



Usuwanie ortofosforanów ze ścieków syntetycznych o niskim pH z wykorzystaniem metody roztwarzania metali i elektrokoagulacji

Izabela Wysocka, Wojciech Ładuch
Uniwersytet Warmińska-Mazurski, Olsztyn

1. Wstęp

Bardzo ważne jest aby metody oczyszczania ścieków – bez względu na to czy mają charakter biologiczny czy fizyczno-chemiczny ciągle udoskonalać, a także szukać nowych, lepszych rozwiązań. Poprzez lepsze rozwiązania, należy rozumieć metody bardziej efektywne, ale też tańsze, by mogły być stosowane na szeroką skalę.

Główny nacisk w oczyszczaniu ścieków kładzie się na usuwanie związków biogennych – azotu i fosforu. W ostatnich latach bardzo szeroko rozwinęły się metody oparte na procesach biologicznych. Są one wysoce skuteczne, ale wymagają dużej dyscypliny prowadzenia procesów [3]. Niestety nie zawsze gwarantują osiągnięcie zadawalających wyników. Dlatego często procesy biologiczne wspomagane są procesami fizyczno-chemicznymi, np. procesami koagulacji [3]. Najbardziej rozpowszechnione są metody koagulacji oparte na dozowaniu soli takich metali jak glin czy żelazo.

Jednym z częstych powodów stosowania procesu koagulacji ścieków solami metali jest osiągnięcie prawidłowego poziomu zawartości związków fosforu w oczyszczonych ściekach. Mechanizm usuwania ich ze ścieków tą metodą jest dość skomplikowany. Wprowadzane do ścieków sole żelaza lub glinu będą z pewnością powodowały wytrącanie się fosforanów, ale również powodując destabilizację istniejących w ściekach układów koloidalnych (w tym zawierających związki fosforu) umożliwiają ich aglomerację a następnie oddzielenie od ścieków poprzez sedymentację, flotację czy filtrację [8].

Metody fizyczno-chemiczne, w tym koagulacja solami glinu lub żelaza, należą do metod „technologicznie dojrzałych”, o wysokiej efektywności i niskich kosztach eksploatacji, ale jak każda metoda posiada swoje wady i zalety [3, 8].

W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie budzą metody oparte na wykorzystaniu metali na 0 stopniu utlenienia, w tym szczególnie metoda elektrokoagulacji.

Metoda elektrokoagulacji z użyciem elektrod glinowych i aluminiowych została opatentowana w USA w 1909 roku. Na dużą skalę zastosowano ją po raz pierwszy w procesach uzdatniania wody do picia w 1946 roku [1, 6].

Obecnie metoda elektrokoagulacji jest stosowana z powodzeniem w celu eliminacji wielu różnych problemów w tym: usuwanie zabarwienia, związków koloidalnych, zanieczyszczeń organicznych, arsenu, chromu (VI), boru, jonów fluorkowych, związków fenolowych, związków fosforu, zanieczyszczeń petrochemicznych w ściekach przemysłowych, lub w procesach klarowania wody do picia [3].

Oprócz metody elektrokoagulacji wykorzystującej żelazo lub glin na 0 stopniu utlenienia, pojawia się zainteresowanie metodami bazującymi na zjawiskach korozyjnych. Tego typu metody różnią się od metody elektrokoagulacji brakiem konieczności stosowania źródła prądu zewnętrznego. Żelazo na 0 stopniu utlenienia znajduje zastosowanie podczas oczyszczania ścieków pochodzących z koksowni [4], przemysłu tekstylnego [13], czy nawet ścieków bytowo-gospodarczych [7].

