

ELEKTROLITYCZNE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW MODELOWYCH

Lech Smoczyński, Anna Zaborowska, Anna Smoczyńska

Katedra Chemii, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Wstęp

Potrzeba wspomagania mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków wynika ze wzrastających wymogów w zakresie poziomu biogenów [ROZPORZĄDZENIE MOŚNiL 2004] w odpływie z oczyszczalni. Wspomaganie biologicznego oczyszczania ścieków najczęściej polega na ich chemicznym koagulowaniu za pomocą odpowiednich soli żelaza lub glinu [RAK, ŚWIDERSKA-MRÓZ 2001; SMOczyński, LIBECKI 2001]. W warunkach dostępnej i taniej energii elektrycznej alternatywą chemicznej koagulacji staje się elektrokoagulacja wody i ścieków [CHEN i in. 2000], bowiem anodowe rozpuszczanie glinu [RAJESH, BEJANKIWAR 2002] czy żelaza, prowadzi dalej do koagulacji zanieczyszczeń ścieków. Zwarty i łatwy do sterowania zestaw elektrokoagulacyjny może znaleźć zastosowanie praktyczne, np. w przydomowej oczyszczalni ścieków.

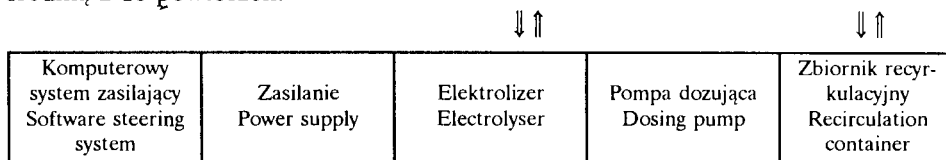
W wyniku tlenowej polaryzacji katody [SHENG i in. 1998] rośnie pH ścieków poddanych elektrokoagulacji, podczas gdy hydroliza jonów Al^{3+} i Fe^{3+} zachodząca w procesie chemicznego koagulowania ścieków powoduje obniżenie pH i to głównie stanowi o zróżnicowaniu mechanizmu obu procesów.

W niniejszej pracy zestawiono i porównano podstawowe wyniki równoważnej elektrokoagulacji chronopotencjometrycznej, prowadzonej przy stałym prądzie ($I = \text{const}$) i chronoamperometrycznej przy $U = \text{const}$.

Materiał i metody

Recyrkulacyjną elektrokoagulację ścieków modelowych [SMOCZYŃSKI i in. 2004], na elektrodach żelaznych z regulacją pH, prowadzono zarówno przy stałym $I = 0,2$ A (chronopotencjometria CHRp), jak i przy stałym $U = 1,481$ V (chronoamperometria CHRa), stanowiącym średnią wartość napięcia zarejestrowanego uprzednio przy CHRp. Schemat laboratoryjnego zestawu używanego w badaniach przedstawia rys. 1. Konstrukcja elektrolizera [SMOCZYŃSKI i in. 2004] o objętości 80 cm³ zapewniała maksimum kontaktu oczyszczanych ścieków z powierzchnią elektrod żelaznych. W czasie 10800 s, za pomocą pompy dozującej, z szybkością $0,233$ cm³·s⁻¹, w sposób ciągły przepompowywano 1000 cm³ ścieków ze zbiornika do elektrolizera i z powrotem do zbiornika. Dla uniknięcia nadmiernej polaryzacji elektrod oraz ich okresowego samooczyszczania kierunek prądu na elektrodach automatycznie zmieniano co 256 s [GROTERUD, SMOczyński 1986]. W suro-

wych i oczyszczanych ściekach standardowo [HERMANOWICZ i in. 1999; HACH DR/2000 1993] oznaczano ChZT oraz dla kontroli mętność i zawiesiny. Każde doświadczenie przeprowadzono w 3 powtórzeniach, natomiast zestawione w tabeli 1 parametry ścieków surowych (wraz z odchyleniem standardowym) stanowią średnią z 18 powtórzeń.



Rys. 1. Schemat zestawu do elektrokoagulacji ścieków w systemie recyrkulacyjnym. Całkowity czas recyrkulacji = 10800 s. Czas usuwania 50% ChZT = 5400 s

Fig. 1. Electrocoagulation system to the recirculated treatment of wastewater. Total recirculation time = 10800 s. Time of 50% COD removal = 5400 s

