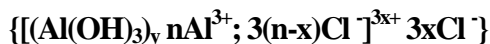


Aktualne problemy fizykochemii wody i ścieków

Smoczyński Lech¹ Skrzypczyńska Jolanta²

1. Koagulacja-flokulacja

Według KUHNA (1957) koagulacja to destabilizacja układu koloidalnego poprzez łączenie się ultramikroskopowych cząstek w większe skupiska-agregaty (**agregacja**), które po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów postrzega się jako kłaczkę (**flokulacja**) separującą się od roztworu w procesie opadania (sedymentacja), lub zbierania się na powierzchni (**flotacja**). Koagulacja chemiczna jest rozpowszechnioną metodą wspomagania biologicznego oczyszczania ścieków. Najczęściej stosowane koagulanty nieorganiczne to chlorki, lub siarczany VI glinu i żelaza III. Hydrolyza jonów Al^{3+} lub Fe^{3+} , zachodząca z odczynem kwaśnym, prowadzi do utworzenia w roztworze wodnym dodatniego zolu o następującej strukturze:



Dodatnie micelle $\{Fe(OH)_3\}$ lub $\{Al(OH)_3\}$ łączą się w większe skupiska-agregaty z ujemnymi micelami koloidów-zanieczyszczeń ściekowych, tworząc tzw. kłaczkę osadu w procesie zwanym z angielskiego **flokulacja**. Separacja osadu poprzez np. jego sedymentację prowadzi w prosty sposób do oddzielenia zanieczyszczeń od produktu oczyszczalni zwanego odpływem.

Opinią najskuteczniejszych koagulantów nieorganicznych cieszą się aktualnie PAC z angielskiego **P**oly **A**luminum **C**hloride (BOTTERO i in. 1988) oraz żelazian VI potasu (JIANG i LLOYD 2002). W odróżnieniu od sugerowanego od niedawna K_2FeO_4 PAC bywa stosowany w praktyce.

W świeżych kłaczkach osadu uzyskanego w wyniku chemicznej koagulacji zawiesiny krzemionki za pomocą PAC-u BOTTERO i in. (1988) stwierdzili obecność polikationów glinowych typu $\{Al_{13}^{7+}\}$. Z kolei eks-trapolacja np. do 7 powszechnie znanej reguły Schultzego-Hardyego (HSU 1995, WEISER 1950) ukazującej potężny wpływ wartościowości jonu koagulantu na jego zdolność koagulacyjną(CC):

¹ Prof. dr hab. Lech Smoczyński prof. zw.: Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie.

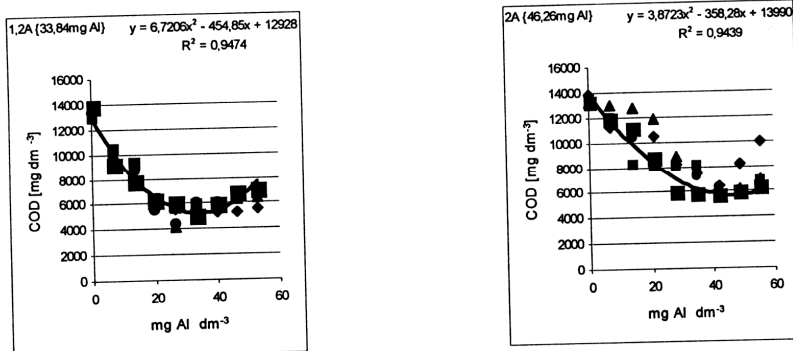
² Mgr Jolanta Skrzypczyńska: Olsztyńska Szkoła Wyższa im. J. Rusieckiego.

