

Lech SMOCZYŃSKI<sup>1</sup>, Kamilla Teresa MUŃSKA<sup>1</sup>, Bogusław PIEROŻYŃSKI<sup>1</sup>  
i Marta KOSOBUCKA<sup>1</sup>

## ELEKTROKOAGULACJA ŚCIEKÓW MODELOWYCH NA ELEKTRODACH ŻELAZNYCH

### ELECTROCOAGULATION OF MODEL WASTEWATER USING IRON ELECTRODES

**Abstrakt:** Przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych procesu elektrokoagulacji ścieków modelowych na elektrodach żelaznych. Użyte ścieki okazały się podatne na oczyszczanie elektrolityczne i tym samym, jako układ modelowy, umożliwiły prowadzenie badań aż w 7 powtórzeniach, co z kolei zapewniło bazę danych, nadającą się do wiarygodnej obróbki statystyczno-matematycznej. Oczyszczanie ścieków prowadzono w statycznych warunkach chronopotencjometrycznych, tj. przy stałym natężeniu prądu  $I = 0,3$  A. Każdorazowo rejestrowano zmiany napięcia zasilania w czasie, zapewniające  $I = \text{const}$ . Oznaczano zmiany pH, zawiesin i mętności, ChZT oraz fosforu ogólnego w oczyszczanych ściekach. W odróżnieniu od metody wyznaczania dawki koagulantu z równania odpowiedniej paraboli dla badanego procesu elektrokoagulacji zaproponowano oryginalną, nową metodę obliczania dawki optymalnej elektrokoagulantu żelazowego z równania wielomianu III stopnia. Metoda ta, uzasadniona teoretycznie i praktycznie, umożliwiła każdorazowo bardzo precyzyjne określenie takiej dawki. Stwierdzono, że wzrost dawki elektrokoagulantu żelazowego w układzie prowadzi do zwiększenia udziału elektrokoagulacji „zamiatającej” w badanym procesie oczyszczania ścieków.

**Słowa kluczowe:** ścieki modelowe, dawka elektrokoagulantu żelazowego

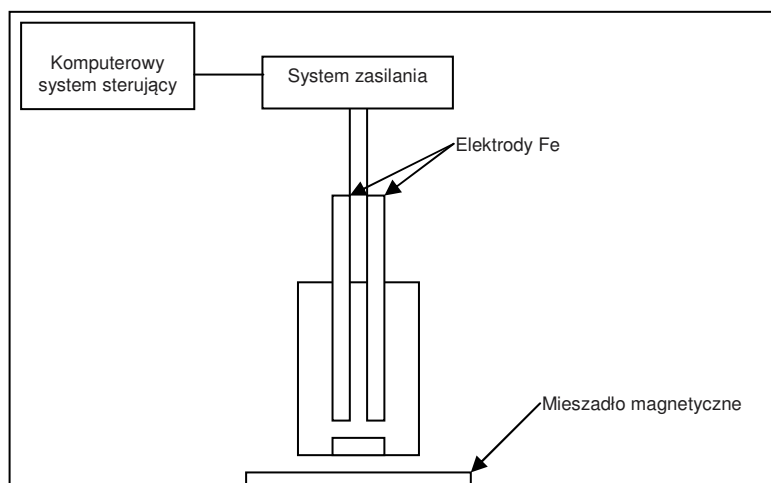
Alternatywą koagulacji chemicznej, tak wody, jak i ścieków, ciągle pozostaje elektrokoagulacja. W procesie elektrokoagulacji najczęściej stosowane są anody żelazne lub glinowe, które ulegają elektrolitycznemu rozpuszczaniu. W ten sposób do oczyszczanych ścieków lub wody wprowadzane są odpowiednie jony tych metali, spełniające dalej rolę koagulantu elektrolitycznego, w skrócie elektrokoagulantu. W wyniku elektrochemicznego wprowadzania do ścieków koagulujących jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , samorzutnie utleniających się do  $\text{Fe}^{3+}$ , pH układu zawsze rośnie [1] wskutek tlenowej polaryzacji katody. „Tradycyjne” koagulowanie chemiczne, w rezultacie hydrolizy kationów  $\text{Fe}^{3+}$  (PIX), z kolei prowadzi zawsze do obniżenia pH [2]. W koagulowanych chemicznie oraz w elektrokoagulowanych ściekach kationy  $\text{Fe}^{3+}$  tworzą dodatnie micelle  $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$ , które dalej pełnią rolę koloidalnych sorbentów [3] takich zanieczyszczeń ścieków, jak: zawiesiny, związki fosforu czy substancje odpowiedzialne za ChZT.

