



## Porównanie efektów usuwania ortofosforanów ze ścieków metodą elektrokoagulacji i metodą roztwarzania metali

*Izabela Wysocka, Monika Natalia Giza  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

### 1. Wprowadzenie

W procesach oczyszczania ścieków coraz częściej spotyka się metody wykorzystujące żelazo na 0 stopniu utlenienia. Żelazo jest wykorzystywane w celu zmniejszenia stężenia związków fosforu, obniżenia ChZT, redukcji azotanów czy dezynfekcji ścieków itp. [1÷7].

Mechanizmy obniżania poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń są różne, ale posiadają przynajmniej jedną wspólną cechę, mianowicie żelazo będące na zerowym stopniu utlenienia ulega utlenieniu do +2 lub +3 stopnia utlenienia. Takie przejście można uzyskać stosując proces elektrokoagulacji (roztwarzanie żelaza z użyciem prądu [5, 7]) lub wykorzystując procesy korozyjne (np. metoda roztwarzania metali [1÷4, 6, 8÷10]).

Fosfor jest tym pierwiastkiem, który stwarza spore problemy podczas oczyszczania ścieków metodami biologicznymi. Bardzo często wspomaga się więc je metodami fizykochemicznymi. Najczęściej stoso-

wana jest koagulacja ścieków solami glinu lub żelaza. Ale dozowanie koagulantu powoduje wtórne zanieczyszczenie ścieków jonami reszt kwasowych dozowanych soli. Ominięciem tego problemu jest zastosowanie elektrokoagulacji [5, 7, 11, 12] czy innych metod wykorzystujących żelazo na „0” stopniu utlenienia w tym metody roztwarzania metali. [1÷5, 8÷10].

Celem niniejszych badań było porównanie efektów usuwania związków fosforu (ortofosforanów) z wód z dodatkiem ortofosforanów, z wykorzystaniem dwóch metod: metody elektrokoagulacji (z wykorzystaniem procesów elektrochemicznych z użyciem prądu stałego) i metody roztwarzania metali (z wykorzystaniem procesów korozyjnych).

Procesy korozyjne, przebiegające na powierzchni zanurzonej w ściekach elektrody stalowej (anoda), prowadzą do roztwarzania tej elektrody zgodnie z poniższą reakcją jednostkową.



Towarzyszy temu do wydzielanie się wodoru na katodzie w postaci atomowej bądź cząsteczkowej w zależności od odczynu ścieków.

Dalej zarówno jony żelaza (II) jak i powstający wodór zostają wykorzystane w procesie oczyszczania ścieków na drodze czysto chemicznej bądź z udziałem mikroorganizmów.

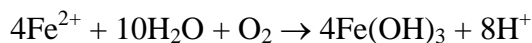
Powstające jony żelaza (II) tworzą tlenki, wodorotlenki czy sole, przyczyniając się do usuwania np. związków fosforu podobnie jak ma to miejsce w przypadku standardowej koagulacji solami żelaza.

Podobnie wygląda proces usuwania związków fosforu w przypadku zastosowania elektrokoagulacji. Tutaj jednak dodatkowo wymusza się utlenianie żelaza przy pomocy prądu. Różnica polega na tym, iż w przypadku metody roztwarzania metali proces przebiega samorzutnie, natomiast w przypadku elektrokoagulacji, jest on wymuszany (przyspieszany przez przyłożenie napięcia prądu stałego).

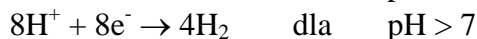
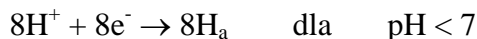
W obu przypadkach, w zależności od warunków prowadzenia procesu, reakcje przebiegające w toni ścieków mogą być różne. Obecność tlenu w roztworze prowadzić będzie do powstawania wodorotlenków żelaza (III) [5, 11, 12]. A mechanizm wyglądać będzie następująco:

Anoda:





Katoda:

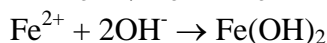


Sumarycznie:

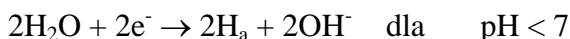


Brak tlenu skutkuje powstawaniem wodorotlenku żelaza (II) [5, 11, 12].

