

Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST¹, Lech SMOCZYŃSKI¹ i Regina WARDZYŃSKA¹

ELEKTROKOAGULACJA ŚCIEKÓW CELULOZOWO-PAPIERNICZYCH W SYSTEMIE STATYCZNYM

ELECTROCOAGULATION OF PULP AND PAPER WASTEWATER IN A STATIC SYSTEM

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki elektrochemicznego oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych. Elektrolizę prowadzono w układzie statycznym z użyciem elektrod glinowych. Badania prowadzono przy dwóch wartościach gęstości prądu na elektrodach: 3,125 i 6,25 mA/cm². Po elektrokoagulacji i sedymentacji mierzono w roztworze ChZT, mętność, barwę oraz zawiesiny. Jednocześnie określono właściwości fraktalne otrzymanych agregatów-kłaczków osadu ściekowego i oznaczono ich rozmiary fraktalne.

Słowa kluczowe: elektrokoagulacja, ścieki celulozowo-papiernicze, rozmiar fraktalny

Elektrokoagulacja jako metoda oczyszczania ścieków zyskuje na popularności. W literaturze opisano próby elektrolitycznego oczyszczania ścieków np. włókienniczych [1-3], pochodzących z farbiarni [4] czy z zakładów celulozowo-papierniczych [5], a także zastosowanie procesu elektrokoagulacji w modelach teoretycznych [6, 7]. Badania te pozwalają sądzić, iż metoda elektrochemiczna coraz częściej jest uznawana za alternatywę konwencjonalnej metody oczyszczania poprzez koagulację chemiczną [6, 8, 9].

Wartość rozmiaru fraktalnego dostarczyć może szeregu cennych informacji o mechanizmie procesu agregacji. Da-Hong Li i Ganczarzyk [10] badali agregaty tworzone w wodzie i ściekach podczas ich biologicznego oczyszczania. Agregaty utworzone podczas koagulacji modelowej zawiesiny krzemionki za pomocą koagulantów glinowych badali Smoczyński i Wardzyńska [11]. Rozmiar fraktalny otrzymanych agregatów był ściśle uzależniony od chemicznej natury koagulantu. Agregaty otrzymane podczas elektroflokulacji zostały zbadane przez Harifa i Adina [12].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań procesu elektrokoagulacji statycznej z wykorzystaniem elektrod glinowych jako metody oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych.

Metodyka badań

Ścieki celulozowo-papiernicze pobierano z zakładów celulozowo-papierniczych w Świeciu. Ścieki te charakteryzowały się następującymi parametrami: ChZT₀ = 731 mg O₂/dm³, zmętnienie - 1240 mg/dm³, barwa - 240 mg/dm³, zawiesiny - 75 mg/dm³.

Elektrokoagulację ścieków w systemie statycznym prowadzono, korzystając z zestawu składającego się z pary elektrod aluminiowych o wymiarach 16 x 1 x 0,1 cm, oddalonych od siebie o 1 cm i zanurzonych w zbiorniku ze ściekami. Badania prowadzono, stosując dwie wartości gęstości prądu na elektrodach $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$ i $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$.

¹ Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, tel./fax 89 523 48 01, email: bezetka@uwm.edu.pl

W zbiorniku z elektrodami zainstalowano pH-metr oraz biuretę dozującą 1M HCl w celu utrzymania pH ścieków w granicach 5,5÷6,0 [13]. W równych odstępach czasowych pobierano próbki, w których po sedimentacji oznaczano ChZT, mętność, barwę oraz zawiesiny, korzystając ze standardowej metody spektrofotometrycznej oraz spektrofotometru DR 2000 firmy HACH.

Rozmiar fraktalny oznaczano metodą fotograficzną. Na podstawie otrzymanych zdjęć wyznaczono wymiar rzeczywisty (średnicę) kłaczków oraz ich szybkość opadania, co pozwoliło na obliczenie gęstości d badanych agregatów.