Badania opisane w niniejszej pracy umożliwiły opracowanie nowej, oryginalnej metody ilościowej interpretacji procesu elektrokoagulacji oraz wyznaczania dawki elektrokoagulantu żelazowego. Podjęto tu również próbę wyjaśnienia mechanizmu oczyszczania ścieków modelowych elektrokoagulowanych statycznie na elektrodach żelaznych.

<sup>1</sup> Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, tel. 89 523 36 68, email: lechs@uwm.edu.pl

## Metodyka

Badania procesu elektrokoagulacji chronopotencjometrycznej (tj. przy  $I = \text{const}$ ) z użyciem elektrod żelaznych prowadzono z zastosowaniem aparatury, której schemat przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat zestawu aparaturowego do elektrokoagulacji ścieków

Fig. 1. Laboratory device for static electrocoagulation of wastewater

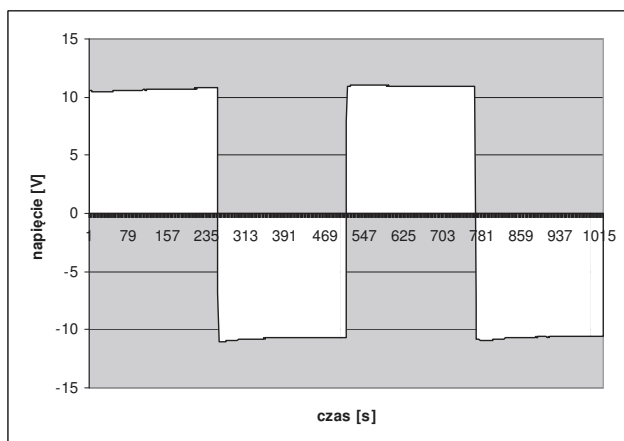
Do sześciu zlewek odmierzano dokładnie po  $100 \text{ cm}^3$  świeżo przygotowanych ścieków modelowych zawierających bufor fosforanowy. Następnie do każdej zlewki dodawano nasyconego roztworu  $\text{NaCl}$  w ilości (na ogół 11 kropli) zapewniającej podwyższenie przewodnictwa właściwego do jednakowej wartości  $\kappa \approx 4 \text{ mS}$ . W celu przeprowadzenia procesu równoważnej elektrokoagulacji ścieków do wzoru Faradaya  $m = k \cdot I \cdot t$  każdorazowo „wprowadzano” przewidywaną dawkę elektrokoagulantu  $m$  i w ten sposób obliczano planowany czas trwania elektrokoagulacji, zawsze przy  $I = 0,3 \text{ A} = \text{const}$ . Aby zwiększyć dawkę elektrokoagulantu, należało zawsze wydłużyć czas  $t$  elektrokoagulacji. Dawkowanie elektrokoagulantu glinowego przebiegało następująco: zlewka nr 1 = 512 s elektrolizy, zlewka nr 2 = 768 s, zlewka nr 3 = 1024 s itd.

Do elektrokoagulacji zastosowano dwie elektrody żelazne o wymiarach  $100 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  każda. Elektrody oddalone od siebie dokładnie o  $1 \text{ cm}$  umieszczano zawsze na głębokości  $5 \text{ cm}$  w zlewce o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  zawierającej ścieki modelowe. Ścieki były stale mieszane za pomocą mieszadła elektromagnetycznego. Oczyszczanie ścieków prowadzono, utrzymując stałe natężenie prądu  $I = 0,3 \text{ A}$  przy odpowiednim, stale rejestrowanym napięciu  $U$ . W celu okresowego „samooczyszczania” katody co  $256 \text{ s}$  [4] system sterujący automatycznie zmieniał kierunek prądu na elektrodach. Zanieczyszczona katoda stawała się rozpuszczalną anodą i dalej oczyszczała się w wyniku rozpuszczania anodowego. Komputerowo zasilano układ i sterowano procesem. Wykorzystano oryginalny zestaw aparaturowy specjalnie do tego celu zaprojektowany i skonstruowany.

