



Wpływ elektrolizy na zawartość azotu amonowego i ortofosforanów w wodach osadowych

*Marek Romuald Rynkiewicz, Tomasz Józwiak
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Przeróbka osadów ściekowych, prowadząca do ich stabilizacji oraz zmniejszenia objętości, jest tak samo ważna, jak sam proces oczyszczania ścieków. W wyniku odwadniania osadów powstają odcieki które w obecnych warunkach są najczęściej zwracane bezpośrednio do ciągu technologicznego w celu ponownego ich oczyszczenia [3]. Jak podaje literatura naukowa, zawarty w nich ładunek azotu i fosforu może stanowić nawet 20÷30% ogólnego ładunku dopływającego do oczyszczalni [10]. Duży ładunek azotu amonowego zawarty w wodach osadowych (zwanych również odciekami) zwracanych do głównego ciągu technologicznego powoduje znaczny spadek stosunku C/N, co negatywnie wpływa na proces denitryfikacji. Dlatego dla eksploatorów oczyszczalni ścieków korzystniejszym rozwiązaniem jest obniżenie zawartości azotu i fosforu w wodach osadowych w ciągu bocznym. Celowym więc staje się znalezienie skutecznego sposobu usuwania ich z wód osadowych. Jedną z niekonwencjonalnych metod usuwania azotu amonowego oraz

ortofosforanów z wód osadowych, jest elektroliza prowadzona w osadach ściekowych przed procesem ich odwadniania.

Pierwsze wzmianki na temat możliwości elektrochemicznego oczyszczania wód pochodzą z 1889 r. z Anglii [11]. W Stanach Zjednoczonych pod koniec lat czterdziestych XX w., zaczęto stosować elektrokoagulację wody na dużą skalę, jako sposób jej uzdatnienia do celów spożywczych. Z powodu stosunkowo wysokiej wówczas ceny energii elektrycznej, system elektrochemicznego oczyszczania ścieków nie znalazł szerszego zastosowania na świecie. Ze względów ekonomicznych, technologią tą zaczęto się interesować ponownie dopiero w latach 80-tych [2]. Oczyszczanie elektrochemiczne szczególnie ścieków przemysłowych może być traktowane za dobrą alternatywę dla konwencjonalnych systemów [6]. Dlatego celem pracy było określenie wpływu procesu elektrolizy na charakterystykę osadów ściekowych ze szczególnym uwzględnieniem zawartości związków biogenych w odciekach powstających podczas ich odwadniania.

2. Metodyka badań

Doświadczenia prowadzono w skali laboratoryjnej, wykorzystując osady ściekowe po procesie fermentacji metanowej pochodzące z oczyszczalni ścieków w Olsztynie oraz osady po tlenowej stabilizacji pochodzące z oczyszczalni ścieków w Olsztynku. Charakteryzowały się one różną początkową zawartością związków biogenych. Elektrolizę osadów prowadzono w warunkach statycznych, przy stałym napięciu 36 V generowanym z prostownika.

Ponieważ z badań prezentowanych w literaturze naukowej wynika, że zarówno skład ścieków jak i typ elektrod ma znaczenie na przebieg procesów zachodzących podczas elektrolizy zastosowano elektrody żelazne które ze względu na swój skład nie powodują w osadach wzrostu zawartości szczególnie szkodliwych dla środowiska metali ciężkich. Z tych też względów nie brano pod uwagę zastosowania innych elektrod metalowych, które rozтворяjąc się w osadach mogą przeszkodzić w późniejszym rolniczym ich wykorzystaniu. W poszczególnych powtórzeniach materiał, z których wykonane były obie elektrody (anoda i katoda) był jednakowy. Powierzchnię każdej elektrody w poszczególnych seriach zmieniano w zakresie od 5,2 do 67 cm². Przy czym kształt,

wielkość i powierzchnia anody i katody w każdym badaniu były takie same. Ze względu na znaczny wzrost temperatury osadów podczas elektrolizy czas tego procesu ograniczono do 30 minut. Podczas badań wykonano od 5 do 7 powtórzeń w każdej serii przy zastosowaniu różnych powierzchni elektrod oraz dla każdego osadu o innej początkowej zawartości związków biogenych.