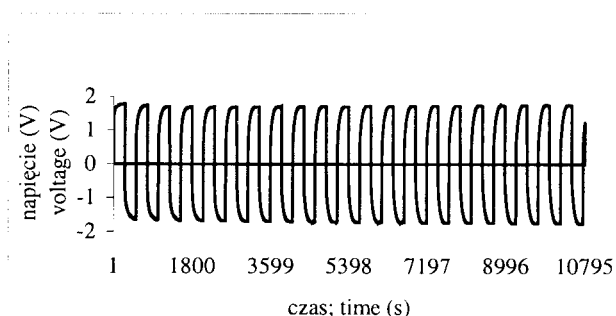
Tabela 1; Table 1

Parametry surowych ścieków modelowych – średnia z 18 powtórzeń
Parameters of raw wastewater – mean value from 18 repetitions

Rodzaj parametru Kind of parameter	Wartość średnia Mean value ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Odchylenie standardowe Standard deviation ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)
ChZT; COD	14700	560
Zawiesiny; Suspended solids	64	36
Mętność; Turbidity	96	14

Wyniki i dyskusja

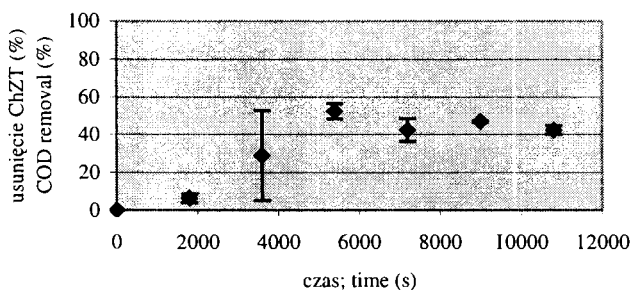
Średnie napięcie (CHRp), podobnie jak i średnie natężenie prądu (CHRa), obliczano korzystając z obszernej bazy danych zilustrowanych przykładowo na rysunku 2.



Rys. 2. Napięcie prądu potrzebne do utrzymania $I = 0,2$ A przy częstotliwości zmian kierunku prądu wynoszącej 256 s

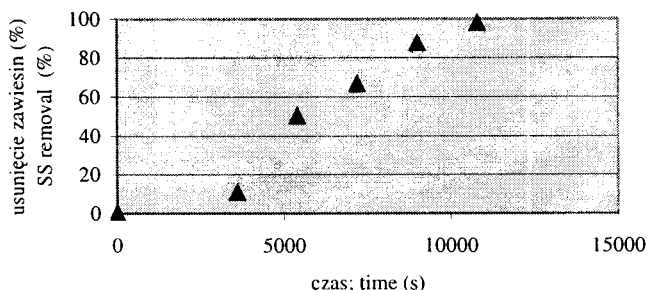
Fig. 2. Voltage needed for maintaining $I = 0.2$ A at the current frequency = 256 s

Zwykle średnie U lub I obliczano z co najmniej kilkunastu tysięcy zarejestrowanych wartości. Średnia wartość U (ChRp) przy $I_{\text{const}} = 0,2$ A, obliczona z bazy danych rysunku 2, wynosiła 1,581 V. Z kolei średnia wartość I (ChRa) przy $U_{\text{const}} = 1,581$ V wyniosła 0,118 A, co w konsekwencji stworzyło możliwość bezpośredniego zestawienia w tabeli 2 rezultatów równoważnej elektrokoagulacji ChRp i ChRa.



Rys. 3. Zmiany ChZT ścieków modelowych poddanych elektrokoagulacji recyrkulacyjnej (ChRp) z zastosowaniem elektrod żelaznych

Fig. 3. Changes of COD in model wastewater electrocoagulated in recirculation (ChRp) system with application of iron electrodes

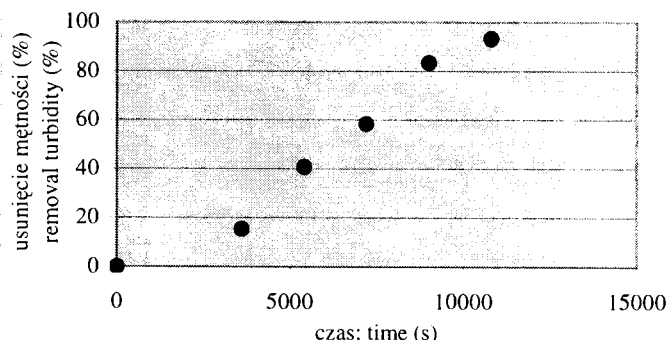


Rys. 4. Usuwanie zawiesin ze ścieków modelowych poddanych elektrokoagulacji recyrkulacyjnej (ChRp) z zastosowaniem elektrod żelaznych

Fig. 4. Suspended solids removal from the wastewater electrocoagulated in recirculation (ChRp) system with application of iron electrodes