Przy wyznaczaniu rozmiaru fraktalnego skorzystano z prawa Stokesa i wynikającej z niego zależności gęstości danego obiektu od jego parametrów:

$$d \sim v / r^2 \quad (1)$$

gdzie: d - gęstość, r - wymiar obiektu, v - szybkość jego opadania.

Ponieważ:

$$M(r) \sim r^D \quad (2)$$

gdzie D oznacza rozmiar fraktalny, $M(r)$ - masę, to po kilku przekształceniach otrzymuje się zależność:

$$\log d = (D-3) \log r \quad (3)$$

Porównując równanie (3) z ogólną postacią zależności potęgowej $y = ax^\alpha$ (a - amplituda, α - wykładnik potęgowy), widać, że wykładnik potęgowy α , czyli w przypadku równania (3) wyrażenie $(D-3)$ jest równe nachyleniu prostej logarytmicznej:

$$\log d \sim f(\log r) \quad (4)$$

Dla jednego typu procesu mierzono właściwości od 110 do 160 agregatów. Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono logarytmiczne parametry zależności (4) (rys. rys. 5 i 7), z której nachylenia każdorazowo otrzymywano wartość D .

Wyniki

Poniżej przedstawiono wyniki oczyszczania metodą elektrokoagulacji w systemie statycznym ścieków o wartości początkowej ChZT₀ równej 731 mg O₂/dm³. Oczyszczanie prowadzono przy dwóch wartościach gęstości prądu $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$ i $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$ na elektrodach oraz stosując różne przedziały czasowe.

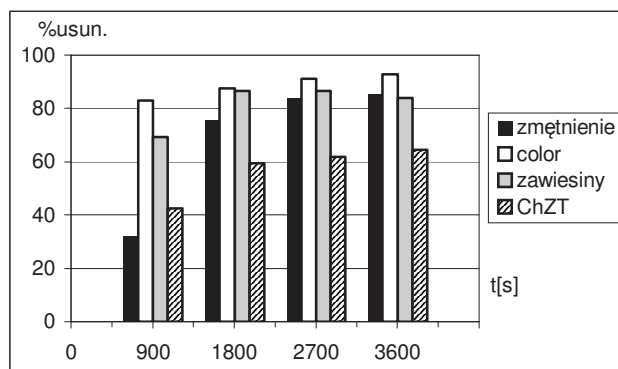
Rysunki 1 i 2 prezentują zmianę ilości zanieczyszczeń ścieków podczas prowadzenia procesu elektrokoagulacji w czasie $t = 3600 \text{ s}$. Próbkę do analizy pobierano w równych odstępach czasu - co 900 s. Widoczne efekty oczyszczania ścieków zarówno dla $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$, jak i $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$ następowały już po 900 s trwania elektrolizy i zwiększały się z czasem elektrolizy. Przy zastosowaniu obu gęstości prądowych w końcowym efekcie uzyskano podobne obniżenie wartości ChZT, wynoszące maksymalnie ok. 65%.

Na podstawie wcześniejszych badań i przeglądu literatury zaproponowano następujący schemat procesów zachodzących w roztworze podczas oczyszczania ścieków metodą elektrokoagulacji za pomocą elektrod glinowych [6, 14, 15]:

na katodzie (-)

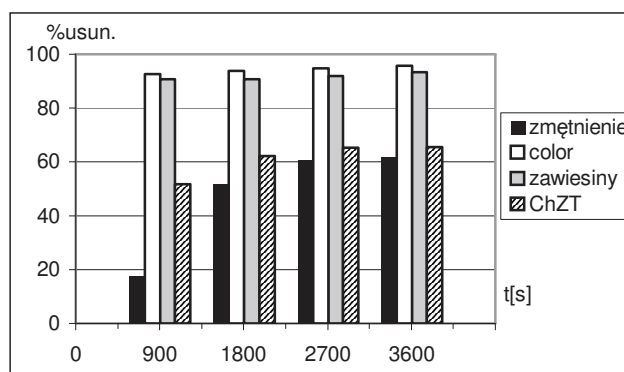


na anodzie (+)