Po elektrolizie próbki do analiz pobierano znad osadu i po 30 min sedymentacji oznaczano w nich następujące parametry: pH, ChZT, fosfor ogólny, mętność i zawiesinę za pomocą standardowych metod HACH [5]. Badania elektrokoagulacyjne wykonywano zawsze w siedmiu powtórzeniach, odrzucając każdorazowo 2 największe i 2 najmniejsze wartości. Z pozostałych 3 wyników każdorazowo obliczano wartość średnią oraz odchylenie standardowe SD, które nanoszono na odpowiednich wykresach.

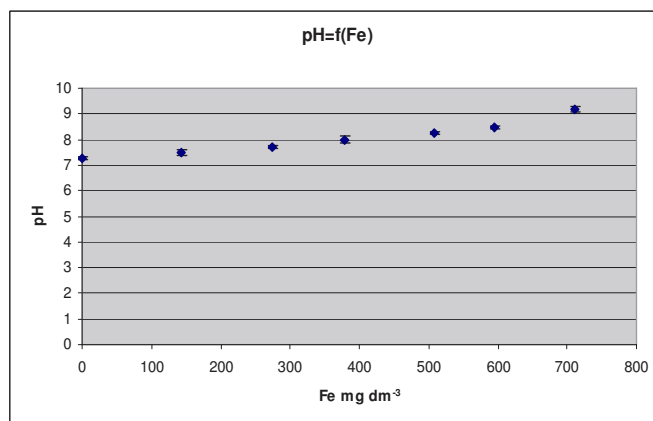
### Omówienie i dyskusja wyników

Każdorazowo rejestrowano zmiany napięcia zasilającego  $U$  w czasie  $t$  zapewniające stałe  $I = 0,3$  A. Na rysunku 2 zestawiono uśrednione wykresy zależności:  $U = f(t)$ .



Rys. 2. Zmiany napięcia w czasie zapewniające prąd  $I = \text{const} = 0,3$  A

Fig. 2. Changes in voltage over time producing  $I = \text{const} = 0.3$  A



Rys. 3. Zmiany pH ścieków

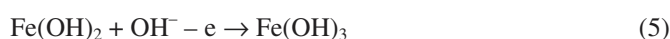
Fig. 3. Changes in wastewater pH

Z przebiegu tych zależności widać wyraźnie zmianę kierunku prądu na elektrodach co 256 s. Wartość ta została uznana za optymalną dla elektrokoagulacji w układach modelowych [4], bowiem zapewnia samooczyszczanie elektrod (katody) i minimum polaryzacyjnych strat prądowych. Każdorazowo w 256-sekundowym okresie elektrolizy napięcie zasilania nie przekraczało wartości 11 V, odpowiednio + lub –.

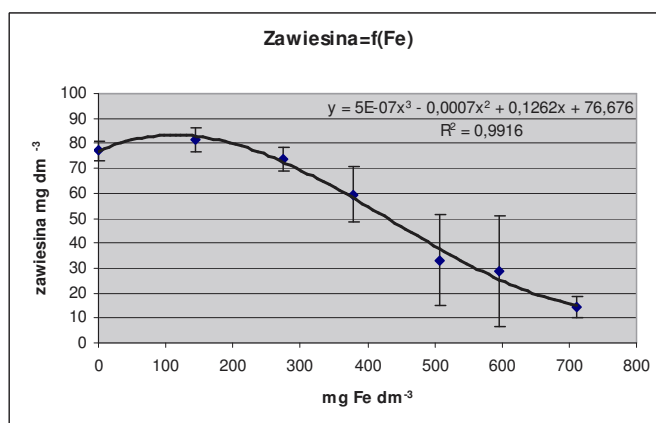
Wykres na rysunku 3 przedstawia zmiany pH ścieków podczas elektrokoagulacji z zastosowaniem elektrod Fe. Proces elektrokoagulacji zawsze prowadził do zwiększenia pH oczyszczanych ścieków do wartości ok. 9,2. Jedną z przyczyn zmian pH ścieków jest reakcja wydzielania wodoru wynikająca z procesu katodowej redukcji wody:



Ponadto w czasie elektrokoagulacji z użyciem elektrod żelaznych, przy  $\text{pH} > 7$ , na granicy faz zachodzą m.in. następujące reakcje:



W zależności od odczynu ścieków podczas ich elektrokoagulacji żelazo może też tworzyć następujące formy jonowe:  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ , które ostatecznie ulegają przemianom do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [1]. Ogólnie efektywność usuwania zanieczyszczeń zależy m.in. od odczynu ścieków oraz rodzaju jonów powstających w trakcie procesu.



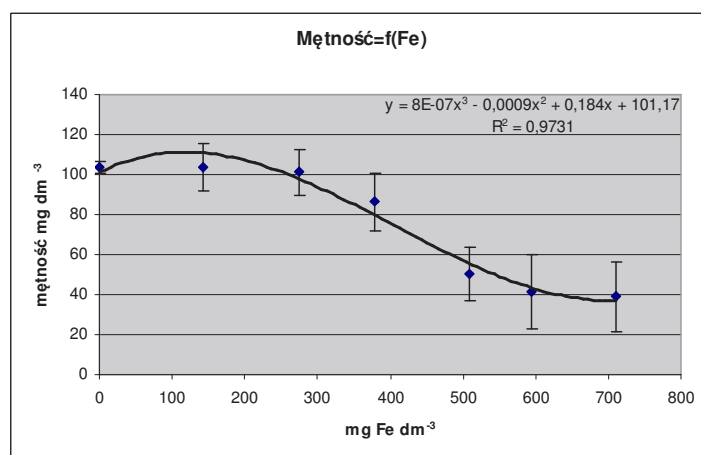
Rys. 4. Usuwanie zawiesiny ze ścieków

Fig. 4. Removal of suspended solids from wastewater

Na rysunku 4 przedstawiono usuwanie zawiesiny ze ścieków modelowych koagulowanych za pomocą elektrokogulantu żelazowego. Dla powyższej krzywej wielomianu III stopnia punkt przegięcia przypada przy dawce elektrokogulantu

wynoszącej  $550 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Wysoka wartość współczynnika determinacji  $R^2 = 0,9916$  potwierdza słuszność wyboru takiego modelu matematycznego. Znaczne wartości *odchylenia standardowego* (SD) mogły wynikać z utrudnionego pobierania próbek z osadu, wynikającego z bardzo długiego czasu sedimentacji kłaczków. Niestety, zawsze niewielka część kłaczków była pobierana do analizy z próbką oczyszczonych ścieków.

Najskuteczniejsza okazała się dawka ok.  $710 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zapewniając niemalże 81% usunięcie zawiesiny. Jednak zastosowanie dużo niższej dawki, ok.  $590 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zapewniało 63% efektywność, a więc w miarę zadowalającą np. w praktyce tzw. wstępnego kroku chemicznego w oczyszczalni ścieków. Użycie PIX-u w podobnych warunkach zmniejszało stężenie zawiesiny o 63% [3].

