



POLITECHNIKA

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Warszawskiej

451933225054487

ISSN 1234-4338

PRACE NAUKOWE • INŻYNIERIA ŚRODOWISKA • z. 38

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Warszawskiej

J II 1622

Jeremi Naumczyk

# ELEKTROUTLENIANIE ZANIECZYSZCZEŃ W ZASTOSOWANIU DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW GARBARSKICH



OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ  
WARSZAWA 2001

## **Spis rzeczy – Contents**

|                                                                                                                            |   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| J e r e m i N a u m c z y k – ElektROUTLENIANIE zanieczyszczeń w zastosowaniu<br>do oczyszczania ścieków garbarskich ..... | 3 |
| Electrooxidation in the purification of tannery wastewater                                                                 |   |

J II 1622

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA**

**PRACE NAUKOWE  
INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z. 38**



**WARSZAWA 2001**

**OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ**

79224

REDAKTOR DZIAŁOWY

Bogdan Mizieliński

OPINIODAWCY

Jerzy Bieliński

Jan Dojlido

Opracowanie redakcyjne – Teresa Woźniak

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2001

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

00-644 WARSZAWA, POLNA 50, TEL. 825-75-18

PUBLISHING HOUSE OF THE WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

00-644 WARSAW, POLNA 50, PHONE: 825-75-18

---

Arkuszy drukarskich 8,25. Druk ukończono w lipcu 2001 r. Zam. nr 116/2001  
Drukarnia Oficyny Wydawniczej PW, ul. Kopińska 12/16, 02-321 Warszawa, tel. 660-40-26

**Jeremi Naumczyk**

Instytut Systemów Inżynierii Środowiska

## **ELEKTROUTLENIANIE ZANIECZYSZCZEŃ W ZASTOSOWANIU DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW GARBARSKICH**

Rękopis dostarczono 15.05.2001 r.

Badania nad oczyszczaniem ścieków garbarskich wykazały, iż elektROUTLENIANIE pośrednie, z udziałem chloru wydzielonego na anodzie, pozwala na całkowite usunięcie jonów amonowych oraz znaczne zmniejszenie wartości ChZT, sięgające 77%. Wśród sześciu badanych anod największą aktywnością odznaczała się anoda  $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{PdO}_2$ . Ustalono równanie opisujące kinetykę zmian ChZT, równanie uzależniające spadek wartości ChZT od ładunku elektrycznego oraz równanie uzależniające wydajność prądową procesu obniżania wartości ChZT od początkowych stężeń reagentów – chlorków, azotu amonowego i ChZT. W celach porównawczych ścieki poddano oczyszczaniu wysokoefektywnymi metodami utleniania, wśród których najbardziej efektywną okazała się metoda  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , za pomocą której osiągnięto spadek wartości ChZT do 78%. Zbadano wpływ wstępnego podczyszczania ścieków – za pomocą koagulacji, elektrokoagulacji i wymienionych metod utleniania – na efekt elektROUTLENIANIA anodowego. Zastosowano również sprzężony proces – elektROUTLENIANIE anodowe + proces Elektro-Fentona. Uzyskany w tym procesie stopień redukcji ChZT był znacznie wyższy od uzyskanego wyłącznie w procesie elektROUTLENIANIA anodowego. Ścieki surowe oraz oczyszczone wymienionymi metodami poddano badaniom GC-MS, w wyniku których zidentyfikowano i oznaczono półilościowo wiele produktów elektROUTLENIANIA.

### **1. WPROWADZENIE**

Wzrost wymagań stawianych ściekom przemysłowym odprowadzanym do odbiornika powoduje konieczność stosowania wysokoefektywnych metod ich oczyszczania. Usunięcie ze ścieków biochemicznie trudno rozkładalnych zanie-

czyszczeń organicznych wymaga często stosowania metod utleniania opartych na wytwarzaniu rodników hydroksylowych, o wysokim potencjale redoks. Rodniki te wytwarzane są w różnych procesach, w których uczestniczą co najmniej dwa spośród następujących głównych czynników: ozon, nadtlenek wodoru i promieniowanie UV. Rodniki te wytwarzane są również w procesie elektrolizy, z udziałem odpowiednich elektrod – zarówno katod, jak i anod.

Podczas elektrolizy roztworów mogą zachodzić procesy bezpośredniego utleniania anodowego oraz procesy utleniania pośredniego, za pomocą utleniacza wytwarzanego w wyniku procesu zarówno anodowego, jak i katodowego. Utleniaczami wytwarzanymi zarówno w procesie katodowym, jak i anodowym są rodniki hydroksylowe, natomiast na anodzie wytwarzany jest m.in. chlor atomowy, będący silniejszym utleniaczem od chloru cząsteczkowego. Z tego powodu elektROUTLENIANIE bywa też zaliczane do wysokoefektywnych metod utleniania.

Ścieki garbarskie, oprócz związków trudno ulegających biodegradacji, zawierają duże ilości jonów amonowych i chlorkowych. Powstający na anodzie chlor reaguje z jonami amonowymi, dając chloraminy, które dalej mogą utleniać związki organiczne, a w szczególności związki zawierające grupę aminową. Fakt ten był jednym z powodów rozpoczęcia badań nad zastosowaniem elektROUTLENIANIA pośredniego w oczyszczaniu ścieków garbarskich.

Metody elektROUTLENIANIA stosowane były do oczyszczania ścieków już na początku XX wieku. W ostatnich latach obserwuje się duży wzrost zainteresowania tymi metodami. Spowodowane jest to w znacznym stopniu wprowadzeniem do zastosowania nowych, bardziej efektywnych elektrod.

Ścieki garbarskie wydają się być ciekawym obiektem badań nad zastosowaniem do ich oczyszczania procesu elektROUTLENIANIA i innych wysokoefektywnych metod utleniania. Powodem tego jest nie tylko skład tych ścieków, ale również znikoma ilość prac opublikowanych dotychczas na ten temat. W chwili rozpoczęcia opisanych tu badań nie znaleziono żadnych publikacji na ten temat.

Celem niniejszej pracy było zbadanie procesu elektROUTLENIANIA zanieczyszczeń w ściekach garbarskich, w aspekcie zastosowania tego procesu w oczyszczaniu ścieków. Realizacja tego zadania obejmowała wykonanie badań mających na celu:

- Porównanie wybranych anod pod względem efektywności w pośrednim elektROUTLENIANIU azotu amonowego i sumy zanieczyszczeń organicznych (ChZT).
- Określenie efektywności elektROUTLENIANIA w ściekach: azotu organicznego, surfaktantów anionowych, siarczków i tanin.
- Określenie wpływu stężeń zanieczyszczeń w ściekach na ich elektROUTLENIANIE.
- Określenie wpływu parametrów elektrolizy – gęstości prądu i czasu procesu – na efekt elektROUTLENIANIA.

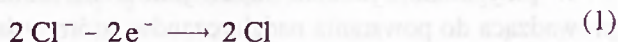
- Określenie wpływu wstępnego podczyszczania ścieków na efekt ich oczyszczania elektrochemicznego. W ramach tych badań oczyszczaniu elektrochemicznemu poddano: ścieki garbarskie surowe, ścieki oczyszczane biologicznie na terenie garbarni, ścieki surowe poddane wstępnej koagulacji i elektrokoagulacji oraz ścieki surowe oczyszczane wstępnie wybranymi metodami, opartymi na wytwarzaniu rodników hydroksylowych.
- Zbadanie możliwości sprzężenia elektroutleniania i reakcji Fentona w procesie elektrochemicznego oczyszczania ścieków garbarskich. W badaniach tych reakcję Fentona indukowano w przestrzeni katodowej, natomiast w przestrzeni anodowej zachodził proces elektroutleniania.
- Porównanie efektu elektrochemicznego oczyszczania ścieków z efektem uzyskanym za pomocą wybranych metod opartych na wytwarzaniu rodników hydroksylowych.
- Jakościowe i ilościowe oznaczenie substancji obecnych w ściekach poddawanych elektrolizie i produktów powstających w procesie ich elektroutleniania oraz próbę wyjaśnienia mechanizmu procesu.
- Oznaczenie stężeń innych substancji biorących udział w procesie elektrolizy.
- Opis matematyczny procesów elektroutleniania zanieczyszczeń.

## 2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### 2.1. PODSTAWY ELEKTROCHEMICZNYCH METOD OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Procesy elektrochemicznego oczyszczania ścieków są przedmiotem wielu opracowań monograficznych [1–4] oraz artykułów przeglądowych, publikowanych również w Polsce [5–7].

W elektrochemicznym oczyszczaniu ścieków najczęściej wykorzystywanym procesem jest utlenianie substancji za pomocą chloru wydzielonego na anodzie wg reakcji



Powstający chlor atomowy przekształca się w chlor cząsteczkowy, który reaguje natychmiast z wodą, dając chlorowódór, kwas chlorowy(I) i chlorany(I)

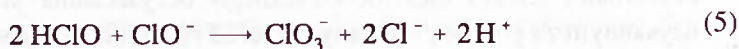


Ilość wydzielonego chloru zależy od stężenia jonów chlorkowych. Wykorzystanie powyższych reakcji w oczyszczaniu ścieków jest więc tym większe, im wyższe jest stężenie jonów chlorkowych w ściekach i im łatwiej zachodzi reakcja wydzielonego chloru z zanieczyszczeniami.

Powstający jon chloranowy(I) może ulegać dalszemu utlenianiu anodowemu do jonu chloranowego(V), wg reakcji zwanej reakcją Foerстера [8]



Reakcja powstawania chloranów(V) może zachodzić również w roztworze wodnym

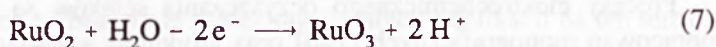


Według badań Czarnetzkiego i Janssena [8], wydajność prądowa reakcji (4) na anodzie Ti/RuO<sub>2</sub> wzrasta wraz ze wzrostem gęstości prądu, a spada wraz ze wzrostem pH i stężenia chlorków. Według innych autorów [9, 10] wydajność reakcji (4) jest bardzo mała i zależy również od materiału anody. Wydajność reakcji chemicznej (5) jest niewielka i wzrasta wraz ze wzrostem pH i temperatury [9].

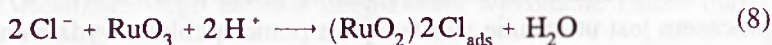
Szczegółowy mechanizm powstawania chloru na anodzie nie jest do końca wyjaśniony. Trasatti [11] w swoim przeglądowym artykule prezentuje mechanizmy jego powstawania proponowane przez różnych autorów. Według jednego z przedstawionych mechanizmów jony chlorkowe tworzą z zaadsorbowanym na anodzie atomem tlenu rodnik OCl<sup>•</sup>.



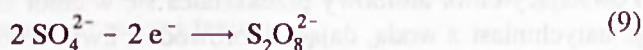
Według innego, następuje utlenienie tlenu metalu tworzącego anodę



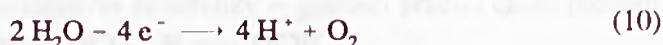
utleniającego jony chlorkowe wg schematu



W przypadku wysokich stężeń jonów siarczanowych(VI) zachodzi reakcja prowadząca do powstania nadsiarczanów, które w środowisku obojętnym i alkalicznym są utleniaczami słabszymi od chloru [12, 13]



Procesem konkurencyjnym dla powyższych reakcji jest powstawanie tlenu

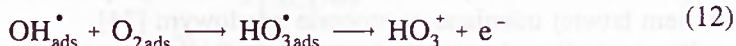


Zastosowanie anod o dużym nadpotencjale względem tlenu hamuje tę reakcję, wywołując jednocześnie reakcje prowadzące do powstawania rodników hydroksylowych, będących najsilniejszymi utleniaczami, wykorzystywanymi w oczyszczaniu ścieków [2, 5]



Rodniki te są adsorbowane na powierzchni anody, a następnie utleniają zanieczyszczenia organiczne. Powstawanie rodników  $\text{OH}^\bullet$  zachodzi ze szczególną intensywnością na anodzie zawierającej jako czynnik katalityczny  $\text{SnO}_2$  [14], a tylko minimalnie na anodach zawierających wyłącznie Pt,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  [15].

Na anodach o dużym nadpotencjale względem tlenu wytwarzany jest również ozon [4, 16, 17]. Powstaje on przypuszczalnie przy małej wartości potencjału anody ( $E^0 = -1,51 \text{ V}$ ), z zaadsorbowanych na anodzie rodników hydroksylowych, wg reakcji [4]



Wytwarzanie anodowe ozonu zachodzi z większą wydajnością przy niskim pH [4].

Innym typem pośredniego elektrochemicznego utleniania zanieczyszczeń jest zastosowanie utleniacza wytwarzanego i regenerowanego w czasie procesu elektrolizy. Utleniaczami tymi mogą być jony:  $\text{Co(III)}$  [18],  $\text{Ag(II)}$  [19] i  $\text{BaO}_2^+$  [20].

Wiele zanieczyszczeń organicznych może ulegać bezpośredniemu utlenianiu anodowemu [1–4]. Procesy te zachodzą z dużą wydajnością tylko wtedy, gdy w reakcji anodowej nie są wytwarzane wymienione utleniacze.

W procesie pośredniego elektROUTLENIANIA zanieczyszczeń wykorzystywane są również procesy katodowe. Stosując odpowiednio przygotowane katody węglowe lub grafitowe, o dużym nadpotencjale względem wodoru, napowietrzając jednocześnie przestrzeń katodową, można otrzymać nadtlenek wodoru [4]



Bezpośrednie wykorzystanie powstałego nadtlenku wodoru, ze względu na jego umiarkowane właściwości redoks, znalazło zastosowanie do elektROUTLENIANIA tylko silnych reduktorów, np. formaldehydu [21, 22]. Z tego powodu wytwarzanie  $\text{H}_2\text{O}_2$  jest na ogół wstępnym etapem elektrochemicznie indukowanej reakcji Fentona [2, 5]



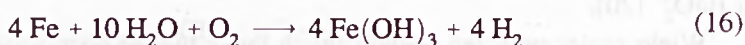
Przeprowadzenie tej reakcji wymaga dodatkowo utrzymywania w przestrzeni katodowej wartości pH na poziomie 3–5 oraz obecności jonów Fe(II). Metoda ta, zwana metodą Elektro-Fentona, stosowana była do utleniania niektórych zanieczyszczeń organicznych [22–30]. Proces utleniania można w tym przypadku przyspieszyć, stosując dodatkowo promieniowanie UV [27, 28]. Proces utleniania metodą Elektro-Fentona można prowadzić równocześnie z procesem elektROUTLENIANIA anodowego, po oddzieleniu przestrzeni katodowej od anodowej za pomocą przegrody [31].

Reakcję Fentona można również prowadzić stosując anody żelazne i dodając do oczyszczanego roztworu mocnego kwasu i nadtlenu wodoru [32, 33]. Żelazna anoda, rozpuszczając się, wytwarza jony Fe(II).

W procesach elektROUTLENIANIA, wykorzystujących wyłącznie procesy anodowe, najbardziej pożądaną reakcją katodową jest wydzielanie się wodoru, a nie są pożądanymi reakcjami redukcji produktów elektROUTLENIANIA. Jednak w przypadku niektórych zanieczyszczeń, np. związków nitrowych, wykorzystuje się reakcje ich redukcji katodowej. Powstające w wyniku tego procesu związki (aminy) są bowiem łatwiej utleniane w procesie anodowym [34].

W przypadku obecności chloru wydzielonego na anodzie, reakcją niepożądaną może być jego redukcja do jonów chlorkowych. Według Krstajica i innych [35] reakcję tę hamują wytrącające się osady soli wapnia i magnezu.

Procesem szeroko wykorzystywanym w oczyszczaniu ścieków jest elektrokoagulacja [1–4, 36–38]. W procesie tym żelazna lub glinowa anoda ulega rozpuszczeniu, a powstające jony metalu, reagując z wytworzonymi w procesie katodowym jonami OH<sup>-</sup> i ewentualnie tlenem, dają osad wodorotlenku. W przypadku anody żelaznej cały proces można zapisać następująco [2]



Powstający wodór powoduje flotację powstałego osadu razem z zaadsorbowanymi na nim zanieczyszczeniami.

Szybkość procesów elektROUTLENIANIA zależy od stężeń reagentów, gęstości prądu oraz szybkości ich transportu z wnętrza roztworu do elektrody i w kierunku przeciwnym. W przypadku wysokich stężeń reagentów wpływ procesu dyfuzji jest znikomy. Rośnie on wraz z gęstością prądu oraz w miarę postępu procesu i zmniejszania się stężeń substratów. Szybkość procesu elektROUTLENIANIA bezpośredniego jest w większości przypadków wprost proporcjonalna do stężenia substratu i (w pewnym zakresie) do gęstości prądu – jest więc reakcją pierwszorzędową. W przypadku elektROUTLENIANIA pośredniego opis kinetyki procesu jest bardziej skomplikowany.

Efektywność procesów elektROUTLENIANIA wyraża się tzw. wydajnością prądową, określającą jaką część prądu [%] została wykorzystana na utlenienie zanieczyszczeń, zgodnie z określoną reakcją sumaryczną. Wydajność ta spada wraz z postępowaniem reakcji, gdyż maleją stężenia reagentów i zwiększa się udział procesów elektrodowych niepożądanych, np. wydzielania się tlenu.

Comninellis i Pulgarin [39] wprowadzili pojęcie tzw. „chwilowej wydajności prądowej” (*instantaneous current efficiency* – ICE), definiując ją wzorem

$$ICE = \frac{(ChZT_t - ChZT_{t+\Delta t})}{8I\Delta t} FV \quad (17)$$

gdzie:  $ChZT_t$  i  $ChZT_{t+\Delta t}$  – wartości odpowiadające czasom  $t$  i  $t + \Delta t$ ,  
 $V$  – objętość elektrolitu,  
 $I$  – natężeniem prądu,  
 $F$  – stała Faradaya.

Comninellis i Plattner [40] wprowadzili również pojęcie „indeksu utlenialności elektrochemicznej” (*electrochemical oxidability index* – EOI), który jest średnią wartością tak zdefiniowanej wydajności prądowej dla całego okresu procesu elektroutleniania

$$EOI = \frac{\int_0^t ICE dt}{t} \quad (18)$$

W praktyce wydajność prądową procesu redukcji ChZT oblicza się z równania (17), wstawiając do niego czas procesu oraz początkową i końcową wartość ChZT.

Ci sami autorzy [37] wprowadzili również pojęcie „elektrochemicznego zapotrzebowania tlenu”, wyrażonego w gramach  $O_2$ , (*electrochemical oxygen demand* – EOD), definiując go następująco

$$EOD = 8 \frac{It}{F \cdot [org]} \cdot EOI \quad (19)$$

gdzie  $[org]$  jest zawartością zanieczyszczeń organicznych  $[g]$ .

Tak zdefiniowana wartość wyrażona jest w gramach zużytego tlenu na gram obecnych związków organicznych. Stosunek tej wartości do początkowej wartości ChZT jest stopniem utlenienia zanieczyszczeń.

## 2.2. ELEKTRODY I ELEKTROLIZERY

Istotnym czynnikiem w procesie elektroutleniania jest rodzaj materiału, z którego wykonana jest anoda. Materiał ten powinien zapewnić dużą odporność chemiczną i mechaniczną oraz duży nadpotencjał niepożądanego reakcji wydzielania się tlenu.

W przeszłości najczęściej stosowane były anody grafitowe oraz ołowiane pokryte tlenkami ołowiu [1, 5, 6]. Obecnie najczęściej stosuje się anody złożone z blachy tytanowej pokrytej tlenkami innych metali [1, 5]. Tytan, jako

metal obojętny chemicznie, pełni rolę kolektora elektronów, a tworząca się na nim powłoka tlenkowa chroni go przed korozją [41]. Aby zapobiec powiększaniu się tej powłoki, słabo przewodzącej prąd elektryczny, płytka pokrywana jest tlenkiem metalu szlachetnego, o dobrej przewodności elektrycznej, wykazującej właściwości elektrokatalityczne w stosunku do pożądanej reakcji anodowej [41, 42]. Spośród tych anod najwcześniej zaczęto stosować tytan pokryty platyną lub mieszaniną platyna/tlenek irydu ( $\text{Ti/Pt}$ ,  $\text{Ti/Pt/IrO}_2$ ) [43, 44]. Obecność irydu zwiększała trwałość anody oraz jej właściwości elektrokatalityczne.

Obecnie największe zastosowanie mają anody typu DSA<sup>®</sup> (*Dimensionally Stable Anodes*). Oprócz osnowy tytanowej i tlenku metalu szlachetnego mają one tlenek drugiego metalu, który nie musi mieć właściwości elektrokatalitycznych i wysokiej przewodności, a który pełni rolę stabilizatora, zwiększając odporność mechaniczną i czas działania anody. Ze względu na cenę metalu szlachetnego zwiększenie czasu działania anody przez dodatek stabilizatora jest opłacalne, nawet kosztem nieznacznego zmniejszenia jej aktywności. Do pierwszej grupy należą m.in.  $\text{Pt}$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ , a do drugiej m.in.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [41].

Cominellis i Vercesi [42], badając aktywność elektrokatalityczną powłok złożonych ze wszystkich dziewięciu możliwych par powyższych tlenków, przy zmiennych zawartościach tlenku aktywnego od 10% do 100%, stwierdzili, iż najbardziej aktywną elektrokatalitycznie, w odniesieniu do wydzielania tlenu, była powłoka złożona z  $\text{IrO}_2$  i  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  w stosunku molowym 7:3. Stwierdzili oni też, iż aktywność czystych metali była znacznie mniejsza od aktywności tlenków.

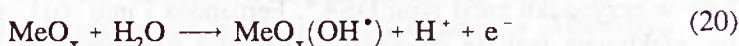
Onuchukvu i Trasatti [45] stwierdzili bardzo silny wpływ dodatku  $\text{SnO}_2$  na aktywność elektrokatalityczną anody  $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2$ . Zastąpienie powłoki  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  7:3 powłoką  $\text{SnO}_2/\text{RuO}_2$  7:3 zwiększyło tę aktywność sześciokrotnie. Powodem tego jest zwiększenie nadpotencjału wydzielania się tlenu pod wpływem dodatku  $\text{SnO}_2$ .

Szczegółowe badania nad tą powłoką prowadzili Shieh i Hwang [46]. Badając jej aktywność przy różnej zawartości  $\text{SnO}_2$ , stwierdzili, iż największą elektrochemicznie aktywną powierzchnię miała i najlepszymi właściwościami odznaczała się anoda o składzie określonym przybliżonym wzorem  $\text{Ti/Ru}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ . Podobnie wysokim nadpotencjałem w stosunku do tlenu odznacza się  $\text{PdO}_2$ , co stało się powodem stosowania anody  $\text{Ti/SnO}_2/\text{PdO}_2/\text{RuO}_2$  (określanej powszechnie skrótem SPR, od pierwszych liter symboli składników) [47].

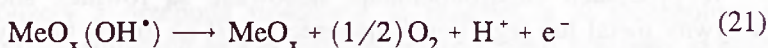
Ditlenek cyny, z kilkuprocentowym dodatkiem  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , jako materiał anodowy (na płytce z  $\text{Ti}$ ) był przedmiotem licznych badań ze względu na jego wysoką efektywność w bezpośrednim utlenianiu związków organicznych [42, 44–50]. Dodatek  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zwiększa aktywność i stabilność anody [44, 45]. Również małe ilości innych składników, takich jak  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$  [44] oraz  $\text{Pt}$  [50] poprawiają jej sprawność. Vincent i inni [50] stwierdzili, iż największą aktywność i stabilność wykazuje anoda  $\text{Ti/SnO}_2$  z dodatkiem zarówno  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , jak i  $\text{Pt}$ .

Anody typu DSA<sup>®</sup> oraz Ti/SnO<sub>2</sub> przygotowywane są przez naniesienie na płytkę z Ti roztworu soli (najczęściej chlorków) metali w alkoholu etylowym lub w mieszaninie alkohol + roztwór HCl i wyprażenie w temperaturze > 400°C [41–51]. Na powstałej powłoce tlenkowej, o grubości na ogół kilku mikrometrów, powstają aktywne centra o wymiarach cząstek < 10 nm [41, 52]. Ich ilość, wynikająca z właściwości morfologicznych warstwy i określająca aktywność anody, zależy od sposobu jej przygotowania, tj. rozpuszczalnika, stężenia roztworu, sposobu naniesienia roztworu na płytkę, temperatury i czasu wygrzewania [42, 45]. Foti i inni [55] opracowali w ostatnim czasie technikę aktywacji anody Ti/Pt.

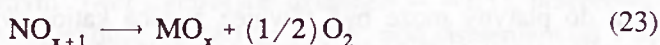
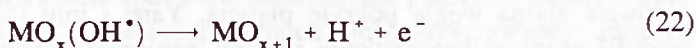
Mechanizm bezpośredniego utleniania anodowego obejmuje wiele reakcji. Pierwszym etapem jest powstanie kompleksu tlenku metalu z rodnikiem hydroksylowym [52]



Kompleks ten może ulegać rozkładowi, dając tlen wg reakcji



W przypadku metali szlachetnych mogą powstawać tlenki o wyższym stopniu utlenienia, np. IrO<sub>3</sub>, które jako nietrwałe ulegają natychmiastowemu rozkładowi



Brak reakcji (20) w przypadku anody Ti/SnO<sub>2</sub> jest powodem jej dużego nadpotencjału względem tlenu.

Możliwość przechodzenia tlenków metali na inne stopnie utlenienia jest powodem, iż podawane w tekście ich wzory chemiczne nie są ścisłe. W rzeczywistości zawartość tlenu jest mniejsza (niestechiometryczna), a w przypadku anody platynowej przybliżony wzór tlenku jest PtO<sub>0,12</sub> [42]. Mała zawartość tlenu w przypadku platyny jest powodem, iż wzór powłoki określany jest jako Pt.

Podobnymi, ale słabszymi właściwościami niż anoda Ti/SnO<sub>2</sub> odznacza się anoda Ti/PbO<sub>2</sub> [48, 49, 53–56]. Mniejsza wytrzymałość mechanicznie ogranicza jej zastosowanie.

Przeprowadzone badania dowiodły, iż anoda Ti/SnO<sub>2</sub> daje dużo lepszy efekt utleniania bezpośredniego (a właściwie za pośrednictwem rodników OH<sup>•</sup>) niż anody oparte na tlenkach metali szlachetnych. Dotyczy to m.in. fenolu [48, 49], 2-chlorofenolu [53] i 1,4-benzochinonu [56, 57]. W utlenianiu pośrednim, opartym na wytwarzaniu chloru, sprawność tej anody jest mniejsza [58] od anod typu DSA<sup>®</sup>. Jak podają Comninellis i Nerini [59] sprawność tej anody w utlenianiu fenolu nie zwiększa się pod wpływem dodatku NaCl. Wynika to również

z faktu, iż anoda ta ma wysoki nadpotencjał wydzielania się chloru. Dane literaturowe na temat efektywności wymienionych anod w utlenianiu pośrednim nie są jednoznaczne.

W przeszłości stosowane były również anody złożone z innych metali, ich tlenków lub mieszanin [34]. Ich aktywność, a zwłaszcza trwałość, jest jednak zdecydowanie mniejsza. Ostatnio do bezpośredniego utleniania związków organicznych zastosowano anodę niklową pokrytą tlenkiem niklu o wysokiej aktywności [60]. Brak jest jednak badań porównawczych z udziałem opisanych anod.

Anody w procesie elektrolizy mają najczęściej formę prostokątnych płyt. Stosowane są również w innych formach geometrycznych, zależnych od kształtu elektrolizera, np. w formie cylindrycznej lub siatki. Ten ostatni kształt jest szczególnie korzystny ze względu na możliwość lepszego mieszania roztworu, stwarza jednak pewne problemy w przygotowaniu odpowiedniej powłoki tlenków w przypadku anod typu DSA<sup>®</sup>. Fernandez i inni [61] opracowali termiczną, efektywną metodę otrzymania trwałej i równomiernej warstwy RuO<sub>2</sub> na płycie tytanowej.

W procesach elektroutleniania stosowane są również anody, w których aktywny metal lub jego tlenek nanoszony jest na ziarna tworzywa obojętnego, przewodzącego prąd elektryczny [7]. Tennakoon i inni [62] zastosowali anodę w postaci złoża ziaren Eboneksu („podtlenki tytanu”), z naniesionym na nich filmem SnO<sub>2</sub>. Biswas i inni [63] oraz Glauguen [64] jako anodę stosowali porowate ziarna węgla pokryte platyną. Yane i inni [65] stosowali polipirol modyfikowany mikrocząstkami platyny, naniesiony również na węgiel. Podłożem do platyny może być również żywica kationowymienna Nafion, będąca kopolimerem tetrafluoroetyleny i eteru sulfowinyloвого [66].

Również w ostatnich latach obserwuje się coraz szersze stosowanie trójwymiarowych anod z włókniny węglowej o silnie rozwiniętej powierzchni [67].

W procesach elektroutleniania anodowego jako katodę stosuje się na ogół płytkę ze stali nierdzewnej. Powodem tego jest stosunkowo niski nadpotencjał wydzielania się wodoru na żelazie [1–6]. Zastosowanie materiału o wyższym nadpotencjale dla wodoru powodowałoby reakcje redukcji niektórych produktów utleniania anodowego, a więc cofanie się całego procesu utleniania. Zaletą stali jako tworzywa katodowego jest też jej niska cena. Jeszcze niższy nadpotencjał wydzielania się wodoru mają tlenki platyny, irydu i rutenu [1, 3], a więc metali stosowanych w anodach. Są one jednak rzadko stosowane ze względu na cenę. Blouin i Guay [68] opracowali metodę aktywacji elektrod Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub> i Ti/RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> za pomocą polaryzacji katodowej, zmniejszając jeszcze bardziej nadpotencjał wydzielania się wodoru. Zwiększyć to może atrakcyjność tych katod w ich powszechnym stosowaniu.