Rys. 1. Procentowe usunięcie zanieczyszczeń określonych przez wybrane parametry dla procesu prowadzonego przy $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$ dla $t_{\text{max}} = 3600 \text{ s}$

Fig. 1. Percentage removal of pollutants, described by selected parameters, during electrocoagulation performed at $\rho_1 = 3.125 \text{ mA/cm}^2$ and $t_{\text{max}} = 3600 \text{ s}$



Rys. 2. Procentowe usunięcie zanieczyszczeń określonych przez wybrane parametry dla procesu prowadzonego przy $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$ dla $t_{\text{max}} = 3600 \text{ s}$

Fig. 2. Percentage removal of pollutants, described by selected parameters, during electrocoagulation performed $\rho_2 = 6.25 \text{ mA/cm}^2$ and $t_{\text{max}} = 3600 \text{ s}$

Podczas trwania oczyszczania ścieków z zastosowaniem elektrod glinowych, na etapie „zaangażowania” jonów Al^{3+} w proces koagulacji-flokulacji zanieczyszczeń, rośnie szybko pH układu wskutek przechodzenia do osadu tylko części tworzonych jonów OH^- .

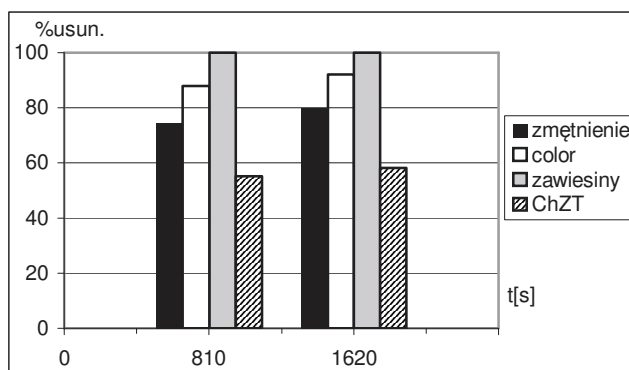
Dla $x < 3$



Po tym etapie kolejne utworzone na anodzie jony Al^{3+} już skutecznie wyłapują jony OH^- i wytrącają je w postaci trudno rozpuszczalnego osadu wodorotlenku $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$. Po

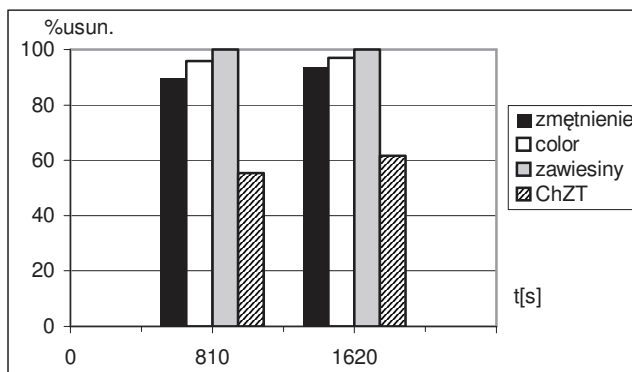
przekroczeniu ładunku progowego układ szybko destabilizuje się, a ze wzrostem stężenia Al^{3+} w układzie postępuje agregacja i flokulacja koloidów ściekowych, a dalej sedymentacja powstałego osadu.

W ostatecznym efekcie procesu stwierdzono, że przyrost stopnia oczyszczenia badanych ścieków po upływie czasu ok. $t = 1800$ s był na tyle mały, iż tę wartość t można uznać za wystarczającą dla prowadzonego procesu, zwłaszcza przy wyższej gęstości prądu $\rho_2 = 6,25$ mA/cm². Uwzględniono to w następnej grupie przeprowadzonych badań, której rezultaty przedstawiono poniżej.