Wody osadowe, w których oznaczano zawartość azotu i fosforu uzyskiwano w trakcie odwadniania na aparacie do filtracji przy podciśnieniu 49 kN/m^2 . Jako przegrodę filtracyjną zastosowano sączi jakościowe średnie o średnicy 90 mm, 0,2 mm grubości oraz gramaturze 80 g/m^2 . W uzyskanym filtracie zawartość azotu amonowego oznaczano metodą destylacji (PN-81/C-04527) a stężenie ortofosforanów metodą kolorymetryczną (PN-89/C-04537/03). Pomiar pH oraz temperatury prowadzono bezpośrednio w osadach ściekowych w trakcie (przy wyłączonym prostowniku) lub po procesie elektrolizy wykorzystując pH-metr firmy Hanna Instruments HI 9107.

3. Omówienie i dyskusja wyników

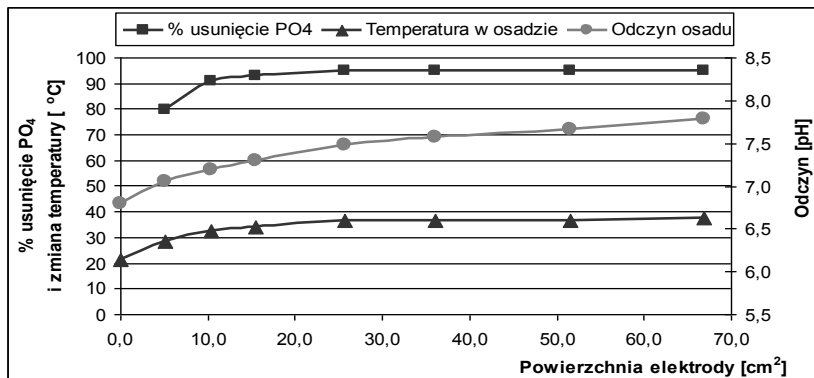
3.1. Wpływ elektrolizy na zawartość ortofosforanów

Do badań użyto osadów ściekowych z których woda nadosadowa charakteryzowała się stężeniem ortofosforanów odpowiednio 47 oraz $173 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$. Natomiast odczyn ich wynosił $\text{pH} = 6,8$.

Stopień usunięcia ortofosforanów w dużej mierze zależał od zastosowanej powierzchni elektrod oraz ich początkowego stężenia. W przypadku osadu w których zawartość ortofosforanów wynosiła $47 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ efektywność na poziomie 95% uzyskano przy powierzchni anody $25,8 \text{ cm}^2$, przy czym dalsze zwiększanie jej powierzchni nie wpływało już znacznie na skuteczność procesu (rys. 1). Zawartość ortofosforanów po elektrolizie przy takiej skuteczności wynosiła w granicach $2,3 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$.

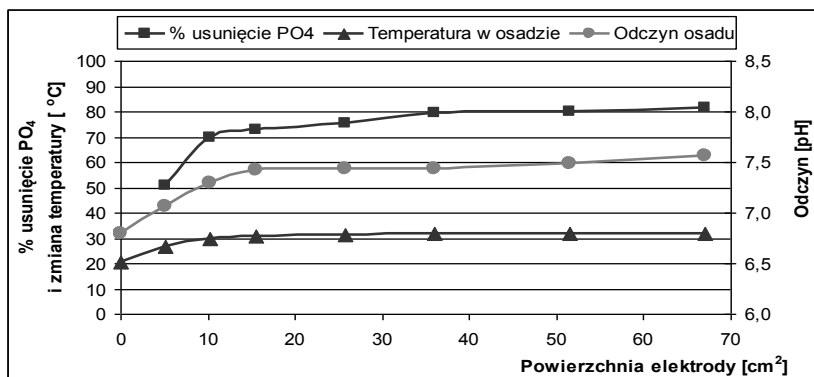
Zastosowanie osadów o większym stężeniu początkowym ortofosforanów ($173 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$) zmniejszyło efektywność procesu i maksymalną skuteczność wynoszącą 81,4% uzyskano przy powierzchni anody $67,0 \text{ cm}^2$ przy czym już przy powierzchni $36,1 \text{ cm}^2$ uzyskano skuteczność niewiele niższą wynoszącą 79,2% co wskazuje, że wraz ze spadkiem zawartości ortofosforanów tempo ich usuwania znacznie maleje