W utlenianiu wykorzystującym proces Elektro-Fentona, jak już wspomniano, stosowane są katody grafitowe, aktywowane w sposób znacznie podwyższający nadpotencjał względem wodoru. Jako najlepszą metodę aktywacji katody uznaje się jej anodową polaryzację [21]. Nieco mniej skuteczna jest aktywacja za

pomocą kompleksu kobaltu z 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetylo-21H,23-porfiryną [22]. Struktura powierzchni katody staje się zbliżona do budowy chemicznej chinonów.

Hsiao i Nobe [26], Oturan [30] oraz Alvarez-Gallego i Pletcher [69, 70] stosowali w procesie Elektro-Fentona trójwymiarowe katody z włókna węglowego, a Brillas i inni [27, 28] węgiel aktywny naniesiony na PTFE. Sudoh i inni [23–25] stosowali grafit bez wstępnej aktywacji, osiągając również dobre wyniki.

W procesach elektrochemicznego oczyszczania ścieków stosuje się różne typy elektrolizerów, których zasady konstrukcji opisane są w kilku monografiach [1–4]. Zasady ich projektowania szczegółowo opisał Kreysa [71]. Stosuje się dwa zasadnicze typy elektrolizerów – z przeponą i bez przepony. Zadaniem przepony (diafragmy) jest oddzielenie części katodowej (katolitu) od części anodowej (anolit) i niedopuszczenie do redukcji katodowej składników ścieków lub produktów ich elektroutleniania. Wadą stosowania przepony jest konieczność zastosowania większego napięcia podczas elektrolizy [1–4]. Z tego powodu elektrolizery z przeponą stosowane są rzadziej, a w szczególności w procesach wykorzystujących proces Elektro-Fentona. Jako przepony stosuje się najczęściej spieki szklane lub ceramiczne oraz membrany kationowymienne – Nafion 117 [69, 70].

Na zakończenie omawiania sposobów prowadzenia procesów elektroutleniania należy wspomnieć o najnowszej technice elektrolizy, zwanej „mokrym utlenianiem elektrolitycznym” (*wet electrolytic oxidation* – WET), przeprowadzanej w autoklawie w temperaturze od 180 do 350°C, pod ciśnieniem od 7 do 18 MPa i w obecności tlenu [72]. Katodą jest materiał autoklawu (elektrolizera), w środku którego umieszczona jest anoda. Serikawa i inni [72], stosując platynową anodę, w obecności NaCl uzyskali wysoki stopień utlenienia kwasu octowego. Szczegółowa ocena efektywności tego procesu jest trudna, gdyż autorzy nie przeprowadzili badań porównawczych z klasycznym elektroutlenianiem. Koszty przeprowadzenia tego procesu wydają się jednak bardzo wysokie z powodu konieczności zastosowania wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia.

### 2.3. ZASTOSOWANIE ELEKTROUTLENIANIA W DESTRUKCJI ZANIECZYSZCZEŃ I OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW

Zastosowanie procesów elektroutleniania w oczyszczaniu ścieków nie jest duże. Powodem tego jest stosunkowo wysoka cena oczyszczania, związana z dużym zużyciem energii. Najwcześniej i na największą skalę zostały one zastosowane do oczyszczania ścieków zawierających barwniki syntetyczne [34]. W ostatnich latach zainteresowanie tymi metodami znacznie wzrosło, co związane jest z rozwojem badań nad bardziej efektywnymi elektrodami.

Poniżej omówione zostaną wyniki dotychczasowych prac nad zastosowaniem elektROUTLENIANIA w rozkładzie poszczególnych typów zanieczyszczeń i oczyszczaniu ścieków.

**Ścieki zawierające cyjanki.** Elektrochemiczne oczyszczanie tych ścieków jest zagadnieniem wcześniej opracowanym [73–76]. Osiągnięcia w tej dziedzinie podsumowali Pisarska i Dylewski [73] oraz Samsonowicz i Lorens [74].

Bezpośrednie utlenienie cyjanków zachodzi z niewielką wydajnością prądową [75], zużycie energii jest duże (do 20 kW·h/kg CN<sup>-</sup>), a proces nie przebiega do końca [73].

Utlenianie cyjanków chlorem wydzielonym na anodzie jest znacznie bardziej efektywne, a metody oczyszczania ścieków cyjankowych oparte na tym procesie są przedmiotem wielu opracowań patentowych.

**Ścieki fenolowe.** Przedmiotem obszernych badań były zarówno ścieki, jak i roztwory fenoli. Stosowano elektROUTLENIANIE bezpośrednie [39, 48, 77–79], pośrednie – za pomocą chloru [1, 59, 80] i proces Elektro-Fentona [22–25, 31, 68, 69].

Przedmiotem badań procesu elektROUTLENIANIA były również chlorofenole [53, 81, 82].

Dąbrowski i inni [83] zastosowali elektROUTLENIANIE pośrednie do oczyszczania ścieków rzeczywistych, zawierających: fenol, p-krezol i kwas p-chloro-m-metylofenoksyoctowy. Autorzy stwierdzili, iż w początkowym okresie elektrolizy tworzyły się związki smoliste (produkty polimeryzacji i utleniania) i palna piana. W dalszym okresie elektrolizy roztwór się klarował i następowało znaczne utlenienie zanieczyszczeń.

**Ścieki zawierające barwniki syntetyczne.** Istnieje obszerna literatura dotycząca elektROUTLENIANIA zarówno określonych barwników, jak i ścieków z produkcji barwników, z farbiarni i z zakładów tekstylnych [5, 34, 67, 84–88].

W procesie elektROUTLENIANIA bezpośredniego i pośredniego zachodzi łatwe rozbicie wiązania diazowego, odpornego na rozkład biochemiczny. Proces elektrolizy bywa więc stosowany jako podczyszczanie ścieków, przed oczyszczaniem biologicznym [34].

Oczyszczanie ścieków zawierających wysokie stężenia barwników i chlorów były również przedmiotem badań własnych [84].

**Ścieki garbarskie.** Badania własne były pierwszymi badaniami nad zastosowaniem elektROUTLENIANIA w oczyszczaniu ścieków garbarskich [89–92]. W późniejszych latach badania nad oczyszczaniem tych ścieków przeprowadzili Vlyssides i Israilides [93], z zastosowaniem anody Ti/Pt oraz Vijayaraghavan i inni [94], z zastosowaniem anody grafitowej. Otrzymane wyniki są omówione w rozdz. 6.

**Inne ścieki.** Proces elektROUTLENIANIA stosowany był również do oczyszczania: odcieków z wysypisk [47, 95], ścieków z koksowni [96], ścieków miejskich [59, 97, 98], ścieków syntetycznych zawierających ligninę, kwas tani-

nowy, chlorotetracyklinę i EDTA [99], ścieków z produkcji syntanu [100], ścieków zawierających aromatyczne związki policykliczne (kwasy: naftaleno-sulfonowy i antrachinosulfonowy) [101], roztworów odpadowych z przemysłu spirytusowego [102], ścieków z wytwórni substancji zapachowych [103] i ścieków petrochemicznych [32, 33].

Przedmiotem mniej obszernych badań były jeszcze następujące substancje.

**Jony amonowe.** Badania nad bezpośrednim utlenianiem tych jonów przeprowadzili Marincic i inni [104]. Stwierdzili oni, iż proces ten przebiega dosyć opornie i tylko na anodzie platynowej pokrytej czernią platynową.

Lin i Wu [105–107] przeprowadzili badania nad pośrednim elektROUTlenianiem jonów amonowych i azotanowych(III), z zastosowaniem anody grafitowej i w obecności NaCl. Autorzy ci stwierdzili, iż utlenianie azotanów(III) zachodzi około trzykrotnie szybciej od utleniania jonów amonowych. Jony azotanowe(III) utleniają się lepiej w środowisku kwaśnym, a jony amonowe w środowisku alkalicznym.

**Siarczki.** Rajalo i Pietrowskaja [108], stosując anody Ti/Pt i Ti/MnO<sub>2</sub>, stwierdzili, iż proces utleniania tych jonów zachodzi bardzo szybko i prowadzi do powstania siarczanów(VI). Jony Mn(II) przyspieszają ten proces, a jony Cr(III) opóźniają.

**Surfaktanty.** Vigo i inni [109], Zor i inni [110] oraz Leu i inni [111] przeprowadzili badania nad elektROUTlenianiem alkilobenzenosulfonianów w roztworach zawierających jony siarczanowe(VI). Przy zastosowaniu anody platynowej i po 6 h elektrolizy spadek stężenia LAS wynosił ok. 50% [110].

Gorzka i inni [112] badali proces elektROUTleniania Rokafenoli, osiągając wysoki stopień ich rozkładu. Autorzy nie podają jednak stosowanej anody.

**Inne związki.** Wśród wielu innych związków poddawanych skutecznemu elektROUTlenianiu należy wymienić: związki humusowe [113, 114], formaldehyd [21, 22, 115], węglowodory alifatyczne [116], kwas octowy, kwas szczawiowy, glikoza, alkohole jedno- i wielowodorotlenowe [117], izopropanol [55], herbicyd 2,4-D [28, 30] i benzochinon [56, 57].

Przegląd literatury dotyczący zastosowania elektROUTleniania w usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków wykazuje, iż efektywność tego procesu jest wysoka i porównywalna z efektywnością metod opartych na wytwarzaniu rodników hydroksylowych. Efektywność elektROUTleniania pośredniego, z udziałem chloru jest na ogół wyższa od efektywności uzyskanej bez jego udziału.

Na podstawie dotychczasowych badań nie można wskazać optymalnej anody w procesie pośredniego elektROUTleniania zanieczyszczeń z udziałem chloru. Brak jest obszernych badań porównawczych przeprowadzanych z wieloma zanieczyszczeniami. Dostępne dane literaturowe nie zawsze są ze sobą zgodne.

Z przeprowadzonych dotychczas badań wynika, iż w przypadku ścieków zawierających trudno rozkładalne i toksyczne zanieczyszczenia organiczne proces elektroutleniania z udziałem chloru prowadzi do wyraźnego obniżenia toksyczności i zwiększenia biodegradowalności zanieczyszczeń. Ilość chlorowcopochodnych w pierwszej fazie procesu wzrasta, a następnie maleje.

## 2.4. REAKCJE CHLORU Z ZANIECZYSZCZENIAMI OBECNYMI W ŚCIEKACH

### 2.4.1. Reakcje chloru z jonami amonowymi

Reakcja chloru z jonami amonowymi (azotem amonowym) jest dokładnie opisana zarówno w literaturze krajowej [118–123], jak i zagranicznej [124–128]. Powszechnie znane są reakcje prowadzące kolejno do powstania monochloraminy, dichloraminy i trichloroazotu oraz końcowy rozkład tych związków do azotu w tzw. punkcie przełamania. Efekt procesu chlorowania zależy przede wszystkim od stężeń reagentów, pH i zdolności buforowych (zasadowości) wody. Kowal i Kowalski [122] podali wzór opisujący zależność końcowego stopnia przemiany azotu amonowego w chloraminy od wymienionych parametrów. Im niższe pH, a wyższy jest stosunek stężeń Cl/N, tym wyższy jest stopień schlorowania azotu amonowego [124].

Wartość pH ma również wpływ na szybkość procesu chlorowania azotu amonowego. Dane literaturowe na ten temat nie są jednak jednoznaczne. Kowal i Kowalski podają w jednej publikacji, iż największa szybkość występuje przy pH 8,3, a w innym miejscu, iż w zakresie pH 6–8 [121]. Temperatura w zakresie wartości 5–40°C ma niewielki wpływ na szybkość tego procesu [125]. Reakcja ta jest katalizowana przez niektóre jony obecne w wodach, np. wodorowęglany i ortofosforany(V) [126].

Przy pH > 8 powstaje praktycznie tylko monochloramina, przy pH w zakresie 5–8 mono- i dichloramina, w zakresie 3–5 dichloramina i trichloroazot, a przy pH < 3 tylko trichloroazot. Niezależnie od wartości pH występuje pewna ilość azotu amonowego równowagowego [121, 122]. W środowisku zasadowym monochloramina jest trwała tylko w obecności znacznego nadmiaru chloru wolnego [121]. W zakresie wartości pH 5–8, podczas zwiększania stosunku masowego Cl/N do wartości 5, stężenie monochloraminy rośnie, a następnie maleje do zera w punkcie przełamania [125].

Najwięcej dichloraminy powstaje w zakresie wartości pH 4,6–6,0 i przy stosunku masowym Cl/N w zakresie od 5 do 7,6. Powyżej tej wartości ulega rozpadowi



Szybkość powstawania dichloraminy przy pH > 7 jest bardzo mała [124].

Duża zasadowość wody i wysokie ogólne stężenie chloramin przesuwają równowagę w kierunku dichloraminy, natomiast zmniejszanie zasadowości i stężenia chloramin powoduje wzrost stężenia monochloraminy [121].

Ilość powstającego trichloroazotu przy wyższych wartościach pH jest niewielka – przy pH 5 powstaje go ok. 1,5%, a przy pH 7 – ok. 0,25% [125]. Zwiększenie ilości chloru powyżej punktu przełamania, przy pH ok. 7, gwałtownie zwiększa ilość  $\text{NCl}_3$ . Przy pH 8 i stosunku Cl/N od 9 do 12 ilość  $\text{NCl}_3$  też się zwiększa, ale nigdy nie przekracza 1,5% [125].

Szybkość tworzenia  $\text{NCl}_3$  jest znacznie mniejsza od szybkości tworzenia  $\text{NHCl}_2$  – w zakresie pH 3,2–4,5 jest ona stała, a wzrasta znacznie przy  $\text{pH} < 3,2$  [124].

Zależność przebiegu reakcji chloru z azotem amonowym od wartości pH związana jest z postacią występowania chloru. Chlor cząsteczkowy, dominujący przy niskim pH, reaguje z azotem amonowym  $10^4$  razy szybciej niż  $\text{HOCl}$  [124]. Wzrost pH zwiększa jednak stężenie wolnego amoniaku, reagującego z chlorem znacznie szybciej niż jon amonowy.

Wartość pH ma znaczny wpływ na położenie punktu przełamania. W zakresie wartości pH 6–7 punkt przełamania występuje przy stosunku masowym Cl/N równym ok. 8 (teoretycznie 7,6). Poza tym zakresem dawka chloru potrzebna do osiągnięcia punktu przełamania jest większa. W środowisku zasadowym pełne utlenienie azotu amonowego zachodzi dopiero przy stosunku masowym Cl/N równym 15 [121]. Dokładna zależność położenia punktu przełamania od wartości pH podawana jest różnie przez różnych autorów [121, 125]. Chłorowanie do punktu przełamania w zakresie wartości pH 5–8 prowadzi głównie do powstania azotu. Istnieje jeszcze niewielka ilość trichloroazotu oraz jonów azotanowych(V).

Ilość jonów azotanowych(V), powstających w punkcie przełamania, zwiększa się wraz ze wzrostem wartości pH. Według Pressleya i innych [125] przy pH 5 stopień przemiany w te jony wynosi ok. 1,5% i wzrasta do ok. 10% przy pH 8. Powyżej punktu przełamania i przy  $\text{pH} > 6$  ilość azotanów(V) wzrasta gwałtownie wraz ze wzrostem dawki chloru. Wzrost ten jest tylko nieznaczny przy pH w granicach 5–6. Zbliżone, ale nieco inne wyniki, podają Jafvert i Valentine [126]. Stopień przemiany w azotany(V) dochodzi nawet do 15% przy pH 8 i po 2 h reakcji, natomiast przy pH 5 i stosunku masowym Cl/N równym 10 ilość ta spada do 1%. Autorzy ci stwierdzili dodatkowo istnienie innych, niezidentyfikowanych produktów reakcji oraz brak jonów azotanowych(III).

Procesy zachodzące w układzie chlor–azot amonowy są w rzeczywistości jeszcze bardziej skomplikowane. Jafvert i Valentine [126] opisują inne reakcje, przedstawione w tabl. 2.1.

Ilość zachodzących reakcji jest prawdopodobnie znacznie większa i nie wszystkie są do końca wyjaśnione. Kowalski [121] podaje inne, następujące reakcje zachodzące w układzie chlor–azot amonowy

Tablica 2.1

Reakcje zachodzące w układzie chlor – azot amonowy oraz ich parametry kinetyczne [126]

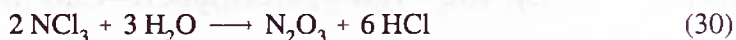
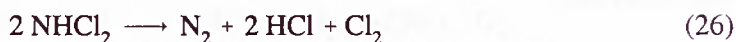
| Reakcja chemiczna                                                                                               | Równanie kinetyczne                                               | Stała szybkości reakcji                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (1) $\text{HOCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$                           | $k_{\text{am}}[\text{HOCl}][\text{NH}_3]$                         | $1,5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                      |
| (2) $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_3$                           | $k_{\text{ma}}[\text{NH}_2\text{Cl}]$                             | $7,6 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$                                                                                          |
| (3) $\text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$                         | $k_{\text{ma}}[\text{HOCl}][\text{NH}_2\text{Cl}]$                | $1,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                         |
| (4) $\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl}$                         | $k_{\text{dm}}[\text{NHCl}_2]$                                    | $2,3 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$                                                                                          |
| (5) $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{NH}_3$                       | $k_{\text{mmad}}[\text{NH}_2\text{Cl}]^2$                         | $k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{H}_2\text{P}}[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + k_{\text{H}_3\text{P}}[\text{H}_3\text{PO}_4]$ |
| (6) $\text{NHCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{NH}_2\text{Cl}$                                             | $k_{\text{dmm}}[\text{NHCl}_2][\text{NH}_3][\text{H}^+]$          | $2,16 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                        |
| (7) $\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow I$                                                          | $k_{\text{di}}[\text{NHCl}_2][\text{OH}^-]$                       | $4,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                         |
| (8) $I + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{produkt}^*$                                              | $k_{\text{idp}}[I][\text{NHCl}_2]$                                | $1,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                         |
| (9) $I + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{produkt}^*$                                                     | $k_{\text{imp}}[I][\text{NH}_2\text{Cl}]$                         | $3,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                         |
| (10) $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{produkt}^*$                                        | $k_{\text{mdp}}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NHCl}_2]$             | $55,0 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                                    |
| (11) $\text{HOCl} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$                                | $k_{\text{di}}[\text{NHCl}_2][\text{HOCl}]$                       | $k_{\text{HP}}[\text{HPO}_4^{2-}] + k_{\text{OCI}}[\text{OCI}^-] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$                               |
| (12) $\text{NHCl}_2 + \text{NCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HOCl} + \text{produkt}^*$           | $k_{\text{dip}}[\text{NHCl}_2][\text{NCl}_3][\text{OH}^-]$        | $2,0 \times 10^{14} \text{ M}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                      |
| (13) $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{produkt}^*$      | $k_{\text{mip}}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NCl}_3][\text{OH}^-]$ | $5,0 \times 10^{12} \text{ M}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                      |
| (14) $\text{NHCl}_2 + 2\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$ | $k_{\text{dip}}[\text{NHCl}_2][\text{OCI}^-]$                     | $8,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$                                                                         |

$k_{\text{H}} = 2,5 \times 10^7 \text{ M}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $k_{\text{H}_2\text{P}} = 1,3 \times 10^3 \text{ M}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $k_{\text{H}_3\text{P}} = 3,2 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,

$k_{\text{HP}} = 5,72 \times 10^7 \text{ M}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $k_{\text{OCI}} = 3,24 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $k_{\text{OH}} = 1,18 \times 10^{13} \text{ M}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

\* – Produkty mogą zawierać  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  i inne produkty niezidentyfikowane.

I – niezidentyfikowane produkty przejściowe.



Z niektórych reakcji wynika, iż rozkład azotu amonowego może zachodzić przy innych stosunkach masowych niż 7,6, a ich wynikiem są inne produkty, np. tlenki azotu. Niektóre z przedstawionych reakcji prowadzą do rozkładu chloramin, zachodzącego w przypadku braku nadmiaru chloru.

W środowisku o pH 8 monochloramina może ulegać rozkładowi do hydroksyloaminy



która może być dalej utleniana za pomocą chloru lub chloramin. Mogą powstawać inne produkty reakcji, co powoduje, iż przy pH 8 punkt przełamania leży przy znacznie większym stosunku Cl/N, wynoszącym ok. 15 [121].

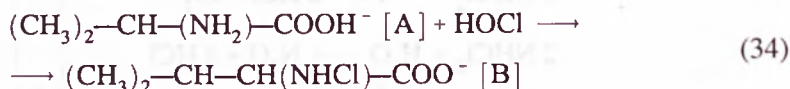
#### 2.4.2. Reakcje chloru i chloramin ze związkami zawierającymi grupę $\text{NH}_2$

Reakcja chloru z grupami aminowymi zachodzi bardzo szybko, z szybkością, zależnie od związku, od 0,6 do 60 razy większą od szybkości reakcji z azotem amonowym [124].

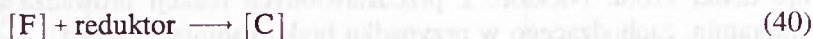
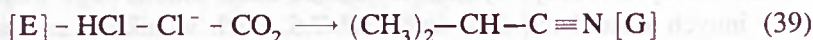
Najlepiej poznane są reakcje zachodzące między chlorem a aminokwasami [128–136]. Przy stosunku molowym Cl/N 1 : 1 powstają N-chloroaminokwasy, które następnie rozkładają się do odpowiednich aldehydów lub ketonów,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , chlorków. Przy wyższym stosunku Cl/N zaczynają powstawać N,N-dichloroaminokwasy, które ulegają przemianie w odpowiednie nitryle. Produktami pośrednimi tych procesów są iminy. Przebieg reakcji zależy również od pH [128].

Przedstawiony poniżej mechanizm reakcji między chlorem a waliną jest identyczny z mechanizmem reakcji chloru z wieloma innymi  $\alpha$ -aminokwasami [136], m.in. również z leucyną, izoleucyną i fenyloalaniną [129–132].

Przy stosunku molowym Cl/N mniejszym lub równym 1 mechanizm reakcji jest następujący



Przy stosunku molowym Cl/N  $\approx 2$  mechanizm reakcji jest następujący

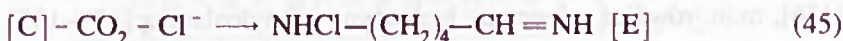
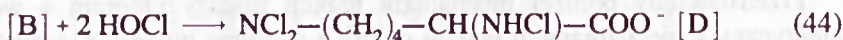
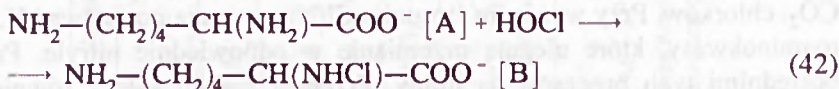


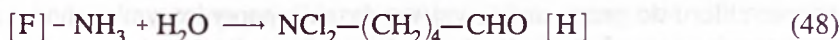
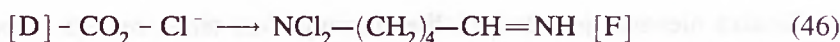
Powstały N-chloroaminokwas [B] rozkłada się do nietrwałej iminy [C] poprzez dekarboksylację i dehydrohalogenację. Imina [C] hydrolizuje do aldehydu izobutyłowego, tracąc amoniak. W ciągu 30 min tylko ok. 15% N-chlorowaliny rozpada się do aldehydu izobutyłowego [130].

N,N-dichlorowalina tworzy się już przy stosunku molowym Cl/N większym lub równym 1. Po 30 min chlorowania związek ten zanika, a powstają produkty jego rozkładu – aldehyd izobutyłowy, izobutylnitryl i N-chloroizobutyloaldimina. Aldehyd izobutyłowy nie jest produktem bezpośredniego rozkładu N,N-dichlorowaliny, a jest raczej produktem dechloracji N-chloroizobutyloaldiminy do iminy i następnej hydrolizy. Mała ilość aldehydu tworzy się też przez hydrolizę N-chloroaldiminy – proces ten jest jednak bardzo wolny.

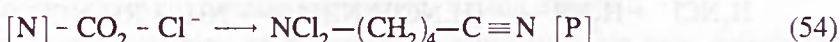
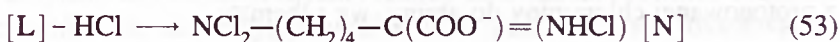
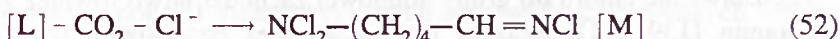
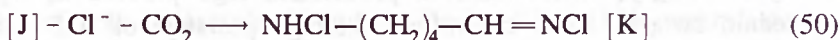
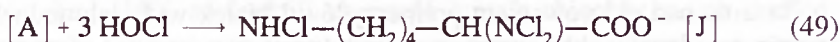
Podobnie przebiegają reakcje chlorowania diaminokwasów [133–135]. Mechanizm ten przedstawiony jest poniżej na przykładzie lizyny (kwas 1,5-diaminokapronowy).

Przy niskim stosunku Cl/N zachodzą reakcje





Przy wyższym stosunku Cl/N reakcje są następujące



Głównymi produktami reakcji chloru z lizyną przy stosunku molowym Cl/N 1:2, po 30 min reakcji, są 5-chloropentanal [G] i 5-dichloroaminopentanal [H]. Prawdopodobnie powstaje również mało trwała N,N-dichlorolizyna [C]. Pozostałe związki są nietrwałe i ulegają dalszej, szybkiej przemianie.

Przy stosunku molowym Cl/N równym 4–5 głównymi produktami reakcji są 5-dichloroamino-N-chloropentaimina [M] i 5-dichloroaminopentanonitryl [P]. Przy stosunku Cl/N równym ok. 3 prawdopodobnie powstaje 5-chloroamino-N-chloropentanimina [K], ale wydajność procesu jest mała. Pozostałe produkty reakcji są nietrwałe.

W identyczny sposób utlenianiu chlorem ulega glicylofenyloalanina [134], alanylofenyloalanina [135] i prawdopodobnie wiele innych diaminokwasów.

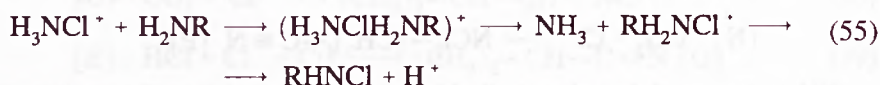
Chlorowanie aminokwasów większymi dawkami chloru i w przedłużonym czasie powoduje dalsze ich utlenianie i podstawianie chloru. W wyniku tych reakcji powstają produkty podobne do związków tworzących się w wyniku chlorowania związków humusowych, takie jak: chloroform, dichloroacetonitryl, chlorał, kwas dichlorooctowy, kwas trichlorooctowy, chlorocyjanokwasy i 3-chloro-4-(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon (MX) [136]. Całkowite „zapotrzebowanie chloru” przez aminokwasy wynosi od 2,5 do 16 moli  $\text{Cl}_2/\text{mol}$  i jest tym większe im aminokwas zawiera więcej reaktywnych grup „bocznych”, takich jak grupy aminowe, siarka i pierścienie aromatyczne [136].

Inny pogląd na reakcje chlorowania aminokwasów mają de Leer i inni [137]. Badając proces chlorowania związków humusowych, stwierdzili oni, iż powstające w tym procesie kwasy cyjanokarboksylowe są produktami utleniania aminokwasów i białek obecnych w kwasach humusowych. Kwas glutaminowy daje w wyniku chlorowania kwas 3-cyjanopropionowy, a lizyna – kwas 4-cyjanomasłowy.

Bardzo niewiele jest danych literaturowych na temat reakcji chloru z polipeptydami i białkami. Utlenianie chlorem białek zachodzi znacznie trudniej niż utlenianie amin i aminokwasów [136, 138]. Powodem tego jest fakt, iż podstawienie chloru do grupy amidowej w wiązaniu peptydowym zachodzi stosunkowo opornie ze względu na bardzo słabe właściwości zasadowe tych grup. Szybkość chlorowania zwiększa się wraz ze spadkiem wartości pH.

Badania nad chlorowaniem polipeptydów i białek wykazały jednak, iż substancje te ulegają chlorowaniu, a produktami tego procesu są wymienione uprzednio związki, m.in. chloroform, którego powstaje ok. 0,5% molowych w stosunku do substratu [139].

Podstawienie chloru do grupy aminowej zachodzi łatwo również za pomocą chloramin [139–141]. Reakcja przebiega przez bezpośredni transfer chloru z protonowanej chloraminy do aminy, wg schematu



Protonowana chloramina jest silnym czynnikiem utleniającym. Reakcja jest drugorzędowa, jej szybkość nie zależy od pH w zakresie wartości 4–7 i rośnie wraz ze wzrostem zasadowych właściwości aminy. Stała równowagi reakcji maleje wraz ze wzrostem właściwości zasadowych aminy.

Obok bezpośredniej reakcji zachodzi utlenianie aminy za pomocą HOCl powstałego w wyniku hydrolizy chloraminy. Proces ten ma jednak znaczenie drugorzędne [139].

Reakcje te zachodzą w podobny sposób również z polipeptydami i białkami [139].

Reakcje opisane równaniami (55) są odwracalne, z czego wynika, iż w reakcji chloraminy z aminą powstaje amoniak, który w przypadku braku monochloraminy reagowałby z chloraminą organiczną. Podczas chlorowania roztworu zawierającego azot amonowy i aminy organiczne powstaje więc, będący w równowadze, układ: amoniak–chloramina–amina. Yoon i Jensen [142] podają model kinetyczny opisujący transfer chloru w tym układzie.

### 2.4.3. Reakcje chloru z innymi zanieczyszczeniami

**Związki humusowe.** Reakcje chloru ze związkami humusowymi, prowadzące do powstania trihalometanów są bardzo szeroko opisane w wielu monografiach [118, 143–145]. Ilość powstających związków jest duża, a niektóre z nich zostały wymienione w rozdz. 2.4.2 [136]. Chlorowanie kwasów fulwowych prowadzi również do powstania dużych ilości 1,1,1-trichloropropanonu [145]. De Leer i inni [137] oraz Peters i inni [146] stwierdzili, iż w czasie chlorowania związków humusowych powstają inne chlorowcokwasy mono- i dikarboksylowe, które są końcowymi produktami chlorowania wspomnianych uprzednio

produktów pośrednich – kwasów cyjanokarboksylowych. Smeds i inni [147] wykryli również obecność 5-dichlorometyleno-2-furanonu i 2,2-dichlorocyklopenteno-1,3-dionu, a Kanno i inni [148] obecność chlorocyjanu.