Rys. 3. Procentowe usunięcie zanieczyszczeń określonych przez wybrane parametry dla procesu prowadzonego przy $\rho_1 = 3,125$ mA/cm² dla $t_{\max} = 1620$ s

Fig. 3. Percentage removal of pollutants, described by selected parameters, during electrocoagulation performed at $\rho_1 = 3.125$ mA/cm² and $t_{\max} = 1620$ s



Rys. 4. Procentowe usunięcie zanieczyszczeń określonych przez wybrane parametry dla procesu prowadzonego przy $\rho_2 = 6,25$ mA/cm² dla $t_{\max} = 1620$ s

Fig. 4. Percentage removal of pollutants, described by selected parameters, during electrocoagulation performed at $\rho_2 = 6.25$ mA/cm² and $t_{\max} = 1620$ s

W tej grupie eksperymentów podczas procesu pobierano każdorazowo do analizy dwie próbki. Analiza pierwszej próbki, już w połowie zaplanowanego dla tego eksperymentu

czasu trwania procesu, wykazywała ponad 55% usunięcie ChZT. Dla zastosowanej większej gęstości prądu ρ_2 (rys. 4) uzyskano wysokie usunięcie mętności oraz całkowitą eliminację zawiesin i barwy z układu. Przy mniejszej wartości ρ_1 (rys. 3) uzyskano całkowite usunięcie zawiesin oraz 80% zmętnienia i 90% barwy.

Wyniki dotyczące badań agregatów otrzymanych w procesie oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych metodą elektrokoagulacji przedstawiono w tabelach 1 i 2. W czasie prowadzenia procesu otrzymano różne wartości oczyszczenia ścieków wyrażone zmianą ChZT. Dla poszczególnych stopni oczyszczenia uzyskano agregaty osadu, których właściwości zbadano, wyznaczając ich rozmiar fraktalny D.

Tabela 1
Rozmiary fraktalne agregatów uzyskanych w wyniku elektrokoagulacji ścieków celulozowo-papierniczych dla $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$

Table 1
Fractal dimension of aggregates produced during the electrocoagulation of pulp and paper wastewater at $\rho_1 = 3.125 \text{ mA/cm}^2$

Ładunek elektryczny przepływający przez roztwór [C/dm ³]	[% usun. ChZT]	Rozmiar fraktalny D
360	30,45	1,55
720	51,72	1,78
810	55,27	1,80
1620	58,14	1,90

Tabela 2
Rozmiary fraktalne agregatów uzyskanych w wyniku elektrokoagulacji ścieków celulozowo-papierniczych dla $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$

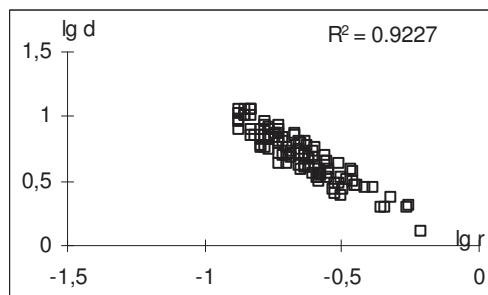
Table 2
Fractal dimension of aggregates produced during the electrocoagulation of pulp and paper wastewater at $\rho_2 = 6.25 \text{ mA/cm}^2$

Ładunek elektryczny przepływający przez roztwór [C/dm ³]	[% usun. ChZT]	Rozmiar fraktalny D
360	39,46	1,57
810	55,40	1,60
1620	61,56	1,85
3600	65,68	1,94

Wartość rozmiaru fraktalnego D otrzymanych agregatów mieściła się w granicach $1,55 \div 1,90$ dla ρ_1 i $1,57 \div 1,94$ dla ρ_2 . Zauważono proporcjonalną zależność między stopniem oczyszczenia elektrokoagulowanych ścieków a wartością D. Zastosowana gęstość prądu miała wpływ na stopień oczyszczenia ścieków [% usun. ChZT], a co za tym idzie na wartość D.