I: II: III: IV ... VII \approx 1 : 20 : 500 : 10000 ... 80000000

pokazuje, że nawet 0,1 %-owy udział polikationów $\{Al_{13}^{7+}\}$ w zastosowanym PAC-u zwiększy wydajność takiego koagulantu 10-krotnie. Trudno oczekiwać selektywnego udziału jonów o "dokładnym" wzorze $\{Al_{13}\}$ i "dokładnym" stopniu utlenienia +7 w procesie koagulacji ścieków za pomocą PAC-u, ale zróżnicowanie zdolności koagulacyjnej tych samych dawek jonów Al^{3+} pochodzących z:

- różnych rodzajów koagulantów glinowych np. PAC-u i $Al_2(SO_4)_3$,
 - tego samego typu koagulantu (np. PAC-u od różnych producentów)
- musi być uzależnione od zróżnicowanej ilości jonów glinu o wartościowości >3 typu $[Al_2(OH)_2]^{4+}$; $[Al_3(OH)_4]^{5+}$; czy $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$ (Exall i vanLoon 2003, Schecker i Driscoll 1987).

Jedynym wiarygodnym sposobem wyznaczania CC okazuje się metoda empiryczna polegająca na laboratoryjnym testowaniu badanego koagulantu. Z kolei prowadzenie eksperymentów w wielu powtórzeniach prowadzące do statystycznej wiarygodności wyników badań możliwe jest jedynie w układach modelowych, albowiem różnorodne układy naturalne takie jak np. ścieki charakteryzują się zbyt dużą zmiennością składu i właściwości. Podstawowym warunkiem jaki muszą spełniać ścieki modelowe jest ich wystarczająca podatność na proces chemicznej koagulacji.



Rys. 1. Usuwanie ze ścieków modelowych zanieczyszczeń określanych w skali ChZT za pomocą dwóch rodzajów PAC-u – "1,2A" i "2A" (nazwy handlowe).

Na rys 1. przedstawiono przykładowe wykresy uzyskiwane w wyniku tzw. laboratoryjnych "jar-testów" służących do określania optymalnej dawki koagulantu nieorganicznego. Zależności przedstawione na tym ry-

sunku to zmiany COD (ang. **C**hemical **O**xxygen **D**emand = Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu, ChZT – podstawowy parametr określający zanieczyszczenie ścieku) ścieków modelowych koagulowanych za pomocą wzrastających dawek jonów glinowych pochodzących z dwóch rodzajów PAC-u. Do bazy oryginalnych danych laboratoryjnych, drogą testowania i selekcji, "dopasowano" model matematyczny w postaci równania stopnia drugiego {paraboli, co potwierdza przebieg zależności $COD = f(mg\ Al\ dm^{-3})$ }, które umieszczono w prawym górnym narożniku każdego z wykresów. Poniżej wpisano wartość współczynnika determinacji (współczynnik korelacji R do kwadratu), którego wartość liczbowa stanowi miarę dopasowania zastosowanego modelu matematycznego do testowanej bazy danych. Opierając się na wyznaczonych wartościach $R = 0,9439 - 0,9474$, z odrobiną "dystansu" można zaryzykować stwierdzenie, że wybrany model paraboli "pasował" do zbioru danych laboratoryjnych z prawdopodobieństwem dochodzącym do 95%, co jest zadawalające nawet dla chemika analityka.

Dla warunku minimum paraboli $dy=0$ (pierwsza pochodna = 0), wyliczono współrzędną x (w $mg\ Al\ dm^{-3}$) dla PAC-u "1,2A" i PAC-u "2A", po czym okazało się że konsumpcja jonów Al^{3+} z "1,2A" wynosząca $33,84\ mg\ dm^{-3}$ (lewy górny narożnik wykresu) w warunkach dawki optymalnej była ok. 1,4 razy niższa, aniżeli z "2A". Odpowiednie wartości ChZT obliczone dla warunku $dy=0$, a więc dla optymalnej dawki koagulantu wyniosły odpowiednio: 5232 (1,2A) i 5703 (2A). W konsekwencji oznacza to, że 1,4-krotnie niższa dawka Al^{3+} z "1,2A" zapewnia korzystniejsze=niższe ChZT wynoszące 5232, aniżeli odpowiednio wyższa dawka Al^{3+} z "2A", gdzie ChZT "w warunkach optimum" wynosi aż 5703.