Innym, silnie toksycznym produktem powstającym w procesie chlorowania związków humusowych jest trichloronitrometan (chloropikryna), powstający przede wszystkim w wodach poddawanych wstępnemu ozonowaniu [149].

Krasner i inni [150] stwierdzili obecność innych chlorowcowych pochodnych acetonitrylu i kwasu octowego, innych chlorowcopochodnych propanonu, 2,4,6-trichlorofenolu i niższych aldehydów. Becher i inni [151] wykryli dodatkowo m.in. metyloetyloketon, metyloizopropyloketon, metylofurfural, aldehyd benzoesowy, dichlorobutanon, dichloropentanon, chlorowane estry metrylowe niższych kwasów mono- i dikarboksylowych oraz wiele chlorowanych węglowodorów nasyconych i nienasyconych. Autorzy ci stwierdzili również obecność wielu produktów nie zawierających chlorowca, m.in. niższych oksokwasów i ich estrów metylowych, benzoesanu metylu, ftalanu dimetylu.

Reakcje monochloraminy ze związkami humusowymi nie były dotychczas przedmiotem szczegółowych badań. Z nielicznych publikacji wynika jednak, iż powstają podobne produkty – trihalometany, chlorowane pochodne kwasu octowego i wiele innych niezidentyfikowanych produktów [152, 153].

**Ścieki miejskie.** Typowe ścieki miejskie po oczyszczaniu biologicznym zawierają dużo związków o budowie podobnej do związków humusowych. Powoduje to, iż chlorowanie tych ścieków prowadzi do powstania tych samych produktów, które powstają w przypadku chlorowania wód [144]. Rebhun i inni [154] stwierdzili, iż w chlorowanych ściekach miejskich trihalometany stanowiły ponad 13% wszystkich związków haloorganicznych, a kwasy haloctowe ok. 5%. Znaczny wzrost wydajności związków haloorganicznych w ściekach po nityfikacji świadczy, iż zdolność do ich tworzenia za pomocą chloru wolnego jest kilkakrotnie większa niż za pomocą chloramin.

Ilość związków zidentyfikowanych w chlorowanych ściekach miejskich (po oczyszczaniu biologicznym) jest duża. Jolley [155] zidentyfikował w ściekach chlorowanych, przed nityfikacją, wiele chloropochodnych kwasów aromatycznych – benzoesowego, fenylooctowego, salicylowego i innych, chlorofenoli, 5-chlorouracylu i innych chloropochodnych azotowych aromatycznych, stwierdzając, iż tylko kilka procent stosowanego chloru obecnego było w powstałych produktach.

Glaze i Henderson [156] zidentyfikowali kilkadziesiąt produktów chlorowania, wśród których mało było kwasów karboksylowych, a przeważały chlorowęglowodory alifatyczne i aromatyczne. Występowały również chlorowe pochodne propanonu, chlorofenole, chloroalkohole i chloroestry.

**Ścieki papiernicze.** Ścieki te zawierają substancje o budowie podobnej do substancji zawartych w ściekach garbarskich, podobne mogą więc być produkty chlorowania. Wśród produktów chlorowania przeważają chlorowane kwasy

karboksylowe – alifatyczne od C2 do C5, chloropochodne prostych kwasów dikarboksylowych nasyconych i nienasyconych, kwasy chlorobenzoesowe i pochodne innych kwasów aromatycznych [157, 158]. Znaczny udział w produktach chlorowania mają też pochodne fenolowe – chlorofenole, chlorowane pochodne gwajakolu, waniliny, pirokatechiny, 2,5-dimetoksyfenolu i aldehydy [157]. Mniejszy udział mają chlorowane węglowodory alifatyczne nasycone i nienasycone, chlorowane pochodne propanonu, chlorowane estry, aldehydy i związki zawierające siarkę. Stosunkowo mało powstaje chloroformu [157]. Wśród wykrytych chloropochodnych są związki mutagenne, takie jak: 1,3-dichloropropanon, 3-chloro-4-dichlorometylo-5-hydroksy-2(5H)-furanon i 2-chloropropenal. Właściwościami toksycznymi odznaczają się też chlorowane pochodne gwajakolu i pirokatechiny, a ich toksyczność rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce [157].

W procesie chlorowania ligniny powstają też polichlorodibenzodioksyny i polichlorodibenzofurany [159, 160]. Wśród tych związków przeważają metylo-, polimetylo- i inne alkilopolichlorodibenzofurany. Powstaje też 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioksyna i 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran, ale w stężeniach ok. 1000-krotnie niższych od stężeń pochodnych wymienionych powyżej. Innymi, towarzyszącymi chlorodioksynom produktami, są tetrachloroksanteny i tetrachloroksantony [159].

Ilość zidentyfikowanych chlorowcopochodnych organicznych stanowi tylko małą część wszystkich chlorowcopochodnych. Według Kringstada i Lindströma [157] ponad 70% stanowią chlorowcopochodne makrocząsteczki o masie cząsteczkowej ponad 1000. Wśród pozostałych chlorowcopochodnych, o mniejszej masie cząsteczkowej, tylko ok. 10% chlorowcopochodnych zostało zidentyfikowanych.

Powstaje też duża ilość produktów utleniania nie zawierających chloru. Wśród nich najwięcej jest kwasów karboksylowych alifatycznych, a przede wszystkim kwasu mrówkowego i kwasu octowego. Powstają też hydroksykwasy – kwas glicerynowy i 3-hydroksypropionowy oraz kwasy dikarboksylowe – szczawiowy, malonowy, bursztynowy i glutarowy.

Badania produktów reakcji chloru z modelowymi substancjami ligninowymi pozwoliły na identyfikację podobnych związków, głównie chlorowanych pochodnych fenolu, chinonu, pirokatechiny i gwajakolu [161].

**Fenole.** Chlorowanie fenoli prowadzi najpierw do kolejnego podstawiania atomów chloru do pierścienia aromatycznego. Dalsze chlorowanie powoduje powstanie chinonów, a następnie rozpad pierścienia aromatycznego i powstanie kwasu maleinowego [1, 120].

**Związki heterocykliczne.** Lin i Carlson [162] badali proces chlorowania m.in. indolu, 3-metyloindolu, 2-fenyloindolu, karbazolu, chinoliny, izochinoliny, akrydyny, benzotiazolu i benzo[b]tiofenu. Działanie chlorem powodowało utlenianie związku i podstawianie do niego atomów chloru. Głównym produk-

tem chlorowania indolu jest oksyindol, a produktami ubocznymi są izatyna i bezwodnik kwasu izatynowego. Chlorowanie indolu w obecności amoniaku (chloraminowanie) powoduje powstanie oksyindolu i 3-chloroindolu. Produktami chlorowania izochinoliny są: izokarbostyryl, monochloroizochinolina i monochloroizokarbostyryl. Działanie monochloraminy było słabsze – obok utleniania zachodziły reakcje podstawiania chloru [162].

Wśród produktów reakcji **zasad purynowych i pirymidynowych** z chlorem gazowym występowały nitryle, chloroacetonitryle, chloroaldehydy, kwasy chlorokarboksylowe [163].

## 2.5. ŚCIEKI GARBARSKIE

### 2.5.1. Skład ścieków garbarskich

Źródłem ścieków garbarskich są następujące, główne procesy technologiczne przetwarzania surowych skór zwierzęcych: moczenie, wapnienie, odwapnianie, piklowanie, garbowanie i dogarbowanie, płukanie, wybielanie, neutralizacja, natłuszczanie i barwienie [164–166]. Składnikami ścieków są związki wypłukiwane ze skóry, substancje stosowane w tych procesach oraz produkty ich rozpadu. Ścieki garbarskie charakteryzują się znacznym stężeniem zanieczyszczeń oraz dużą zmiennością składu, wynikającą z różnorodności procesów prowadzonych w sposób periodyczny.

Zakresy wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach garbarskich podawane przez różnych autorów różnią się znacznie [164–168]. Głównym, istotnym składnikiem mineralnym są jony chlorkowe, których stężenie wynosi od kilkuset do ponad 10 000 mg/l  $\text{Cl}^-$ . W nieco mniejszych ilościach występują jony siarczanowe(VI). Następnymi składnikami są: jony amonowe, których stężenie wynosi od ok. 100 do kilkuset mg/l N i jony siarczkowe, występujące w stężeniach od kilkudziesięciu do kilkuset mg/l  $\text{S}^{2-}$ . Wysokie są stężenia związków organicznych – wartość ChZT wynosi na ogół kilka tysięcy mg/l  $\text{O}_2$ . Większość zanieczyszczeń występuje w postaci rozpuszczonej. Znaczna ich ilość (do kilku tysięcy mg/l) występuje w postaci zawiesiny, mała zaś w postaci koloidalnej [168].

Duża zmienność składu ścieków garbarskich ogólnozakładowych powoduje, iż nie stwierdzono żadnych korelacji między wartościami wskaźników zanieczyszczenia. Korelacje takie istnieją dla ścieków z poszczególnych procesów jednostkowych w garbarni. Balasubramanian i inni [167] ustalili liniową zależność między wartościami ChZT i BZT<sub>5</sub> a stężeniem substancji rozpuszczonych.

Dokładne określenie składu ścieków garbarskich, a w szczególności składu zanieczyszczeń organicznych jest trudne ze względu na dużą ich ilość oraz brak odpowiednich metod ich oznaczania. Z tego powodu brak jest danych literaturowych dotyczących badań nad określeniem dokładnego składu zanieczyszczeń organicznych w ściekach garbarskich. Dotychczasowe badania ograniczają się

do wyodrębniania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków, ich podziału na frakcje i badaniu toksyczności otrzymanych frakcji na podstawie pomiaru inhibicji fluorescencji *Vibrio fischeri*. Fiehn i inni [169] wyodrębniali zanieczyszczenia organiczne z zastosowaniem fazy C18, przy różnym pH, a otrzymane ekstrakty poddawali rozdzielowi metodą HPLC, otrzymując 22 frakcje. Klinikow i inni [177] do wyodrębniania zanieczyszczeń stosowali kolejno: ultrafiltrację, preparatywną chromatografię żelową i ekstrakcję za pomocą fazy C18. Otrzymane frakcje różniły się masą cząsteczkową i polarnością. Około 70% zanieczyszczeń w ściekach surowych i oczyszczanych w warunkach beztlenowych miało masę cząsteczkową większą niż 600. Wraz ze zmniejszaniem się tej masy rosła polarność związków. Oczyszczanie w warunkach tlenowych prowadzi do zmniejszenia rozmiarów cząsteczek i wzrostu ich polarności. Badania nad toksycznością otrzymanych frakcji pozwoliły stwierdzić, iż rośnie ona wraz ze wzrostem polarności i spadkiem masy cząsteczkowej związku.

Znajomość składu skóry oraz chemikaliów stosowanych w garbarni pozwala na przybliżoną, jakościową ocenę składu zanieczyszczeń organicznych w ściekach garbarskich.

Skóra zawiera 65% wody, 33% białek i 2% substancji tłuszczowych, w których skład wchodzi: tłuszcze proste, fosfolipidy glicerowe, sfingolipidy, lipidy izoprenowe, pochodne cholesterolu i kwasu cholowego oraz karotenoidy [171].

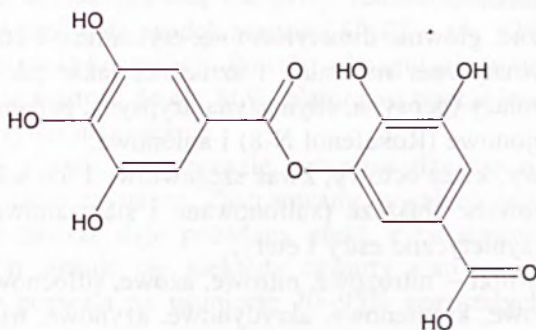
Wśród białek dominuje kolagen stanowiący ok. 98% zawartości wszystkich białek. Zbudowany on jest z monomerów 19 następujących  $\alpha$ -aminokwasów: glicyny, alaniny, fenyloalaniny, proliny, seryny, treoniny, cysteiny, cystyny, hydroksyproliny, kwasu asparaginowego, kwasu glutaminowego, lizyny, argininy i histydyny. Około połowa aminokwasów tworzących łańcuch białek kolagenu zawiera trzecią grupę funkcyjną boczną – siarczkową, alkoholową, fenolową, amidową, iminową, aminową lub karboksylową. Około 20% łańcucha peptydowego kolagenu stanowią iminokwasy (prolina, hydroksyprolina). Występują też cukrowce połączone wiązaniem amidowym, O-glikozydowym lub N-glikozydowym. Cukrami najczęściej są heksozy. Cząsteczka kolagenu składa się z 3 łańcuchów polipeptydowych o różnym składzie, z których każdy zawiera ok. 1000 aminokwasów [171].

Innymi białkami skóry są: elastyna (desmozyna i izodesmozyna), retikulina (skład aminokwasów podobny jak w kolagenie) i keratyna (cystyna, seryna, tryptofan, tyrozyna, glicyna, prolina).

Najważniejszymi substancjami organicznymi stosowanymi w produkcji skóry są garbniki organiczne – roślinne, syntetyczne, tłuszczowe, aldehydowe i chinony [171, 172].

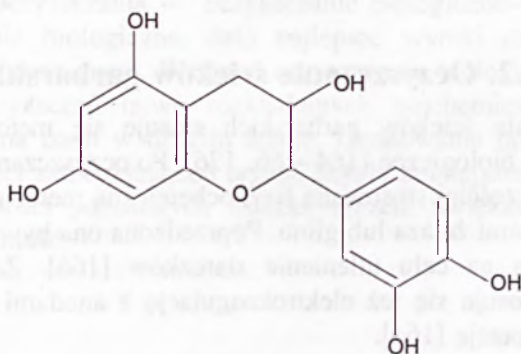
Garbnikami roślinnymi (naturalnymi) są związki wielkocząsteczkowe o skomplikowanej budowie chemicznej, zawierające dużą ilość grup fenolowych i tworzące w wodzie roztwory koloidalne o ładunku ujemnym. W wyniku ich rozkładu powstaje pirogalol i pirokatechina. Garbniki roślinne dzieli się na dwie grupy. Pierwsza grupa – garbniki hydrolizujące rozpadają się pod wpływem enzymów na związki proste – kwasy fenolokarboksylowe, alkohole

wielofunkcyjne i cukry proste. Głównym, elementarnym ich składnikiem jest kwas galusowy (3,4,5-trihydroksybenzoesowy) oraz produkt wzajemnej estryfikacji – kwas m-digalusowy (depsyd), którego budowa przedstawia się następująco [172]:



Inne garbniki hydrolizujące są połączeniem glikozy z fenolokwasami albo ich depsydami. Mają one budowę glikozydów lub estrów, np. glikozydów kwasu elagowego. Najważniejszymi substancjami tego typu są taniny wyodrębnione z gałusówek [172].

Druga grupa – garbniki skondensowane zawierają wielowodorotlenowe fenole, połączone ze sobą przez węgiel, grupy eterowe lub związki heterocykliczne (piran, furan). Występują na ogół 2 pierścienie – jeden jest floroglucyną, a drugi pirokatechiną. Podstawowym ich składnikiem jest katechina – tetrahydroflawonol, której wzór jest następujący [172]:



Pod wpływem utleniaczy ulegają kondensacji do związków o czerwonej barwie [171].

Garbnikom towarzyszą zawsze tzw. niegarbniki, którymi są proste cukry, fenole, kwasy fenolokarboksylowe.

Garbniki syntetyczne (syntany) są produktami kondensacji odpowiednich związków aromatycznych z formaliną. Rotanina BNS zawiera jako składnik aromatyczny sulfonowany  $\beta$ -naftol i p,p'-dihydroksydifenylosulfon. W Rota-

ninie BN rolę tę pełnią: kwas naftalenosulfonowy, fenol i krezol. Rotanina BNK jest produktem kondensacji kwasu Schäffera, fenolu i krezolu z formaliną w obecności soli Cr(III) [163].

W procesach produkcyjnych w garbarniach stosuje się jeszcze następujące substancje organiczne:

- aminy alifatyczne, głównie dimetyloaminę, etyloaminę i etanoloaminę,
- preparaty enzymatyczne, naturalne i sztuczne, takie jak esterazy, lipazy, fosforazy, hydrolazy (pepsyna, chymazyna, tripsyna, papaina, keratynazyna),
- surfaktanty niejonowe (Rokafenol N-8) i anionowe,
- kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas szczawiowy i ich sole,
- oleje, modyfikowane tłuszcze (sulfonowane i siarczanowane), chlorowane węglowodory, syntetyczne estry i eter,
- pigmenty i barwniki – nitrozowe, nitrowe, azowe, stilbenowe, pirozalonowe, trifenylometanowe, ksantenowe, akrydynowe, azynowe, triazolowe, alizarynowe, kadziowe i ftalocyjaninowe,
- polimery estrów kwasu metakrylowego, nitrylu kwasu akrylowego, chlorku winylu,
- silikony oraz poliuretany [171].

Z przedstawionych substancji, będących składnikami ścieków garbarskich, najważniejsze wydają się być garbniki. Powodem tego jest ich wysoka zawartość w ściekach, toksyczność w stosunku do organizmów wodnych i organizmów osadu czynnego oraz ich odporność na utlenianie biochemiczne [170]. Sumaryczna zawartość tych składników oznaczana jest w ściekach jako zawartość lignin i tanin [173]. Dokładniejszą ich analizę można wykonać metodą HPLC [174–175].

### 2.5.2. Oczyszczanie ścieków garbarskich

Do oczyszczania ścieków garbarskich stosuje się metody mechaniczne, fizykochemiczne i biologiczne [164–166, 176]. Po oczyszczaniu mechanicznym i korekcie pH najczęściej stosowaną fizykochemiczną metodą ich oczyszczania jest koagulacja solami żelaza lub glinu. Poprzedzona ona bywa często napowietrzaniem mającym na celu utlenienie siarczków [166]. Zamiast koagulacji solami Fe i Al stosuje się też elektrokoagulację z anodami żelaznymi [173], flotację i elektroflotację [164].

Efektywność podczyszczania ścieków za pomocą koagulacji wpływa w istotny sposób na końcowy efekt oczyszczania ścieków. Przeprowadzono wiele badań nad efektywnością procesu koagulacji za pomocą różnych soli. Talinli [177] stwierdził, iż koagulacja dużą dawką wapna do pH 11, z dodatkiem polielektrolitu niejonowego, pozwoliła na obniżenie wartości ChZT o 63% (wartość początkowa 8200 mg/l O<sub>2</sub>). Koagulacja za pomocą FeCl<sub>3</sub> z korektą pH do 8,8 za pomocą wapna i z dodatkiem polielektrolitu pozwoliła na obniżenie tej wartości tylko o 43%. Zastosowanie Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> w tych samych warunkach

pozwoili na obnizenie ChZT o 47%. Koagulacja solami Al i Fe w tych samych warunkach, ale bez dodatku wapna dała efekt jeszcze gorszy [178].

Garrote i inni [178] przeprowadzili badania nad koagulacją ścieków garbarskich (ChZT ok. 2500 mg/l  $O_2$ ) za pomocą  $FeCl_3$ , bez dodatku polielektrolitu, z korektą pH do 8,5 za pomocą  $Ca(OH)_2$ . Jednostopniowa koagulacja, przy dawce  $FeCl_3$  100 mg/l dała spadek wartości ChZT o ok. 82%. Zwiększenie tej dawki pogorszyło efekt koagulacji. Powtórna koagulacja w tych samych warunkach zwiększyła tę wartość do ok. 86%. Natomiast trzecia koagulacja poprawiła otrzymany efekt tylko nieznacznie.

Po koagulacji dalsze oczyszczanie przeprowadza się najczęściej metodą biologiczną, z osadem czynnym. Zastosowanie wymienionego trójstopniowego oczyszczania nie zawsze daje pożądany efekt. Przy stosowaniu zamkniętych obiegów wodnych stosuje się niekiedy czwarty etap – adsorpcję na węglu aktywnym, która pozwala na usunięcie 70–95% pozostałych związków organicznych [166].

Bilyk i Szpadt [179] proponują wielostopniowy układ oczyszczania ścieków garbarskich, pozwalający na zastosowanie zamkniętych obiegów wodnych. Układ ten obejmuje oczyszczanie biologiczne, chlorowanie, filtrację na złożu piaskowym, adsorpcję na węglu aktywnym i odwróconą osmozę.

Do wstępnego usunięcia siarczków oprócz napowietrzania stosowane są również silniejsze utleniacze –  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  i chlor. Utlenianie powietrzem można zintensyfikować, dodając katalizatora – soli Mn(II).

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie ozonowaniem jako metodą podczyszczania ścieków garbarskich przed oczyszczaniem biologicznym. Jochimsen i inni [180, 181] na podstawie badań stwierdzili, iż zastosowanie trójstopniowego oczyszczania – oczyszczanie biologiczne–ozonowanie–końcowe oczyszczanie biologiczne, dało najlepsze wyniki redukcji zawartości zanieczyszczeń organicznych. Wstępne oczyszczanie biologiczne pozwoliło na usunięcie zanieczyszczeń łatwo rozkładalnych biochemicznie, zmniejszając zapotrzebowanie na ozon w drugim etapie. Ozonowanie pozwoliło na dalszą redukcję zawartości zanieczyszczeń organicznych, zmniejszenia masy cząsteczkowej i toksyczności pozostałych zanieczyszczeń, zwiększając jednocześnie ich biodegradowalność.

### 3. METODYKA BADAWCZA

#### 3.1. STOSOWANE REAKTORY

W badaniach stosowano 4 typy elektrolizerów. W początkowym okresie badań stosowano elektrolizer, którego budowę oraz wyniki przeprowadzonych z jego zastosowaniem badań opisano dokładnie w innej publikacji [90].

Drugi elektrolizer (A) stanowił zbiornik o wymiarach  $180 \times 120 \times 30$  mm, wewnątrz którego umieszczano parę elektrod o wymiarach  $100 \times 100$  mm. Odległość między elektrodami wynosiła 10 mm. Elektrody zawieszone były w pokrywie, mającej w środku otwór o średnicy 10 mm. Na wysokości 12 mm umieszczona była rurka o średnicy 5 mm do dopływu badanego roztworu, a na wysokości 140 mm rurka do odpływu. Objętość badanego roztworu wynosiła 500 ml.

Trzeci elektrolizer (B) stanowił zbiornik o wymiarach  $200 \times 120 \times 70$  mm, wewnątrz którego umieszczono równolegle i na przemian 3 elektrody – 2 anody i 1 katodę. Wymiary każdej z elektrod wynosiły  $100 \times 100$  mm, a odległość między nimi 12 mm. Elektrody zawieszone były w pokrywie, podobnie jak w elektrolizerze A. Takie usytuowanie elektrod powodowało, iż powierzchnia robocza anod wynosiła  $400 \text{ cm}^2$ , a katod –  $200 \text{ cm}^2$ . Na wysokości 12 mm wykonano 2 otwory o średnicy 3 mm oraz między nimi 3 otwory o średnicy 2 mm. Otworami tymi, przez wspólny kanalik i rurkę, doprowadzano badany roztwór. Na wysokości 130 mm wykonano analogiczny układ do odprowadzania badanego roztworu. Umożliwiało to prowadzenie badań w warunkach przepływowych. Na dnie naczynia umieszczano mieszadło magnetyczne. Objętość badanego roztworu wynosiła 1030 ml.

Elektrolizer ten stosowany był również w badaniach nad elektrokoagulacją ścieków.

Różnice w objętości i polu powierzchni czynnej anod między elektrolizerami A i B powodowały, iż czas elektrolizy w elektrolizerze A odpowiadał podwójnemu czasowi elektrolizy w elektrolizerze B (ten sam stosunek przepływającego ładunku elektrycznego do ilości zanieczyszczeń).

Czwarty elektrolizer stosowany był wyłącznie w badaniach z indukowaną elektrochemicznie reakcją Fentona. Zbiornik przedzielony był diafragmą (grubość 4 mm) z włókna azbestowego na przestrzeń katodową i przestrzeń anodową. Wymiary obydwu przestrzeni były jednakowe i wynosiły  $138 \times 120 \times 30$  mm, a objętości katolitu i anolitu – po 320 ml. Na obydwu bocznych ścianach części katodowej i części anodowej elektrolizera wykonano po 3 otwory o średnicy 3 mm z rurkami z pleksiglasu. Miało to na celu umożliwienie prowadzenia badań w warunkach przepływowych – przepływu ścieków z części katodowej do części anodowej.

Wszystkie elektrolizery były wykonane z pleksiglasu.

Prąd stały o regulowanym i stabilizowanym natężeniu dostarczany był do elektrolizera za pomocą odpowiedniego zasilacza.

W badaniach nad elektroutlenianiem stosowano następujące anody:

- węglową,
- tytanową, pokrytą elektrochemicznie platyną, Ti/Pte (Pte),
- tytanową, pokrytą platyną, Ti/Pt (Pt),

- tytanową, pokrytą mieszaniną platyny i tlenku irydu,  $\text{Ti/Pt/IrO}_2$  70%/30% (Pt/Ir),
- tytanową, pokrytą mieszaniną tlenku irydu i tlenku tantalu,  $\text{Ti/IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  70%/30% (Ir/Ta),
- tytanową, pokrytą mieszaniną tlenku irydu i tlenku rutenu,  $\text{Ti/IrO}_2/\text{RuO}_2$  60%/40% (Ir/Ru),
- tytanową, pokrytą mieszaniną tlenku rutenu i tlenku cyny,  $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2$  70%/30% (Ru/Sn),
- tytanową, pokrytą mieszaniną tlenku rutenu, tlenku cyny i tlenku palladu,  $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{PdO}_2$  40%/30%/30% (SPR).

Anodę węglową stosowano wyłącznie w badaniach wstępnych, których wyniki przedstawiono w innej publikacji [89].

Anody oparte na tytanie (z wyjątkiem anody Pte) przygotowano wg procedury podanej przez Comninellisa i Vercessi [42]. Polegała ona na naniesieniu na płytkę tytanową mieszaniny chlorków metali i wyprażeniu płytki w temperaturze od 460 do 550°C, zależnie od rodzaju metalu. Grubość otrzymanej warstwy tlenków wynosiła 2–3  $\mu\text{m}$ . Jak już omówiono w rozdz. 2, podane wzory tlenków są wzorami przybliżonymi.

Wybór anod oparty był na wnioskach z przeglądu literatury dotyczącej ich efektywności w elektROUTLENIANIU zanieczyszczeń. Nie stosowano anody  $\text{Ti/SnO}_2$  z dodatkiem  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  oraz anody opartej na  $\text{PbO}_2$ , gdyż ich efektywność w elektROUTLENIANIU pośrednim była mała [5, 7].

Anody przymocowywane były do pokrywy elektrolizera za pośrednictwem dwóch prętów ze stali nierdzewnej.

W badaniach nad procesem elektrokoagulacji stosowano anody żelazne o wymiarach 100×100 mm.

Jako katodę stosowano płytkę żelazną o wymiarach 100×100 mm. Taką samą katodę stosowano w badaniach nad procesem elektrokoagulacji. Materiały katod odznaczały się niskim nadpotencjałem wydzielania się wodoru, co ułatwiało jego wydzielanie się i nie sprzyjało redukcji katodowej produktów powstałych na anodzie.

W badaniach z wykorzystaniem indukowanej reakcji Fentona stosowano jednocześnie dwie katody grafitowe o wymiarach 98×46×5 mm. Elektrody te były uprzednio aktywowane najpierw anodowo, przy gęstości prądu 3,0–3,3  $\text{A/dm}^2$  w czasie 4 min i następnie przez redukcję katodową, do uzyskania potencjału 1,5 V względem elektrody chlorosrebrowej. Procesy te prowadzono w roztworze buforu fosforanowego o pH 6,81 (0,16 M roztwór  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 0,16 M roztwór  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  w stosunku 1 : 1). Aktywacja ta przeprowadzona zgodnie z procedurą opisaną przez Do i Chena [21] pozwalała na uzyskanie struktury powierzchni grafitu powodującej wysoki nadpotencjał wydzielania się wodoru.

W procesach ozonowania stosowano ozonator firmy Ervin Electroapparatebau o wydajności do 1,4 g  $O_3$ /h oraz reaktor cylindryczny, wykonany z pleksiglasu, o średnicy 80 mm i wysokości 30 cm (objętość próbki – 1 l).

Proces  $H_2O_2$ /UV prowadzono w fotoreaktorze firmy Heraeus, o objętości 1 l, z lampą niskociśnieniową o mocy 15 W.