Na rys. 3 przedstawiono wykres zmian ChZT ścieków modelowych poddanych elektrokoagulacji na elektrodach żelaznych. Na wykresie zaznaczono wartości odchylenia standardowego. Z przebiegu wykresu $\text{ChZT} = f(t)$ widać, że po upływie 5400 s recyrkulacji ścieków pomiędzy zbiornikiem i elektrolizerem (patrz rys. 1) ChZT obniżyło się o ok. 50%. Rysunki 4 i 5 ilustrują zmiany parametrów fizycznych (odpowiednio zawiesin i mętności) elektrokoagulowanych ścieków towarzyszące obniżeniu ChZT. Około 50%-owe obniżenie zawiesin i mętności po ok. 5400 s elektrolizy stanowi potwierdzenie obserwacji z rys. 3, wskazującej ten

właśnie czas oczyszczania, jako optymalny. Wprawdzie stężenie zawiesin i mętność elektrokoagulowanych ścieków zmniejszają się wraz z upływem czasu elektrokoagulacji, osiągając wartość bliską zera (100% usunięcia) po 10800 s elektrokoagulacji recyrkulacyjnej, jednakże w tym czasie ChZT praktycznie pozostaje na stałym poziomie zbliżonym do ok. 50% wartości początkowej. Oznacza to, że realne oczyszczanie badanych ścieków modelowych zakończyło się po ok. 5400 s elektrokoagulacji recyrkulacyjnej w systemie CHRp ($I = \text{const}$).



Rys. 5. Usuwanie mętności ze ścieków modelowych poddanych elektrokoagulacji recyrkulacyjnej (CHRp) z zastosowaniem elektrod żelaznych

Fig. 5. Turbidity removal from the wastewater electrocoagulated in recirculation (CHRp) system with application of iron electrodes

Zbliżone wartości oczyszczenia badanych ścieków modelowych w procesie elektrokoagulacji CHRa uzyskano dopiero po ok. 10800 s oczyszczania, tj. po 2-krotnie dłuższej elektrolizie, aniżeli w wyżej opisanej elektrokoagulacji CHRp. W dużym stopniu wynikało to ze znacznie niższego obliczonego średniego $I = 0,118$ A CHRa, w zestawieniu z $I_{\text{const}} = 0,2$ A przy CHRp, jednakże pełne porównanie obu badanych rodzajów elektrokoagulacji stanowią dopiero dane zebrane w tabeli 2.

Tabela 2; Table 2

Parametry elektrokoagulacji chronopotencjometrycznej (CHRp) $I = 0,200$ A i chronoamperometrycznej (CHRa) przy $U = 1,581$ V

Parameters of chronopotentiometric (CHRp) at $I = 0.200$ A and chronoamperometric (CHRa) electrocoagulation at $U = 1.581$ V

Typ elektrokoagulacji Kind of electrocoagulation	Dawka elektrokoagulantu Dose of electrocoagulant ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Usunięcie ChZT COD removal (%)	Usunięcie ChZT na 1 mg Fe COD removal per 1 mg Fe ($\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ Fe)	Średnie U i/lub I Mean U and/or I	Zużycie energii elektrycznej na 1 kg ChZT Energy consumption per 1 kg COD ($\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$)
CHRp	208,9	52,5	38,3	1,581 V	0,0566
CHRa	246,5	45,0	26,8	0,118 A	0,0846

W tabeli 2 zestawiono i porównano kolejno najistotniejsze parametry badanych równoważnych procesów elektrokoagulacji CHRp i CHRa. Tabelę rozpoczynają optymalne dawki elektrokoagulantu obliczone z prawa Faradaya „m = kit”, przy założeniu 100%-owej wydajności anodowego rozpuszczania Fe, a dalej ilości ChZT usuniętego ze ścieków przez te dawki. Dalej znajduje się średnia wartość $U = 1,581$ V obliczona w CHRp prowadzonej przy $I_{\text{const}} = 0,2$ A oraz średnia wartość $I = 0,119$ A obliczona w CHRa prowadzonej właśnie przy $U_{\text{const}} = 1,581$ V. Ostatnia rubryka tabeli przedstawia obliczone wartości zużycia energii elektrycznej potrzebnej dla usunięcia 1 kg ChZT w warunkach optimum elektrokoagulacji odpowiednio CHRp i CHRa.

Wyniki zebrane w tabel 1 pokazują, iż mimo pewnego „pomostu” w postaci \bar{U} łączącego oba procesy (CHRa i CHRp), ich przebieg i wydajność są nieporównywalne. Elektrokoagulacja CHRa ścieków modelowych ustępuje równoważnej elektrokoagulacji zarówno pod względem efektywności oczyszczania ścieków, jak i wydajności energetyczno-prądowej, stanowiącej o kosztach ewentualnego zastosowania elektrolitycznego oczyszczania ścieków w praktyce.