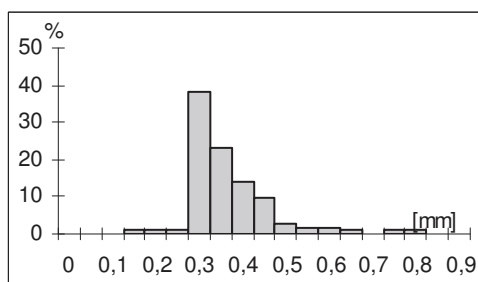
Na rysunkach 5 i 7 przedstawiono przykładowe logarytmiczne zależności $\log d = f(\log r)$ dla wybranych agregatów, na podstawie których wyznaczono wartości rozmiarów fraktalnych D. Symbolem „R²” oznaczono wartości współczynników determinacji dla kolejnych pomiarów. Metoda wyznaczania rozmiaru fraktalnego w oparciu o zależność $\log d = f(\log r)$ okazała się dla wszystkich uzyskanych agregatów uzasadniona statystycznie (współczynnik determinacji dla wszystkich procesów przekraczał wartość

0,9), wskazując jednocześnie, że otrzymane agregaty są obiektami samopodobnymi, wykazującymi właściwości fraktalne (rys. rys. 5 i 7).



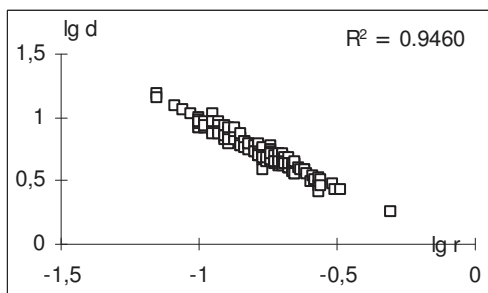
Rys. 5. Zależność $\log d = f(\log r)$, $I = 100$ mA, usun. ChZT = 39,46%, $D = 1,57$

Fig. 5. Dependency $\log d = f(\log r)$, $I = 100$ mA, rem. ChZT = 39.46%, $D = 1.57$



Rys. 6. Procentowy udział agregatów w osadzie w zależności od ich rzeczywistego rozmiaru r : $0,15 \div 0,85$ mm, v : $0,14 \div 0,65$ mm/s

Fig. 6. Percentage share of aggregates in sludge subject to their actual size r : $0.15 \div 0.85$ mm, v : $0.14 \div 0.65$ mm/s

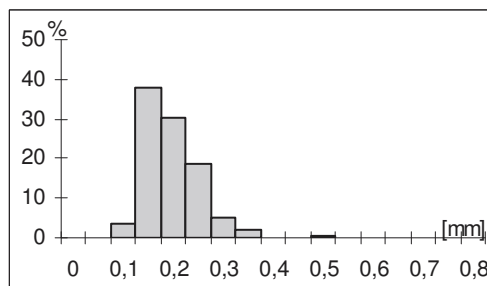


Rys. 7. Zależność $\log d = f(\log r)$, $I = 50$ mA, usun. ChZT = 58,14%, $D = 1,90$

Fig. 7. Dependency $\log d = f(\log r)$, $I = 50$ mA, rem. ChZT = 58.14%, $D = 1.90$

Z przedstawionych wyników widać (rys. rys. 6 i 8), że największą zawartość w osadzie stanowiły kłaczkki o wymiarach niewielkich, których średnice mieściły się w przedziale $0,06 \div 0,85$ mm. Zaobserwowano zależność pomiędzy rozmiarem fraktalnym a procentową

zawartością kłaczków o danym rozmiarze. Wyższe wartości D wskazywały na osad o większej procentowej zawartości małych kłaczków w osadzie. Otrzymany osad składający się z małych agregatów charakteryzował się również niewielką szybkością opadania v poszczególnych kłaczków, mieszczącą się w granicach $0,07 \div 0,65$ mm/s, co dało się zauważyć już podczas samego procesu sedymentacji.