### 3.2. WYKONYWANE ANALIZY

Efektywność procesu elektROUTLENIANIA oceniano na podstawie:

- Azotu amonowego, oznaczanego metodą Nesslera, za pomocą aparatu DR 2000 firmy Hach. Przed oznaczeniem usuwano chlor za pomocą roztworu tiosiarczuanu sodu. W celu sprawdzenia poprawności otrzymanych wyników, przy wyższych stężeniach azotu amonowego jego oznaczenie wykonywano sporadycznie metodą alkacymetryczną, po usunięciu chloru i destylacji, wg PN-73, C-04576/02.
- Odczynu (pH) – metodą potencjometryczną, wg PN-90, C-04540/01.
- Chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) – metodą dwuchromianową – kolorymetryczną, za pomocą aparatu DR 4000 firmy Hach oraz wg PN-74, C-04578/03.
- Biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT<sub>5</sub>) – metodą rozcieńczeń, wg Pr-PN EN 1899-1:1998. Przed pomiarem usuwano z próbki pozostały chlor za pomocą stechiometrycznej ilości siarczuanu(IV) sodu.
- Chlorków – metodą Mohra, wg PN-75, C-04617/02, po doprowadzeniu pH próbki do wartości ok. 9. Od otrzymanego wyniku odjęto połowę wartości chloru wolnego, przyjmując, iż dysproporcjonuje on na chlorki i chlorany(I).
- Chloru wolnego i ogólnego. Oznaczenie to wykonywano dwiema metodami. Stosowano metodę kolorymetryczną z dietylofenylenodiaminą (DPD) i aparat DR 2000 oraz zmodyfikowaną metodę jodometryczną. Po doprowadzeniu pH do ok. 4 wydzielony jod natychmiast odmiareczkowano roztworem tiosiarczuanu sodu. Otrzymany wynik przyjmowano jako zawartość chloru ogólnego. Po zakwaszeniu próbki do pH ok. 2 i odczekaniu 5 min kontynuowano miareczkowanie. Wydzielony w tym czasie jod odpowiadał w przybliżeniu zawartości chloranów(V) oraz ewentualnie chloramin organicznych, które również reagują z jonami jodkowymi [142].
- Przewodności elektrolitycznej – metodą konduktometryczną, wg PN-77, C-04542.
- Zawiesin ogólnych – metodą wagową, wg PN-72, C-04559/02.
- Siarkowodoru i siarczków – metodą jodometryczną, wg Hermanowicza i innych [119].
- Azotanów(III) – metodą kolorymetryczną, za pomocą aparatu DR 2000, po koagulacji próbki.

- Azotanów(V) – metodą kolorymetryczną, za pomocą aparatu DR 2000, po koagulacji próbek.
- Azotu ogólnego Kjeldahla, wg PN-73, C-04576/06.
- Siarczanów – metodą wagową, z  $\text{BaCl}_2$ , wg PN-74, C-04566/09.
- Fosforu ogólnego, wg PN-73, C-04537/09.
- Surfactantów anionowych – metodą kolorymetryczną z błękitem metylenowym, wg PN-85, C-04550/02.
- Tanin, jako kwas taninowy – metodą kolorymetryczną z odczynnikiem fenolowym Folina, za pomocą aparatu DR 2000.
- Adsorbowalnych organicznie związanych chlorowców (AOX) – za pomocą aparatu Coulomat 702 CL, firmy Strohlein. Oznaczenie to jest zgodne z PN-EN 1485–1999.

Dla wybranych próbek ścieków wykonano też badania chromatograficzne – GC-MS. Do badań stosowano chromatograf gazowy Hewlett – Packard 5890II/5971. Wstępne próby pozwoliły ustalić następujące optymalne warunki rozdziału: kolumna kapilarna HP-1, 24 m, 0,2 mm, 0,33  $\mu\text{m}$  film dimetylopolisiloksanu. Stosowano następujące warunki temperaturowe: 35°C, 5°C/min, 310°C-15 min. Detektor masowy pracował w trybie SCAN, w zakresie mas 20–570 amu, w temperaturze 250°C. Raport integracyjny (TMPQNTRP.TXT; Area Percent Report – Sorted by Signal) zawierał zestawienie pól powierzchni otrzymanych pików.

Ekstrakcję próbek ścieków, o objętości 200 ml, przeprowadzano dichlorometanem (15 + 10 ml), przy pH 8 i pH 2. Przed ekstrakcją do próbki dodawano 1,0 ml roztworu pristanu (2,6,10,16-tetrametylopentadekanu) w dichlorometanie, o stężeniu 0,1 mg/ml. Otrzymany, połączony ekstrakt osuszano bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i zateżano do ok. 5 ml.

Dla wszystkich próbek pochodzących ze ścieków D przeprowadzono dodatkowo derywatyzację (metylowanie) za pomocą diazometanu.

Oznaczenie ilościowe oparto na porównaniu pola powierzchni otrzymanego pików z polem powierzchni pristanu, przyjmując jego stężenie jako 0,5 mg/l.

Jednorazowo oznaczono chloroform powstający w procesie elektroutlenniania zanieczyszczeń organicznych. Oznaczono zawartość chloroformu w ściekach C po elektrolizie (metodą GLC, po ekstrakcji próbki, wg PN-EN ISO 10301) oraz ilość chloroformu „wydmuchanego” ze ścieków w czasie trwania procesu. W tym celu gazy opuszczające elektrolizator pochłaniano za pomocą 2 g węgla aktywnego Carbolpol Z2, 0,1–0,5 mm. Ilość zaadsorbowanego chloroformu oznaczono, po ekstrakcji dichlorometanem, metodą GLC z detektorem e.c., w warunkach podanych powyżej.

W czasie trwania procesu elektrolizy mierzono też temperaturę i napięcie.

W badaniach nad oczyszczaniem ścieków wysokoefektywnymi metodami utleniania oznaczenie pozostałego  $\text{H}_2\text{O}_2$  wykonywano metodą jodometryczną, a oznaczenie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  metodą kolorymetryczną, wg PN-90, C-04586/02.

## 4. BADANIA NAD WSTĘPNYM OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW

### 4.1. ZAKRES I PRZEBIEG BADAŃ

Jako wstępne oczyszczanie ścieków w niniejszej pracy przyjmuje się wszystkie procesy poprzedzające elektROUTLENIANIE. Pierwszym etapem wstępnego oczyszczania była sedymentacja w czasie 3 h. Ścieki po sedymentacji, traktowane w niniejszej pracy jako ścieki surowe, poddawano następującym procesom:

- koagulacji roztworem chlorku żelaza(III), z korektą pH i dodatkiem floku-lantów,
- elektrokoagulacji, z zastosowaniem elektrolizera opisanego w rozdz. 4,
- koagulacji i następnie wysokoefektywnym procesem utleniania: reakcji Fentona, ozonowaniu przy pH 12,8 ( $O_3/OH^-$ ), metodzie  $O_3/H_2O_2$  i metodzie  $H_2O_2/UV$ .

Badania te miały dwa główne cele:

- zbadanie wpływu wstępnego oczyszczania ścieków na efekt elektROUTLENIA-NIA,
- porównanie efektu elektROUTLENIANIA ścieków surowych z efektem uzyskanym za pomocą podanych metod, traktowanych jako niezależne metody oczyszczania.

Do badań stosowano ścieki o zróżnicowanym składzie, przedstawionym w tabl. 4.1.

Koagulację prowadzono roztworem  $FeCl_3$ , którego dawki wahały się od 100 do 800 mg/l. Odczyn ścieków korygowano roztworem NaOH. W badaniach stosowano następujące flokulanty w dawkach: 0,5, 1,0, 2,0 mg/l: Zetag 101, Zetag 48, Zetag 8, Magnofloc 156, Magnofloc 333, Magnofloc 336 oraz spoli-meryzowany chlorek glinu. Efekt koagulacji badano po 1 h sedymentacji.

Elektrokoagulacji poddano ścieki A, B i C. Stosowano gęstości prądu: 0,5, 1, 2 i 3 A/dm<sup>2</sup>. Wyniki elektrolizy określano, oznaczając w czasie jego przebiegu wartość ChZT oraz oceniając mętność próbki. Sprawdzano też obecność chloru. Proces przerywano, gdy roztwór był całkowicie klarowny. Następnie dodawano 1,0 mg/l flokulantu Magnofloc 336, roztwór mieszano wolno przez 30 min i poddawano 2 h sedymentacji.

Badania nad zastosowaniem wysokoefektywnych metod utleniania przeprowadzono ze ściekami C i D uprzednio skoagulowanymi w warunkach optymal-nych.

W reakcji Fentona, prowadzonej przy pH 3,5, stosowano stężenia jonów  $Fe^{2+}$  równe: 500, 1000 i 1500 mg/l, a stężenie  $H_2O_2$  – 3000, 3500 i 4000 mg/l. W metodzie  $O_3/H_2O_2$  stężenia początkowe  $H_2O_2$  wynosiły: 1200, 1500

i 1800 mg/l. W procesie  $H_2O_2$ /UV stężenia  $H_2O_2$  wynosiły: 3000, 3500, 4000 i 4500 mg/l.

Po upływie określonych czasów reakcji oznaczano: ChZT, BZT<sub>5</sub>, pH i stężenie  $H_2O_2$ . W procesie Fentona po upływie 30 i 240 min mierzono również stężenie pozostałego  $Fe^{2+}$ .

Tablica 4.1

**Skład ścieków poddawanych procesowi koagulacji i elektrouleniania**

| Badany parametr                         | Ścieki A | Ścieki B | Ścieki C | Ścieki D |
|-----------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Odczyn (pH)                             | 6,75     | 8,8      | 7,5      | 7,7      |
| Przewodność [μS/cm]                     | 5700     | 11020    | 14566    | 12950    |
| Zawiesiny [mg/l]                        | 72       | 140      | 390      | 389      |
| Chlorki [mg/l Cl]                       | 3120     | 3600     | 4730     | 2860     |
| Siarczany [mg/l SO <sub>4</sub> ]       | 3200     | 4300     | 4900     | 3670     |
| Azot amonowy [mg/l N]                   | 142      | 608      | 404      | 274      |
| Azot azotynowy [mg/l N]                 | 0,04     | 0,7      | 0,11     | 0,23     |
| Azot azotanowy [mg/l N]                 | 1,0      | 1,1      | 1,4      | 0,9      |
| Azot ogólny [mg/l N]                    | 172      | 785      | 505      | 354      |
| Ortofosforany [mg/l PO <sub>4</sub> ]   | 1,6      | 1,8      | 2,2      | 2,0      |
| ChZT [mg/l O <sub>2</sub> ]             | 2149     | 3920     | 2720     | 2417     |
| BZT <sub>5</sub> [mg/l O <sub>2</sub> ] | 696      | –        | 904      | 720      |
| Siarczki [mg/l S]                       | 27,2     | 143      | 9        | 18       |
| Taniny [mg/l]                           | –        | –        | 20,2     | 11,8     |
| Surfaktanty anionowe [mg/l]             | 21,2     | 20,0     | 134      | 43       |

Podczas prowadzenia procesów ozonowania gazy wychodzące z reaktora przepuszczano przez płuczkę z roztworem KI, w celu oznaczenia ilości ozonu opuszczającego środowisko reakcji. W przypadku procesu  $O_3/OH^-$  powtórzono badania, stosując płuczkę (jak wyżej) z roztworem 0,1 M HCl, w celu oznaczenia ilości amoniaku „wydmuchiwanego” ze środowiska reakcji.

## 4.2. WYNIKI BADAŃ NAD KOAGULACJĄ I ELEKTROKOAGULACJĄ

Dla ścieków A najlepszy efekt koagulacji uzyskano przy dawce  $FeCl_3$  równej 300 mg/l, bez dodatku flokulantu, po doprowadzeniu pH do 8,6. Przy początkowej wartości pH 9,0 efekt koagulacji był nieco gorszy.

Koagulacja ścieków B dawkami  $\text{FeCl}_3$  do 800 mg/l z dodatkiem flokulantów nie dała zadowalającego efektu – ścieki były mętne. Zastosowano więc podwójną koagulację. Najlepszy efekt uzyskano przy dawkach:  $\text{FeCl}_3$  – 600 + 200 mg/l i flokulantu Magnofloc 336 (anionowy) – 2 mg/l. Nieco gorszy efekt dały flokulanty: Zetag 101 (kationowy) i Magnofloc 333 (niejonowy).

Koagulacja ścieków C dała najlepszy wynik przy dawkach  $\text{FeCl}_3$ /Magnofloc 336–600/2 mg/l, natomiast dla ścieków D – 400 i 2 mg/l.

We wszystkich próbach nastąpiło pełne wytrącenie siarczków.

Wybrane wyniki badań procesu koagulacji przedstawione są w tabl. 4.2. Nie przedstawiono w niej końcowych wartości  $\text{BZT}_5$ , które po koagulacji w optymalnych warunkach wyniosły: dla ścieków C – 590 mg/l  $\text{O}_2$  (spadek o 34,7%), dla ścieków D – 445 mg/l  $\text{O}_2$  (spadek o 38,2%). Wartości przewodności właściwej i stężenia chlorków po koagulacji przedstawiono dalej w tabl. 5.2. Wartości tych wskaźników wzrosły, co miało pewien wpływ na wyniki procesu elektroutleniania.

Tablica 4.2

Wyniki badań ścieków po koagulacji roztworem  $\text{FeCl}_3$ 

| Rodzaj ścieków | Dawka $\text{FeCl}_3$<br>[mg/l] | Dawka Magnofloc 336<br>[mg/l] | ChZT<br>[mg/l $\text{O}_2$ ] | Ubytek ChZT<br>[%] | Zawiesiny<br>[mg/l] | pH   |
|----------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------|---------------------|------|
| A              | 200                             | 0                             | 824                          | 61,7               | 15                  | 5,85 |
| A              | 250                             | 0                             | 789                          | 63,3               | 5                   | 5,95 |
| A              | 300                             | 0                             | 784                          | 63,5               | 5                   | 5,80 |
| B              | 500                             | 0                             | 1890                         | 54,3               | 40                  | 6,05 |
| B              | 600                             | 0                             | 1855                         | 55,1               | 36                  | 5,95 |
| B              | 600                             | 2,0                           | 1740                         | 55,6               | 31                  | 6,0  |
| B              | 600 + 150                       | 2,0 + 1,0                     | 1695                         | 56,8               | 19                  | 6,10 |
| B              | 600 + 200                       | 2,0 + 1,0                     | 1661                         | 57,6               | 9                   | 6,0  |
| B              | 600 + 250                       | 2,0 + 1,0                     | 1660                         | 57,7               | 10                  | 6,15 |
| B              | 700 + 200                       | 2,0 + 1,0                     | 1680                         | 57,1               | 11                  | 6,10 |
| B              | 600 + 200                       | 2,0 + 1,0*                    | 1705                         | 56,5               | 13                  | 6,00 |
| B              | 600 + 200                       | 2,0 + 1,0**                   | 1710                         | 56,4               | 15                  | 6,00 |
| C              | 500                             | 2,0                           | 769                          | 71,7               | 19                  | 6,55 |
| C              | 600                             | 2,0                           | 708                          | 74,0               | 12                  | 6,35 |
| C              | 700                             | 2,0                           | 705                          | 74,1               | 10                  | 6,25 |
| D              | 300                             | 2,0                           | 790                          | 67,3               | 14                  | 6,15 |
| D              | 400                             | 2,0                           | 770                          | 68,1               | 12                  | 6,25 |
| D              | 500                             | 2,0                           | 770                          | 68,1               | 16                  | 6,25 |

\* Stosowano flokulant Zetag 101.

\*\* Stosowano flokulant Magnofloc 333.

Przedstawione wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Efekt koagulacji zależał przede wszystkim od składu jakościowego zanieczyszczeń – składników zawiesiny i koloidów. W przypadku ścieków B ilość zawiesiny była mniejsza niż w przypadku ścieków C i D, zawiesina ta była jednak znacznie drobniejsza.
- Wpływ flokulantów na końcowy efekt koagulacji nie był duży i zależał w małym stopniu od ładunku flokulantu. Wynika to prawdopodobnie z faktu, iż ścieki zawierają cząstki zanieczyszczeń o różnych ładunkach.
- Mniejszy spadek wartości BZT<sub>5</sub> niż ChZT wynika z faktu, iż w procesie koagulacji usunięciu ulegają przede wszystkim zawiesiny mniej podatne na rozkład biochemiczny, dla których stosunek ChZT/BZT<sub>5</sub> jest większy niż dla substancji rozpuszczonych.

Przedstawione wyniki badań są zgodne z wynikami badań prezentowanymi w literaturze, w szczególności z wynikami Garrote'a i innych [178]. Optymalne dawki koagulantów wahają się w szerokich granicach z powodu dużych różnic stężeń usuwanych zanieczyszczeń.

W tablicy 4.3 przedstawiono sumaryczne wyniki badań procesu elektrokoagulacji dla czasu procesu uznanego za optymalny dla danej gęstości prądu.

Tablica 4.3

Sumaryczne wyniki badań ścieków bezpośrednio po procesie elektrokoagulacji (E) oraz po elektrokoagulacji i sedymentacji (E-S)

| Rodzaj ścieków | Gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ] | Czas procesu [min] | ChZT [mg/l O <sub>2</sub> ] (E) | pH  | ChZT [mg/l O <sub>2</sub> ] (E-S) | Redukcja ChZT [%] (E-S) | Napięcie [V] |
|----------------|------------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|
| A              | 0,5                                | 30                 | 685                             | 9,0 | 660                               | 69,3                    | 2,6          |
| A              | 1                                  | 10                 | 680                             | 8,4 | 658*                              | 69,4                    | 4,0          |
| A              | 2                                  | 8                  | 690                             | 8,5 | 690                               | 67,9                    | 7,1          |
| B              | 1                                  | 60                 | 1750                            | 9,6 | 1550                              | 60,5                    | 3,7          |
| B              | 2                                  | 30                 | 1744                            | 9,3 | 1518*                             | 61,3                    | 6,6          |
| B              | 3                                  | 30                 | 1724                            | 9,8 | 1522                              | 61,1                    | 8,9          |
| C              | 1                                  | 30                 | 760                             | 9,1 | 742                               | 72,7                    | 3,8          |
| C              | 2                                  | 15                 | 755                             | 9,1 | 734*                              | 73,0                    | 6,7          |
| C              | 3                                  | 10                 | 765                             | 9,0 | 750                               | 72,4                    | 9,0          |

\* Warunki uznane za optymalne.

Przedstawione wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Efektywność procesu elektrokoagulacji w przypadku ścieków A i B była nieznacznie wyższa od efektywności procesu koagulacji roztworem  $\text{FeCl}_3$ . Świadczą o tym wartości ChZT oraz fakt, iż roztwory po elektrokoagulacji oraz utlenieniu i wytrąceniu resztek żelaza były całkowicie klarowne, a stężenie zawiesin były niższe niż poziom oznaczalności. W przypadku ścieków C elektrokoagulacja dała ubytek wartości ChZT nieznacznie mniejszy niż koagulacja.
- Dalsze utlenienie pozostałych po elektrokoagulacji jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i wytrącenie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  powoduje dalsze, nieznaczne obniżenie wartości ChZT. Spowodowane to jest również tym, iż obecne w roztworze jony  $\text{Fe}^{2+}$  zwiększają tę wartość.
- Ilość Fe zużyta w procesie jest znacznie większa od równoważnej ilości  $\text{FeCl}_3$  zużytego w procesie koagulacji. Ilość tę obliczono zakładając, iż ładunek elektryczny równy 96,5 C powoduje wydzielenie z anody do roztworu 27,9 mg jonów  $\text{Fe}^{2+}$ . Założenie to oparto na założeniu (brak wydzielania się chloru na anodzie), iż jedynym anodowym procesem jest roztwarzanie żelaza. Ilości te dla ścieków A, B i C, w optymalnych warunkach procesu elektrokoagulacji, wyniosły odpowiednio: 173, 1042 i 521 mg/l Fe.
- Mała zmiana pH w procesie elektrokoagulacji świadczy, iż jony wodorotlenkowe, powstające wskutek katodowej redukcji jonów  $\text{H}^+$  powstają w ilości równoważnej jonom  $\text{Fe}^{2+}$  i powodują wytrącenie się osadu  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Większy wzrost pH w przypadku ścieków B wynika z wytrącania się większych ilości FeS. Utlenienie i wytrącenie resztek żelaza powodowało spadek pH o ok. 0,8.

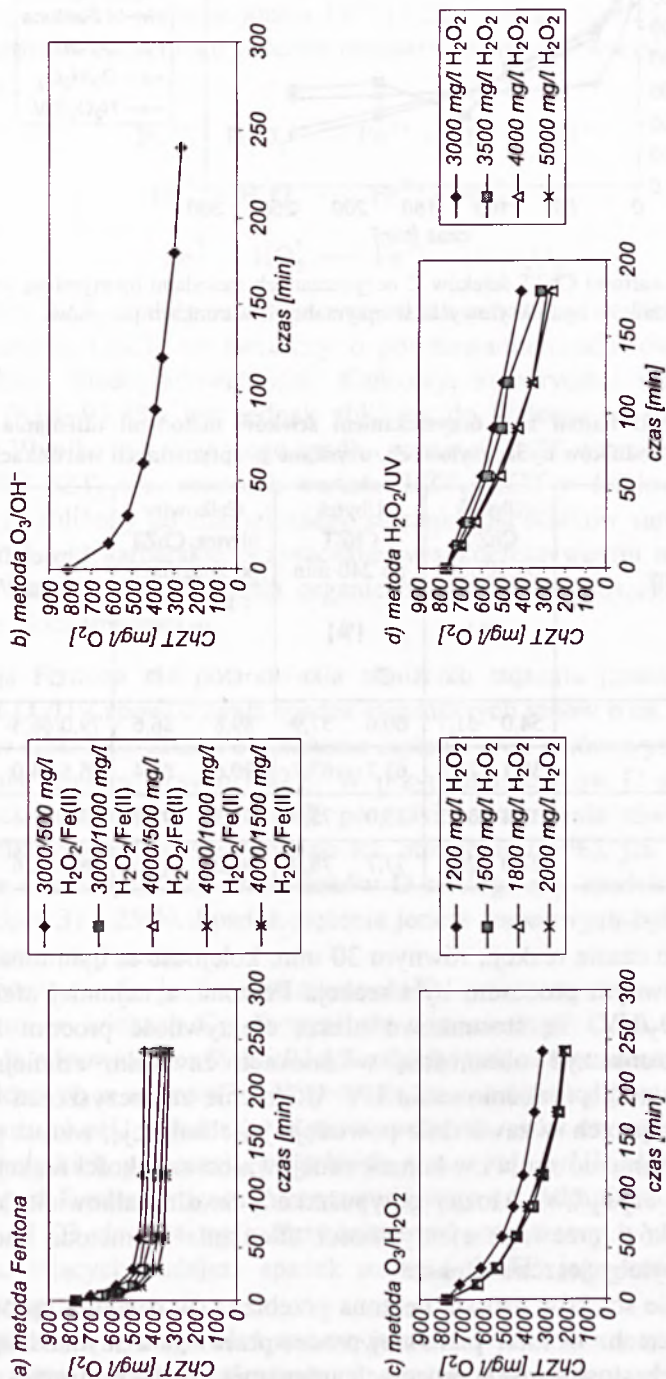
#### 4.3. WYNIKI BADAŃ NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW WYSOKOEFEKTYWNYMI METODAMI UTLENIANIA

Zmiany wartości ChZT, dla ścieków D i wszystkich dawek reagentów, przedstawione są na rys. 4.1. Na rysunku 4.2 przedstawiono zmiany wartości ChZT dla ścieków C, w optymalnych warunkach (stężeniach reagentów) poszczególnych procesów. Sumaryczne wyniki wszystkich badań przedstawia tabl 4.4.

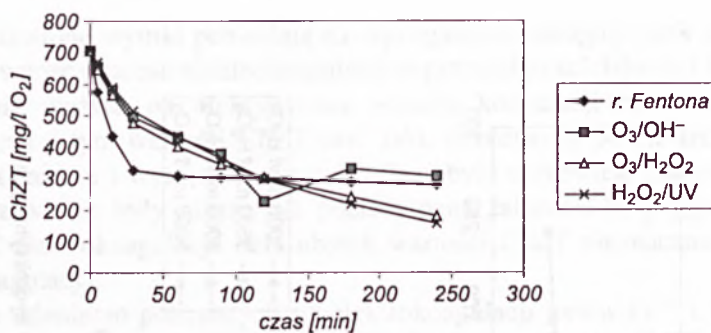
Uznano za optymalne następujące stężenia reagentów w poszczególnych procesach, odpowiednio dla ścieków C i D: proces Fentona ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) – 4000/1000 mg/l i 4000/1500 mg/l, metoda  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  – 1500 i 1500 mg/l, metoda  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  – 4000 i 4000 mg/l.

Przedstawione wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Efektywność wszystkich stosowanych procesów była stosunkowo wysoka i po czasie reakcji 240 min, dla obydwu próbek ścieków malała ona w szeregu:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3/\text{OH}^- > \text{reakcja Fentona}$ .



Rys. 4.1.1. Zmiany wartości ChZT ścieków D oczyszczanych metodami opartymi na wytwarzaniu rodników hydroksylowych



Rys. 4.2. Zmiany wartości ChZT ścieków C oczyszczanych metodami opartymi na wytwarzaniu rodników hydroksylowych, w optymalnych warunkach procesów

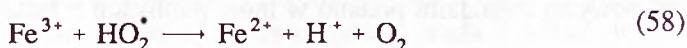
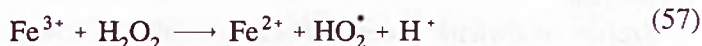
Tablica 4.4

Sumaryczne wyniki badań nad oczyszczaniem ścieków metodami utleniania opartymi na wytwarzaniu rodników hydroksylowych, uzyskane w optymalnych warunkach procesu

| Stosowany proces                              | Ubytek ChZT po 30 min |      | Ubytek ChZT po 240 min |      | Całkowity ubytek ChZT po koagulacji i utlenianiu |      | Ubytek BZT <sub>5</sub> [%] utlenianie/całkowity |           |
|-----------------------------------------------|-----------------------|------|------------------------|------|--------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------|-----------|
|                                               | [%]                   |      | [%]                    |      | [%]                                              |      |                                                  |           |
|                                               | C                     | D    | C                      | D    | C                                                | D    | C                                                | D         |
| Reakcja Fentona                               | 54,0                  | 51,7 | 60,6                   | 57,9 | 89,8                                             | 86,6 | 79,0/86,3                                        | 73,0/83,4 |
| O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>               | 30,1                  | 29,5 | 63,7                   | 63,7 | 90,6                                             | 88,4 | 75,5/84,0                                        | 75,7/85,0 |
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 32,4                  | 31,7 | 75,0                   | 75,0 | 93,5                                             | 92,0 | 88,4/92,4                                        | 88,0/92,6 |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV             | 27,0                  | 20,7 | 77,7                   | 78,0 | 94,2                                             | 93,0 | 88,7/92,6                                        | 89,2/93,3 |

- Po krótszym czasie reakcji, równym 30 min, kolejność ta była inna. Najbardziej efektywnym procesem była reakcja Fentona, a najmniej efektywnym proces H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Tę stosunkowo niższą efektywność procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV można wytłumaczyć obecnością w ściekach zawiesin, zmniejszających przepuszczalność promieniowania UV. Utlenienie zanieczyszczeń organicznych pozostających w zawiesinie powoduje jej eliminację, wzrost przepuszczalności promieniowania i w konsekwencji wzrost szybkości reakcji utleniania metodą H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Można przypuszczać, że dla całkowicie klarownej próbki ścieków przewaga efektywności utleniania tą metodą nad innymi metodami byłaby jeszcze większa.
- Oczyszczanie ścieków metodą Fentona przebiega (w pewnym uproszczeniu) w dwóch fazach. W fazie pierwszej proces przebiega z szybkością większą niż w innych stosowanych procesach utleniania. W fazie drugiej szybkość procesu jest mała. Wytłumaczeniem tego faktu może być bardzo szybka

reakcja powstawania rodników hydroksylowych, wg równania (56) oraz zahamowanie reakcji regeneracji jonów  $\text{Fe}^{2+}$  wg równań (57) i (58). Świadczy o tym niskie stężenie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  ( $< 20 \text{ mg/l}$ ) po 30 i 240 min procesu. Taki charakter przebiegu procesu zaobserwowano dla wszystkich dawek  $\text{Fe}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$



- Wartości  $\text{BZT}_5$  malały w czasie wszystkich procesów w większym stopniu niż wartości  $\text{ChZT}$ , co świadczy o powstawaniu produktów o mniejszej, przeciętnej biodegradowalności. Końcowy, sumaryczny spadek wartości  $\text{BZT}_5$  (83,4–93,3%) jest jednak zbliżony do końcowego spadku wartości  $\text{ChZT}$ . Wynika to z większego spadku wartości  $\text{ChZT}$  w procesie koagulacji.
- Wartości  $\text{BZT}_5$  oraz stosunek wartości  $\text{BZT}_5/\text{ChZT}$  w ściekach tak oczyszczanych, zbliżony do analogicznego stosunku dla ścieków surowych, świadczą, że ścieki garbarskie oczyszczane wysokoefektywnymi metodami utleniania mają zanieczyszczenia organiczne zdolne do dalszego rozkładu na drodze biochemicznej.

Reakcja Fentona nie powodowała obniżenia stężenia jonów amonowych. Metoda  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  spowodowała spadek stężenia tych jonów o ok. 8% (końcowe wartości w tabl. 5.2). Znaczne obniżenie stężenia tych jonów wystąpiło podczas ozonowania ścieków przy pH 12,8. W przypadku ścieków C stężenie jonów amonowych zmniejszyło się o 64% po czasie ozonowania równym 240 min. Na tę wielkość składało się zarówno ich utlenienie (37%), jak i „wydmuchiwanie” ze ścieków (27%). Dla ścieków D analogiczny spadek wyniósł 62% (odpowiednio 37 i 25%). Spadek stężenia jonów amonowych był równomierny w czasie trwania procesu.

Końcowe stężenie jonów azotanowych(V), po ozonowaniu w środowisku alkalicznym, w ściekach C i D wyniosło odpowiednio: 135 i 95  $\text{mg/l N}$ , co świadczy iż odpowiednio: 89,3 i 92,4% utlenionych jonów amonowych zostało przekształconych w azotany(V). W procesie tym następował powolny, niewielki spadek wartości pH, świadczący o powstawaniu kwasów organicznych.

We wszystkich procesach, w których stosowany był  $\text{H}_2\text{O}_2$ , stężenie tego związku, pod koniec procesu przeprowadzanego w warunkach optymalnych, wynosiło od 23 do 154  $\text{mg/l}$ . Przy niższych początkowych stężeniach tego utleniacza, dających mniejszy spadek wartości  $\text{ChZT}$ , jego końcowe stężenie było znacznie mniejsze.