Jedynym wyjaśnieniem tych jednoznacznie stwierdzonych różnicowań może być wspomniana wyżej większa ilość polikationów glinu o wartościowości $> +3$ w układzie koagulowanym za pomocą "1,2A", niż w układzie koagulowanym za pomocą "2A".

2. Rozmiar fraktalny ageatów-kłaczków

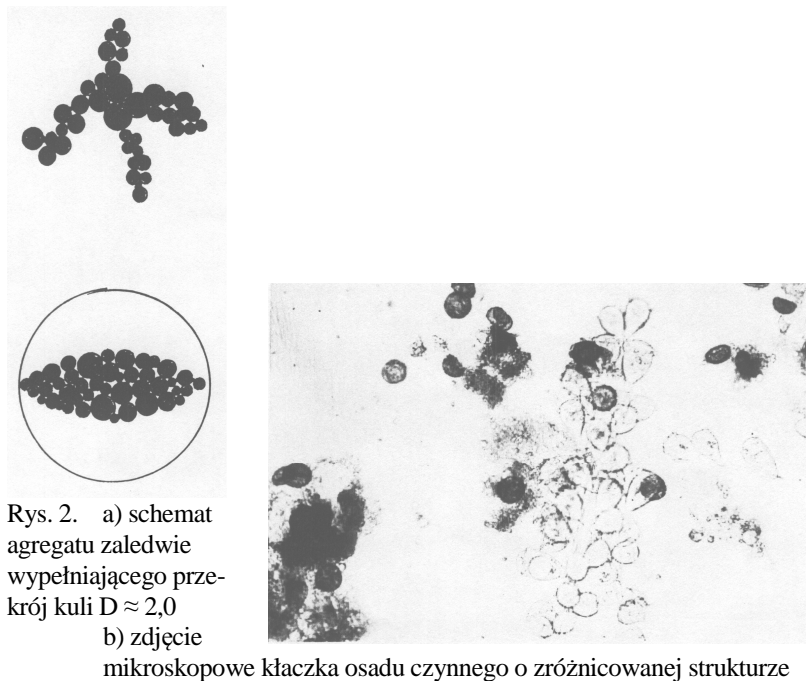
Chaos i fraktale, ich piękno i forma geometryczna stanowią zupełnie nowe terytorium do badań laboratoryjnych i teoretycznych, fundamentalnych i użytkowych. Teoria fraktali, rozwinięta przez MANDELBROTA (1983) wydobywając matematykę z mroków antyku prosto w 21 wiek, umożliwia oryginalne, ilościowe charakteryzowanie wielu struktur o niedefiniowalnej formie i regularności. Rozmiar fraktalny D,

występujący w wyrażeniu:

$$M(R) \propto R^D$$

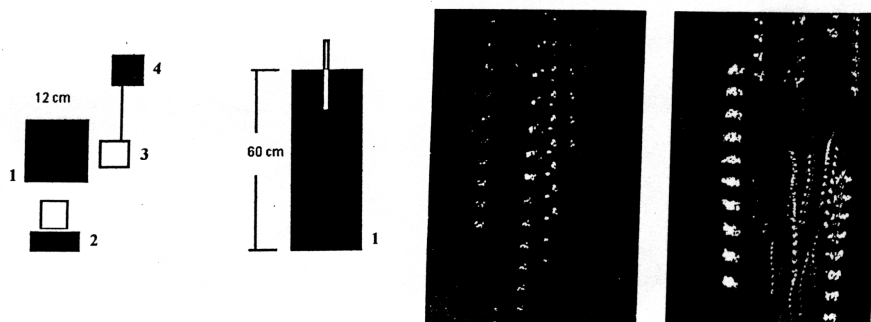
gdzie "M" jest masą zawartą w sferze o promieniu (lub średnicy) "R"

umożliwia rozważanie np. struktur w małym stopniu "wypełnionych" masą, niemożliwych do opisanego za pomocą prostych definicji euklidesowych. Euklidesowa linia, płaszczyzna (powierzchnia), objętość (sfera), charakteryzuje się D wynoszącym odpowiednio 1, 2 lub 3. Rozmiar fraktalny postrzępionych obiektów, takich jak agregaty-kłaczkosady ściekowego – rys. 2, nie dość że nie przyjmuje wartości liczb całkowitych, to dość często bywa mniejszy od 2, co można interpretować następująco: "substancja stała nie dość, że nie wypełnia przestrzeni w jakiej ją obserwujemy, ale nie jest w stanie nawet wypełnić powierzchni utworzonej w wyniku przekroju tej przestrzeni".