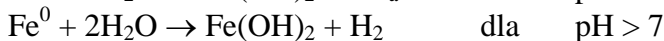
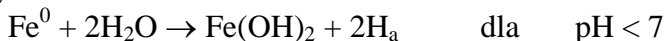
Anoda:



Katoda:



Sumarycznie:



Obecność innych jonów np.  $\text{Cl}^-$  również wpływa na przebieg reakcji z udziałem jonów żelaza w roztworze. Wytrącające się z roztworu wodorotlenki, tlenki czy sole żelaza, będą jeszcze podlegały procesom aglomeracji i sorpcji. Mechanizm jest więc dość skomplikowany, ale może zostać wykorzystany do usuwania np. związków fosforu ze ścieków.

Praca przedstawia porównanie efektów usuwania związków fosforu (ortofosforanów) ze ścieków z zastosowaniem metody roztwarzania metali i elektrokoagulacji.

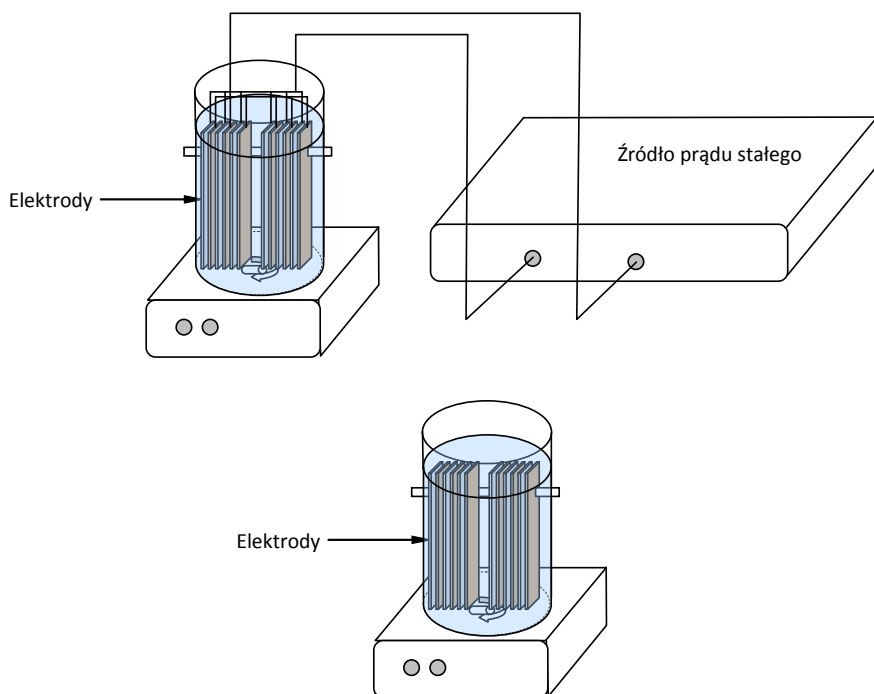
## 2. Metodyka

### 2.1. Budowa stanowiska

Badania prowadzono na sześciu stanowiskach badawczych. Każde stanowisko składało się z szklanego zbiornika, o średnicy 9 cm i wysokości 16 cm. Zbiornik zabezpieczono przed dostępem powietrza pokrywą. Stanowisko było wyposażone w mieszadło magnetyczne typ MS 11HS firmy

WIGO z elementem mieszającym w kształcie walca o średnicy 0,7 cm i długości 5 cm. Prędkość obrotów mieszadła wynosiła 1500 obrotów/min.

Badania prowadzono na ściekach syntetycznych. Ścieki syntetyczne uzyskano na skutek zanieczyszczenia wody wodociągowej odpowiednią dawką wodorooortofosforanu potasu ( $K_2HPO_4$ ). Stężenie ortofosforanów w sporządzonych ściekach wynosiło  $1,5 \text{ mg P/dm}^3$ . Ścieki sporządzano w dużym zbiorniku z którego pobierano po  $800 \text{ cm}^3$  na poszczególne stanowiska.



**Rys. 1.** Schemat stanowiska badawczego

**Fig. 1.** Scheme of the experimental stand

Do każdego stanowiska wprowadzono po 10 elektrod (5 elektrod ze stali czarnej i 5 elektrod ze stali nierdzewnej). Układając na przemian: elektroda wykonana ze stali czarnej – anoda i elektroda wykonana ze stali nierdzewnej – katoda. Elektrody przed użyciem przez okres 2 tygodni wystawione były na środowisko ściekowe celem aktywacji (uzyskania na powierzchni elektrod produktów korozji – tlenków żelaza). Aktywacja

elektrod zapewnia efektywniejszy przebieg procesów oczyszczania ścieków [1].