Przedstawione wyniki badań nad oczyszczaniem ścieków garbarskich wysokoefektywnymi metodami utleniania nie można porównać z wynikami innych prac, gdyż nie znaleziono publikacji o tej tematyce. Można natomiast porównać

wyniki badań nad usuwaniem jonów amonowych z wynikami otrzymanymi przez Hoigne i Badera [182]. Autorzy ci stwierdzili, iż utlenianie jonów amonowych ozonem przy  $\text{pH} < 9$  zachodzi bardzo wolno. Przy wyższym  $\text{pH}$  powstaje wolny amoniak, który jest w ok. 95% utleniany do azotanów(V), a więc w stopniu nieco większym niż w niniejszych badaniach. Szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia ozonu i stężenia amoniaku – jest więc to reakcja II-rzędowa.

Szersze omówienie procesów oczyszczania ścieków garbarskich omówionymi powyżej metodami podano w innej publikacji z badań własnych [183].

## 5. BADANIA NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW ZA POMOCĄ ELEKTROUTLENIA ANODOWEGO

### 5.1. ZAKRES I PRZEBIEG BADAŃ

Cel i zakres pracy został ogólnie przedstawiony w rozdz. 1. Ponieważ skład ścieków zmieniał się w szerokich granicach i w sposób zależny od produkcji, a nie od potrzeb realizacji badań, osiągnięcie założonego celu wymagało zbadania większej liczby próbek ścieków, zarówno surowych, jak i podczyszczonych. Eksperymenty prowadzono w taki sposób, aby ich wyniki służyły jednocześnie różnym celom, w tym m.in. do wyboru najbardziej efektywnej anody oraz ustalenia wpływu składu ścieków i parametrów procesu na jego efektywność.

Opisane w rozdz. 4 metody oczyszczania ścieków nie zapewniają usunięcia jonów amonowych. Z tego powodu usunięcie tych jonów było głównym celem procesu elektrochemicznego i do momentu pełnego ich usunięcia proces ten był przedmiotem badań. Nie badano dalszego utleniania zanieczyszczeń organicznych po czasie pełnej eliminacji jonów amonowych, gdyż w momencie tym drastycznie wzrastało stężenie chloru wolnego. Znaczne zwiększenie stężenia chloru wolnego oraz spodziewany, niewielki już spadek stężenia związków organicznych powoduje, iż kontynuowanie tego procesu staje się z praktycznego punktu widzenia niecelowe.

Na proces elektROUTLENIA jonów amonowych w ściekach wpływają przebiegające równolegle procesy elektROUTLENIA innych zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych. Było to powodem przeprowadzenia dodatkowych badań nad elektROUTLENIEM jonów amonowych w roztworach wzorcowych, zawierających ten jon i główne substancje nieorganiczne w stężeniach takich jak w badanej, wybranej próbce ścieków. Roztwór ten nie zawierał natomiast substancji organicznych i utleniających się substancji nieorganicznych. Przeprowadzono też badania z zastosowaniem roztworu zawierającego różne stęże-

nia jonów amonowych i różne stężenia jonów chlorkowych oraz badania nad oczyszczaniem ścieków rzeczywistych, wzbogaconych różnymi dawkami jonów amonowych.

Roztwór do badań z zastosowaniem wszystkich elektrod przygotowano, rozpuszczając w wodzie odpowiednie ilości soli ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Charakteryzował się on następującymi wartościami wskaźników zanieczyszczeń: pH – 6,52, przewodność – 22 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , chlorki – 6734 mg/l  $\text{Cl}^-$ , siarczany – 5000 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , azot amonowy – 347 mg/l N. Dla anody SPR, obok oznaczenia zawartości chloru wolnego i ogólnego, oznaczono przybliżoną zawartość chloranów(V). Dla tej samej anody i gęstości prądu 2 A/dm<sup>2</sup>, wykonano również badania z zastosowaniem roztworów o innych stężeniach chlorków i azotu amonowego, wynoszących odpowiednio: 3510 i 190 (a), 6990 i 190 (b), 12 700 i 190 (c), 18 130 i 190 (d), 3970 i 360 (e), 6990 i 360 (f), 13 700 i 360 (g), 22 000 i 360 (h), 3600 i 680 (i), 6990 i 680 (j), 13 700 i 680 (k), 22 000 i 680 (l), 3600 i 1176 (m), 7000 i 1176 (n), 13 700 i 1176 (p), 21 130 i 1176 (r) mg/l.

Przeprowadzono też badania nad elektROUTLENIANIEM jonów amonowych w roztworze o ich stężeniu podanym powyżej (dodanych w postaci siarczanów), bez chlorków i zawierającym 10 000 mg/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . W badaniach stosowano anody Pt i SPR oraz gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup>.

Skład ścieków poddanych badaniom podany jest w tabl. 4.1 (ścieki surowe A, B, C, D) i w tabl. 5.1 (pozostałe). Stężenie Cr w ściekach wynosiło < 5 mg/l, gdyż próbki ścieków pobierano w okresie stosowania garbników organicznych. W badaniach ze ściekami stosowano następujące elektrolizery i anody:

- ścieki A surowe – elektrolizer B – anody: Pt, Pt/Ir, Ir/Ru, Ru/Sn i SPR,
- ścieki B surowe – elektrolizer i anody jw.,
- ścieki C surowe – elektrolizer B – anody: Ru/Sn i SPR,
- ścieki D surowe – elektrolizer i anody jw.,
- ścieki E – elektrolizer B – anody: Pt/Ir, Ir/Ru, Ru/Sn i SPR; próbka tych ścieków stanowiła ścieki D, wzbogacone w jony amonowe i chlorkowe, w ilościach zrównujących je ze stężeniami występującymi w ściekach F i roztworach wzorcowych,
- ścieki F surowe – elektrolizer A – anody: Pt, Pt/Ir i Ir/Ta,
- ścieki G oczyszczone biologicznie – elektrolizer A – anody: Pt, Pt/Ir i Ir/Ta,
- ścieki H oczyszczone biologicznie – elektrolizer B – anody: Ru/Sn i SPR; ścieki te pobrano razem ze ściekami B. W ściekach tych podwyższono nieznacznie stężenie jonów amonowych i chlorkowych, do zrównania tych wartości z wartościami odpowiadającymi ściekom B,
- ścieki A po koagulacji (A-k) i elektrokoagulacji (A-e) – elektrolizer i anody jak przy ściekach surowych,
- ścieki B po koagulacji (B-k) i elektrokoagulacji (B-e) – elektrolizer B – anody: Ru/Sn i SPR,

Tablica 5.1

## Skład ścieków poddawanych elektroulenianiu

| Badany parametr                               | A-k  | A-e  | B-k   | B-e   | C-k   | C-kH   | C-kF   | D-k   | D-kH   | E     | F     | G     | H     |
|-----------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Odczyn (pH)                                   | 5,8  | 8,4  | 6,0   | 9,3   | 6,25  | 6,1    | 7,4    | 6,25  | 6,0    | 6,7   | 6,6   | 8,2   | 7,7   |
| Przewodność [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]       | 7420 | 6800 | 11700 | 11050 | 15140 | 15190  | 15480  | 13340 | 13370  | 24800 | 23600 | 21700 | 10800 |
| Zawiesiny [ $\text{mg}/\text{l}$ ]            | 5    | < 5  | 13    | < 5   | 10    | < 5    | < 5    | 12    | < 5    | 70    | 30    | 27    | 26    |
| Chlorki [ $\text{mg}/\text{l Cl}$ ]           | 3302 | 3120 | 4110  | 3600  | 5120  | 5120   | 5120   | 3102  | 3102   | 6738  | 6735  | 4821  | 3600  |
| Siarczany [ $\text{mg}/\text{l SO}_4$ ]       | 3200 | 3200 | 4300  | 4300  | 4900  | 4900   | 5770   | 3670  | 3670   | 3200  | 5000  | 4200  | 4200  |
| Azot amonowy [ $\text{mg}/\text{l N}$ ]       | 142  | 142  | 608   | 608   | 404   | 388    | 404    | 274   | 265    | 346   | 340   | 745   | 608   |
| Azot azotynowy [ $\text{mg}/\text{l N}$ ]     | 0,04 | 0,09 | 0,7   | 0,7   | 0,11  | < 0,01 | < 0,01 | 0,23  | < 0,01 | 0,04  | 0,12  | 0,18  | 0,02  |
| Azot azotanowy [ $\text{mg}/\text{l N}$ ]     | 1,0  | 1,0  | 1,1   | 1,1   | 1,4   | 1,4    | 1,5    | 0,9   | 1,0    | 1,0   | 1,3   | 0,4   | 10,4  |
| Azot ogólny [ $\text{mg}/\text{l N}$ ]        | 158  | 155  | 658   | 650   | 465   | 403    | 415    | 320   | 280    | 426   | 501   | 905   | 724   |
| Ortfosforany [ $\text{mg}/\text{l PO}_4$ ]    | 0,7  | 1,2  | 0,8   | 1,4   | 0,8   | 0,8    | 0,8    | 0,7   | 0,7    | 2,0   | 4,2   | 2,7   | 1,6   |
| ChZT [ $\text{mg}/\text{l O}_2$ ]             | 784  | 658  | 1705  | 1518  | 705   | 158    | 324    | 770   | 228    | 2417  | 4982  | 2288  | 3017  |
| BZT <sub>5</sub> [ $\text{mg}/\text{l O}_2$ ] | -    | -    | -     | -     | 590   | 67     | 124    | 445   | 48     |       |       |       |       |

- ścieki C i D po koagulacji (C-k i D-k) – elektrolizer B – anoda SPR,
- ścieki C i D po koagulacji i oczyszczaniu metodą  $H_2O_2/UV$  w warunkach optymalnych, po czasie 240 min (C-kH) i (D-kH) – elektrolizer B – anoda SPR,
- ścieki C po koagulacji i oczyszczaniu metodą Fentona w warunkach optymalnych, po czasie 30 min (C-kF) – elektrolizer B – anoda SPR.

W badaniach stosowano anodową gęstości prądu od 1 do 5 A/dm<sup>2</sup>. Ponieważ przy tych skrajnych wartościach efektywność procesu była mniejsza, w większości badań ograniczono się do gęstości od 2 do 4 A/dm<sup>2</sup>.

Nie w każdym badaniu stosowano wszystkie anody wymienione w rozdz. 3. We wcześniejszej fazie badań stosowano anody: węglową, Pt, Pte oraz Pt/Ir [89–91]. Po wyeliminowaniu anody węglowej, a następnie anody Pte, wprowadzono do badań anody Ir/Ru i Ir/Ta. Następnie wyeliminowano anody Pt i Ir/Ta, a wprowadzono anody Ru/Sn i SPR.

Kolejno wprowadzano do badań również elektrolizery. Najwięcej badań (z wyjątkiem anod: węglowej i Pte) przeprowadzono stosując elektrolizer B.

Badania powyższe prowadzono w warunkach periodycznych, z mieszaniem badanego roztworu mieszadłem magnetycznym. W przypadku roztworu wzorcowego jonów amonowych oraz ścieków B, celem porównania uzyskanych wyników, przeprowadzono równoległe badania w warunkach przepływowych.

Elektrolizę prowadzono do czasu, aż stężenie azotu amonowego spadło poniżej 1,0 mg/l N.

Efektywność procesu oceniano na podstawie wyników pomiarów, po określonych czasach: temperatury, pH, azotu amonowego, ChZT, chlorków, chloru wolnego i całkowitego oraz siarczków. Pozostałe wskaźniki oznaczano tylko w wybranych eksperymentach lub po zakończeniu procesu.

Badania powyższe uzupełniono badaniami nad elektROUTLENIANIEM garbnika roślinnego. Głównym tego powodem był fakt, iż nie znaleziono (w odróżnieniu od innych zanieczyszczeń) opublikowanych wyników badań nad chlorowaniem tych związków.

Do badań zastosowano garbnik roślinny używany w garbarni, z której ścieki pobierano. Garbnik ten dodawano do roztworów wzorcowych, których skład podano powyżej oraz do tych samych roztworów nie zawierających jonów amonowych, zawierających natomiast identyczne stężenie jonów chlorkowych. Pozwalało to na określenie wpływu jonów amonowych na pośrednie utlenianie garbnika. Stężenie garbnika wynosiło 300 i 500 mg/l, a więc było znacznie wyższe od obecnego w badanych ściekach. Pozwalało to na dokładniejsze oznaczenie jego stężenia oraz innych badanych wskaźników w trakcie elektrolizy. W szczególności zwiększyło to możliwości identyfikacji produktów utleniania garbnika dokonanej na podstawie badań GC-MS. W badaniach zastosowano anody Ir/Ru i SPR oraz gęstość prądu 2 i 3 A/dm<sup>2</sup>. Efektywność procesu oceniano na podstawie wartości ChZT i stężenia tanin. Dla anody SPR, gęstości

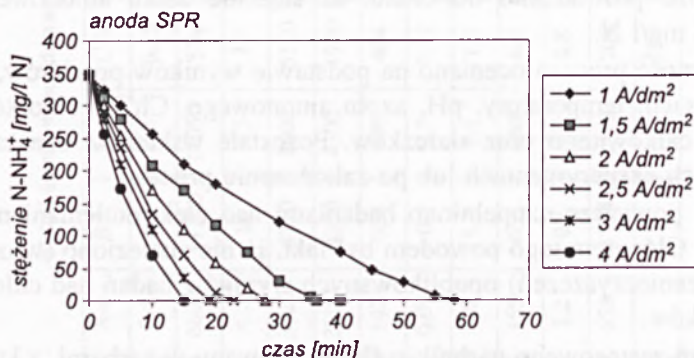
prądu  $2 \text{ A/dm}^2$  oraz czasów elektrolizy: 15, 30 i 46 min oznaczono dodatkowo AOX. Proces prowadzono do momentu zaniku jonów amonowych oraz przez ten sam czas w przypadku ich nieobecności w roztworze.

## 5.2. WYNIKI BADAŃ NAD ELEKTROUTLENIANIEM JONÓW AMONOWYCH W ROZTWORACH WZORCOWYCH

Zależność stężenia azotu amonowego od czasu elektrolizy dla anod Pt i SPR oraz drugiej serii badań przedstawiona jest na rys. 5.1. Dla pozostałych anod charakter tej zależności jest identyczny. Analogiczne zależności uzyskane we wcześniejszych badaniach przedstawione są w publikacji [91], natomiast sumaryczne wyniki wszystkich eksperymentów przedstawiono w tabl. 5.2. Podano w niej wartości wydajności prądowej usuwania jonów amonowych. Wartości te obliczone zostały zgodnie z równaniami (17) i (18) oraz sumaryczną reakcją elektROUTLENIANIA amoniaku [90]



zgodnie z którą teoretyczna wydajność wynosi  $3 \cdot 96,5 = 289,5 \text{ C/mmol}$ .



Rys. 5.1. Zmiany stężenia azotu amonowego w czasie elektrolizy roztworu wzorcowego

W tabicy 5.2 nie podano stężeń chloru pozostałego. Rosło ono równomiernie w czasie trwania elektrolizy, a na końcu procesu wynosiło od 180 do 225 mg/l  $\text{Cl}_2$ , z czego ok. 65% stanowił chlor wolny. Po całkowitym utlenieniu jonów amonowych stężenie chloru wolnego gwałtownie wzrastało. W procesie elektrolizy powstają również inne utleniacze, w tym jon chloranowy(V) – jego stężenie wzrastało wyraźnie pod koniec procesu, ale nie przekraczało nigdy 28 mg/l  $\text{Cl}_2$ . Nieznacznie wyższe stężenia chloranów(V) występowały przy wyższych gęstościach prądu.

Tablica 5.2

## Sumaryczne wyniki badań nad usuwaniem azotu amonowego z roztworów wzorcowych

| Elektroda –<br>elektrolizer | Gęstość<br>prądu<br>[A/dm <sup>2</sup> ] | pH końcowe | Temperatura<br>końcowa<br>[°C] | Czas<br>elektrolizy<br>[min] | Końcowe<br>stężenie Cl <sup>-</sup><br>[mg/l] | Wydajność<br>prądowa<br>[%] |
|-----------------------------|------------------------------------------|------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|
| 1                           | 2                                        | 3          | 4                              | 5                            | 6                                             | 7                           |
| Pte – A                     | 2                                        | 5,18       | 39                             | 85                           | 6220                                          | 34,5                        |
|                             | 3                                        | 3,10       | 38                             | 55                           | 6180                                          | 35,5                        |
|                             | 4                                        | 4,15       | 38                             | 45                           | 6160                                          | 32,6                        |
|                             | 5                                        | 4,66       | 43                             | 40                           | 5814                                          | 29,3                        |
| Pt – A                      | 1                                        | 4,65       | 28                             | 105                          | 6090                                          | 57,4                        |
|                             | 2                                        | 3,55       | 32                             | 70                           | 6380                                          | 43,1                        |
|                             | 3                                        | 4,10       | 33                             | 47                           | 6020                                          | 42,8                        |
|                             | 4                                        | 3,60       | 35                             | 40                           | 6020                                          | 37,7                        |
|                             | 5                                        | 3,50       | 40                             | 30                           | 5850                                          | 40,2                        |
| Pt/Ir – A                   | 1                                        | 3,55       | 30                             | 110                          | 6100                                          | 51,3                        |
|                             | 2                                        | 3,60       | 32                             | 57                           | 5880                                          | 49,9                        |
|                             | 3                                        | 3,50       | 32                             | 40                           | 6020                                          | 47,3                        |
|                             | 4                                        | 3,90       | 34                             | 35                           | 5880                                          | 40,3                        |
|                             | 5                                        | 3,80       | 38                             | 25                           | 5860                                          | 46,2                        |
| Ir/Ta – A                   | 1                                        | 3,30       | 27                             | 115                          | 6450                                          | 50,2                        |
|                             | 2                                        | 4,20       | 32                             | 70                           | 6030                                          | 43,0                        |
|                             | 3                                        | 3,50       | 35                             | 47                           | 5814                                          | 42,7                        |
|                             | 4                                        | 3,45       | 38                             | 38                           | 5880                                          | 39,6                        |
|                             | 5                                        | 3,65       | 39                             | 30                           | 5920                                          | 40,2                        |
| Pt – B                      | 1                                        | 4,25       | 30                             | 61                           | 6440                                          | 49,4                        |
|                             | 1,5                                      | 3,95       | 31                             | 40                           | 6300                                          | 50,1                        |
|                             | 2                                        | 4,05       | 33                             | 30                           | 6120                                          | 50,1                        |
|                             | 2,5                                      | 3,70       | 36                             | 25                           | 5990                                          | 48,0                        |
|                             | 3                                        | 3,55       | 36                             | 20                           | 5970                                          | 50,1                        |
|                             | 4                                        | 3,70       | 38                             | 17                           | 5880                                          | 44,1                        |
|                             | 5                                        | 3,50       | 39                             | 13                           | 5980                                          | 46,1                        |

Tablica 5.2 cd.

| 1         | 2   | 3    | 4  | 5   | 6    | 7    |
|-----------|-----|------|----|-----|------|------|
| Pt/Ir – B | 1   | 4,30 | 29 | 59  | 6390 | 51,0 |
|           | 1,5 | 4,05 | 31 | 37  | 6330 | 54,0 |
|           | 2   | 4,00 | 33 | 30  | 6090 | 50,1 |
|           | 2,5 | 3,85 | 35 | 23  | 6000 | 52,2 |
|           | 3   | 3,65 | 36 | 20  | 6020 | 50,1 |
|           | 4   | 3,60 | 37 | 17  | 5940 | 44,7 |
|           | 5   | 3,50 | 38 | 14  | 5900 | 42,8 |
| Ir/Ta – B | 1   | 4,40 | 28 | 61  | 6440 | 49,0 |
|           | 1,5 | 4,00 | 31 | 40  | 6300 | 50,1 |
|           | 2   | 4,00 | 33 | 31  | 6120 | 48,4 |
|           | 2,5 | 3,90 | 34 | 25  | 6090 | 48,0 |
|           | 3   | 3,70 | 36 | 22  | 6070 | 45,4 |
|           | 4   | 3,60 | 37 | 17  | 5990 | 44,1 |
|           | 5   | 3,55 | 38 | 15  | 6050 | 40,0 |
| Ir/Ru – B | 0,5 | 4,30 | 26 | 135 | 6500 | 44,4 |
|           | 1   | 4,30 | 29 | 58  | 6300 | 52,0 |
|           | 1,5 | 3,85 | 31 | 38  | 6120 | 52,6 |
|           | 2   | 3,90 | 33 | 28  | 6100 | 53,6 |
|           | 2,5 | 3,80 | 36 | 24  | 6040 | 50,0 |
|           | 3   | 3,60 | 37 | 20  | 5980 | 50,1 |
|           | 4   | 3,55 | 38 | 16  | 5890 | 46,9 |
|           | 5   | 3,50 | 40 | 13  | 5970 | 46,1 |
| Ru/Sn – B | 0,5 | 4,50 | 25 | 130 | 6420 | 46,2 |
|           | 1   | 4,30 | 30 | 57  | 6170 | 53,9 |
|           | 1,5 | 4,00 | 31 | 37  | 6030 | 54,0 |
|           | 2   | 3,85 | 33 | 28  | 6050 | 53,5 |
|           | 2,5 | 3,85 | 35 | 23  | 5990 | 52,2 |
|           | 3   | 3,90 | 37 | 20  | 5870 | 50,1 |
|           | 4   | 3,60 | 38 | 16  | 5980 | 46,9 |
|           | 5   | 3,75 | 38 | 14  | 5880 | 42,8 |

Tablica 5.2 cd.

| 1        | 2   | 3    | 4  | 5   | 6     | 7    |
|----------|-----|------|----|-----|-------|------|
| SPR – B  | 0,5 | 4,40 | 26 | 130 | 6220  | 46,2 |
|          | 1   | 4,25 | 28 | 58  | 6120  | 52,1 |
|          | 1,5 | 4,10 | 30 | 36  | 6100  | 55,5 |
|          | 2   | 3,95 | 32 | 28  | 6030  | 53,5 |
|          | 2,5 | 3,80 | 35 | 23  | 5990  | 52,2 |
|          | 3   | 3,75 | 37 | 19  | 5870  | 52,6 |
|          | 4   | 3,65 | 38 | 15  | 5900  | 50,1 |
|          | 5   | 3,55 | 39 | 13  | 6000  | 46,1 |
| SPR – Ba | 2   | 3,90 | 34 | 26  | 3220  | 31,5 |
| b        |     | 3,65 | 34 | 19  | 6520  | 44,3 |
| c        |     | 3,45 | 32 | 15  | 12450 | 56,3 |
| d        |     | 3,75 | 31 | 32  | 17110 | 60,3 |
| e        |     | 3,65 | 35 | 40  | 3520  | 38,8 |
| f        |     | 3,75 | 33 | 28  | 6110  | 55,4 |
| g        |     | 3,65 | 39 | 25  | 12200 | 61,4 |
| h        |     | 3,80 | 37 | 21  | 18800 | 72,0 |
| i        |     | 3,65 | 38 | 66  | 3040  | 44,5 |
| j        |     | 3,80 | 37 | 51  | 5880  | 58,0 |
| k        |     | 3,55 | 37 | 45  | 12400 | 65,1 |
| l        |     | 3,70 | 35 | 39  | 20600 | 75,3 |
| m        |     | 3,55 | 38 | 102 | 2730  | 49,6 |
| n        |     | 3,75 | 36 | 74  | 5880  | 68,0 |
| p        |     | 3,80 | 35 | 67  | 11800 | 76,0 |
| r        |     | 3,80 | 39 | 60  | 18800 | 84,4 |

W roztworach po elektrolizie stwierdzono obecność azotanów(V) w stężeniach 12–14 mg/l N.

Wartość pH podczas elektrolizy ulegało ciągłej zmianie. Początkowo malało ono do ok. 2,6–3,2 a następnie rosło do wartości podanych w tabl. 5.2.

Wzrost temperatury powodował nieznaczne obniżanie się (o ok. 5–7%) napięcia w czasie trwania procesu, które dla stosowanych gęstości prądu od 0,5 do 5 A/dm<sup>2</sup> wynosiło od 3,2 do 9,8 V.

Nie zachodzi elektROUTLENIANIE jonów amonowych w roztworze nie zawierającym chlorków, a zawierającym aniony  $\text{SO}_4^{2-}$ .

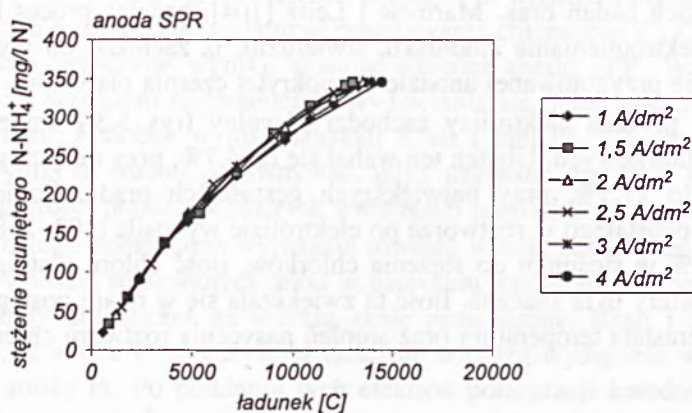
Badania w warunkach przepływowych, przy gęstości prądu  $1 \text{ A/dm}^2$ , z zastosowaniem anody SPR, wykazały, iż po czasie elektrolizy 30 i 55 min otrzymane wyniki nie różniły się od otrzymanych w warunkach periodycznych.

Przedstawione wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków i spostrzeżeń:

- Kolejność badanych anod pod względem efektywności elektROUTLENIANIA jonów amonowych jest następująca (w nawiasach podano średnie wydajności prądowe dla gęstości prądu od 1 do  $5 \text{ A/dm}^2$ ): SPR (51,7) > Ru/Sn (50,5) > Ir/Ru (50,2) > Pt/Ir (49,3) > Pt (48,3) > Ir/Ta (46,4) > Pte.
- Kolejność ta jest zgodna z wynikami badań innych autorów [47] i wynika z właściwości składników anody, co opisano w rozdz. 2.2 i 2.3. Najmniejsza efektywność anody Pte wynikała z najmniej porowatej struktury powierzchni, uzyskanej metodą elektrochemiczną. Anoda Ir/Ta, jak wykazały wyniki innych badań [42], była najbardziej efektywna w procesie wydzielania się tlenu, a w stosunku do wydzielania się chloru jej efektywność nie była uprzednio badana.
- Efektywność ta była nieznacznie wyższa w przypadku zastosowania elektrolizera B, z mieszadłem magnetycznym. Wyjaśnić to można poprawą warunków transportu chloru do wnętrza roztworu, w którym zachodzi reakcja utleniania jonów amonowych.
- Na wydajność prądową największy wpływ ma stężenie jonów chlorkowych, a następnie jonów amonowych – wzrost tych stężeń zwiększa tę wydajność (w rozdz. 5.4 zależność ta jest opisana wzorem matematycznym). W roztworze „r” po elektrolizie stężenie chloru pozostałego wyniosło  $550 \text{ mg/l Cl}_2$ , co odpowiada wydajności prądowej 7,9%. Sumaryczna wydajność prądowa reakcji wytwarzania chloru, zużytego na utlenienie jonów amonowych i pozostałego w roztworze, nie uwzględniająca wartości odpowiadającej stratom chloru wskutek ulatniania się wyniosła więc 92,3%. Z pozostałych 7,7% tylko część prądu została wykorzystana do wytworzenia innych utleniaczy. Przy niższych stężeniach jonów chlorkowych wydajność prądowa usuwania jonów amonowych była znacznie mniejsza, a w znacznie większym stopniu zachodziły inne procesy anodowe. Znacznie mniejsza wydajność usuwania jonów amonowych (60,3%) z roztworu o ich znacznie niższym stężeniu, ale równie wysokim stężeniu jonów chlorkowych (próbka „d”) związana była ze znacznie wyższym stężeniem chloru pozostałego ( $930 \text{ mg/l}$ ) i prawdopodobnie większymi jego stratami przez „wydmuchiwanie”.
- Przedstawione wyniki są zbliżone do wyników uzyskanych przez Lina i Wu [105–107] oraz Chianga i innych [96], którzy dla roztworu o stężeniu jonów  $\text{Cl}^-$   $10\,000 \text{ mg/l}$  i tej samej anody uzyskali wydajność prądową wytwarzania chloru równą 81,6%. Są one zgodne również z wynikami uzyskanymi przez

Czarnetzkiego i Janssen [8], którzy stwierdzili ponadto, iż na początku procesu zachodzi praktycznie tylko wydzielanie chloru, z wydajnością prądową bliską 100%.

- Efektywność ta, określona wydajnością prądową, nie zależała praktycznie od gęstości prądu, w zakresie wartości od 1,5 do 3 A/dm<sup>2</sup>. Widoczne jest to również na krzywych (rys. 5.2.) przedstawiających zależność między ilością usuniętego azotu amonowego a ładunkiem elektrycznym, przepływającym przez roztwór. Krzywe te do pewnej wartości tego ładunku praktycznie się pokrywają, a po jej przekroczeniu „rozchodzą się”, pozostając blisko siebie.