(rys. 2). Stężenie ortofosforanów po procesie elektrolizy przy maksymalnej skuteczności wynosiło $32,2 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$.



Rys. 1. Wpływ elektrolizy osadu ściekowego o zawartości $47 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ na procent strąconych ortofosforanów, pH oraz temperaturę, w zależności od różnej powierzchni żelaznej anody

Fig. 1. Effect of electrolysis of sludge containing $47 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ on the percentage of precipitated orthophosphate, pH, and temperature, depending on various sizes of iron anode



Rys. 2. Wpływ elektrolizy osadu ściekowego o zawartości $173 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ na procent strąconych ortofosforanów, pH oraz temperaturę, w zależności od różnej powierzchni żelaznej anody

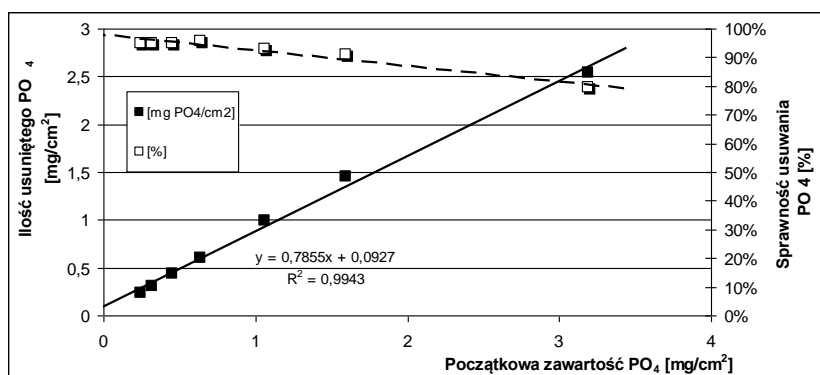
Fig. 2. Effect of electrolysis of sludge containing $173 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ on the percentage of precipitated orthophosphate, pH and temperature, depending on various sizes of iron anode

Podczas elektrolizy osadów ściekowych, zwiększała się ich temperatura. W zależności od powierzchni elektrod oraz typu osadów, najwyższą temperaturę uzyskano przy największej powierzchni elektrod i wynosiła ona odpowiednio 37,4°C oraz 31,9°C (rys. 1, 2).

Podobnie jak w przypadku temperatury, odczyn osadów podczas elektrolizy również wzrastał wraz z powierzchnią zastosowanych elektrod i osiągał wartość 7,6 i 7,8 pH (rys. 1 i 2).

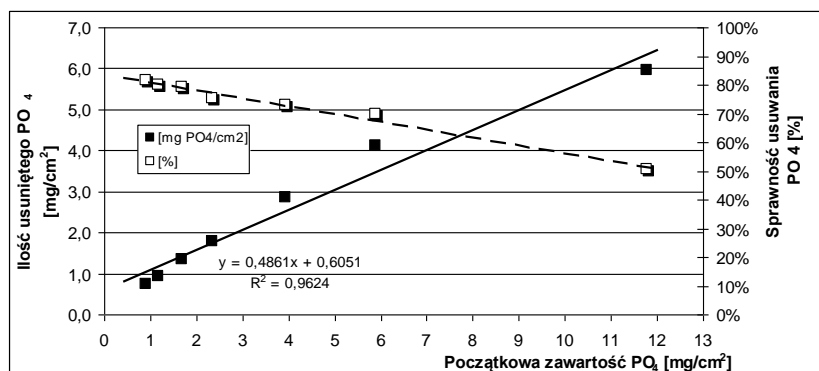
W przeliczeniu na jednostkę powierzchni elektrody żelaznej, ilość strąconych ortofosforanów, wzrasta wraz z początkową ich zawartością w osadzie [$\text{mg PO}_4/\text{cm}^2$] (rys. 3 i 4). Zarówno przy niskim, jak i wysokim stężeniu ortofosforanów, stopień ich usuwania był bardzo wysoki.