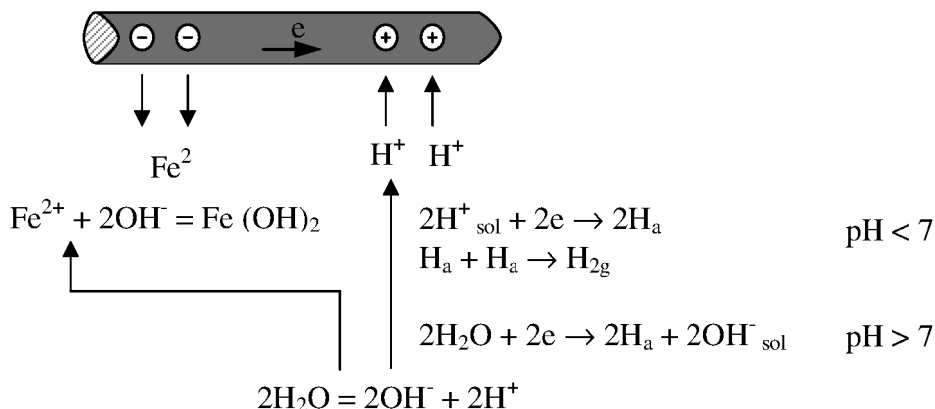
Do metod wykorzystujących żelazo na „0” stopniu utlenienia należy również metoda roztwarzania metali, wykorzystująca procesy korozyjne elektrod, zachodzące w ściekach [9–12].

Jeśli elektrody wykonane są ze stali, do roztworu przedostają się jony żelaza, zgodnie ze schematem na rysunku 1.

Następnie, podobnie jak w innych wyżej wymienionych metodach fizyczno-chemicznych, jony żelaza odpowiadają za oczyszczanie ścieków z poszczególnych zanieczyszczeń.

W ramach niniejszego artykułu autorzy porównują efektywność oczyszczania ścieków w procesie elektrokoagulacji i przy użyciu metody roztwarzania metali, opartej na wykorzystaniu żelaza na zerowym stopniu utlenienia, pod względem skuteczności usuwania związków fosforu (ortofosforanów). Dodatkowym parametrem porównawczym jest pH

ścieków po procesie oczyszczania, oraz zawartość wtórnego zanieczyszczenia ścieków związkami żelaza.



Rys. 1. Korozja żelaza w wodach nie zawierających tlenu

Fig. 1. Iron corrosion scheme in anaerobic water solutions

2. Metodyka

2.1. Opis stanowiska badawczego

Stanowisko do badań składało się z sześciu reaktorów podzielonych na dwie grupy po trzy reaktory. Każdy reaktor składał się ze zlewki o pojemności 2,5 dm³ oraz wypełnienia – 10 stalowych elektrod – pięciu ze stali nierdzewnej (katody) oraz pięciu ze stali czarnej (anody). Pierwsza grupa pracowała bez przyłożonego napięcia, druga pracowała z przyłożonym napięciem 1,5 V (natężenie prądu na poziomie 0,1 A) prądu stałego.

Elektrody ułożone były naprzemiennie i oddalone od siebie o 5 mm. Powierzchnia zanurzonych części elektrod wynosiła 1414 cm². Elektrody stalowe w reaktorach wykorzystujących metodę roztwarzania metali, połączono drutem miedzianym, by zapewnić przepływ prądu pomiędzy elektrodami.

W celu zapewnienia odpowiedniej cyrkulacji ścieków zastosowano mieszadła magnetyczne obracające się z prędkością około 150 obrotów na minutę.

2.2. Rodzaj zastosowanych ścieków

Materiał badawczy stanowiły ścieki sporządzone na bazie wody wodociągowej z dodatkiem diwodorofosforanu (V) potasu (KH_2PO_4), pH ścieków korygowano kwasem azotowym (V) – (HNO_3), i/lub zasadą sodową (NaOH). Do badań zastosowano ścieki o odczynie 3 pH i zawartości fosforu $10,5 \text{ mg P/dm}^3$.

2.2. Zastosowane metody analityczne i statystyczne

Przed przystąpieniem do wykonywania analiz, ścieki były sączone przez sączki o średniej twardości. Oznaczenia (ortofosforany i żelazo ogólne) przeprowadzano metodą kolorymetryczną z użyciem spektrofotometru i gotowych zestawów odczynników. Odczyn określano przy użyciu pH-metru. Wyniki pomiarów z tej samej grupy reaktorów przedstawiono jako średnią arytmetyczną.

3. Omówienie wyników

Szerokie zainteresowanie metodami fizyczno-chemicznymi oczyszczania ścieków wiąże się w dużej mierze z niskimi kosztami inwestycyjnymi oraz z dużo łatwiejszą obsługą tego typu systemów. W procesach podczyszczania ścieków przemysłowych, do metod coraz szerzej stosowanych zalicza się elektrokoagulację [6]. Inną pokrewną metodą jest wykorzystanie żelaza na „0” stopniu utlenienia.