Rys. 5.2. Zależność ilości usuniętego azotu amonowego z roztworu wzorcowego od ładunku prądu elektrycznego

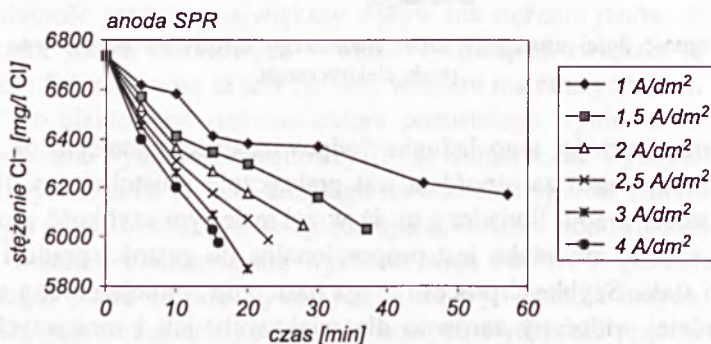
- Do pewnej wartości tego ładunku (odpowiadającej usunięciu ok. 120 mg/l azotu amonowego) zależność ta jest praktycznie prostoliniowa dla wszystkich gęstości prądu. Świadczy to, iż w zakresie tym szybkość procesu utleniania (zaniku) amoniaku jest proporcjonalna do gęstości prądu i dla danej gęstości stała. Szybkość procesu ulega następnie zmniejszeniu, a spadek ten jest bardziej widoczny zarówno dla większych, jak i mniejszych gęstości prądu. Przy mniejszych gęstościach prądu (< 1 A/dm<sup>2</sup>) i po upływie pewnego czasu procesu, jego szybkość w coraz większym stopniu zależy od dyfuzji reagentów. Przy większych gęstościach prądu (> 4 A/dm<sup>2</sup>) następuje szybszy wzrost temperatury oraz ilości wydzielających się gazów, a więc następuje bardziej intensywne mieszanie i zmniejszenie zależności procesu od dyfuzji. Zwiększają się natomiast straty chloru, spowodowane jego ulatnianiem się do atmosfery. W zakresie wartości gęstości prądu od 1,5 do 3 A/dm<sup>2</sup> wpływy tych dwóch zjawisk są prawdopodobnie zbliżone. Dyfuzja jonów chlorkowych do anody i chloru do wnętrza roztworu oraz ulatnianie się chloru są głównymi przyczynami zależności wydajności prądowej usu-

wania chloru od gęstości prądu. Wspomniane poniżej wydzielanie się tlenu i chloranów(V) mają prawdopodobnie znaczenie drugorzędne.

- ElektROUTLENIA jonów amonowych zachodzi wyłącznie za pomocą wydzielonego chloru. Jony nadsiarczanowe, powstające w wyniku reakcji (9) oraz rodniki  $\text{OH}^\bullet$ , powstające w reakcji (11) nie reagują z jonami amonowymi. Nie zachodzi również proces bezpośredniego ich elektROUTLENIA w stosowanych warunkach procesu. Uwzględniając ten fakt, należy stwierdzić, iż przedstawiona powyżej kolejność anod dotyczy również ich efektywności wytwarzania chloru.

Brak reakcji bezpośredniego elektROUTLENIA jonów amonowych na badanych anodach nie może być potwierdzony wynikami badań innych autorów, gdyż takich badań brak. Marincic i Leitz [104], badając proces bezpośredniego elektROUTLENIA amoniaku, stwierdzili, iż zachodzi on wyłącznie na specjalnie przygotowanej anodzie Pt, pokrytej czernią platynową.

- Podczas procesu elektrolizy zachodzi powolny (rys. 5.3.) ubytek stężenia jonów chlorkowych. Ubytek ten wahał się od 4,7%, przy małych gęstościach prądu, do 27,5%, przy największych gęstościach prądu. Ponieważ ilość chloru pozostałego w roztworze po elektrolizie wynosiła (202–268 mg/l  $\text{Cl}_2$ ) ok. 3–4% w stosunku do stężenia chlorków, ilość chloru ulatniającego się do atmosfery była znaczna. Ilość ta zwiększała się w miarę postępu procesu, gdyż wzrastała temperatura oraz stopień nasycenia roztworu chlorem.



Rys. 5.3. Zmiany stężenia jonów chlorkowych w czasie elektrolizy roztworu wzorcowego

- ElektROUTLENIA jonów amonowych prowadzi w ok. 96% do powstania azotu, a w ok. 4% do powstania azotanów(V). Wyniki te są zgodne z wynikami Pressleya i innych [125], dotyczącymi bezpośredniej reakcji chloru z jonami amonowymi.
- Charakter zmian pH podczas procesu elektrolizy można wytłumaczyć reakcjami zachodzącymi wewnątrz roztworu, w układzie chlor–azot amonowy, opisanymi w rozdz. 2.4.1. Większość podanych tam reakcji ma wpływ na

wartość pH, a wartość aktualna jest wypadkową wszystkich zachodzących procesów. Procesy zachodzące bezpośrednio na elektrodach, prowadzące do powstania jonów  $\text{OH}^-$  i chloru powodują nieznaczny, ciągły wzrost pH.

Wpływ gęstości prądu na wydajność prądową usuwania jonów amonowych wymaga dodatkowego omówienia, gdyż wydajność ta zależy przede wszystkim od wydajności powstawania chloru. W badaniach własnych nie wyznaczono tej wartości, natomiast literaturowe dane na ten temat są niejednoznaczne. Do i Yeh [31], stosując anodę SPR, stwierdzili, iż wzrost gęstości prądu zmniejsza nieznacznie wydajność procesu tworzenia chloru, zwiększając wydajność reakcji tworzenia tlenu. Do podobnych wniosków doszli Czarnetzki i Janssen [8], stosując anodę Ru. Autorzy ci stwierdzili ponadto, iż wraz ze wzrostem gęstości prądu wzrasta nieznacznie wydajność powstawania chloranów(V). Chiang i inni [96] uzyskali przeciwne wyniki, stosując również anodę SPR. Wyniki swoje tłumaczą oni wzrostem nadpotencjału wydzielania się tlenu wraz ze wzrostem gęstości prądu. Podobne wyniki uzyskali Kraft i inni [9, 10], stosując anody Pt i Ir. Wyniki te trudno porównywać, gdyż uzyskane one były dla różnych zakresów gęstości prądu i w różnych warunkach prowadzenia procesu.

Dodatkowego komentarza wymagają również wyniki badań porównawczych nad efektywnością stosowanych anod w usuwaniu jonów amonowych. Badania takie nie były dotychczas na szerszą skalę prowadzone. Kraft i inni [9, 10] stwierdzili, iż anoda Ir wykazywała znacznie większą wydajność wytwarzania chloru od anody Pt. Po poddaniu tych elektrod polaryzacji katodowej różnice w tej wydajności uległy zmniejszeniu, a przy gęstościach prądu do  $4 \text{ A/dm}^2$  nieco większą wydajność uzyskano za pomocą anody Pt. Inni autorzy zwracają również uwagę na zmienność aktywności stosowanych anod w zależności od sposobu ich użytkowania [11]. W badaniach własnych stwierdzono również brak powtarzalności wyników w przypadku kilkakrotnego stosowania anody do tej samej próbki ścieków. Powtarzalność wyników uległa znacznej poprawie przez półminutowe moczenie anody w stężeniu  $\text{HNO}_3$  przed każdym eksperymentem, przywracające odpowiedni stopień utlenienia jej powierzchni.

Zanieczyszczenia anody przez adsorpcję produktów elektrolizy lub nieznaczna zmiana struktury jej powierzchni, prowadzące do zmiany wartości nadpotencjałów reakcji wydzielania tlenu lub chloru, są prawdopodobnie powodem sprzecznych danych dotyczących wyników badań nad efektywnością procesów elektROUTLENIANIA.

Przedstawione powyżej wyniki nie obejmują szczegółowych badań wpływu temperatury i pH na przebieg procesu elektROUTLENIANIA jonów amonowych. Lin i Wu [105–107], badając proces elektROUTLENIANIA jonów amonowych (razem z azotanami(III)), stwierdzili, iż wzrost wartości pH w przedziale od 7 do 9 powoduje nieznaczny wzrost szybkości procesu usuwania tych jonów. Pozostałe wyniki badań tych autorów są całkowicie zgodne z wynikami badań własnych.

Wpływ wartości pH na efektywność procesu elektrochemicznego usuwania jonów amonowych jest podobny do wpływu pH na bezpośrednie chlorowanie tych jonów, co opisano w rozdz. 2.4.1. Istotną różnicę stanowi fakt, iż w procesie elektROUTLENIANIA chlor jest dozowany stopniowo. Maksymalnej wydajności tego procesu należy więc oczekiwać przy pH ok. 8.

Przy określonym natężeniu prądu temperatura nie ma wpływu na sumaryczną ilość wydzielonych utleniaczy, może natomiast, przez zmianę wartości nadpotencjału, zmieniać wydajność wytwarzania chloru. Do i Yeh [31] stwierdzili pewien niewielki wpływ temperatury na tę wydajność. Maksymalna wydajność występowała w temperaturze 35°C. Wzrost temperatury powinien natomiast zwiększać szybkość reakcji chloru z jonami amonowymi.

Powyższe wyniki są podstawą propozycji opisu kinetyki procesu elektROUTLENIANIA azotu amonowego. Proces ten składa się z dwóch głównych etapów: anodowego wytwarzania chloru i jego reakcji z jonami amonowymi, zachodzącej wewnątrz roztworu. Przy założeniu, iż dzięki mieszaniu stężenia reagentów są stałe w całej objętości (proces nie zależy od dyfuzji), a reakcja między chlorem a jonami amonowymi zachodzi szybko, można uznać proces elektrodowy jako proces limitujący szybkość całego procesu elektROUTLENIANIA. W przypadku, gdyby w roztworze obecne były tylko jony chlorkowe, szybkość ich utleniania byłaby proporcjonalna tylko do natężenia (lub gęstości) prądu. Mając na uwadze również inne procesy utleniania (np. reakcja (10)), przyjmuje się, iż szybkość anodowego utleniania jonów chlorkowych spełnia równanie reakcji pierwszorzędowej, w której stała  $k$  zależy od gęstości prądu, a nie zależy bezpośrednio od temperatury [3]

$$d[\text{Cl}^-]/dt = k[\text{Cl}^-] \quad (60)$$

Szybkość ta jest zatem proporcjonalna do stężenia jonów chlorkowych. Proporcjonalna do stężenia jonów chlorkowych powinna być również szybkość reakcji chloru z jonami amonowymi, prowadząca do powstania monochloraminy (reakcja (1), tabl. 2.1).

Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 5.3, do momentu usunięcia ok. 120 mg/l azotu amonowego stężenie jonów chlorkowych maleje tylko o wartość < 5%, a można więc przyjąć iż w przybliżeniu jest stałe. Szybkość procesu usuwania azotu amonowego powinna być w przybliżeniu stała i reakcja ta powinna być zerorzędowa.

Dane doświadczalne (rys. 5.1) wykazują, iż zerowy rząd reakcji usuwania jonów amonowych z roztworu wzorcowego spełniony jest do momentu usunięcia ok. 120–150 mg/l N-NH<sub>4</sub>, co odpowiada przepływowi ładunku ok. 3600–5000 C. Obliczona dla tego zakresu wartość stałej szybkości reakcji  $k$  dla gęstości prądu 1 A/dm<sup>2</sup> wynosi 8,53 mg N/l/min i jest w przybliżeniu proporcjonalna do wartości gęstości prądu. Wyniki badań przedstawione w tabl. 5.1 świadczą, iż w miarę wzrostu początkowego stężenia jonów amonowych wzrasta zakres stężenia, dla którego obowiązuje zerowy rząd reakcji.

W miarę przebiegu procesu w coraz większym stopniu zachodzą inne reakcje, opisane w rozdz. 2.4.1.

Niektóre z tych reakcji nie powodują ubytku stężenia jonów amonowych, są więc również powodem (obok ulatniania się chloru i dyfuzji) obserwowanego zmniejszenia szybkości reakcji jego zaniku.

Stany równowagi powyższych reakcji zależą od wartości pH i temperatury, a więc parametrów zmiennych w czasie elektrolizy. Konieczność znajomości stężeń wszystkich produktów przejściowych oraz niekontrolowany ubytek chloru w czasie procesu powodują, iż ścisły, matematyczny opis kinetyki procesu utleniania jonów amonowych jest bardzo trudny.

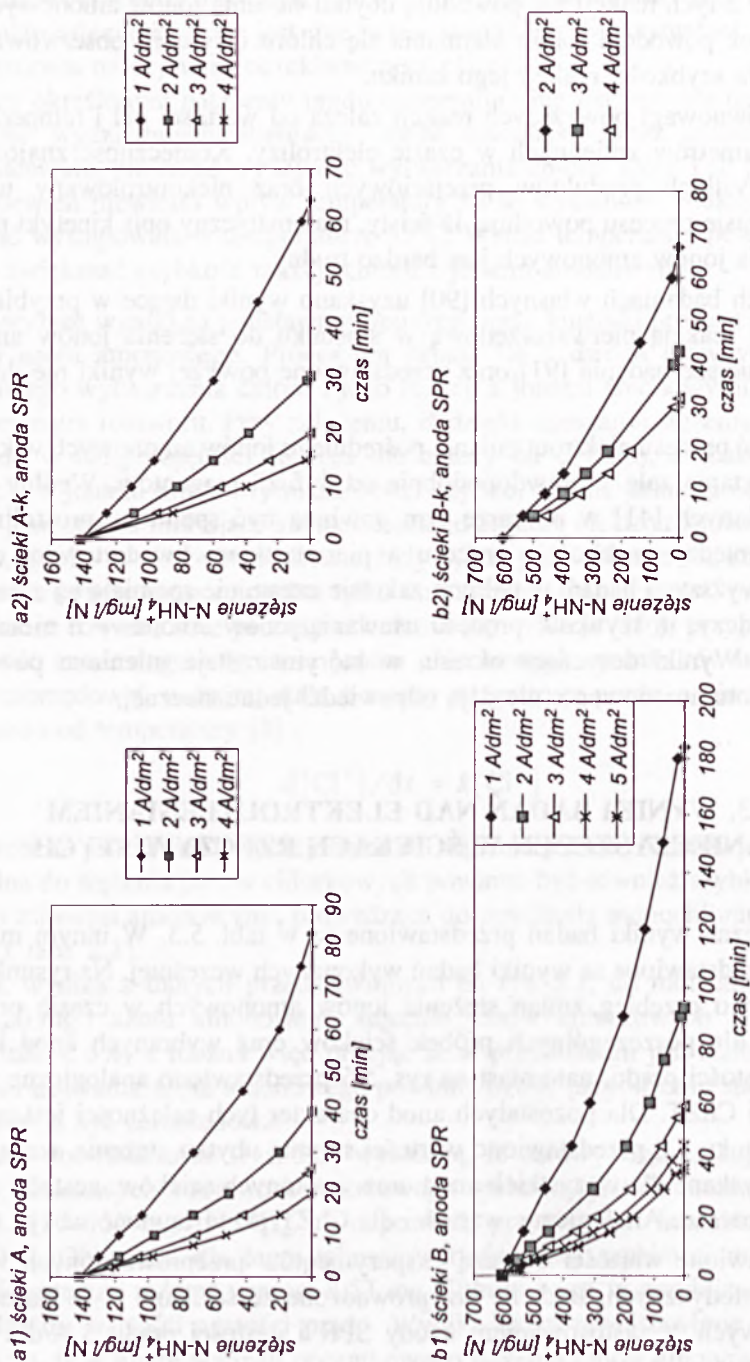
W innych badaniach własnych [90] uzyskano wyniki dające w przybliżeniu zgodność z reakcją pierwszorzędową w stosunku do stężenia jonów amonowych. Późniejsze badania [91] oraz przedstawione powyżej wyniki nie dają tej zgodności.

Szybkość procesu elektROUTLENIANIA pośredniego jonów amonowych w końcowym jego etapie zależy prawdopodobnie od dyfuzji reagentów. Według Murphy'ego i innych [41] w obszarze tym powinna być spełniona prostoliniowa zależność między szybkością procesu a pierwiastkiem kwadratowym czasu. Wyniki powyższych badań, w pełnym zakresie czasu, nie spełniają tej zależności, co świadczy, iż szybkość procesu usuwania jonów amonowych nie zależy od dyfuzji. Wyniki dotyczące okresu, w którym zostaje utlenione pozostałe ok. 25% azotu amonowego, nie dają odpowiedzi jednoznacznej.

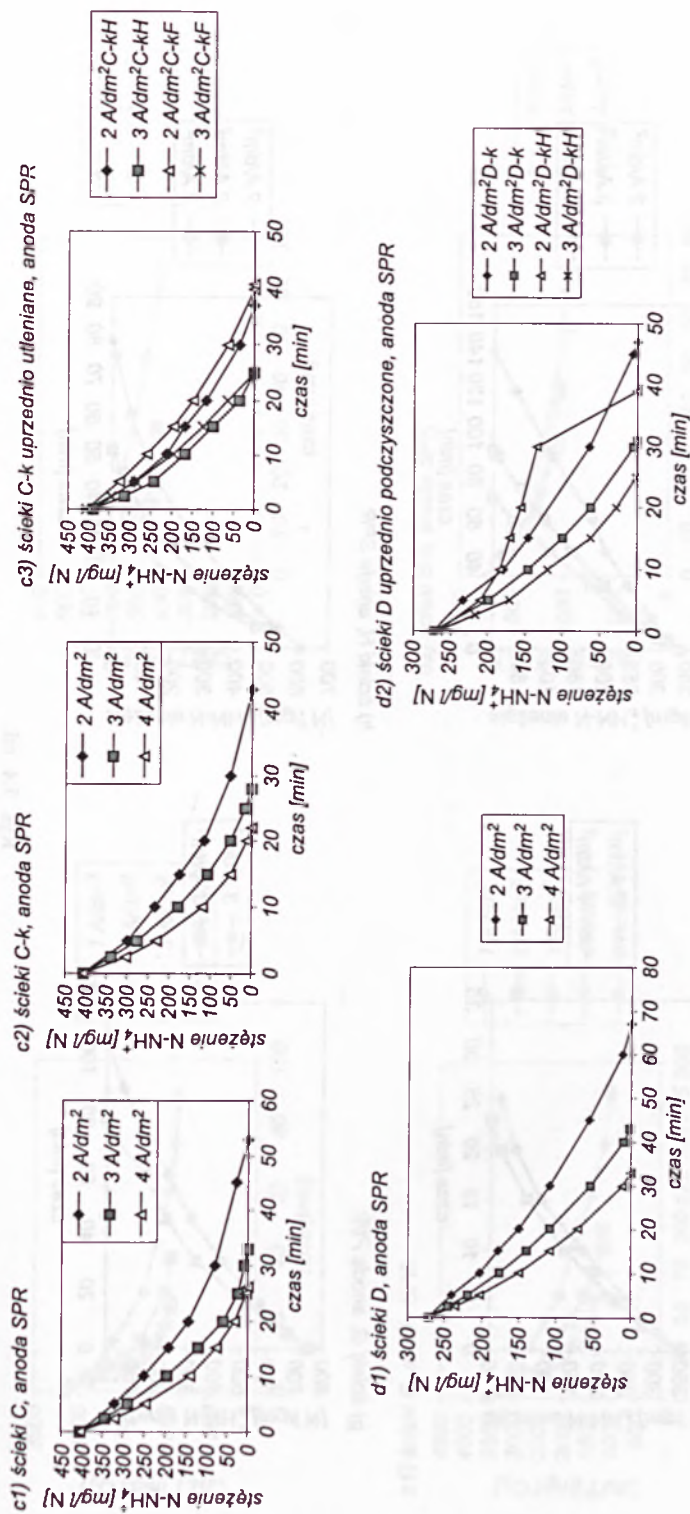
### **5.3. WYNIKI BADAŃ NAD ELEKTROUTLENIANIEM ZANIECZYSZCZEŃ W ŚCIEKACH RZECZYWISTYCH**

Sumaryczne wyniki badań przedstawione są w tabl. 5.3. W innym miejscu [89–92] przedstawione są wyniki badań wykonanych wcześniej. Na rysunku 5.4 przedstawiono przebieg zmian stężenia jonów amonowych w czasie procesu elektrolizy dla poszczególnych próbek ścieków oraz wybranych anod i anodowych gęstości prądu, natomiast na rys. 5.5 przedstawiono analogiczne zmiany wartości ChZT. Dla pozostałych anod charakter tych zależności jest podobny. Na rysunku 5.6 przedstawiono wartości stopnia ubytku stężenia azotu amonowego uzyskane dla wszystkich anod oraz wybranych ścieków, gęstości prądu i czasów procesu. Analogiczne wartości dla ChZT przedstawiono na rys. 5.7.

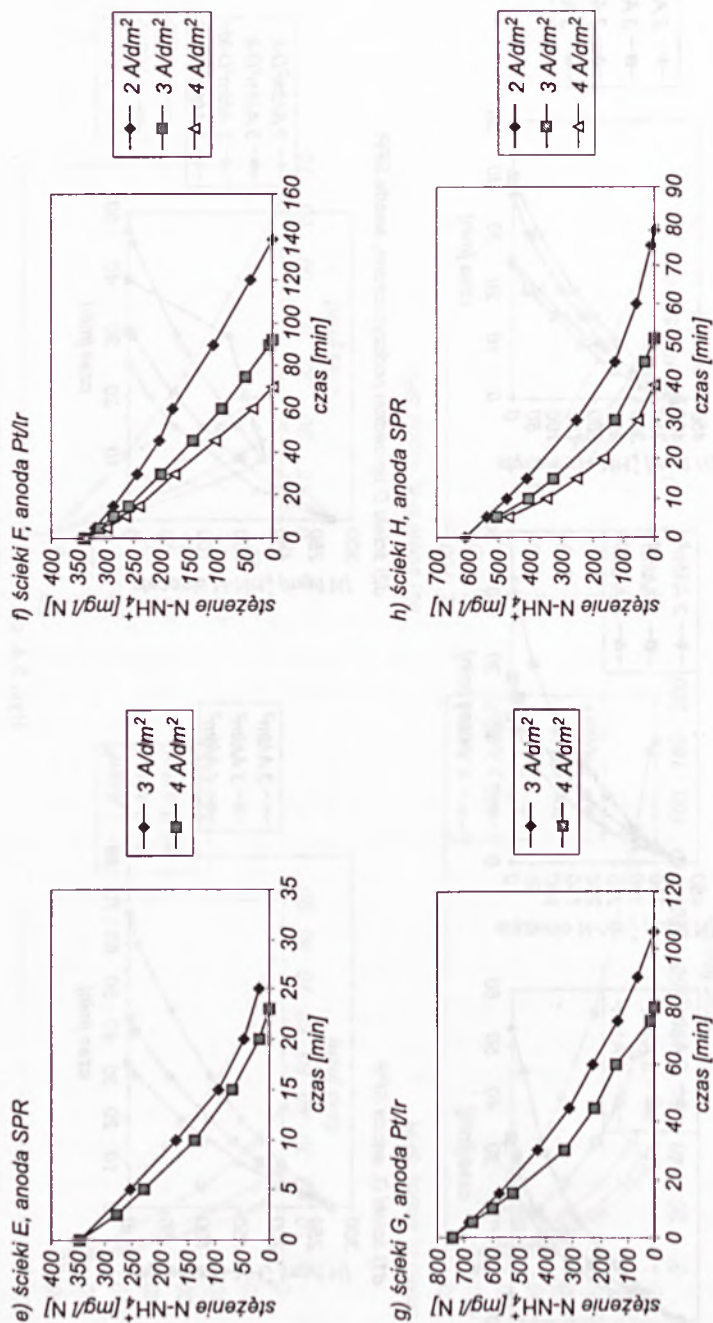
Przedstawione wartości dotyczą eksperymentów przeprowadzonych w warunkach periodycznych. Badania przeprowadzone ze ściekami C w warunkach przepływowych, z zastosowaniem anody SPR i gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$  dały wyniki bardzo zbliżone.



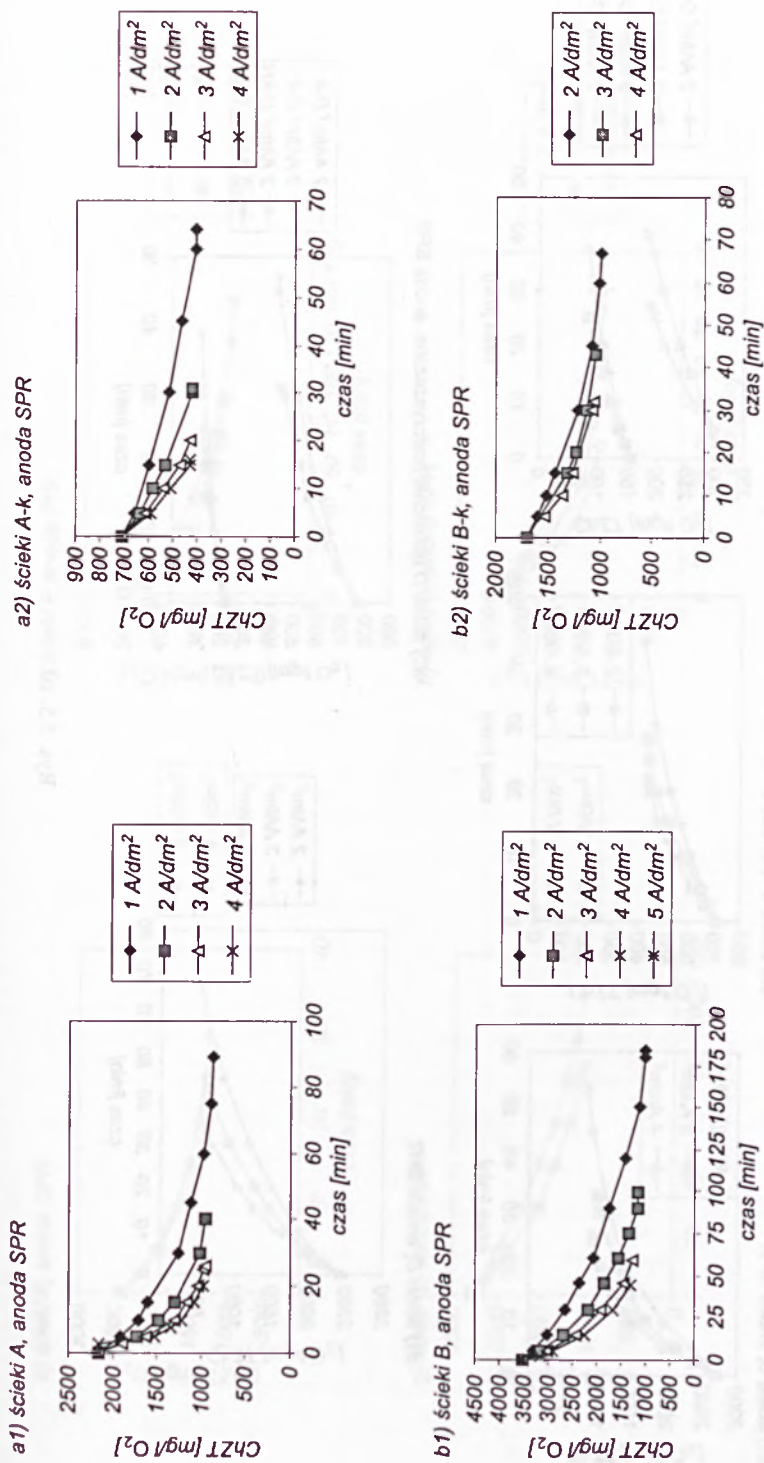
Rys. 5.4. Zmiany stężenia azotu amonowego w czasie elektrolizy ścieków garbarskich



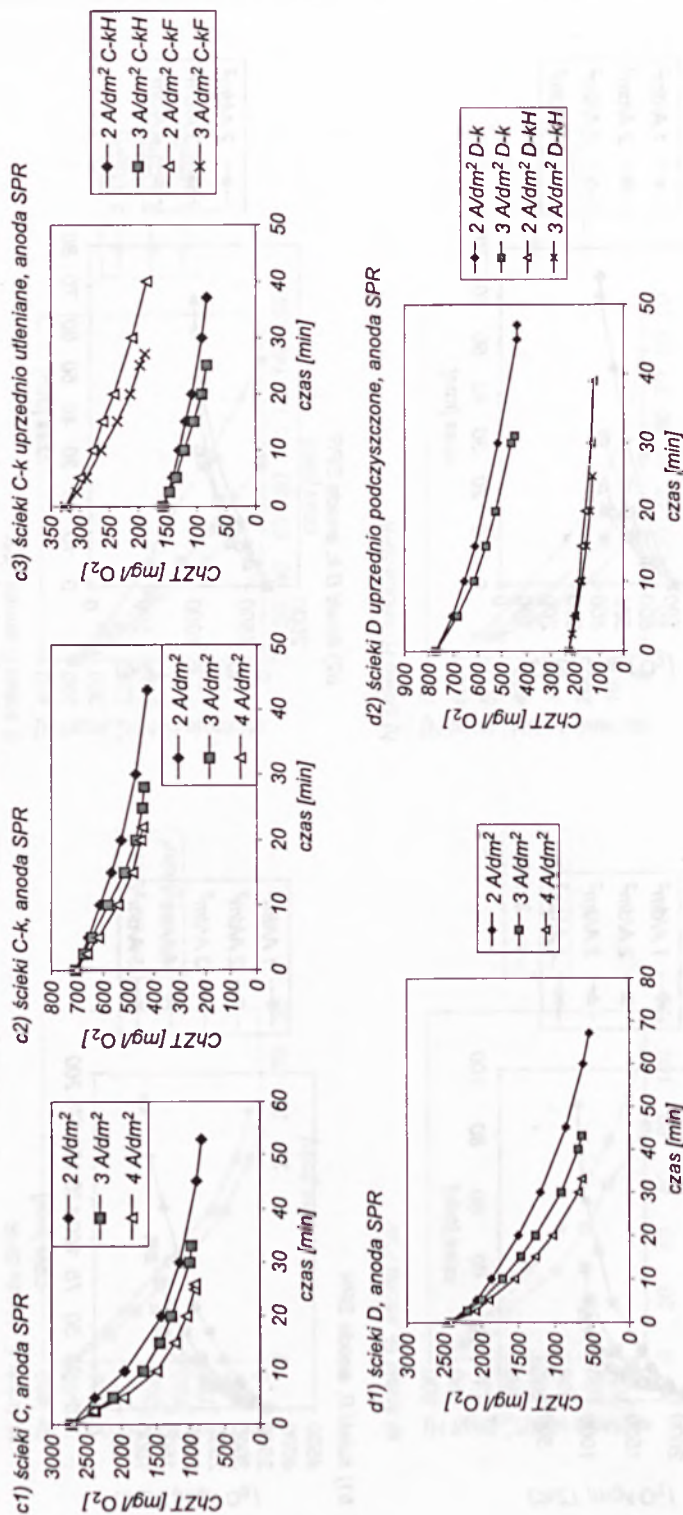
Rys. 5.4. cd.