Rys. 8. Procentowy udział agregatów w osadzie w zależności od ich rzeczywistego rozmiaru r : $0,06 \div 0,55$ mm, v : $0,07 \div 0,44$ mm/s

Fig. 8. Percentage share of aggregates in sludge subject to their actual size r : $0.06 \div 0.55$ mm, v : $0.07 \div 0.44$ mm/s

Wnioski

1. Proces statycznej elektrokoagulacji ścieków celulozowo-papierniczych za pomocą elektrod glinowych okazał się skuteczną metodą oczyszczania. Umożliwił ponad 60% obniżenie ChZT oraz prawie całkowitą eliminację barwy, mętności i zawiesin z oczyszczanych ścieków.
2. Korzystne efekty oczyszczania ścieków metodą statyczną uzyskano przy zastosowaniu $t = 1620$ s i gęstości prądu na elektrodach $\rho_2 = 6,25$ mA/cm².
3. Wymiar rzeczywisty agregatów i ich szybkość opadania wynoszą odpowiednio r : $0,06 \div 0,85$ mm i v : $0,07 \div 0,65$ mm/s, co oznacza, że badane agregaty zachowują te same cechy morfologiczne, a każda podjednostka danego obiektu ma te same cechy co cały agregat.
4. Parametry, które wpływają na oczyszczanie ścieków, tj. czas trwania elektrolizy, gęstość prądu na elektrodach i pH, determinują również mechanizm agregacji, wpływając na strukturę tworzonych agregatów, ich rozmiary, kształt, porowatość, a zarazem kształtują wartości rozmiaru fraktalnego D osadu pokoagulacyjnego.
5. Największą zawartość w osadzie otrzymanym w wyniku elektrokoagulacji stanowią kłaczkki o niewielkich rozmiarach. Dla procesu odwadniania jest to pozytywna cecha osadu ze względu na fakt, że większy udział małych agregatów gwarantuje znacznie lepsze wypełnienie przestrzeni osadu pokoagulacyjnego fazą stałą.

Literatura

- [1] 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.
- [2] 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.

- [3] Zongo I., Maiga A.H., Wethe J., Valentin G., Leclerc J.-P., Paternotte G. i Lapicque F.: *Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance*. J. Hazard. Mater., 2009, **169**, 70-76.
- [4] Jia J., Yang J., Liao J., Wang W. i Wang Z.: *Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes*. Water Res., 1999, **33**, 881-884.
- [5] 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.
- [6] Chen X., Chen G. i Yue P.L.: *Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation*. Chem. Eng. Sci., 2002, **57**, 2449-2455.
- [7] 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.
- [8] Holt P., Barton G., Wark M. i Mitchell A.: *A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation*. Colloids Surf., 2002, **211**, 233-248.
- [9] Smoczyński L., Wardzyńska R. i Załęska-Chróst B.: *Elektrokoagulacja a koagulacja chemiczna. Porównanie metod oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych*. Acta Sci. Polish Form. Circumiectus, 2004, **3**(2), 3-14.
- [10] Da-Hong L. i Ganczarczyk J.: *Stroboscopic determination of settling velocity, size and porosity of activated sludge flocs*. Water Res., 1987, **21**(3), 257-262.
- [11] Smoczyński L. i Wardzyńska R.: *Study on macroscopic aggregation of silica suspensions and sewage*. J. Colloid Interf. Sci., 1996, **183**, 309-314.
- [12] Harif T. i Adin A.: *Characteristics of aggregates formed by electroflocculation of a colloidal suspension*. Water Res., 2007, **41**, 2951-2961.
- [13] Stumm W. i Morgan J.J., Aquatic Chemistry. Wiley Interscience, New York 1970.
- [14] Kobyła M. i Delipinar S.: *Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation*. J. Hazard. Mater., 2008, **154**, 1133-1140.
- [15] Khemis M., Leclerc J.-P., Tanguy G., Valentin G. i Lapicque F.: *Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model*. Chem. Eng. Sci., 2006, **61**, 3602-3609.

ELECTROCOAGULATION OF PULP AND PAPER WASTEWATER IN A STATIC SYSTEM

Chair of Chemistry, Faculty of Environmental and Agriculture
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: Results of the electrochemical treatment of pulp and paper wastewater have been described in this paper. The electrolysis was conducted in static system on aluminium electrodes. The wastewater purification was carried out at two values of the current density 3.125 and 6.25 mA/cm². After electrocoagulation the COD, turbidity, suspended solids and color of the supernatant were measured. The fractal dimension of the aggregates-flocs of the sludge obtained was determined too.

Keywords: electrocoagulation, pulp and paper wastewater, fractal dimension