Agregacja jest procesem ważnym zarówno z teoretycznego, jak i praktycznego punktu widzenia, albowiem np. struktura kłaczkosady ściekowego może mieć duże znaczenie przy optymalizacji funkcjonowania oczyszczalni ścieków. Parametry osadu są często skorelowane z jakością odpływu – produktu oczyszczalni. Zwarta struktura kłaczków ułatwia ich odwadnianie na prasie, bądź w wirówce, istotnie wpływając na koszty oczyszczalni. Jednocześnie "postrzępione" agre-

gaty o rozwiniętej powierzchni, poprzez skuteczne sorbowanie zanieczyszczeń ze ścieków, istotnie wspomagają proces ich oczyszczania. Optimum technologiczne wymaga więc kompromisu, generując potrzebą badań naukowych w zakresie natury i struktury agregatów-kłaczków osadu ściekowego.



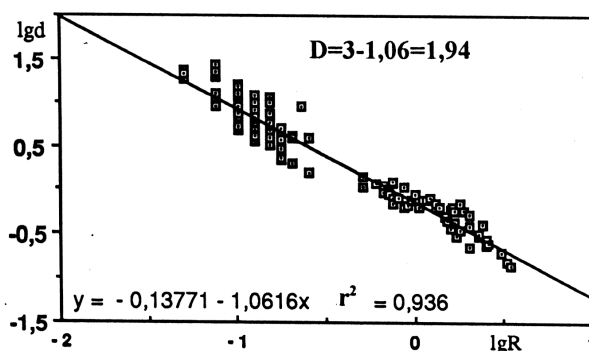
Rys. 3. a) zestaw aparaturowy złożony z: 1-kolumny, 2-aparatu fotograficznego, 3-lampy błyskowej i 4-zasilania lampy zapewniającego jej błysk dokładnie co 3 s;

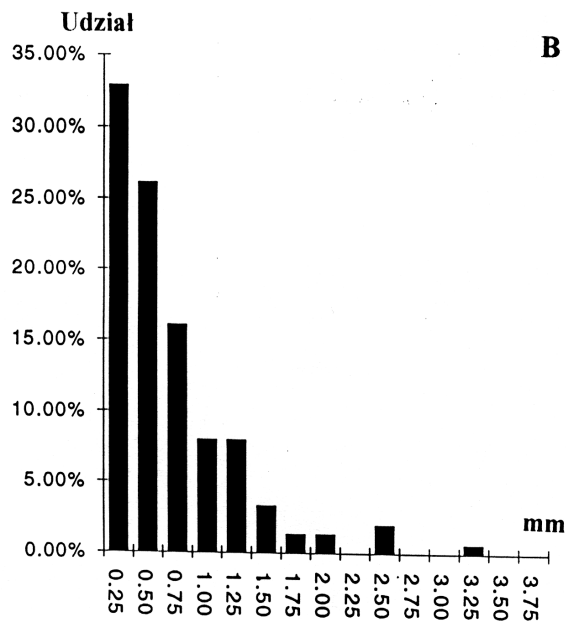
b) przykładowy fotografie "szybkości i wymiaru" opadających kłaczków.

Zastosowanie zestawu aparaturowego przedstawionego na rys. 3 umożliwia jednoczesny pomiar szybkości opadania i wymiaru kłaczków np. z odpowiednich fotografii – rys. 3. Korzystając z powszechnie znanego prawa Stokesa " $d \propto V/R^2$ " i definicji rozmiaru fraktalnego D , łatwo można wprowadzić następującą zależność logarytmiczną:

$$\lg d \propto (D-3)\lg R$$

gdzie: V - szybkość opadania agregatu, R - średnica agregatu, D - rozmiar fraktalny.