**Tabela 1.** Skład pierwiastkowy zastosowanych elektrod

**Table 1.** Elemental composition of electrodes used

rodzaj stali / rodzaj elektrody	Zawartość [%]								
	C	Mn	P	Al	N	S	Si	Cr	Ni
stal czarna / anoda	0,130	0,52	0,011	0,043	0,006	0,005	-	-	-
stal nierdzewna / katoda	0,024	1,64	0,027	-	0,049	0,002	0,39	10,1	8,1

Odstęp pomiędzy elektrodami wynosił 0,5 cm. Suma powierzchni zanurzonych części elektrod na jednym stanowisku wynosiła 1414 cm<sup>2</sup>.

Stanowiska podzielono na dwie grupy. Pierwszą grupę stanowiły trzy stanowiska w których elektrody mostkowano przy użyciu drutu miedzianego, aby zapewnić przepływ elektronów pomiędzy anodą i katodą. W pozostałych trzech stanowiskach każdą elektrodę włączono w obwód elektryczny prądu stałego i podawano prąd o natężeniu 0,7 A na jedno stanowisko.

W obu przypadkach anodę stanowiły elektrody wykonane ze stali czarnej.

## 2.2. Metody analityczne

Próbki ścieków pobierano bezpośrednio ze stanowisk badawczych po zdekantowaniu.

Analizę próbek na zawartość fosforu i żelaza prowadzono metodami spektrofotometrycznymi zgodnie z dołączonymi przez producenta metodykami pomiarowymi.

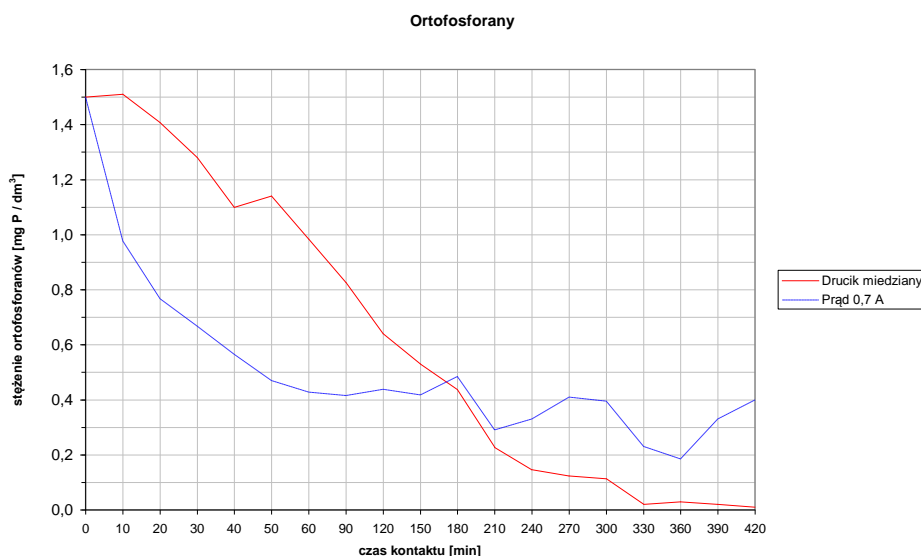
Stężenia badanych parametrów scharakteryzowano za pomocą średniej arytmetycznej.

### 3. Wyniki i dyskusja

W ramach prowadzonego doświadczenia porównywano efekty oczyszczania ścieków stosując metodę elektrokoagulacji i metodę roztwarzania metali. W obu przypadkach stosowano te same ścieki i badania prowadzono równoległe w tych samych warunkach.

Jedyną różnicę stanowiło przyłożenie napięcia prądu stałego do elektrod (elektrokoagulacja) bądź jego brak (metoda roztwarzania metali).

Stwierdzono znaczny spadek stężenia fosforu (ortofosforanów) w oczyszczanych ściekach syntetycznych, zarówno w przypadku stosowania metody roztwarzania metali (99%) jak i podczas elektrokoagulacji (73%) (rys. 2).



**Rys. 2.** Stężenie ortofosforanów w ściekach oczyszczanych metodą roztwarzania metali i elektrokoagulacji

**Fig. 2.** Orthophosphate concentration in sewage treated with the metal digestion method and electrocoagulation method

Podczas prowadzenia procesu elektrokoagulacji redukcja stężenia ortofosforanów w ściekach, w początkowym okresie doświadczenia (do 150 min) była wyższa niż podczas stosowania metody roztwarzania metali. Po upływie 20 min różnica wynosiła  $0,56 \text{ mg P/dm}^3$ , natomiast po upływie