Natomiast wraz ze wzrostem początkowej zawartości ortofosforanów w osadach sprawność ich usuwania wyrażona w % w trakcie 30 minut elektrolizy malała (rys. 3 i 4).



Rys. 3. Wpływ jednostkowego obciążenia ortofosforanami elektrody żelaznej na stopień ich usunięcia w przeliczeniu na jednostkę powierzchni elektrod (osad o zawartości $47 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$).

Fig. 3. Effect of unit load with orthophosphate of iron electrode on the degree of its removal per unit of electrode surface and the percentage of reduction (sludge containing $47 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$)



Rys. 4. Wpływ jednostkowego obciążenia ortofosforanami elektrody grafitowej na stopień ich usunięcia w przeliczeniu na jednostkę powierzchni elektrod (osad o zawartości 173 mg PO₄/dm³).

Fig. 4. Effect of unit load with orthophosphate of graphite electrode, on the degree of its removal per unit of electrode surface and the percentage of reduction (sludge containing 173 mg PO₄/dm³)

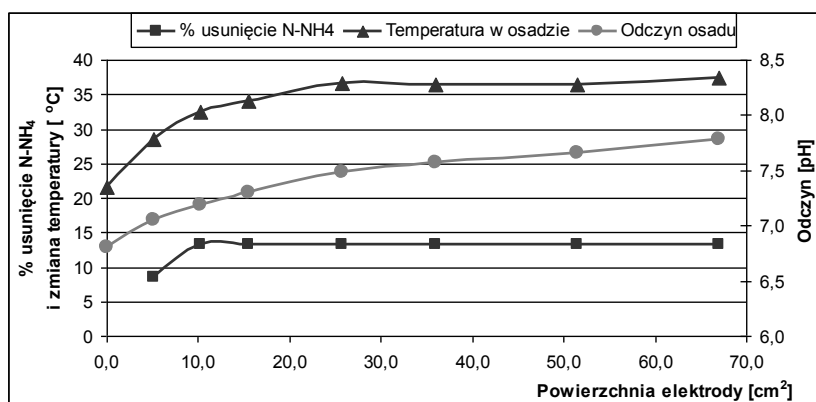
Wyniki badań prezentowane w literaturze naukowej potwierdzają, że podczas elektrokoagulacji wraz ze spadkiem zawartości ortofosforanów występuje wzrost pH, przy czym dotychczas badania takie prowadzone były najczęściej z wykorzystaniem ścieków lub roztworów modelowych [7, 8]. Irdemez i in. [8] przy niskiej zawartości początkowej ortofosforanów (50 mg PO₄/dm³) i przy znacznie większej powierzchni elektrod (1500 cm²) uzyskał 98% skuteczność usuwania ortofosforanów już po 8 minutach.

3.2. Wpływ elektrolizy na zawartość azotu amonowego

Badania prowadzone były z wykorzystaniem osadów charakteryzujących się zawartością azotu amonowego 150 i 580 mg N-NH₄/dm³. Odczyn ich wynosił odpowiednio pH = 6,8 i 7,0.