Rys. 4. Przykładowe wykresy dystrybucji wymiarów agregatów oraz zależności $\lg d = f(\lg R)$

Wyniki badań laboratoryjnych konwertuje się najczęściej do zależności ilustrowanych przykładowymi wykresami przedstawionymi na rys. 4. Nachylenie prostej $\lg d \propto x(D-3)\lg R$ umożliwi obliczenie D , a znajomość dystrybucji wymiarów agregatów kłaczków stwarza duże możliwości obliczeniowe o naturze fundamentalnej. Już proste zestawienie dwóch rodzajów kłaczków o tej samej dystrybucji wymiarów i różnym D np. $D_1=1,89$ i $D_2=1,64$ pokazuje, że udział fazy stałej w statystycznym kłaczkach 1 jest $(a)^{1,89}/(a)^{1,64} = 8,8$ razy większy niż w statystycznym kłaczkach 2.

SMOCZYŃSKI i WARDZYŃSKA (1996) przeprowadzili dość skomplikowane obliczenia w celu porównania udziału fazy stałej w dwóch (statystycznych) grupach kłaczków różniących się jednocześnie dystrybucją wymiarów i rozmiarem fraktalnym. Literaturowe dane LATRIGES (1992) o budowie koloidowych jednostek zastosowanej w badaniach modelowej zawiesiny krzemionki Ludox doprowadziły do matematycznego udowodnienia, że pierwsza zbadana grupa kłaczków zawiera 18,5 razy cząsteczek SiO_2 w jednostce objętości, aniżeli druga badana grupa kłaczków-agregatów. W realiach laboratoryjnych najczęściej wyznacza się rozmiar fraktalny następujących agregatów/kłaczków:

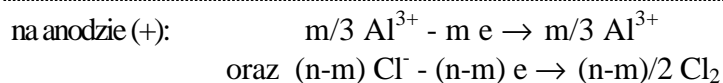
- a) uzyskanych przy różnym pH układu,
- b) otrzymanych przy zastosowaniu różnych koagulantów,
- c) tego samego osadu o zbliżonej dystrybucji wymiarów, a różnym D,
- d) tego samego osadu o zbliżonym D, a różnej dystrybucji wymiarów,
- e) uzyskanych przy optymalnej i np. podwójnej ("przedawkowanie") dawce koagulantu,
- f) różnych osadów o różnym D i różnej dystrybucji wymiarów np. kłaczkę świeżę, tj. w drugiej godzinie po koagulacji oraz "stare" tj. 18-24h po koagulacji.

Badania laboratoryjne prowadzone przy użyciu aparatury zilustrowanej na rys. 3 doprowadziło dotąd do sformułowania następującej grupy wniosków o charakterze fundamentalnym i użytkowym:

1. Przy zastosowaniu prostej metody fotograficznej można badać proces makroskopowej agregacji oraz precyzyjnie wyznaczać wartość rozmiaru fraktalnego D.
2. Wartość liczbowa D ilościowo określa takie cechy kłaczkę/agregatu osadu (np. ściekowego) jak stopień postrzępienia i inne nieregularności, do opisu których trzeba by użyć złożonej i mało precyzyjnej nomenklatury.
3. Agregaty osadu uzyskanego w procesach koagulacji chemicznej oraz elektrokoagulacji są obiektami "samopodobnymi".
4. Parametry tworzenia kłaczków/agregatów osadu wpływają na D w sposób na tyle logiczny i jasny do interpretacji, iż umożliwiają wykorzystanie wartości liczbowej rozmiaru fraktalnego, jako wskaźnika analitycznego nowej generacji.
5. Ciągły pomiar oraz kontrola D osadu może w znacznym stopniu usprawnić funkcjonowanie niektórych oczyszczalni ścieków.