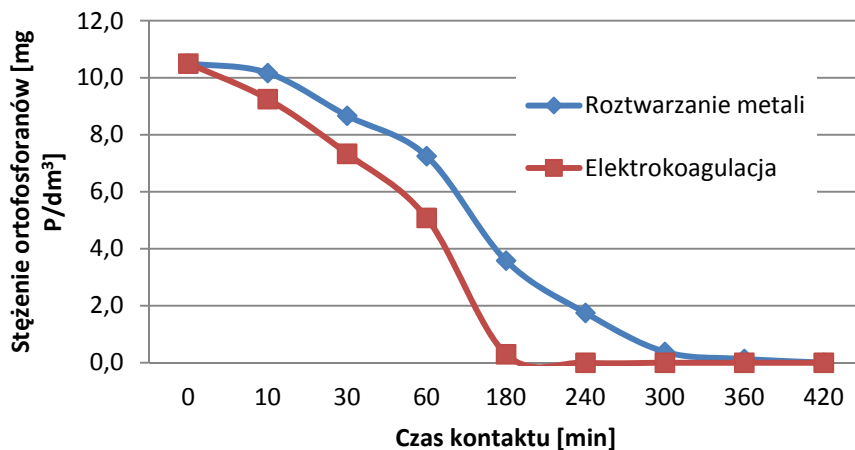
Istotą przedstawionych w niniejszym artykule badań, było porównanie usuwania ortofosforanów ze ścieków syntetycznych, w reaktorach ze stalowym wypełnieniem, w procesie roztwarzania metali oraz z zastosowaniem elektrokoagulacji. Badania prowadzono w środowisku kwaśnym. Dodatkowo badano zawartość żelaza oraz zmiany pH w ściekach podczas przebiegających procesów.

Wykorzystana w pracy metoda roztwarzania metali opiera się na wprowadzaniu do roztworu jonów metali na drodze procesów korozyjnych zachodzących w środowisku ścieków (wykorzystanie żelaza na „0” stopniu utlenienia). Przedostający się do roztworu metal powoduje wytrącanie i sorpcję związków fosforu [2]. Jeżeli przedostawanie się jonów metalu wspomagane jest użyciem prądu elektrycznego do czynienia mamy z procesem elektrokoagulacji [5].

Usuwanie fosforu z wykorzystaniem procesów korozji lub elektrokoagulacji jest ściśle powiązane z ilością jonów metalu, która z materiału anodowego przejdzie do roztworu. Im większa ilość żelaza przechodzi do roztworu, tym więcej tlenków i wodorotlenków żelaza zdolnych do wytrącania i sorpcji fosforu może wytworzyć się w roztworze. Nie zapewnia to jednak usunięcia fosforu ze ścieków, a jedynie zmianę jego formy występowania. Usunięcie następuje dopiero po oddzieleniu wytrąconych form ze ścieków. W zależności od tego z jaką dokładnością zostaną usunięte zawiesiny, taki będzie efekt końcowy procesu.

Zarówno metoda elektrokoagulacji oraz metoda roztwarzania metali zapewnia usuwanie fosforu z oczyszczanych ścieków zgodnie z podobnymi mechanizmami. Odmienność procesów polega na sposobie wprowadzania metalu do ścieków.

Mimo podobieństw mechanizmów, zaobserwowano znaczną różnicę w szybkości usuwania ortofosforanów ze ścieków. Stężenie ortofosforanów w reaktorach, gdzie zachodziła elektrokoagulacja, malało szybciej niż w reaktorach wykorzystujących metodę roztwarzania metali (rys. 2).