Wyniki badań nad wpływem powierzchni elektrod na stopień usunięcia azotu amonowego wskazują na nieznaczny ich wpływ na efektywność procesu. Po 30 min elektrolizy, zarówno przy niskim początkowym stężeniu biogenu (150 mg N-NH₄/dm³), jak i wysokim (580 mg N-NH₄/dm³), jego poziom usunięcia ulegał niewielkim zmianom wynoszącym w granicach od 8,5 do 13%. Przyczyną niskiej efek-

tywności procesu jest prawdopodobnie krótki czas elektrolizy osadu który uwarunkowany był znacznym wzrostem ich temperatury. I tak wzrost temperatury pod koniec procesu zależał od powierzchni elektrod oraz początkowej zawartości azotu amonowego w osadach ściekowych. Dla osadu ze stężeniem $150 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$ osiągała ona wartość 37°C , natomiast dla osadu zawierającego $580 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$ wzrastała aż do 57°C (rys. 5 i 6).



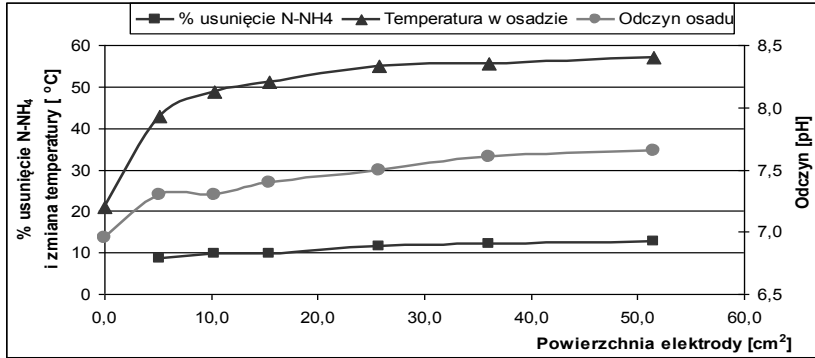
Rys. 5. Wpływ elektrolizy osadu ściekowego o zawartości $150 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$ na procent usuniętego azotu amonowego, pH oraz temperaturę, w zależności od różnej powierzchni elektrod żelaznych

Fig. 5. Effect of electrolysis of sewage sludge containing $150 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$ on the percentage of the removed ammonium nitrogen, pH and temperature, depending on the various surface of iron anode

W trakcie procesu, wzrastał także odczyn elektrolizowanych osadów. Jego wzrost był uzależniony od powierzchni elektrod i maksymalnie osiągał wartość $\text{pH} = 7,8$ i $7,6$ (rys. 5 i 6).

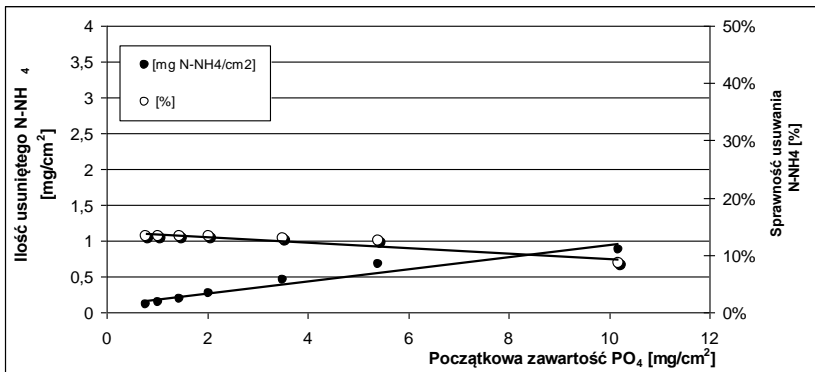
Yoshida i Seki [12] badając sprawność różnego typu elektrod uzyskali efektywność usuwania azotu amonowego na poziomie $75,3\%$, jednak podczas ich badań czas trwania elektrolizy był kilkakrotnie dłuższy i wynosił 210 min . Cabeza [1] prowadził doświadczenia nad możliwością elektrochemicznego usuwania azotu amonowego z odcieków składowiskowych. Z jego badań wynika, że przy zastosowaniu odpowiednich elektrod i odpowiednio długiego czasu elektrolizy (360 min) ilość usuniętego azotu amonowego z roztworu, może osiągnąć nawet

100%. Powyższe badania wskazują również, że w procesie elektrochemicznego usuwania azotu amonowego podstawowe znaczenie ma materiał zastosowanych elektrod.