3. Elektrokoagulacja i elektROUTLENIANIE

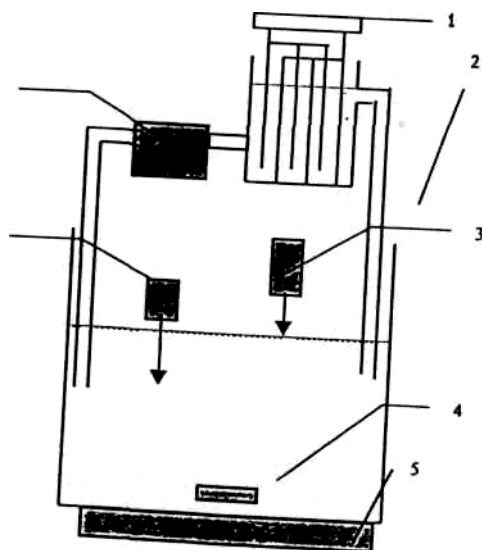
W czasie elektrolizy roztworu wodnego z rozpuszczalną anodą żelazną, lub aluminiową w obecności jonów chlorkowych (FOYN 1980; GROTERUD i SMOCZYŃSKI 1986,1991) zwykle przebiegają następujące główne procesy elektrodowe (VIK 1982):



Przemianom tym towarzyszy podstawowy proces uboczny, którym jest tlenowa polaryzacja katody:



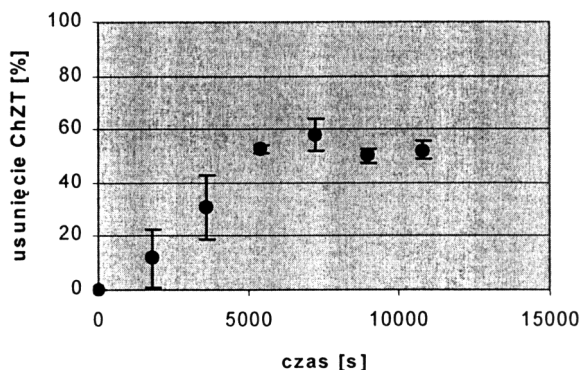
Wydzielające się na anodzie kationy metalu Al^{3+} bądź Fe^{3+} , hydroli-
zują tu łatwiej, niż w procesie koagulacji, bowiem sprzyja temu lekko
zasadowy odczyn układu, będący rezultatem tlenowej polaryzacji
katody. Mechanizm flokulacji najprawdopodobniej zbliżony jest do
tworzenia kłaczków podczas koagulacji chemicznej ścieków.



Rys. 5. Przykładowy zestaw aparatury do badania procesu recykulacyjnej elektrokoagulacji ścieków: 1-elektrolizer i system sterujący, 2-zbiornik ze ściekami, 3- biureta do dozowania 1m HCl, 4 i 5 - mieszadło magnetyczne, 6- pH-metr, 7-pompa do recykulacji ścieków.

Zestaw laboratoryjny przedstawiony na rys. 5 umożliwi dynamiczne badanie procesu oczyszczania ścieków (np. modelowych) metodą elektrokoagulacji recykulacyjnej. Konstrukcja elektrolizera zapewnia maksimum kontaktu przepływających ścieków z powierzchnią elektrod. System sterujący, utrzymując stałe natężenie prądu i rejestrując zmiany napięcia (chronopotencjometria), bądź stałe napięcie z rejestracją natężenia (chronoamperometria) jednocześnie co 256s (GROTERUD i SMOCZYŃSKI 1986) zmienia kierunek prądu na elektrodach, zapobiegając tym samym niepożądaną pasywacji elektrod (straty energii elektrycznej) – elektroda stanowiąca anodę każdorazowo oczyszcza swą powierzchnię rozpuszczając się zgodnie z w/w równaniem reakcji anodowej. W celu zapobiegania nadmiernej alkalizacji układu pH reguluje się dodając 1m roztwór HCl z odpowiedniej biurety. Z dużego zbiornika ustawicznie lekko mieszanych ścieków, co pewien czas pobiera się próby do analiz i po-

miarów fizykochemicznych. Duża objętość zbiornika ze ściekami zapewnia długi czas trwania elektrolizy (ułatwiona kontrola i "panowanie" nad procesem), zapewniając jednocześnie, w niewielkim przybliżeniu, stałą ilość cieczy w układzie, mimo "nieodwracalnego" pobrania pewnych objętości do analizy.