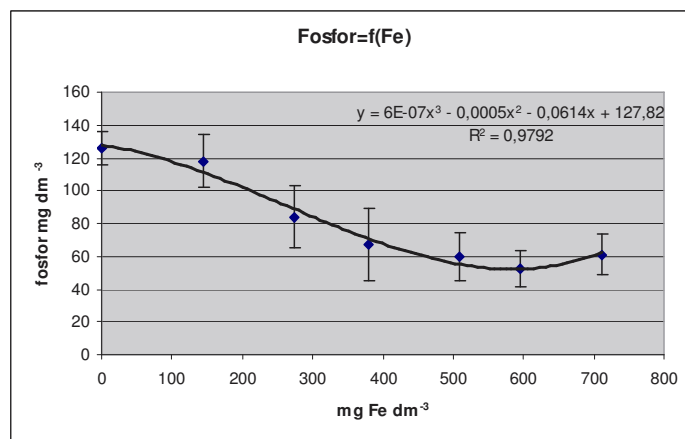


Rys. 5. Usuwanie mętności ze ścieków

Fig. 5. Removal of wastewater turbidity

Krzywa na rysunku 5 wykazuje podobieństwo w przebiegu do wyżej omawianej zależności  $Zawiesina = f(Fe)$ . Potwierdzono tu funkcję kontrolną, jaką powszechnie pełni wartość mętności ścieków w odniesieniu do ich zawiesiny. Analogicznie jak w przypadku usuwania zawiesiny, najskuteczniejsza okazała się dawka ok.  $710 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$  zapewniająca 62% usunięcie mętności. W przypadku dwóch największych dawek, tj. 590 oraz  $710 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$ , różnica w skuteczności wynosiła jedynie 2% na korzyść dawki większej.

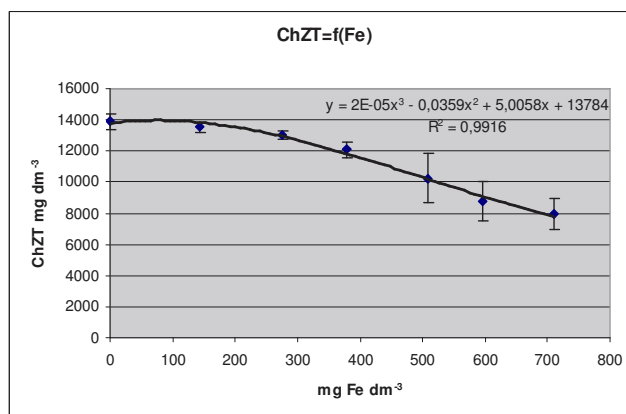
Krzywa wielomianu III stopnia na rysunku 6 przedstawia usuwanie związków fosforu ze ścieków koagulowanych za pomocą „elektrokoagulantu” żelazowego. W rezultacie procedury sedymentacyjnej stwierdzono stosunkowo wysokie wartości odchylenia standardowego. Mimo to krzywa na rysunku 6 charakteryzuje się wysokim współczynnikiem determinacji  $R^2 = 0,9792$ , co świadczy po raz kolejny o słuszności zastosowanego tu modelu matematycznego.



Rys. 6. Usuwanie związków fosforu ze ścieków

Fig. 6. Removal of phosphorus compounds from wastewater

Punkt przegięcia rozważanej krzywej przypadał przy dawce elektrokoagulantu wynoszącej ok. 380 mg Fe·dm<sup>-3</sup>, a więc znacznie niższej aniżeli wynikającej z analizy wykresów dla zawiesin i mętności. W odróżnieniu od tamtych wykresów tutaj zwiększenie dawki do 710 mg Fe·dm<sup>-3</sup> nie powodowało już zmian stężenia fosforu w oczyszczanych ściekach. Można przypuszczać, iż dalsze zwiększanie dawki elektrokoagulantu powodowałyby hamowanie procesu sorpcji-koagulacji oraz nawet nieznaczną destabilizację (peptyzację) osadu poprzez jego rozpuszczanie, a tym samym niewielkie zwiększenie stężenia fosforu w roztworze nad osadem.



Rys. 7. Usuwanie związków odpowiedzialnych za ChZT

Fig. 7. Removal of substances responsible for the COD load

Najwyższe z trzech zastosowanych dawek zapewniły zbliżone usunięcie związków fosforu w granicach 51÷58% skuteczności. Istotnym dla rozważanej kwestii pozostaje fakt, iż molowa zależność Fe:P, zapewniająca usuwanie fosforu ze ścieków, większa niż 1:3, wyklucza prostą reakcję wytrącania osadu typu:  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$ ,  $\text{FePO}_4\downarrow$ ,  $(\text{FeOH})_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$ ,  $(\text{FeOH})_3\text{PO}_4\downarrow$  jako procesu usuwania fosforu ze ścieków w wyniku elektrokoagulacji z użyciem elektrod Fe.