Rys. 6. Wpływ elektrolizy osadu ściekowego o zawartości 580 mg N-NH₄/dm³ na procent usuniętego azotu amonowego, pH oraz temperaturę, w zależności od różnej powierzchni elektrod żelaznych

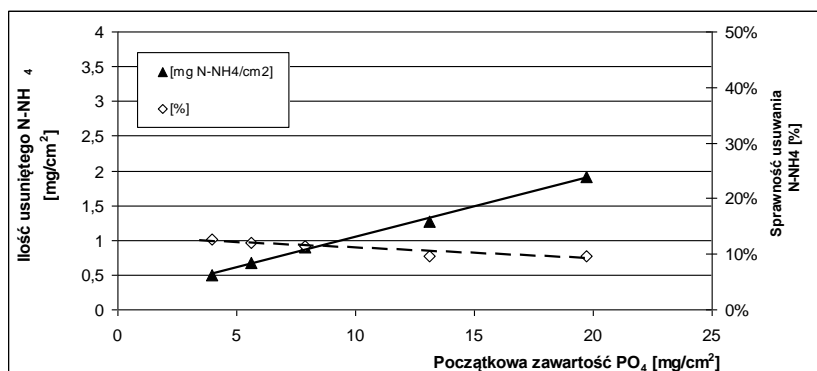
Fig. 6. Effect of electrolysis of sewage sludge containing 580 mg N-NH₄/dm³ on the percentage of the removed ammonium nitrogen, pH and temperature, depending on the various surface of iron anode



Rys. 7. Wpływ jednostkowego obciążenia elektrody żelaznej azotem amonowym na stopień jego usunięcia w przeliczeniu na jednostkę powierzchni elektrody (osady o zawartości 150 mg N-NH₄/dm³)

Fig. 7. Effect of unit load with ammonia nitrogen of iron electrode on the degree of removal per unit of electrode surface (sludge containing 150 mg N-NH₄/dm³)

Ilość usuniętego azotu amonowego w przeliczeniu na jednostkę powierzchni elektrody wzrasta wraz z jego początkową zawartością w osadzie [$\text{mg N-NH}_4/\text{cm}^2$] (rys. 7 i 8). Natomiast ogólna skuteczność określona w % maleje proporcjonalnie do wzrostu zawartości azotu amonowego podobnie jak w przypadku usuwania ortofosforanów.



Rys. 8. Wpływ jednostkowego obciążenia elektrody żelaznej azotem amonowym na stopień jego usunięcia w przeliczeniu na jednostkę powierzchni elektrody (osady o zawartości $580 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$)

Fig. 8. Effect of unit load with ammonia nitrogen of iron electrode on the degree of removal per unit of electrode surface (sludge containing $580 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$)

6. Podsumowanie

Dotychczas wykorzystanie procesów elektrolizy lub elektrokoagulacji rozpatrywano najczęściej pod kątem możliwości oczyszczania wody lub ścieków. W niniejszej pracy zaprezentowano możliwości zastosowania tych metod w przeróbce osadów ściekowych do oczyszczania wód osadowych. Przedstawione rezultaty umożliwiają wyciągnięcie kilku podstawowych wniosków.

1. Elektroliza z wykorzystaniem elektrod żelaznych prowadzona w osadach ściekowych wpływa na zawartość azotu amonowego i ortofosforanów w odciekach uzyskiwanych podczas odwadniania.
2. Efektywność elektrokoagulacji ortofosforanów jest bardzo wysoka w układzie z elektrodami stalowymi i wzrasta wraz z powierzchnią zastosowanych elektrod.