Rys. 6. Zmiany ChZT ścieków modelowych oczyszczanych metodą elektrokoagulacji recykulacyjnej.

Na rys. 6 przedstawiono przykładowy wykres zmian ChZT ścieków modelowych recyklujących z szybkością $0,233 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pomiędzy dużym zbiornikiem, a elektrolizerem (rys. 5) w czasie ok. 3 godzin przy $I_{\text{const}} = 0,2 \text{ A}$. Po upływie ok. 2 godzin elektrokoagulacji przy pH utrzymywanym w zakresie 5,6 do 6,0 stwierdza się ok. 50-60 %owe obniżenie ChZT badanych ścieków, co z praktycznego punktu widzenia jest wynikiem godnym uwagi.

Elektrokoagulacja wody i ścieków zawsze była i ciągle jest alternatywą chemicznej koagulacji. Do zasadniczych zalet metody elektrokoagulacyjnej należą: łatwość precyzyjnego sterowania układem oraz zwartość niezbędnej instalacji (GROTERUD i SMOczyński 1986, VIK 1982). Elektrokoagulacja może stać się realną alternatywą koagulacji chemicznej w następujących okolicznościach i sytuacjach:

- przy taniej i dostępnej energii elektrycznej,
- przy dostępności substancji podwyższających przewodnictwo układu - np. wody morskiej (FOYN 1980, SHENG 1998),
- braku przestrzeni na budowę oczyszczalni,
- potrzeby transportu na dalekim dystansie, albowiem np. odpowiednie elektrody aluminiowe stanowią mniej niż 10% masy $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$.

Zwarty zestaw elektrokoagulacyjny stanowić może interesujące

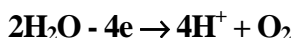
rozwiązanie jako np. przydomowa oczyszczalnia ścieków (CHEN 2000). Przykładowo w Parku Narodowym nad norweskim fiordem energia elektryczna jest dostępna i bardzo tania, wymogi ochrony środowiska bardzo wysokie, a dojazd ciężkim sprzętem utrudniony.

Poznanie podobieństwa i różnic w mechanizmie procesów elektrokoagulacji (SHENG 1998) i koagulacji chemicznej jest więc zadaniem nie tylko fundamentalnej natury, ale i ma duże znaczenie praktyczne.

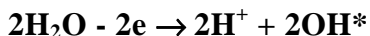
Elektrochemiczne utlenianie zanieczyszczeń ścieków nie jest powszechnie stosowane i w praktyce ogranicza się do sytuacji wymagających "drastycznych" warunków prowadzenia procesu np. przy oczyszczaniu ścieków zawierających barwniki syntetyczne, odcieków z wysypisk, ścieków petrochemicznych, garbarskich, czy z wytwórni substancji zapachowych (NAUMCZYK 2001).

Najczęściej wykorzystywanym procesem jest utlenianie zanieczyszczeń za pomocą chloru wydzielonego na anodzie, który z wodą daje mieszaninę HCl i HClO. W wyniku dalszego anodowego utleniania chloranu (I) przechodzą w chlorany (V) o dość wysokim potencjale utleniającym.

Ścieki o wysokim stężeniu jonów siarczanowych (VI) np. celulozowo-papiernicze stwarzają możliwość anodowego generowania jonów $S_2O_8^{2-}$. Jony te są jednak słabszym utleniaczem, niż rodzina utleniaczy "chlorowych", stąd uwagę skupia się tutaj na konkurencyjnej reakcji anodowego otrzymywania tlenu:



Zastosowanie anod o dużym nadpotencjale względem tlenu hamuje tę reakcję, wywołując jednocześnie reakcje prowadzące do powstawania rodników hydroksylowych, będących najsilniejszymi utleniaczami, wykorzystywanymi w oczyszczaniu ścieków:



Na anodach o dużym nadpotencjale względem tlenu, przy niskim pH wytwarzany jest także ozon. Utlenianie zanieczyszczeń zawartych w ściekach odbywać się może za pomocą utleniacza wytwarzanego i regenerowanego w czasie elektrolizy, np. za pomocą jonów Co^{3+} , czy BaO_2^+ .