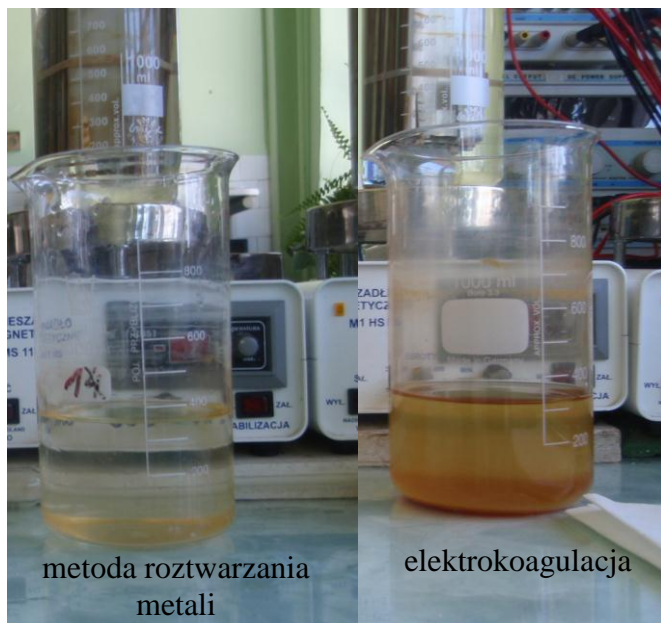
50 min różnica wynosiła 0,67, co stanowi 69% redukcje stężenia. Po upływie tego czasu stężenie związków fosforu (ortofosforanów) nie ulega już większym zmianom. Oba procesy osiągają podobną skuteczność (około 70% redukcja stężenia ortofosforanów) po upływie 180 min. W miarę trwania doświadczenia większą efektywność usuwania ortofosforanów uzyskiwała jednak metoda roztwarzania metali. Pod koniec doświadczenia (420 min) uzyskano stężenie ortofosforanów na poziomie 0,01 mg P/dm<sup>3</sup> (99% spadek stężenia) w przypadku stosowania metody roztwarzania metali, podczas gdy stosując elektrokoagulację najniższym osiągniętym stężeniem było 0,19 mg P/dm<sup>3</sup> (360 min).

Prowadząc doświadczenie obserwowano również efekt wtórnego zanieczyszczenia ścieków związkami żelaza. Studiując literaturę [1, 13, 14] można zasugerować, iż były to głównie różnego rodzaju tlenki i wodorotlenki żelaza na +2 i +3 stopniu utlenienia. Żelazo na +3 stopniu utlenienia pojawiało się zapewne na skutek napowietrzania się próbek podczas procesu mieszania.

Zaobserwowano, iż zdekantowane ścieki poddane procesowi elektrokoagulacji charakteryzowały się podobnym stężeniem żelaza ogólnego jak ścieki oczyszczane metodą roztwarzania metali. Obie metody (jak stwierdzono na podstawie pomiarów wagowych elektrod) wprowadzają do roztworu różne ilości żelaza, jednak ze względu na iloczyn rozpuszczalności stężenie żelaza w formie rozpuszczonej osiągnęło zapewne maksymalną wartość i było podobne w obu próbach.

Natomiast ilość żelaza w formie zawieszonyj była już różna (0). Metoda elektrokoagulacji wprowadza do roztworu większe ilości żelaza, stąd zapewne pojawienie się większej ilości rdzawych osadów w toni ścieków.

Wskazuje to na lepsze wykorzystanie jonów żelaza w przypadku stosowania metody roztwarzania metali oraz ogranicza nieco problem nadmiernej ilości powstających osadów. Będzie to jednak przedmiotem kolejnych badań.



**Rys. 3.** Zawiesiny w ściekach po zastosowaniu metody roztwarzania metali i elektrokoagulacji

**Fig. 3.** Suspension in sewages treated with the metal digestion method and electrocoagulation method

#### 4. Podsumowanie

Porównanie obu metod sugeruje, iż można przy ich pomocy uzyskać zadawalające efekty usuwania fosforu (ortofosforanów) ze ścieków. Po upływie 180 min osiągnięto podobny efekt usuwania ortofosforanów ze ścieków (około 70%). Różnica polega na szybkości procesu i jego efekcie końcowym. Szybciej proces redukcji stężenia ortofosforanów w ściekach postępuje w przypadku stosowania elektrokoagulacji, po upływie 50 min osiąga się już redukcję około 70%. Jednak przy dłuższym trwaniu doświadczenia nieco lepsze efekty uzyskuje się przy zastosowaniu metody roztwarzania metali (po 420 min osiągnięto stężenie ortofosforanów o 26, 33% niższe niż w przypadku zastosowania elektrokoagulacji), gdzie osiąga się nawet 99% spadek stężenia ortofosforanów w oczyszczanych ściekach.