Rys. 2. Stężenie ortofosforanów w ściekach w procesach: roztwarzania metali i elektrokoagulacji

Fig. 2. Concentration of orthophosphates in sewage in the processes: the metal digestion and the electrocoagulation

W przypadku badań przy odczynie wyjściowym 3 pH, po 10 minutach, średnie stężenie fosforu w reaktorach wykorzystujących Fe „0” zmniejszyło się o 3,1%, natomiast w reaktorach w których prowadzono elektrokoagulację już o 11,9%. Po godzinie wartości te wynosiły odpowiednio 31,0% i 51,6%. Trzygodzinny czas prowadzenia doświadczenia zapewnił spadek stężenia fosforu w reaktorach oczyszczających ścieki metodą roztwarzania metali o 65,9%, a w procesie elektrokoagulacji aż o 97,1%. Całkowite („0 analityczne”) usunięcie fosforu osiągnięto w przypadku metody roztwarzania metali po 420 min trwania doświadczenia, a w przypadku elektrokoagulacji po upływie 240 min (rys. 2).

Podobne badania przeprowadziły Wysocka i Giza [9] ze ściekami syntetycznymi o początkowym stężeniu $1,5 \text{ mg P/dm}^3$. Tutaj również efektywniejsza była metoda elektrokoagulacji, przy zastosowaniu niskiego natężenie prądu rzędu 0,7 A. Efekty usuwania fosforu były porównywalne dla obu metod po 120 min trwania doświadczenia.

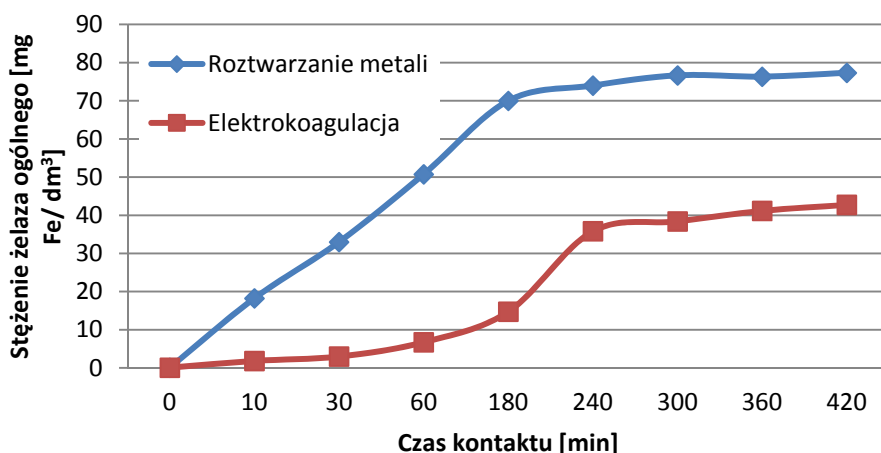
Różnica w szybkości usuwania fosforu pomiędzy elektrokoagulacją a metodą roztwarzania metali jest znacząca, ale w przypadku metody roztwarzania metali nie wykorzystuje się prądu, co znacznie zmniejsza koszty procesu oczyszczania.

Podczas prowadzonego doświadczenia podjęto również badania mające na celu określenie wielkości efektu wtórnego zanieczyszczenia ścieków związkami żelaza (w toni ścieków po procesie oczyszczania pozostaje „niewykorzystana” część żelaza).

Analiza zawartości żelaza podczas procesu oczyszczania ścieków w/w metodami przedstawiona została na rys. 3. Przedstawia ona zawartość żelaza występującego w formie rozpuszczonej, lub w formie koloidalnej. Jest to ta część związków i jonów żelaza, która potencjalnie nie zostanie zatrzymana w procesach sedymentacji, flotacji czy filtracji stosowanych podczas oczyszczania ścieków. Usunięcie jej wymaga dodatkowych zabiegów np. procesów napowietrzania lub dłuższego czasu zatrzymania zapewniającego możliwość aglomeracji koloidów.