Duża grupa zanieczyszczeń organicznych ścieków może bezpośrednio ulegać utlenianiu anodowemu. Mechanizm bezpośredniego utleniania anodowego obejmuje wiele reakcji (NAUMCZYK 2001). Pierwszym etapem jest powstanie kompleksu tlenku metalu z rodni-

kiem hydroksylowym:



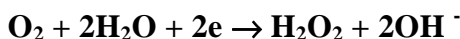
Kompleks ten może ulegać rozkładowi, dając tlen wg równania reakcji:



W przypadku metali szlachetnych (Mes) mogą powstawać tlenki o wyższym stopniu utlenienia, np. IrO_3 , które jako nietrwałe ulegają natychmiastowemu rozkładowi:



W procesie pośredniego elektROUTLENIANIA zanieczyszczeń wykorzystywane są również procesy katodowe. Stosując odpowiednio przygotowane katody węglowe lub grafitowe, o dużym nadpotencjale względem wodoru, przy jednoczesnym napowietrzaniu przestrzeni katodowej, można otrzymać nadtlenek wodoru (NAUMCZYK 2001):



Bezpośrednie wykorzystanie powstałego nadtlenku wodoru, ze względu na jego umiarkowane właściwości utleniające, znalazło zastosowanie do elektROUTLENIANIA tylko silnych reduktorów typu formaldehydu. Z tego powodu wytwarzanie H_2O_2 jest na ogół wstępnym etapem elektrochemicznie indukowanej reakcji Fentona (RAJESHWAR i IBANEZ 1997):



Przeprowadzenie tej reakcji wymaga dodatkowo utrzymywania w przestrzeni katodowej wartości pH na poziomie 3-5 oraz obecności jonów Fe (II). Metodą **Elektro-Fentona** utlenia się substancje organiczne w ściekach wspomagając często proces za pomocą promieniowania UV. Takie utlenianie można prowadzić jednocześnie z procesem elektROUTLENIANIA anodowego, po oddzieleniu przestrzeni katodowej od anodowej za pomocą przegrody. Reakcję Fentona można przeprowadzić stosując anody żelazne i dodając do oczyszczanych ścieków roztworu mocnego kwasu i nadtlenku wodoru, bowiem żelazna anoda rozpuszczając się wytwarza jony Fe (II).

Literatura

- Bottero J.Y., Tchoubar D., Axelos M.A., Quinne P. 1988. *Langmuir* 6.
 Chen X. 2000. *Separation and Purification Technology* 19.
 Exall K.N., vanLoon G.W. 2003. *Water Research* 37.
 Foyen E. 1980. *Technisk Ukeblad* 15 (Norway).

- Groterud O., Smoczyński L. *Water Research* 20.
- Hsu J.P., Kuo Y.Ch. 1995. *Journal of Colloid and Interface Science* 174.
- Jiang J., Lloyd B. 2002. *Water Research* 36.
- Kuhn A. 1957. *Chemia koloidów*. PWN W-wa.
- Latriges B. 1992. ASA CCSA CMS Annual Meeting, Minneapolis US 1-5.11.
- Mandelbrot B.B. 1983. *The fractal geometry of nature*. Freeman, New York.
- Naumczyk J. 2001. *Prace Naukowe. Inżynieria Środowiska* 38. Politechnika W-wa.
- Rajeshwar K., Ibanez J.G. 1997. *Environmental Electrochemistry*. Academic Press.
- Schecker W.D., Driscoll C.T. 1987. *Water Research* 23.
- Sheng H. Lin 1998. *Water Research* 32.
- Smoczyński L., Wardzyńska R. 1996. *Journal of Colloid and Interface Science* 183.
- Vik E.A. 1982. Vandagene 1982. SINTEF/NTH, Trondheim Norway.
- Weiser H.B. 1950. *A textbook of colloid chemistry*. J. Wiley&Sons Ltd, London.