Wymienne stosowanie obu procesów wydaje się być możliwe.

Z literatury wiadomo, iż elektrokoagulacja należy do dość kosztownych metod oczyszczania [5], zastosowanie w zamian metody roztwarzania metali mogłoby znacznie zmniejszyć koszty eksploatacyjne.

Należy również rozważyć koszty zużycia elektrod. Niniejsze wstępne badania wskazują na mniejsze zużycie elektrod w przypadku stosowania metody roztwarzania metali.

## Literatura

1. **Huang Y. H., Hang T. C.:** *Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous  $Fe^{2+}$ .* Water Research, 39, 1751÷1760, 2005.
2. **Chih-Hsiang L., Shyh-Fang K., Yu-Wei H.:** *Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide.* Water Research 37, 4109÷4118, 2003.
3. **Kyung-Hee S., Cha D. K.:** *Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron.* Chemosphere 72, 257÷262, 2008.
4. **Manta R., Taylor K. E., Biswas N., Bewtra J. K.:** *A continuous system for  $Fe^0$  reduction of nitrobenzene in synthetic wastewater.* Environ. Sci. Technol. 35 (15), 3231÷3236, 2001.
5. **Bayramoglu M., Kobya M., Can O. T., Sozbir M.:** *Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater.* Separation and Purification Technology 37, 117÷125, 2004.
6. **Sunger N., Bose P.:** *Autotrophic denitrification using hydrogen generated from metallic iron corrosion.* Bioresource Technology 100, 4077÷4082, 2009.
7. **Irdemez S., Demircioglu N., Yildiz Y. S., Bingul Z.:** *The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium and iron plate electrodes.* Separation and Purification Technology 52, 218÷223, 2006.
8. **Wysocka I., Krzemieniewski M.:** *The influence of the metal dissolution process on the final effect of phosphorus compounds removal from treated sewage.* Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 17, No. 3A, 596÷600, 2008.
9. **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, Vol. 4, 81÷84, 2009.

10. **Wysocka I.:** *The value of pH reaction, salinity, alkaline and acidity of sewage during the process of phosphorus compound removal using the metal dissolution method in comparison with other physical and chemical methods.* Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 18, No. 3A, 463÷468, 2009.
11. **Laruea O., Vorobieva E., Vub C., Durandb B.:** *Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions.* Separation and Purification Technology 31, 177 – 192, 2003.
12. **Daneshvar N.; Ashassi-Sorkhabi H., Tizpar A.:** *Decolorization of orange II by electrocoagulation method.* Separation and Purification Technology 31, 153÷162, 2003.
13. **Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L.:** *Electrocoagulation (EC) – science and applications.* Journal of Hazardous Materials, B84, 29÷41, 2001.
14. **Duan J., Gregory J.:** *Coagulation by hydrolysing metal salts.* Advances in Colloid Interface Science, 100-102, 475÷502, 2003.

## **Comparison of the Results of Orthophosphates Removal from Sewage Using Electrocoagulation Method and Metal Digestion Method**

### **Abstract**

There is a search in progress for some efficient methods of removing biogenic compounds from the treated sewage. Unquestionably, effective methods of phosphorus compounds removal include precipitation methods. The most common is the chemical precipitation method based on applying iron, aluminium or calcium salt to the solution and electrocoagulation. These methods utilise low solubility of metal phosphates and their sorption on the surfaces of the forming agglomerates. 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.

The method of iron solution should also be accounted into similar physical and chemical methods. The main difference between the aforementioned methods lies in the way of applying the precipitation agent to the solution. The method of iron solution is based on similar premises as the electrocoagulation method, however, metal ions here are dissolved into the solution as a result of

spontaneous corrosion processes and, due to the further transformations in the sewage environment, they are to be responsible for phosphorus removal.

The article presents comparative tests on a laboratory scale. The electrocoagulation method and metal digestion method were compared with regard to the effectiveness of orthophosphates removal from synthetic sewage. The comparison of both methods suggests that they can bring similar results of removing phosphorus (orthophosphates) from sewage. The process of reduction of concentration of orthophosphates in sewage occurs faster when the electrocoagulation method is used. However, with a longer test duration, better results are achieved using the metal digestion method.

It was also noted that both methods introduce different amounts of iron into the solution. The methods differ with regard to the amount of iron remaining in the sewage in a suspended form. This indicates a better use of iron ions in the metal digestion method and it slightly limits the problem of an excessive amount of sludge.