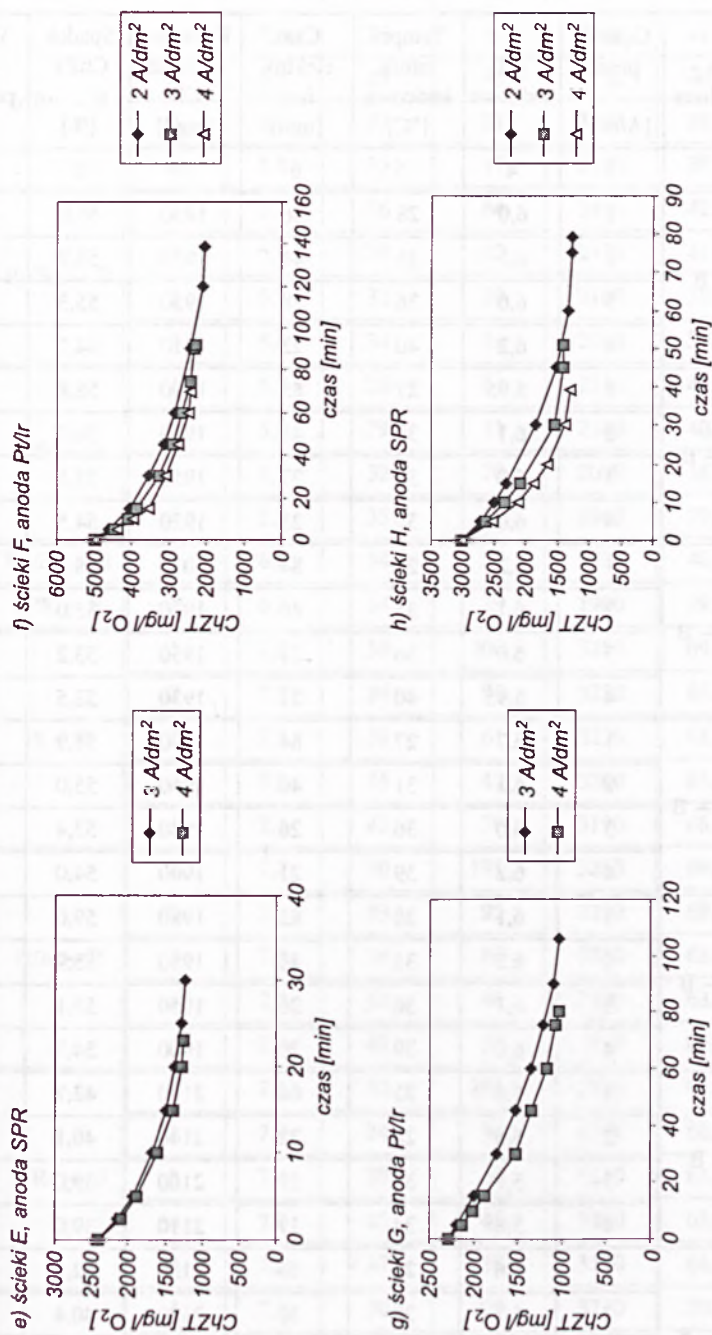
Rys. 5.4. cd.



Rys. 5.5. Zmiany wartości ChZT w czasie elektrolizy ścieków garbarskich



Rys. 5.5. cd.



Rys. 5.5. cd.

Tablica 5.3

## Sumaryczne wyniki badań nad elektrochemicznym oczyszczaniem ścieków garbarskich

| Ścieki | Anoda –<br>elektrolizer | Gęstość<br>prądu<br>[A/dm <sup>2</sup> ] | pH<br>końcowe | Tempe-<br>ratura<br>końcowa<br>[°C] | Czas<br>elektro-<br>lizezy<br>[min] | Końcowe<br>stężenie<br>Cl <sup>-</sup><br>[mg/l] | Spadek<br>ChZT<br>[%] | Wydaj-<br>ność<br>prądowa<br>[%] |
|--------|-------------------------|------------------------------------------|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 1      | 2                       | 3                                        | 4             | 5                                   | 6                                   | 7                                                | 8                     | 9                                |
| A      | Pt – B                  | 1                                        | 6,0           | 28                                  | 86                                  | 1950                                             | 59,0                  | 14,2                             |
|        |                         | 2                                        | 6,1           | 33                                  | 41                                  | 1970                                             | 55,7                  | 14,9                             |
|        |                         | 3                                        | 6,0           | 36                                  | 28                                  | 1930                                             | 55,3                  | 14,6                             |
|        |                         | 4                                        | 6,2           | 40                                  | 22                                  | 1910                                             | 54,7                  | 13,9                             |
|        | Pt/Ir – B               | 1                                        | 5,95          | 27                                  | 85                                  | 1990                                             | 58,8                  | 14,4                             |
|        |                         | 2                                        | 6,1           | 32                                  | 41                                  | 1980                                             | 56,0                  | 14,9                             |
|        |                         | 3                                        | 6,0           | 36                                  | 27                                  | 1950                                             | 55,5                  | 15,1                             |
|        |                         | 4                                        | 6,0           | 39                                  | 21                                  | 1920                                             | 54,5                  | 14,6                             |
|        | Ir/Ru – B               | 1                                        | 6,2           | 27                                  | 84                                  | 2010                                             | 58,5                  | 14,6                             |
|        |                         | 2                                        | 6,1           | 33                                  | 40                                  | 1970                                             | 55,0                  | 15,3                             |
|        |                         | 3                                        | 6,0           | 36                                  | 27                                  | 1950                                             | 53,2                  | 15,1                             |
|        |                         | 4                                        | 5,95          | 40                                  | 21                                  | 1930                                             | 53,5                  | 14,6                             |
|        | Ru/Sn – B               | 1                                        | 6,7           | 27                                  | 84                                  | 1990                                             | 58,9                  | 14,6                             |
|        |                         | 2                                        | 6,1           | 31                                  | 40                                  | 1960                                             | 55,0                  | 15,3                             |
|        |                         | 3                                        | 6,0           | 36                                  | 26                                  | 1940                                             | 53,4                  | 15,7                             |
|        |                         | 4                                        | 6,2           | 39                                  | 21                                  | 1900                                             | 54,0                  | 14,6                             |
|        | SPR – B                 | 1                                        | 6,1           | 28                                  | 83                                  | 1980                                             | 59,0                  | 14,7                             |
|        |                         | 2                                        | 6,2           | 33                                  | 40                                  | 1980                                             | 55,9                  | 15,3                             |
|        |                         | 3                                        | 6,1           | 36                                  | 26                                  | 1950                                             | 55,1                  | 15,7                             |
|        |                         | 4                                        | 6,0           | 39                                  | 20                                  | 1900                                             | 54,7                  | 15,3                             |
| A-k    | Pt – B                  | 1                                        | 5,6           | 25                                  | 66                                  | 2150                                             | 42,7                  | 18,5                             |
|        |                         | 2                                        | 5,6           | 28                                  | 32                                  | 2140                                             | 40,1                  | 19,1                             |
|        |                         | 3                                        | 5,7           | 31                                  | 22                                  | 2100                                             | 39,0                  | 18,5                             |
|        |                         | 4                                        | 5,8           | 34                                  | 17                                  | 2110                                             | 39,0                  | 18,0                             |
|        | Pt/Ir – B               | 1                                        | 5,6           | 25                                  | 65                                  | 2130                                             | 42,5                  | 18,8                             |
|        |                         | 2                                        | 5,7           | 28                                  | 32                                  | 2120                                             | 40,4                  | 19,1                             |
|        |                         | 3                                        | 5,8           | 30                                  | 21                                  | 2090                                             | 38,5                  | 19,4                             |
|        |                         | 4                                        | 5,6           | 33                                  | 17                                  | 2100                                             | 39,1                  | 18,0                             |

Tablica 5.3 cd.

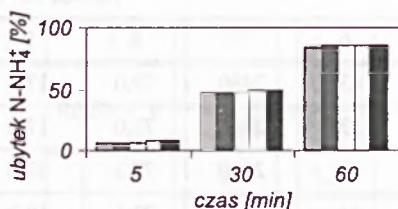
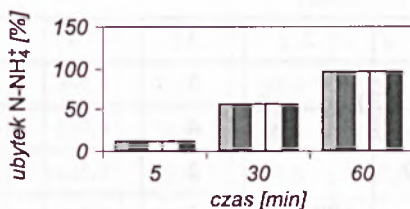
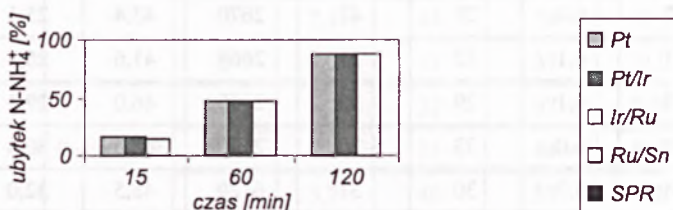
| 1   | 2         | 3 | 4   | 5  | 6   | 7    | 8    | 9    |
|-----|-----------|---|-----|----|-----|------|------|------|
| A-k | Ir/Ru – B | 1 | 5,6 | 26 | 65  | 2140 | 42,5 | 18,8 |
|     |           | 2 | 5,7 | 29 | 31  | 2110 | 40,0 | 19,7 |
|     |           | 3 | 5,6 | 31 | 21  | 2090 | 38,8 | 19,4 |
|     |           | 4 | 5,8 | 33 | 17  | 2100 | 39,3 | 18,0 |
|     | Ru/Sn – B | 1 | 5,7 | 26 | 64  | 2190 | 42,3 | 19,1 |
|     |           | 2 | 5,7 | 29 | 32  | 2130 | 41,0 | 19,1 |
|     |           | 3 | 5,7 | 32 | 20  | 2100 | 38,6 | 20,4 |
|     |           | 4 | 5,6 | 34 | 16  | 2080 | 39,1 | 19,1 |
|     | SPR – B   | 1 | 5,7 | 26 | 64  | 2110 | 42,5 | 19,1 |
|     |           | 2 | 5,6 | 29 | 31  | 2100 | 40,5 | 19,7 |
|     |           | 3 | 5,7 | 32 | 20  | 2090 | 38,9 | 20,4 |
|     |           | 4 | 5,8 | 35 | 16  | 2040 | 39,3 | 19,1 |
| A-e | Ru/Sn – B | 3 | 6,4 | 34 | 20  | 1930 | 40,9 | 20,4 |
|     | SPR – B   | 3 | 6,5 | 34 | 19  | 1900 | 39,9 | 21,5 |
| B   | Pt – B    | 1 | 7,2 | 30 | 200 | 3250 | 69,9 | 26,2 |
|     |           | 2 | 7,3 | 34 | 95  | 3220 | 65,7 | 27,6 |
|     |           | 3 | 7,3 | 39 | 61  | 3220 | 63,3 | 28,6 |
|     |           | 4 | 7,2 | 45 | 47  | 3200 | 63,2 | 28,5 |
|     |           | 5 | 7,1 | 47 | 39  | 3190 | 65,7 | 26,8 |
|     | Pt/Ir – B | 1 | 7,2 | 30 | 195 | 3260 | 69,3 | 26,8 |
|     |           | 2 | 7,1 | 33 | 95  | 3230 | 69,9 | 27,6 |
|     |           | 3 | 7,3 | 38 | 60  | 3200 | 63,0 | 29,1 |
|     |           | 4 | 7,2 | 44 | 46  | 3160 | 63,0 | 28,5 |
|     |           | 5 | 7,1 | 47 | 39  | 3170 | 66,0 | 26,8 |
|     | Ir/Ru – B | 1 | 7,1 | 30 | 196 | 3250 | 69,6 | 26,7 |
|     |           | 2 | 7,3 | 34 | 94  | 3220 | 66,8 | 27,8 |
|     |           | 3 | 7,2 | 39 | 60  | 3210 | 63,9 | 29,1 |
|     |           | 4 | 7,2 | 45 | 45  | 3200 | 63,0 | 29,1 |
|     |           | 5 | 7,3 | 47 | 38  | 3180 | 64,7 | 27,6 |
|     | Ru/Sn – B | 1 | 7,2 | 30 | 195 | 3270 | 70,9 | 26,8 |
|     |           | 2 | 7,1 | 34 | 94  | 3200 | 68,0 | 27,8 |
|     |           | 3 | 7,2 | 37 | 59  | 3200 | 63,6 | 29,6 |

Tablica 5.3 cd.

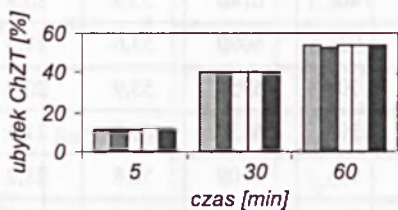
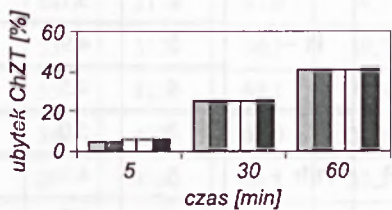
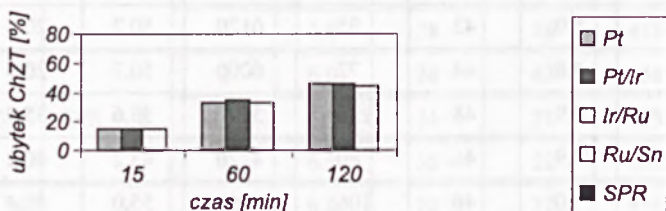
| 1    | 2         | 3 | 4   | 5  | 6   | 7    | 8    | 9    |
|------|-----------|---|-----|----|-----|------|------|------|
| B    | Ru/Sn – B | 4 | 7,1 | 44 | 45  | 3170 | 63,9 | 29,1 |
|      |           | 5 | 7,2 | 47 | 38  | 3130 | 65,0 | 27,6 |
|      | SPR – B   | 1 | 7,2 | 30 | 194 | 3250 | 71,5 | 27,0 |
|      |           | 2 | 7,1 | 34 | 93  | 3230 | 67,5 | 28,1 |
|      |           | 3 | 7,3 | 38 | 59  | 3200 | 63,7 | 29,6 |
|      |           | 4 | 7,1 | 44 | 44  | 3160 | 63,1 | 29,7 |
|      |           | 5 | 7,2 | 47 | 37  | 3110 | 64,5 | 28,3 |
| B-k  | Ru/Sn – B | 2 | 5,7 | 32 | 67  | 3690 | 42,1 | 39,1 |
|      |           | 3 | 5,8 | 35 | 44  | 3660 | 38,4 | 39,7 |
|      |           | 4 | 5,7 | 40 | 33  | 3620 | 37,5 | 39,7 |
|      | SPR – B   | 2 | 5,8 | 32 | 67  | 3680 | 42,2 | 39,1 |
|      |           | 3 | 5,7 | 36 | 43  | 3640 | 38,5 | 40,6 |
|      |           | 4 | 5,7 | 40 | 32  | 3600 | 37,7 | 40,9 |
| B-e  | SPR – B   | 3 | 6,3 | 36 | 44  | 3170 | 37,0 | 39,7 |
|      |           | 4 | 6,1 | 40 | 33  | 3120 | 36,1 | 39,7 |
| C    | Ru/Sn – B | 2 | 6,7 | 30 | 53  | 4250 | 69,1 | 32,8 |
|      |           | 3 | 6,5 | 34 | 34  | 4220 | 64,0 | 34,1 |
|      |           | 4 | 6,6 | 37 | 26  | 4200 | 65,1 | 33,5 |
|      | SPR – B   | 2 | 6,6 | 30 | 53  | 4230 | 69,3 | 32,8 |
|      |           | 3 | 6,6 | 33 | 33  | 4210 | 63,6 | 35,2 |
|      |           | 4 | 6,6 | 38 | 26  | 4180 | 65,5 | 33,5 |
| C-k  | SPR – B   | 2 | 6,0 | 28 | 43  | 4580 | 39,6 | 40,5 |
|      |           | 3 | 6,0 | 31 | 28  | 4550 | 37,7 | 41,4 |
|      |           | 4 | 6,1 | 35 | 22  | 4500 | 36,3 | 39,6 |
| C-kH | SPR – B   | 2 | 6,4 | 27 | 37  | 4560 | 48,1 | 45,2 |
|      |           | 3 | 6,3 | 31 | 25  | 4520 | 46,8 | 44,6 |
| C-kF | SPR – B   | 2 | 6,3 | 28 | 41  | 4570 | 43,0 | 42,4 |
|      |           | 3 | 6,2 | 31 | 27  | 4550 | 41,4 | 43,0 |
| D    | Ir/Ru – B | 2 | 6,5 | 32 | 70  | 2540 | 77,6 | 16,9 |
|      |           | 3 | 6,6 | 36 | 46  | 2500 | 74,0 | 17,1 |
|      |           | 4 | 6,5 | 40 | 35  | 2500 | 73,8 | 17,1 |
|      | Ru/Sn – B | 2 | 6,4 | 32 | 67  | 2510 | 76,4 | 17,6 |

Tablica 5.3 cd.

| 1    | 2         | 3 | 4   | 5  | 6   | 7    | 8    | 9    |
|------|-----------|---|-----|----|-----|------|------|------|
| D    | Ru/Sn – B | 3 | 6,5 | 36 | 43  | 2480 | 72,0 | 17,9 |
|      |           | 4 | 6,6 | 41 | 33  | 2450 | 73,0 | 17,6 |
|      | SPR – B   | 2 | 6,5 | 33 | 67  | 2500 | 77,3 | 17,6 |
|      |           | 3 | 6,6 | 36 | 44  | 2470 | 73,1 | 18,3 |
|      |           | 4 | 6,7 | 40 | 33  | 2490 | 73,2 | 17,6 |
| D-k  | SPR – B   | 2 | 6,0 | 29 | 47  | 2670 | 43,4 | 25,1 |
|      |           | 3 | 6,1 | 32 | 31  | 2660 | 41,6 | 25,4 |
| D-kH | SPR – B   | 2 | 6,1 | 29 | 39  | 2650 | 46,0 | 29,3 |
|      |           | 3 | 6,0 | 33 | 25  | 2640 | 43,0 | 30,4 |
| E    | Pt/Ir – B | 3 | 5,9 | 30 | 31  | 6120 | 48,5 | 32,0 |
|      |           | 4 | 6,0 | 32 | 24  | 6090 | 49,0 | 30,5 |
|      | SPR – B   | 3 | 6,1 | 30 | 30  | 6050 | 48,8 | 33,5 |
|      |           | 4 | 6,0 | 33 | 23  | 6060 | 48,6 | 32,8 |
| F    | Pt – A    | 2 | 5,1 | 42 | 140 | 6140 | 55,9 | 20,9 |
|      |           | 3 | 4,9 | 43 | 93  | 6090 | 53,6 | 21,0 |
|      |           | 4 | 4,5 | 44 | 70  | 5950 | 55,9 | 20,9 |
|      | Pt/Ir – A | 2 | 5,0 | 41 | 139 | 6130 | 58,9 | 21,1 |
|      |           | 3 | 4,9 | 43 | 92  | 6100 | 53,8 | 21,2 |
|      |           | 4 | 4,7 | 44 | 70  | 5970 | 51,8 | 20,9 |
|      | Ir/Ta – A | 2 | 5,2 | 40 | 145 | 6150 | 51,0 | 20,2 |
|      |           | 3 | 5,0 | 43 | 95  | 6120 | 50,2 | 20,6 |
|      |           | 4 | 4,8 | 44 | 72  | 6000 | 50,7 | 20,3 |
| G    | Pt – A    | 3 | 4,9 | 48 | 120 | 3970 | 53,6 | 35,7 |
|      |           | 4 | 4,9 | 46 | 80  | 4220 | 43,2 | 40,1 |
|      | Pt/Ir – A | 3 | 5,0 | 46 | 106 | 4000 | 55,0 | 40,4 |
|      |           | 4 | 4,9 | 47 | 80  | 4040 | 54,5 | 40,1 |
| H    | Ru/Sn – B | 2 | 6,0 | 39 | 79  | 3220 | 58,1 | 32,2 |
|      |           | 3 | 5,8 | 41 | 52  | 3200 | 57,0 | 33,6 |
|      |           | 4 | 5,7 | 43 | 39  | 3190 | 56,4 | 33,6 |
|      | SPR – B   | 2 | 6,0 | 40 | 78  | 3200 | 58,0 | 33,6 |
|      |           | 3 | 5,9 | 42 | 51  | 3170 | 56,6 | 34,2 |
|      |           | 4 | 5,8 | 44 | 39  | 3180 | 56,7 | 33,6 |

a1) ścieki A, gęstość prądu 1 A/dm<sup>2</sup>a2) ścieki A-k, gęstość prądu 1 A/dm<sup>2</sup>b) ścieki F, gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup>

Rys. 5.6. Stopień ubytku stężenia azotu amonowego dla wybranych próbek ścieków, anod, czasów elektrolizy i gęstości prądu

a1) ścieki A, gęstość prądu 1 A/dm<sup>2</sup>a2) ścieki A-k, gęstość prądu 1 A/dm<sup>2</sup>b) ścieki F, gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup>

Rys. 5.7. Stopień ubytku wartości ChZT dla wybranych próbek ścieków, anod, czasów elektrolizy i gęstości prądu

Wyniki przedstawione w tabl. 5.3 oraz na rys. 5.4–5.7 pozwalają na wyciągnięcie kilku wniosków ogólnych. Pierwszy z nich dotyczy oceny porównawczej anod pod względem efektywności usuwania ze ścieków jonów amonowych. Kolejność ta była identyczna z uzyskaną w badaniach z roztworami wzorcowymi. W 16 eksperymentach anoda SPR wykazała większą efektywność od anody Ru/Sn, a w 12 eksperymentach efektywność ta była taka sama.

Anoda Ru/Sn okazała się bardziej efektywna od anody Ir/Ru w 10 eksperymentach, 5 razy wynik był identyczny, a w jednym eksperymentcie anoda Ir/Ru okazała się lepsza. Anoda Ir/Ru była w 7 eksperymentach bardziej efektywna od anody Pt/Ir, w pięciu eksperymentach wynik był identyczny, a w jednym eksperymentcie bardziej efektywna okazała się anoda Pt/Ir. Anoda Pt/Ir w 12 eksperymentach wykazała się większą efektywnością od anody Pt, a w 6 eksperymentach wynik był identyczny. Anoda Ir/Ta dała najgorsze wyniki we wszystkich eksperymentach, w których była stosowana. Wyniki badań własnych, opisane w publikacji [89] wykazały, iż anoda węglowa była mniej efektywna od wszystkich anod typu DSA®. Ponieważ czas usunięcia azotu amonowego mierzony był z dokładnością do 1 min, jednakowe efektywności anod określone zostały z pewnym przybliżeniem.

Kolejność badanych anod pod względem efektywności utleniania związków organicznych, mierzona spadkiem wartości ChZT była identyczna, mimo iż wyniki przedstawione w tabl. 5.3 nie są pod tym względem jednoznaczne. Wyniki te dotyczą czasu potrzebnego do pełnego usunięcia azotu amonowego, który nie był taki sam (przy danych gęstościach prądu) dla wszystkich elektrod. Wniosek ten wynika z porównania wartości ChZT po tych samych czasach elektrolizy, przedstawionych na rys. 5.5.

Przedstawione wyniki trudno jest porównać z wynikami otrzymanymi przez innych autorów i dla innych ścieków, ponieważ zastosowanie anody SPR w badaniach nad oczyszczaniem ścieków było dotychczas małe. Chiang i inni [47] w badaniach nad oczyszczaniem odcieków z wysypisk stwierdzili, iż kolejność stosowanych anod pod względem efektywności redukcji ChZT i azotu amonowego była następująca: SPR > Ru/Sn > Ti/PbO<sub>2</sub> > grafit. Ci sami autorzy [96], w badaniach nad oczyszczaniem ścieków z koksowni, stosując te same anody, stwierdzili, iż najbardziej efektywna była anoda Ti/PbO<sub>2</sub>.

W badaniach własnych nad oczyszczaniem ścieków tekstylnych [85] stwierdzono, iż kolejność anod pod względem efektywności elektROUTLENIANIA związków organicznych malała w szeregu: Ir/Ru > Pt > P/Ir, była więc nieco inna niż w przypadku ścieków garbarskich. W wielu innych badaniach nad oczyszczaniem ścieków przemysłowych nie stosowano, w celach porównawczych, większej ilości typów anod.

Jak już wspomniano, powyższa kolejność anod powinna odpowiadać kolejności pod względem efektywności wydzielania chloru. W przypadku elektrolizy ścieków mogą zachodzić zjawiska dezaktywacji elektrody, np. przez adsorpcję na niej substratów lub produktów elektROUTLENIANIA [90]. Tłumaczyć to może różne wyniki otrzymywane przez autorów badających proces pośredniego elektROUTLENIANIA różnych zanieczyszczeń.

Przedstawione wyniki pozwalają również na określenie wpływu gęstości prądu na efekt usuwania azotu amonowego i ChZT. Zależności te nieznacznie różniły się dla obydwu wymienionych wskaźników. Zgodnie z oczekiwaniami większa gęstość prądu zapewniała w określonym czasie elektrolizy większy

spadek wartości obydwu wskaźników. Istotne różnice wystąpiły natomiast w wartości anodowej gęstości prądu zapewniającej maksymalną wydajność prądową procesu. Gęstość prądu, przy której występowała maksymalna wydajność prądowa usuwania azotu amonowego, wynosiła najczęściej  $3 \text{ A/dm}^2$  i zależała w pewnym stopniu od stężenia innych, utlenianych zanieczyszczeń. Dla ścieków o mniejszej zawartości substancji organicznych, w szczególności ścieków wstępnie podczyszczonych, wydajność ta przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$  była na ogół tylko nieznacznie mniejsza (w 5 przypadkach nawet większa) od wydajności uzyskanej przy  $3 \text{ A/dm}^2$ , a wyraźnie większa od wydajności uzyskanej przy  $4 \text{ A/dm}^2$ . Dla ścieków o dużym ChZT (próbki B i F) wydajności prądowe przy gęstościach  $3$  i  $4 \text{ A/dm}^2$  były do siebie zbliżone i wyraźnie większe od wydajności uzyskanej przy  $2 \text{ A/dm}^2$ . Wydajności prądowe przy gęstościach prądu  $1$  i  $5 \text{ A/dm}^2$  były wyraźnie mniejsze, co można wyjaśnić w sposób analogiczny do przypadku badań z roztworami wzorcowymi, opisanymi w rozdz. 5.2.

Wyniki te, razem z wynikami badań z roztworami wzorcowymi, świadczą o tym, iż gęstość prądu, dająca maksymalną wydajność prądową elektROUTLENIANIA jonów amonowych, przesuwa się w kierunku większych wartości wraz ze wzrostem stężenia substancji organicznych i nieorganicznych, ulegających reakcji z chlorem.

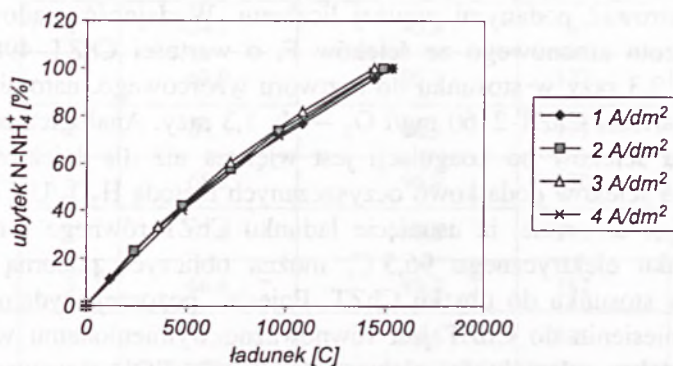
Na rysunku 5.8 przedstawiono zależności między ładunkiem elektrycznym przepływającym przez roztwór a ilością usuniętego azotu amonowego [%], dla wybranych próbek ścieków. Krzywe te do pewnej wartości ładunku leżą blisko siebie (prawie się pokrywają), a następnie rozchodzą się w niewielkim stopniu. Podobnie jest w przypadku roztworów wzorcowych. W odróżnieniu jednak od roztworów wzorcowych zależności te w pierwszej fazie procesu nie zawsze były zbliżone do linii prostej. W przypadku próbek ścieków o wysokiej zawartości substancji organicznych i siarkowodoru krzywe mają punkt przegięcia, w którym szybkość procesu eliminacji azotu amonowego nieznacznie się zwiększa, a następnie maleje. Taki charakter zależności można wytłumaczyć szybszym przebiegiem reakcji chloru z siarkowodorem i wieloma związkami organicznymi zawierającymi grupę aminową lub amidową niż z jonami amonowymi. Znaczne utlenienie tych związków powoduje zanik konkurencyjnych reakcji i przyspieszenie utleniania jonów amonowych. Podobny efekt, stwierdzony również we wcześniejszych badaniach [90, 91], można również zauważyć na rys. 5.4, ale jest on tam mniej widoczny.

Spadek wartości ChZT osiągnięty w czasie, w którym nastąpiło pełne usunięcie azotu amonowego, malał nieznacznie wraz ze wzrostem gęstości prądu.