Początkowe stężenie żelaza ogólnego w badanych ściekach wynosiło $0,08 \text{ mg Fe/dm}^3$. Zaskakujące jest to, że stężenie żelaza w reaktorach wykorzystujących roztwarzanie metali wzrastało szybciej niż w reaktorach wykorzystujących elektrokoagulację (rys. 3.) Wydawać by się mogło, że proces elektrokoagulacji intensyfikujący roztwarzanie żelaza do ścieków spowoduje znacznie większe ilości tego pierwiastka

w oczyszczonych ściekach. Problem jest jednak bardziej złożony, związany jest między innymi ze zdolnością koloidów zawierających żelazo do aglomeracji i tworzenia skupisk, które mogą zostać usunięte w procesach sedymentacji, filtracji lub flotacji. Ilość żelaza niewykorzystanego (a więc stanowiącego wtórne zanieczyszczenie) zależy będzie od wielu czynników m.in. obciążenia hydraulicznego, rodzaju zastosowanych ścieków, rodzaju wypełnienia, temperatury i pH ścieków [12]. Pomocnym może okazać się napowietrzanie ścieków, które ogranicza zjawisko wtórnego zanieczyszczenia ścieków, oraz przyczynia się do poprawienia końcowego efektu usuwania fosforu [10].

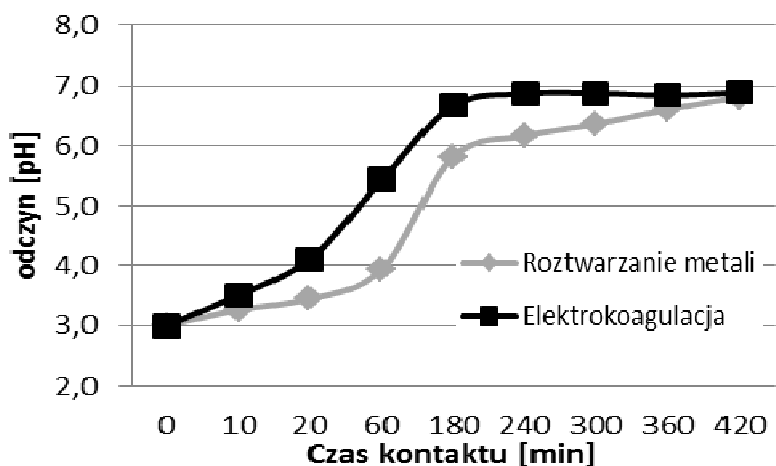


Rys. 3. Stężenia żelaza ogólnego w ściekach w procesach: roztwarzania metali i elektrokoagulacji

Fig. 3. Concentration of general iron in sewage in the processes: the metal digestion and the electrocoagulation

Kolejnym aspektem badanym przez autorów były zmiany pH oczyszczanych ścieków.

Przebieg krzywych obrazujących zmiany wartości pH podczas procesu oczyszczania jest podobny w obu typach reaktorów. Należy jednak zaznaczyć, że w reaktorach wykorzystujących elektrokoagulację wartości pH były nieco wyższe (rys. 4). Wzrost wartości pH w oczyszczanych ściekach związany był z tworzeniem się związków chemicznych o charakterze zasadowym (tlenki i wodorotlenki żelaza).



Rys. 4. Zmiany odczynu ścieków w procesach: roztwarzania metali i elektrokoagulacji

Fig. 4. Changes pH in the processes: the metal digestion and the electrocoagulation

4. Podsumowanie

Oczyszczanie ścieków metodą roztwarzania metali może konkurować z metodą opartą na elektrokoagulacji. Zależy to od rodzaju zastosowanych ścieków. W przypadku ścieków o odczynie silnie kwaśnym (około 3 pH) sprawność usuwania fosforu przy użyciu metody roztwarzania metali jest bardzo wysoka – pozwala osiągnąć praktycznie całkowite usunięcie związków zawierających fosfor. Jest to jednak metoda wymagająca dłuższego czasu zatrzymania ścieków w kontakcie z wypełnieniem, niż metoda elektrokoagulacji.

Dodatkowy problem może stanowić wtórne zanieczyszczenie ścieków żelazem. W przypadku elektrokoagulacji efekt ten jest znacznie mniejszy. Jeśli po procesie roztwarzania metali zastosowany zostanie np. proces napowietrzania, wówczas problem wtórnego zanieczyszczenia związkami żelaza nie powinien być znaczący.

Analiza składu ścieków podczas procesu oczyszczania metodą elektrokoagulacji i metodą roztwarzania metali wskazuje na wzrost pH ścieków do wartości ok 7 pH, co jest efektem pożądanym ze względu na dalsze procesy oczyszczania ścieków.