3. Wzrost powierzchni elektrod tylko nieznacznie wpływała na efektywność usuwania azotu amonowego z osadów.

Literatura

1. **Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M., Ortiz I.:** *Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation.* Journal of Hazardous Materials 144, 715÷719, Spain 2007.
2. **Chen G.:** *Electrochemical technologies in wastewater treatment.* Separation and Purification Technology 38, 11÷41. 2004
3. **Ćwikła J., Konieczny K.:** *Ograniczenie ładunku biogenów na oczyszczalni poprzez oczyszczanie wód osadowych w procesie odwróconej osmozy.* Politechnika Śląska, Gliwice 2009.
4. **Gaszyński L.:** *Z prądem i o prądzie.* Warszawa 1981.
5. **Gootzen J.F.E., Wonders A.H., Visscher W., Santen R.A., Veen J.A.R.:** *A DEMS and cyclic voltammetry study of NH₃ oxidation on platinumized platinum.* Electrochimica Acta, Vol. 43, Nos 12±13, pp. 1851÷1861. 1998.
6. **Guven G., Perendeci A., Tanyolac A.:** *Electrochemical treatment of simulated beet sugar factory wastewater.* Chemical Engineering Journal 151, 149÷159. 2009.
7. **Irdemez S., Demircioglu N., Sevki Y.:** *The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes.* Journal of Hazardous Materials B137, 1231÷1235, 2006.
8. **Irdemez S., Demircioglu N., Sevki Y., Bingul Z.:** *The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes.* Separation and Purification Technology 52, 218÷223. 2006.
9. **Marin L., Leitz F.B.:** *Electrochemistry* 8, 333. 1978.
10. **Oleszkiewicz J.A.:** *Zasady i praktyka w optymalizacji pracy oczyszczalni ścieków.* Lemtech Konsulting Sp. z o.o. 2005.
11. **Strokach P.P.:** *Electrochemical Industrial Process Biology* 55, 375. 1975.
12. **Yoshida K., Yoshida S., Seki Y., Takashi T. Ihara I., Toyoda K.:** *Basic Study of Electrochemical Treatment of Ammonium Nitrogen Containing Wastewater Using Boron-Doped Diamond Anode.* Sei Technical Review, N-65. 2007.

Effect of Electrolysis on Ammonium Nitrogen and Orthophosphates Content in Sludge Waters

Abstract

The use of electrolysis or electrocoagulation has been usually contemplated with respect to purification of water and wastewater. This study presents the possibility of applying the methods in sludge processing to purify sludge waters. The effect of electrolysis was determined on sludge temperature and pH change and on the concentration of biogenic compounds in effluents produced during their dehydration. The sludge used in the study was obtained from the municipal wastewater treatment plants in Olsztyn and Olsztynek. They contained 47 and 173 mg PO₄/dm³ or 150 and 580 mg N-NH₄/dm³ depending on the experimental series. Electrolysis was conducted at the voltage of 36 V with iron rods. Direct current was generated by a rectifier. The area of one electrode was changed during the experiment from 5.2 to 67 cm². The area and shape of both electrodes were identical. The duration of electrolysis was 30 minutes.

The maximum effectiveness of orthophosphate removal from sludge containing 47 mg PO₄/dm³ was 95%. When electrolysis was applied to purify sludge with a higher initial concentration of orthophosphates, the highest effectiveness achieved after 30 minutes was equal to 81.4%.

The effectiveness of ammonium nitrogen removal ranged from 8.5 to 13.2%. Such low effectiveness may have been caused by the short time of the process or caused by the rapid growth of the sludge temperature. The removal rate of N-NH₄⁺ depended mainly on the initial concentration and – to a minor extent – on the area of electrodes used, which implies that both temperature and pH may have contributed to the removal of the nitrogen species. Changes of pH and temperature depended mainly on the type of sludge used. The temperature achieved with the largest electrode area ranged from 31.9 to 57.0°C. The pH increased proportionally and reached maximum values of 7.6 and 7.8 after 30 minutes of electrolysis (with an area of 67.0 cm²).