Wnioski

1. Zdolność usuwania ChZT przez 1 mg Fe metodą elektrokoagulacji chronopotencjometrycznej jest o 30% wyższa, aniżeli przez 1 mg Fe w elektrokoagulacji chronoamperometrycznej.
2. Zużycie energii w elektrokoagulacji chronopotencjometrycznej jest ok. 1,5-krotnie niższe, niż w równoważnej elektrokoagulacji chronoamperometrycznej.
3. W praktyce elektrolityczne oczyszczanie ścieków należy prowadzić w systemie przy stałym natężeniu prądu.

Literatura

- CHEN X., CHEN G., YUE PL. 2000. *Separations of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation*. Separation and Purification Technology 19: 65–76.
- GROTERUD O., SMOczyński L. 1986. *Phosphorus removal from water by means of electrolysis*. Wat. Res. 20: 667–669.
- HACH DR/2000 1993. *Spectrophotometr Handbook*. Procedure Manual.
- HERMANOWICZ W., DOJLIDO J., DOŻAńska W., KOZIOROWSKI B. 1999. *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. PWN, Warszawa: 555 ss.
- RAJESH R.S., BEJANKIWAR S. 2002. *Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study*. Wat. Res. 36: 4386–4390.
- RAK M., ŚWIDERSKA-MRÓZ M. 2001. *Efficiency of alum and prehydrolyzed chlorides as coagulating agents; a comparative study*. Environment Protection Engineering 27: 6–15.
- ROZPORZĄDZENIE MOŚZNIŁ 2004. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*. Dz.U. Nr 168, poz. 1763.

SHENG H. LIN, CHING T. SHYU, MEI C. SUN 1998. *Saline wastewater treatment by electrochemical methods*. Wat. Res. 32: 1059–1066.

SMOCZYŃSKI L., KALINOWSKI S., ZABOROWSKA A. 2004. *Electrochemical treatment of model wastewater*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna 11: 1345–1354.

SMOCZYŃSKI L., LIBECKI B. 2001. *Koagulacja ścieków za pomocą chlorku poliglinowego (PAC)*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 477: 479–485.

Słowa kluczowe: ścieki modelowe, elektroliza, chronopotencjometria, chronoamperometria

Streszczenie

Bezpośrednio porównano parametry oraz efekty elektrolitycznego oczyszczania ścieków modelowych w warunkach chronopotencjometrycznych (CHRp), tj. przy stałym natężeniu prądu ($I = \text{const}$) oraz chronoamperometrycznych (CHRa), tj. przy stałym napięciu ($U = \text{const}$). Elektrokoagulację na elektrodach żelaznych, przy zmianie kierunku prądu na elektrodach co 256 s, prowadzono w systemie ciągłej recyrkulacji ścieków pomiędzy zbiornikiem i elektrolizerem. Średnie napięcie, obliczone z kilkunastu tysięcy zarejestrowanych wartości, potrzebne do utrzymania $I = \text{const}$ w CHRp zastosowano następnie jako $U = \text{const}$ w elektrokoagulacji CHRa wyznaczając z kolci odpowiednie średnie natężenie prądu. Uzyskana w tych warunkach równoważność obu procesów (CHRp i CHRa) umożliwiła bezpośrednie zestawienie rezultatów oczyszczania badanych ścieków, z którego wynika, że elektrokoagulację należy prowadzić w warunkach chronopotencjometrycznych, tzn. przy stałym natężeniu prądu.

ELECTROLYTICAL TREATMENT OF MODEL WASTEWATER

Lech Smoczyński, Anna Zaborowska, Anna Smoczyńska

Department of Chemistry, University of Warmia and Mazury, Olsztyn

Key words: model wastewater, electrolysis, chronopotentiometry, chronoamperometry

Summary

Parameters and results of electrolytic treatment of the model wastewater under chronopotentiometric (CHRp) conditions, i.e. at constant current ($I = \text{const}$), and under chronoamperometric (CHRa) conditions, i.e. at constant voltage ($U = \text{const}$), were compared in the study. Electrocoagulation was carried out in a system of constant recirculation between the tank and electrolyzer, on iron electrodes where the current direction was changed every 256 s. Mean voltage, calculated on the basis of a few dozen thousand values recorded in the study, and required to maintain $I = \text{const}$ during CHRp electrocoagulation, was then applied as $U = \text{const}$ during CHRa electrocoagulation, determining mean

current intensity. This enabled to ensure equivalence of both processes (CHRp and CHRa) and to compare the results of wastewater treatment, which indicate that electrocoagulation should be performed under chronopotentiometric conditions, i.e. at constant current intensity.

Prof. dr hab. Lech **Smoczyński**
Katedra Chemii
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
Plac Łódzki 4
10-957 OLSZTYN
e-mail: lechs@uwm.edu.pl