Krzywa na rysunku 7 charakteryzuje się wysokim współczynnikiem  $R^2 = 0,9916$  oraz w większości niskimi wartościami odchylenia standardowego. Świadczy to o podatności zastosowanych ścieków modelowych na oczyszczanie metodą elektrolityczną oraz o poprawności doboru modelu matematycznego w postaci wielomianu III stopnia.

Najkorzystniejszy rezultat usuwania związków odpowiedzialnych za ChZT uzyskano tu przy użyciu największej dawki  $710 \text{ mg Fe}\cdot\text{dm}^{-3}$ , osiągając 43% skuteczność. Jest to wynik lepszy niż np. przy zastosowaniu PIX-u [3], wymagający jednak zużycia 1,5-krotnie większej dawki. Wyższa skuteczność elektrokoagulantu żelazowego aniżeli PIX-u wynikała, jak zwykle dla porównań koagulacji chemicznej i elektrokoagulacji, z różnicy pH układu oraz kierunku zmian pH podczas procesu oczyszczania ścieków.

## Wnioski

Zastosowane w badaniach ścieki modelowe ulegały elektrokoagulacji na elektrodach żelaznych. Wyniki oznaczeń mętności badanych ścieków każdorazowo w pełni potwierdzały wyniki oznaczeń zawiesin. Na odpowiednich wykresach przedstawiających zmiany ChZT, fosforu ogólnego, mętności i zawiesiny podczas oczyszczania ścieków oraz w obliczeniach dawki elektrokoagulantu zastosowano równanie wielomianu III stopnia. Zwiększenie dawki „elektrokoagulantu” żelazowego każdorazowo powodowało wzrost pH oczyszczanych ścieków, zmniejszając udział destabilizacji ujemnie naładowanych koloidów w procesie oczyszczania ścieków. Wraz ze wzrostem dawki elektrokoagulantu w oczyszczaniu ścieków wzrastał udział etapu koagulacji „zamiatającej”. Na podstawie wyznaczonej w badaniach zależności molowe Fe:P wykluczono reakcję wytrącania osadu fosforanów żelaza jako procesu usuwania fosforu z oczyszczanych ścieków, przyjmując założenie, iż substancje odpowiedzialne za ChZT ścieków, a także fosforany, adsorbowane są przez koloidalne micle wodorotlenków żelaza.

## Literatura

- [1] Kobyła M, Sentruk E, Bayramoglu M. Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. *J Hazard Mater.* 2006;B133:172-176. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.007.
- [2] Armirtharajah A, Mills MK. Rapid-mix design for mechanism of Alum coagulation. *J Am Water Work As.* 1982;74(4):210-216.
- [3] Smoczyński L, Dłużynska KT, Pierożyński B, Wardzyńska R, Załęska-Chróst B, Zaborowska-Piworowicz A. Mechanism of P- $\text{PO}_4$  removal from chemically treated wastewater. *Ecol Chem Eng A.* 2009;16(1-2):135-149.
- [4] Grøterud O, Smoczyński L. Phosphorus removal from water by electrolysis. *Water Res.* 1986;20(5):667-669.
- [5] HACH DR/2000 Spectrophotometer Handbook Procedure Manual; Hach Company; Loveland, USA: 1993.

## ELECTROCOAGULATION OF MODEL WASTEWATER USING IRON ELECTRODES

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

**Abstract:** This paper presents the results of electrocoagulation of model wastewater using iron electrodes under laboratory conditions. The investigated wastewater was susceptible to electrolytic treatment, and the model system supported the performance of analyses in seven replications, generating a database for reliable statistical and mathematical processing. Wastewater was treated by chronopotentiometric electrocoagulation in a static system at constant current intensity  $I = 0.3$  A. Changes in supply voltage for  $I = \text{const}$  were registered over time. Changes in pH, turbidity, *chemical oxygen demand* (COD), suspended solids and total phosphorus concentrations in the treated wastewater were determined. A new method for determining the optimal dosage of the iron electrocoagulant was proposed by relying on the third degree polynomial function rather than the parabolic equation. The proposed method, justified theoretically and demonstrated practically, enabled precise determination of the electrocoagulant dose. An increase in the electrocoagulant dose increased the share of sweep electrocoagulation in the wastewater treatment process.

**Keywords:** model wastewater, dose of iron electrocoagulant