Literatura

1. **Chen G.:** *Electrochemical technologies in wastewater treatment.* Sep. Purif. Technol 38, 11–41 (2004).
2. **Duana J., Gregoryb J.:** *Coagulation by hydrolysing metal salts.* Advances in Colloid and Interface Science 100–102, 475–502 (2003).
3. **Simate, G.S., Cluett, J., Iyuke, S.E., Musapatika, E.T., Ndlovu, S., Walubita, L.F., Alvarez, A.E.:** *The treatment of brewery wastewater for reuse: state of the art.* Desalination 273, 235–247 (2011).
4. **Lai P., Zhao H., Wang Ch., Ni J.:** *Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes.* Journal of Hazardous Materials 147, 232–239 (2007).
5. **Mollah1 M. Y. A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D. L.:** *Electrocoagulation (EC) — science and applications.* Journal of Hazardous Materials B84, 29–41 (2001).
6. **Sengila I.A., Ozacar M.:** *Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes.* Journal of Hazardous Materials B137, 1197–1205 (2006).
7. **Schönborn A. Züst B. Underwood E.:** *Long Term Performance of the Sand-Plant-Filter Schattweid Switzerland.* Wat. Sci. Tech. 35 (5), 307–314 (1997).
8. **Simate G.S., Cluett J., Iyuke S.E., Musapatika E.T., Ndlovu S., Walubita L.F., Alvarez A.E.:** *The treatment of brewery wastewater for reuse: state of the art.* Desalination 273, 235–247 (2011).
9. **Wysocka I., Giza M.N.:** *Porównanie efektów usuwania ortofosforanów ze ścieków metodą elektrokoagulacji i metodą roztwarzania.* Rocznik Ochrona Środowiska 13, 1915–1925 (2011).
10. **Wysocka I., Kościelniak T.:** *Wpływ napowietrzania na efektywność usuwania fosforu ze ścieków metodą roztwarzania metali.* Inżynieria Ekologiczna 24, 154–163 (2011).
11. **Wysocka I., Krzemieniewski M.:** *The effects of total phosphorus and orthophosphates removal with the method of metals solubilisation on steel, aluminum, and mixed media.* Polish Journal of Natural Science 22 (4), 670–678 (2007).
12. **Wysocka I.:** *The problem of secondary contamination of sewage with iron compounds during the process of sewage treatment with the method of metal dissolution.* Polish Journal of Environmental Studies, Series of Monographs 4, 81–84 (2009).
13. **Yang H., Jing-Feng G., Fang-Qing F., Cheng L., Yong-Zhen P., Shu-Ying W.:** *The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron.* Chemical Engineering Journal 179, 8–18 (2012).

Orthophosphates Removal from Synthetic Sewage with Low pH Using the Electrocoagulation and the Metal Digestion Method

Abstract

Unquestionably, effective methods of phosphorus compound removal include precipitation methods. These methods include: electrocoagulation and the experimental metal digestion method.

Metal solution and electrocoagulation in this paper use corrosion effect of steel plates to cause iron ions to get through into the synthetic wastewater. Iron ions that are present in solution induce deposition and sorption of phosphate compounds, which subsequently are removed. The real mechanism is quite complicated and consists of transforming phosphorus compounds into insoluble forms, and then separating them from the sewage by flotation, sedimentation, filtration.

Electrocoagulation requires the electrical current to be connected with electrodes.

The research was conducted with usage of steel electrodes with 1414 cm² contact surface, which were corroding and releasing iron ions responsible for orthophosphate deposition. The electrocoagulation process was using a direct electrical current with intensity of 0.1 A.

Synthetic wastewater containing 10.5 mg P/dm³ orthophosphorus and 3 pH was used.

The main object of this paper was to compare electrocoagulation and metal solution as methods of phosphate removal from synthetic wastewater with usage of reactors containing steel electrodes. The analysis were conducted in acidic environment. Additionally there was examined content of the iron and pH in the solution. The article presents a study into comparative tests were conducted on a laboratory scale.

The research indicates, that electrocoagulation is a method of wastewater treatment that takes less time than metal solution. Complete phosphate removal in the environment at pH 3 with electrocoagulation was achieved after 240 minutes, whereas with metal solution method it took 420 minutes. The downside of both methods is the secondary contamination of wastewater with iron ions.