	1536	86,9	34	1,13
1,04	0,025	512	31,8	13	1,22
0,99	0,022	1024	65,2	22	1,33
0,98	0,022	1536	73,9	34	1
0,907	0,014	512	34,8	7	2,2
0,909	0,003	1024	30,4	3	5,1
0,911	0,003	1536	8,7	5	0,8

Rozważenie zestawu wartości WskP umożliwia ocenę prowadzonego procesu pod względem energetyczno-ekonomicznym. Wyższa wartość tego wskaźnika wskazuje na

większą możliwość usunięcia fosforu przez 1 C, a co za tym idzie, determinuje zużycie energii. Oczywista jest odwrotnie proporcjonalna zależność wskaźnika WskP od natężenia prądu oraz czasu trwania elektrolizy. Analizując uzyskane wyniki, można zauważyć, że w CHRA dla elektrod glinowych WskP osiąga wartości nawet 2-, 3-krotnie większe aniżeli w CHRP. Wskazywałoby to na przewagę CHRA nad CHRP. Najlepsze wskaźniki i efektywne usunięcia P dla tej metody uzyskano już przy napięciach mieszczących się w przedziale $0,98 \div 1,12$ V.

Wnioski

1. Statyczna elektrokoagulacja ścieków za pomocą elektrod glinowych, prowadzona z korektą pH, umożliwiła ponad 50% obniżenie ChZT, ponad 70% usunięcie związków fosforu oraz prawie całkowitą eliminację barwy, mętności i zawiesin z oczyszczanych ścieków modelowych.
2. Proces oczyszczania prowadzony zarówno metodą chronoamperometryczną, jak i chronopotencjometryczną przy odpowiednim doborze parametrów okazał się skuteczny w oczyszczaniu ścieków modelowych.
3. Korzystne efekty oczyszczania ścieków metodą chronopotencjometryczną uzyskano już przy zastosowaniu $t = 1024$ s i natężenia prądu $I \geq 0,3$ A.
4. Optymalne warunki elektrokoagulacji chronoamperometrycznej to $U = 0,98 \div 1,39$ V i $t \geq 1024$ s.

Literatura

- [1] Hermanowicz W. i in.: Fizykochemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
- [2] Roman M.: Standardy jakości i ochrony śródlądowych wód powierzchniowych w przepisach UE i w przepisach polskich. Monografie PZITS, Serie Wodociągi i Kanalizacja, 1998, 1.
- [3] Smoczyński L. i Wardzyńska R.: *Study on macroscopic aggregation of silica suspensions and sewage*. J. Colloid Interf. Sci., 1996, **183**, 309-314.
- [4] Vik E.A. i in.: *Electrocoagulation of potable water*. Water Res., 1984, **18**(11), 1355-1360.
- [5] Rajesh R.S. i in.: *Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study*. Water Res., 2002, **36**(17), 4386-4390.
- [6] Ciardelli G. i Ranieri N.: *The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electrocoagulation*. Water Res., 2001, **35**, 567-572.
- [7] Lin S.H. i Peng C.F.: *Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge*. Water Res., 1996, **30**(2), 587-592.
- [8] Jia J., Yang J., Liao J., Wang W. i Wang Z.: *Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes*. Water Res., 1999, **33**, 881-884.
- [9] Smoczyński L. i Załęska-Chróst B.: *Electrocoagulation of pulp and paper wastewater in a recirculation system*. Polish J. Natur. Sci., 2002, **12**(3), 293-301.
- [10] Chen X., Chen G. i Yue P.L.: *Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation*. Chem. Eng. Sci., 2002, **57**, 2449-2455.
- [11] Mollah M., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J. i Cocke D.: *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*. J. Hazard. Mater., 2004, **B114**, 199-210.
- [12] Chen X., Chen G. i Yue P.L.: *Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation*. Sep. Purif. Technol., 2000, **19**, 65-76.
- [13] Holt P., Barton G., Wark M. i Mitchell A.: *A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation*. Colloids Surf., 2002, 211, 233-248.
- [14] Jia-Qian Jiang J.-Q. i in.: *Laboratory study of electro-coagulation flotation for water treatment*. Water Res., 2002, **36**(16), 4064-4078.
- [15] Smoczyński L. i in.: *Electrochemical treatment of model wastewater*. Ecol. Chem. Eng., 2004, **12**, 1345-1354.

- [16] Smoczyński L. i in.: *Chronoamperometry in wastewater electrocoagulation*. Ecol. Chem. Eng., 2004, **12**, 1355-1362.
- [17] Smoczyński L. i in.: *Phosphorus removal from water by electrolysis*. Water Res., 1986, **20**(5), 667-669.
- [18] HACH DR /2000 Spectrophotometr Handbook, Procedure Manual, 1993.

STATIC ELECTROCOAGULATION OF MODEL WASTEWATER

Abstract: This paper presents the results of electrochemical treatment of model wastewater. Parameters and results of electrolytic treatment of the model wastewater under chronopotentiometric (CHRP) conditions, ie at constant current ($I = \text{const}$), and under chronoamperometric (CHRA) conditions, ie at constant voltage ($U = \text{const}$), were compared in the study. Electrolysis was performed in a static system, using an electrolyser with aluminium electrodes. Six-electrode (three cathodes and three anodes) electrolyzers were applied. Chemical oxygen demand (COD), color, turbidity, suspended solids and total phosphorus concentration were measured after electrocoagulation and sludge sedimentation. The process of static electrocoagulation was found to be an effective method for model wastewater treatment.

Keywords: electrocoagulation, static system, model wastewater