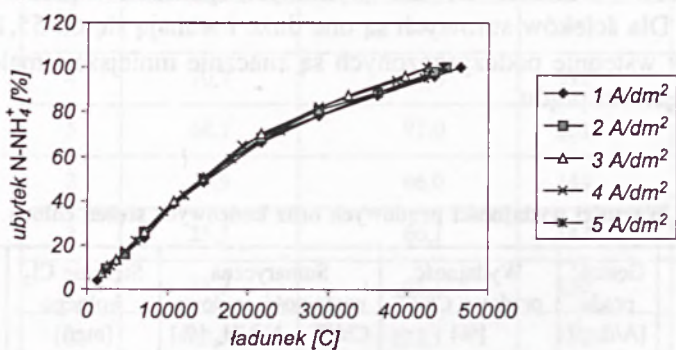
Charakter zależności efektywności usuwania azotu amonowego i ChZT od gęstości prądu można wyjaśnić kinetyką reakcji chloru z utlenianymi zanieczyszczeniami. Reakcje chloru z jonami amonowymi, siarkowodorem oraz z aminokwasami i białkami zachodzą szybko. Ponieważ ścieki garbarskie zawierają również wiele innych zanieczyszczeń organicznych, reagujących z chlo-

rem znacznie wolniej, więc obniżenie gęstości prądu powoduje wolniejsze wydzielanie się chloru oraz przedłużenie procesu usuwania jonów amonowych i powstawania z nich chloramin. Wydłużenie czasu trwania procesu sprzyja reakcjom wolniejszym, które zachodzą wtedy w większym stopniu, powodując zwiększenie stosunku spadku wartości ChZT do spadku wartości stężenia azotu

a) ścieki A, anoda SPR



b) ścieki B, anoda SPR



Rys. 5.8. Zależność stopnia ubytku stężenia azotu amonowego w ściekach garbarskich od ładunku elektrycznego

amonowego w miarę obniżania gęstości prądu. Innym powodem tej zależności może być bezpośrednie anodowe utlenianie związków organicznych i siarkowodoru oraz utlenianie tych substancji wytwarzanymi na anodzie rodnikami hydroksylowymi. Reakcje te mogą zachodzić, zwłaszcza na anodach zawierających cynę, w stopniu znacznym i tym większym im dłuższy jest czas procesu elektrolizy. Utlenianie jonów amonowych, zarówno rodnikami hydroksylowymi, jak i bezpośrednio na anodzie, praktycznie nie zachodzi. Na zróżnicowanie spadku stężenia azotu amonowego i ChZT może mieć również wpływ temperatura, która rośnie tym bardziej, im większa jest gęstość prądu. Wzrost temperatury prawdopodobnie w większym stopniu przyspiesza procesy zachodzące wolno,

a więc reakcje chloru z niektórymi zanieczyszczeniami organicznymi. Zmienia ona również równowagę reakcji chloru z jonami amonowymi, zwiększając szybkość ich zaniku.

Reakcje wydzielonego anodowo chloru z siarkowodorem i związkami organicznymi są reakcjami konkurencyjnymi dla reakcji chloru z jonami amonowymi. Jest to głównym powodem znacznego spadku wydajności prądowej procesu usuwania azotu amonowego w obecności związków organicznych. Spadek ten można zilustrować podanymi poniżej liczbami. Wydajność prądowa procesu usuwania azotu amonowego ze ścieków F, o wartości ChZT 4982 mg/l O<sub>2</sub>, zmalała ok. 2,3 razy w stosunku do roztworu wzorcowego, natomiast ze ścieków E, o wartości ChZT 2160 mg/l O<sub>2</sub> – ok. 1,3 razy. Analogiczna wydajność prądowa dla ścieków po koagulacji jest większa niż dla ścieków surowych o 16–38%, a ścieków dodatkowo oczyszczanych metodą H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV o 27–66%.

Przyjmując umownie, iż usunięcie ładunku ChZT równego 8 mg O<sub>2</sub>, wymaga ładunku elektrycznego 96,5 C, można obliczyć „pozorną wydajność prądową” w stosunku do ubytku ChZT. Pojęcie „pozornej wydajności prądowej” w odniesieniu do ChZT jest równoważne wymienionemu w rozdz. 2.1 pojęciu „indeksu utlenialności elektrochemicznej” (EOI) stosowanemu przez wielu autorów. Wartości te, dla wybranych pomiarów przedstawione są w tabl. 5.4. Dla ścieków surowych są one duże i wahają się od 55,1 do 96,2%. Dla ścieków wstępnie podczyszczonych są znacznie mniejsze i maleją wraz ze wzrostem gęstości prądu.

Tablica 5.4

## Wartości wydajności prądowych oraz końcowych stężeń chloru

| Ścieki –<br>anoda | Gęstość<br>prądu<br>[A/dm <sup>2</sup> ] | Wydajność<br>prądowa ChZT<br>[%] | Sumaryczna<br>wydajność prądowa<br>ChZT + N-NH <sub>4</sub> [%] | Stężenie Cl <sub>2</sub><br>wolnego<br>[mg/l] | Stężenie Cl <sub>2</sub><br>całkowitego<br>[mg/l] |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1                 | 2                                        | 3                                | 4                                                               | 5                                             | 6                                                 |
| A – Pt            | 1                                        | 74,0                             | 88,2                                                            | 37                                            | 53                                                |
|                   | 2                                        | 73,3                             | 88,2                                                            | 39                                            | 54                                                |
|                   | 3                                        | 71,1                             | 85,7                                                            | 38                                            | 55                                                |
|                   | 4                                        | 67,1                             | 81,0                                                            | 38                                            | 54                                                |
| SPR               | 1                                        | 76,6                             | 91,3                                                            | 40                                            | 57                                                |
|                   | 2                                        | 75,5                             | 90,8                                                            | 42                                            | 60                                                |
|                   | 3                                        | 74,4                             | 90,1                                                            | 43                                            | 60                                                |
|                   | 4                                        | 72,3                             | 85,6                                                            | 44                                            | 63                                                |

Tablica 5.4 cd.

| 1          | 2 | 3    | 4     | 5   | 6   |
|------------|---|------|-------|-----|-----|
| A-k – SPR  | 1 | 26,2 | 45,3  | 32  | 67  |
|            | 2 | 25,7 | 45,3  | 34  | 50  |
|            | 3 | 25,5 | 45,9  | 33  | 51  |
|            | 4 | 24,2 | 43,3  | 35  | 52  |
| B – Pt     | 1 | 68,9 | 95,1  | 177 | 194 |
|            | 2 | 69,3 | 96,9  | 179 | 195 |
|            | 3 | 68,2 | 96,8  | 180 | 196 |
|            | 4 | 67,6 | 96,1  | 180 | 194 |
|            | 5 | 66,4 | 93,2  | 182 | 195 |
| SPR        | 1 | 72,6 | 99,6  | 185 | 198 |
|            | 2 | 71,5 | 99,6  | 187 | 199 |
|            | 3 | 70,9 | 100,5 | 190 | 200 |
|            | 4 | 70,7 | 100,4 | 192 | 204 |
|            | 5 | 68,7 | 97,0  | 201 | 218 |
| B-k – SPR  | 2 | 26,9 | 66,0  | 144 | 160 |
|            | 3 | 25,5 | 66,1  | 147 | 162 |
|            | 4 | 25,2 | 66,1  | 150 | 164 |
| C – SPR    | 2 | 89,3 | 122,1 | 130 | 142 |
|            | 3 | 87,8 | 123,0 | 131 | 144 |
|            | 4 | 86,1 | 119,6 | 135 | 145 |
| C-k – SPR  | 2 | 16,3 | 56,8  | 111 | 120 |
|            | 3 | 15,9 | 57,3  | 110 | 122 |
|            | 4 | 15,4 | 55,0  | 115 | 124 |
| C-kH – SPR | 2 | 5,2  | 50,4  | 100 | 111 |
|            | 3 | 5,0  | 49,6  | 98  | 114 |
| C-kF – SPR | 2 | 8,5  | 50,9  | 106 | 114 |
|            | 3 | 8,4  | 51,4  | 106 | 115 |

Tablica 5.4 cd.

| 1          | 2 | 3    | 4     | 5   | 6   |
|------------|---|------|-------|-----|-----|
| D – SPR    | 2 | 70,2 | 87,8  | 70  | 84  |
|            | 3 | 68,9 | 87,2  | 73  | 87  |
|            | 4 | 67,4 | 85,0  | 75  | 90  |
| D-k – SPR  | 2 | 17,9 | 43,0  | 58  | 69  |
|            | 3 | 17,3 | 42,7  | 58  | 66  |
| D-kH – SPR | 2 | 6,8  | 36,1  | 50  | 60  |
|            | 3 | 6,6  | 37,0  | 51  | 60  |
| E – SPR    | 3 | 65,9 | 89,4  | 177 | 190 |
|            | 4 | 67,9 | 100,7 | 179 | 192 |
| F – Pt     | 3 | 96,2 | 131,9 | 160 | 172 |
| G – Pt     | 3 | 34,2 | 69,9  | 230 | 246 |
|            | 4 | 30,4 | 70,5  | 235 | 250 |
| H – SPR    | 2 | 56,4 | 90,0  | 170 | 184 |
|            | 3 | 55,3 | 89,5  | 170 | 186 |
|            | 4 | 55,1 | 88,7  | 172 | 188 |

Wartości wydajności prądowych odnoszące się do azotu amonowego i ChZT pozwalają na wyciągnięcie wniosków dotyczących ich zależności od stężeń reagentów. Główny wpływ na wydajność prądową ma stężenie jonów chlorkowych – im ono jest wyższe, tym większe są wydajności dotyczące obydwu wskaźników. Wydajność prądowa wzrasta również wraz ze wzrostem wartości wskaźnika, którego ta wydajność dotyczy. Jest ona natomiast tym mniejsza, im wyższe jest stężenie składników konkurujących w reakcji utleniania. Zależność wydajności prądowej procesu zmniejszania wartości ChZT od stężeń reagentów jest przedstawiona matematycznie w rozdz. 5.4.

Wartości podane w tabl. 5.4 potwierdzają wniosek, iż wraz ze wzrostem gęstości prądu maleje nie tylko ubytek ChZT, ale również wydajność prądowa procesu zmniejszania jego wartości.

Wydajność prądowa procesu i spadek wartości ChZT zależą również od rodzaju zanieczyszczeń organicznych. Podczyszczanie ścieków metodą koagulacji i elektrokoagulacji powoduje usunięcie z nich większości zanieczyszczeń łatwo utleniających elektrochemicznie, co powoduje, że spadek wartości ChZT w tych ściekach jest mniejszy niż w przypadku ścieków surowych. Widać to

najbardziej w przypadku ścieków D. Zmniejszenie spadku wartości ChZT dla ścieków po koagulacji, w stosunku do osiągniętego dla ścieków surowych, wynoszące ok. 44%, jest większe niż skrócenie (o ok. 33%) czasu procesu potrzebnego do pełnego usunięcia jonów amonowych. Spadek wydajności prądowej jest jeszcze większy i wynosi 75%.

Ciekawe pod tym względem są wyniki spadku wartości ChZT dla ścieków utlenianych uprzednio wysokoefektywnymi metodami utleniania. Zarówno dla ścieków C, jak i D, poddawanych wcześniej koagulacji i oczyszczaniu metodą  $H_2O_2/UV$  lub metodą Fentona, spadek wartości ChZT był większy niż osiągnięty dla ścieków tylko uprzednio koagulowanych, mimo skrócenia czasu procesu. Wyniki te świadczą, iż utlenianie ścieków rodnikami hydroksylowymi powoduje powstanie produktów, które są jeszcze bardziej podatne na elektROUTLENIANIE pośrednie za pomocą chloru. Wzrost podatności na elektROUTLENIANIE występuje również w ściekach, w których utlenianie rodnikami  $OH^\bullet$  zaszło w znacznym stopniu i szybkość tego procesu znacznie spadła.

Dla próbek ścieków o większej zawartości chlorków i utlenianych substancji (B, C, E i F) sumaryczna wydajność prądowa przekracza 100%. Świadczy to o znacznym udziale wtórnych reakcji utleniania zanieczyszczeń za pomocą chloramin. Reakcje te nie są bezpośrednim następstwem przepływającego prądu, gdyż chloraminy nie powstają w wyniku bezpośredniej reakcji anodowej. Reakcje chloramin z zanieczyszczeniami zmniejszają wartość ChZT oczyszczanych ścieków, przyczyniając się w ten sposób do zwiększenia pozornej wydajności prądowej procesu redukcji ChZT. Reakcje chloramin, a w szczególności monochloroaminy, ze związkami organicznymi i siarczkami powodują szybszy zanik chloramin i zakłócenie przebiegu procesów chlorowania amoniaku, opisanych w rozdz. 2.4.1. Ilość jonów chlorkowych (a tym samym ładunku prądu) zużytych do pełnej redukcji azotu amonowego jest z tego powodu mniejsza niż wynika z bezpośredniej reakcji chloru z jonami amonowymi. Jednocześnie, jak to wynika z równania reakcji (55), następuje „regeneracja” amoniaku, co jest przyczyną spadku wydajności prądowej jego usuwania. Drugim powodem tak wysokiej sumarycznej wydajności prądowej może być zawyżenie (w obliczeniach) wydajności procesu zmniejszania wartości ChZT. Różnica między teoretycznym zapotrzebowaniem na tlen a ChZT może być większa w przypadku ścieków po elektROUTLENIANIU niż ścieków surowych, a jednocześnie mechanizm elektROUTLENIANIA jest inny niż mechanizm utleniania za pomocą  $K_2Cr_2O_7$ .

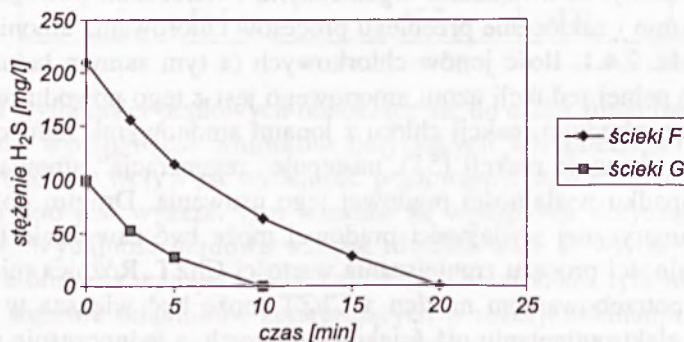
Spadkowi wartości ChZT towarzyszył spadek stężenia innych zanieczyszczeń. Elektroliza ścieków C, z anodą SPR, przy gęstości prądu  $3 A/dm^2$  pozwoliła na zmniejszenie wartości  $BZT_5$  z 904 do 303  $mg/l O_2$ , a więc o 66,5%. W przypadku ścieków D zmniejszenie wartości  $BZT_5$  wyniosło 65,0% (do 252  $mg/l O_2$ ). Było więc ono nieznacznie niższe od zmniejszenia wartości ChZT. Wyniki te, a zwłaszcza stosunek  $BZT_5/ChZT$ , świadczą, iż ścieki garbarskie po elektrolizie (po usunięciu chloru) zawierają zanieczyszczenia organiczne o średniej podatności na rozkład biochemiczny zbliżonej do podatności zanie-

czyszczeń zawartych w ściekach surowych. Prawdopodobne jest, iż w wyniku elektrolizy niektóre zanieczyszczenia organiczne, o dużej masie cząsteczkowej, ulegają destrukcji do związków prostszych, łatwiej biodegradowalnych. Zanieczyszczenia o prostszej budowie i większej podatności na biodegradację ulegają znacznemu (lub całkowitemu) utlenieniu, w wyniku którego powstają produkty o dużo mniejszej podatności na biodegradację. Obydwa wymienione rodzaje procesów mogą zachodzić w zbliżonym stopniu.

Spadek wartości BZT<sub>5</sub> podczas elektrolizy ścieków uprzednio podczyszczonych był wyraźnie wyższy od spadku wartości ChZT i wyniósł przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup> i anodzie SPR:

- dla ścieków C po koagulacji (C-k) – 58,6%,
- dla ścieków C po koagulacji i oczyszczaniu metodą H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (C-kH) – 61,4%,
- dla ścieków C po koagulacji i oczyszczaniu metodą Fentona (C-kF) – 60,2%,
- dla ścieków D po koagulacji (D-k) – 59,8%,
- dla ścieków D po koagulacji i oczyszczaniu metodą H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (D-kH) – 62,0%.

Wyniki te świadczą, iż elektROUTLENIANIE ścieków garbarskich uprzednio podczyszczonych prowadzi do powstania produktów o mniejszej, przeciętnej, podatności na biodegradację. Prawdopodobnie elektROUTLENIANIU ulegają w większym stopniu zanieczyszczenia łatwiej biodegradowalne.



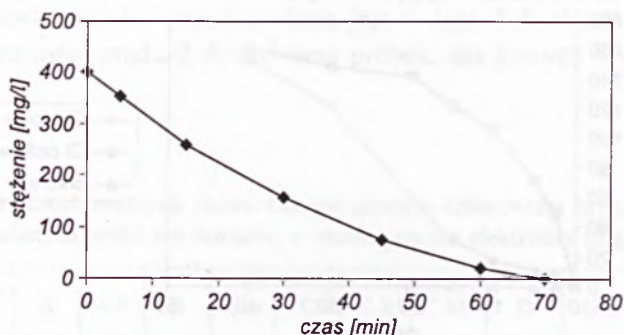
Rys. 5.9. Zmiany stężenia jonów siarczkowych w ściekach F i G w czasie elektrolizy, anoda Pt, gęstość prądu 4 A/dm<sup>2</sup>

Na rysunku 5.9 przedstawiono zmiany stężenia jonów siarczkowych w czasie trwania elektrolizy ścieków F i G, przy gęstości prądu 4 A/dm<sup>2</sup>. Całkowite utlenienie tych jonów do jonów siarczanowych(VI) w próbce ścieków F, o stężeniu 210 mg/l H<sub>2</sub>S, nastąpiło po 20 min, a więc w czasie czterokrotnie krótszym niż usunięcie 340 mg/l azotu amonowego. Przy innych gęstościach prądu pełne usunięcie siarczków wymagało w przybliżeniu tego samego ładunku

elektrycznego. W przypadku ścieków B i gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$ , pełne usunięcie jonów siarczkowych ( $143 \text{ mg/l S}$ ) zachodziło po 15 min. W pozostałych ściekach, 5 min procesu wystarczyło do pełnego usunięcia jonów siarczkowych przy wszystkich gęstościach prądu.

Elektroulenianie jonów siarczkowych nie było przedmiotem obszernych badań, gdyż jak wspomniano w rozdz. 2.3 proces ten jest dokładnie opisany w literaturze [108].

Na rysunku 5.10 przedstawiono zmiany stężenia surfaktantów anionowych w czasie trwania elektrolizy ścieków F, przy gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$ . Spadek stężenia tych związków zachodzi szybciej niż spadek wartości ChZT – przy początkowym stężeniu  $400 \text{ mg/l}$ , pełne ich usunięcie nastąpiło po 70 min. W przypadku ścieków C, gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$  i początkowym stężeniu surfaktantów  $134 \text{ mg/l}$ , czas ten wyniósł 30 min.



Rys. 5.10. Zmiany stężenia surfaktantów anionowych w ściekach F w czasie elektrolizy, anoda Pt, gęstość prądu  $4 \text{ A/dm}^2$

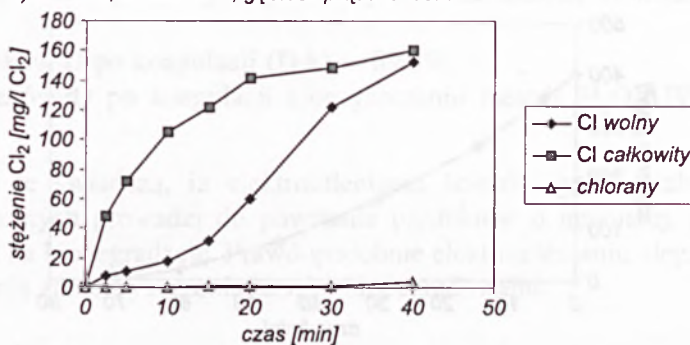
Podobnie szybko zachodziło obniżenie stężenia tanin. Pełne ich usunięcie z próbek ścieków C ( $20,2 \text{ mg/l}$ ) i D ( $11,8 \text{ mg/l}$ ) nastąpiło po 10 min procesu, przy gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$ .

Spadek stężenia azotu organicznego był większy od spadku wartości ChZT, ale nigdy nie osiągnął 100% w czasie potrzebnym do pełnego usunięcia azotu amonowego. W ściekach F osiągnął on 79% po czasie elektrolizy 60 min i przy gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$ . W przypadku ścieków G, przy tej samej gęstości prądu i po 80 min czasie elektrolizy, osiągnięto spadek stężenia azotu organicznego równy ok. 80%. Przy gęstości prądu  $5 \text{ A/dm}^2$  i czasie elektrolizy 70 min spadek stężenia azotu organicznego wyniósł ok. 81%. Przedłużenie elektrolizy do 120 min zwiększyło tę wartość tylko do 87,5%. W przypadku ścieków A, B, C i D, anody SPR i gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$ , spadek stężenia azotu organicznego po czasie zapewniającym pełne usunięcie azotu amonowego wyniósł odpowiednio: 74,0, 77,2, 81,2 i 78,8%.

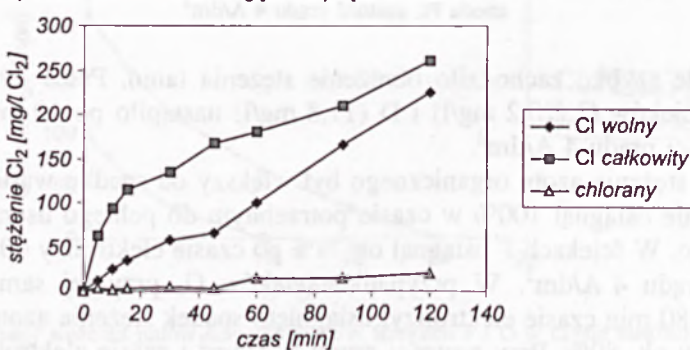
Pełne utlenienie azotu azotanowego(III) następowało w każdym przypadku w ciągu pierwszych 5 min procesu. Proces ten nie był przedmiotem szczególnych badań.

W tabelicy 5.4 przedstawiono stężenia chloru wolnego i całkowitego po zakończeniu procesu. Na rys. 5.11 pokazano natomiast zmiany stężenia chloru wolnego, całkowitego oraz chloranów(V) w czasie procesu elektrolizy ścieków surowych A i B, reprezentujących skrajne wartości stężeń azotu amonowego. Końcowe stężenia chloru całkowitego było niższe niż w przypadku roztworów wzorcowych. Stężenie to wahało się w granicach 53–250 mg/l  $\text{Cl}_2$ , zwiększało się nieznacznie w miarę wzrostu gęstości prądu i było wyższe w przypadku ścieków o wyższej początkowej zawartości azotu amonowego. Szybkość wydzielania się chloru zależała również od stosowanej elektrody. Kolejność elektrod pod tym względem była taka sama jak w przypadku efektywności usuwania jonów amonowych i ChZT.

a) ścieki A, anoda SPR, gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup>



b) ścieki G, anoda SPR, gęstość prądu 3 A/dm<sup>2</sup>



Rys. 5.11. Zmiany stężenia chloru w czasie elektrolizy ścieków

Przebieg krzywych przedstawionych na rys. 5.11 różni się bardzo od krzywej chlorowania amoniaku, podawanej w literaturze [120]. Przede wszystkim brak jest w nim punktu przełamania. Stężenie chloru całkowitego rośnie systematycznie w czasie trwania procesu, natomiast stężenie chloru wolnego rośnie początkowo stosunkowo wolno, a pod koniec procesu wzrost ten ulega znaczne-

mu przyspieszeniu. Przedłużenie czasu elektrolizy ponad czas potrzebny do całkowitego usunięcia azotu amonowego, powoduje szybki wzrost stężenia chloru wolnego. Towarzyszy temu dalszy, powolny spadek wartości ChZT.

Proces dalszego elektROUTLENIANIA zanieczyszczeń organicznych w ściekach, po usunięciu jonów amonowych, nie był szczegółowo badany.

Stężenie jonów chloranowych(V) (oraz ewentualnie innych utleniaczy) nie było wysokie i wynosiło na końcu procesu od ok. 2 do ok. 10 mg/l. Rosło ono wraz ze wzrostem gęstości prądu.

Ubytek stężenia jonów chlorkowych w badanych próbkach ścieków był relatywnie mniejszy niż w przypadku roztworów wzorcowych i wahał się od 3,6 do 16,4%. Zwiększał się on nieznacznie wraz z gęstością prądu.

Reakcja chloru i chloramin prowadzi do powstania chlorowcopochodnych organicznych. Sumaryczną miarą ich zawartości jest wartość AOX, która dla badanych próbek ścieków przedstawiona jest w tabl. 5.5. Wartości te dotyczą anody SPR, gęstości prądu 2 A/dm<sup>2</sup> oraz próbek, dla których wykonano badania GC-MS.

Tablica 5.5

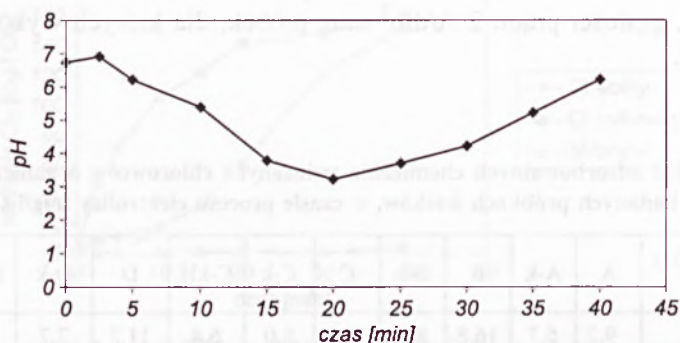
Wartości stężeń adsorbowalnych chemicznie związanych chlorowców organicznych (AOX) w badanych próbkach ścieków, w czasie procesu elektrolizy [mg/l Cl]

| Czas elektrolizy [min] | A    | A-k | B    | B-k | C    | C-k | C-kH | D    | D-k | D-kH | H    |
|------------------------|------|-----|------|-----|------|-----|------|------|-----|------|------|
| 15                     | 9,2  | 6,7 | 16,8 | 8,8 | 12,7 | 8,0 | 6,4  | 11,2 | 7,7 | 6,0  | 15,7 |
| 30                     | 15,0 | –   | 22,4 | 9,8 | 18,0 | 9,9 | 7,4  | 16,0 | 9,3 | 6,9  | 19,8 |
| koniec*                | 13,3 | 6,0 | 12,0 | 7,0 | 15,0 | 9,0 | 6,8  | 14,8 | 8,6 | 6,6  | 12,9 |

\* Koniec procesu w momencie zaniku jonów amonowych.

Przedstawione wyniki wskazują, iż zawartość powstałych chlorowcopochodnych rośnie do pewnego czasu prowadzenia procesu elektrolizy, a następnie maleje. Podobne zjawisko zaobserwowali Chiang i inni podczas elektrolizy ścieków z koksowni [96]. Wzrost zawartości tych związków jest oczywisty, gdyż zwiększenie dawki chloru powoduje pogłębienie procesu utleniania i podstawiania chloru. Następujący później spadek ich zawartości świadczy o tym, że następuje również rozkład powstałych chloropochodnych, związany z wydzieleniem się chlorków, a szybkość tego procesu jest większa od szybkości powstawania nowych chlorowcopochodnych. W pierwszej fazie procesu utleniania chlorem dominuje więc jego podstawianie do cząsteczek związków organicznych o stosunkowo dużych rozmiarach, a w późniejszej jego fazie dominuje proces ich degradacji. Podobne zjawisko zaobserwowali również Rebhun i inni [154], badając proces chlorowania ścieków miejskich.

Na rysunku 5.12 przedstawiono zmiany wartości odczynu ścieków w czasie trwania elektrolizy ścieków A. Wartość pH na początku procesu nieznacznie zwiększała się, następnie malała do ok. 3–4 i ponownie zwiększała się do ok. 5–6. Wartości te w przypadku ścieków były większe niż w przypadku roztworów wzorcowych. Charakter zmian pH w czasie procesu elektrolizy był identyczny dla wszystkich próbek ścieków i praktycznie nie zależał od stosowanej elektrody. Charakter ten był podobny do otrzymanego podczas elektROUTLENIA jonów amonowych, co świadczy, iż decydujące znaczenie miały te same reakcje zachodzące w roztworze. Większe wartości pH otrzymane w przypadku ścieków wynikają z częściowej neutralizacji jonów wodorowych za pomocą obecnych w ściekach wodorowęglanów. Podobny charakter zmian wartości pH zaobserwowali Chiang i inni [96] podczas elektrolizy ścieków z koksowni, zawierających również znaczne ilości jonów amonowych.



Rys. 5.12. Zmiany wartości pH ścieków B w czasie elektrolizy, anoda SPR, gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup>

W tablicy 5.3 przedstawiono temperaturę ścieków na końcu procesu elektrolizy (temperatura początkowa wynosiła zawsze 19–20°C). Temperatura ta była tym wyższa, im większa była gęstość prądu i rosła równomiernie w trakcie trwania procesu.

W przedstawionych tablicach nie podano stężenia azotanów(V) w momencie całkowitej redukcji stężenia azotu amonowego. Stężenie to było wyższe od stężenia początkowego o 1,0–1,5% w stosunku do początkowego stężenia azotu amonowego. Jest to zgodne z wartościami dotyczącymi bezpośredniego chlorowania amoniaku przy mniejszych wartościach pH [125, 126].

Czynnikiem istotnym z punktu widzenia opłacalności stosowania elektrochemicznego oczyszczania ścieków jest zużycie energii, równe iloczynowi napięcia, natężenia prądu i czasu elektrolizy. Wartości te dla wszystkich próbek ścieków, gęstości prądu oraz anody SPR podane są w tabl. 5.6. Podane jest tam również końcowe napięcie oraz ładunek ChZT usunięty razem z 1 kg azotu amonowego.

Tablica 5.6

## Zużycie energii w procesie oczyszczania ścieków garbarskich

| Ścieki | Gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ] | Zużycie energii [kW·h/m <sup>3</sup> ] | Zużycie energii [kW·h/kg N-NH <sub>4</sub> ] | Ilość usuniętego ChZT [kg/kg N-NH <sub>4</sub> ] | Napięcie [V] |
|--------|------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------|
| I      | 2                                  | 3                                      | 4                                            | 5                                                | 6            |
| A      | 1                                  | 29,9                                   | 210                                          | 8,66                                             | 5,4          |
|        | 2                                  | 39,9                                   | 282                                          | 8,46                                             | 7,5          |
|        | 3                                  | 56,7                                   | 400                                          | 8,13                                             | 10,9         |
|        | 4                                  | 63,1                                   | 462                                          | 8,11                                             | 12,3         |
| A-k    | 1                                  | 23,9                                   | 168                                          | 2,32                                             | 5,6          |
|        | 2                                  | 31,4                                   | 221                                          | 2,29                                             | 7,6          |
|        | 3                                  | 44,0                                   | 306                                          | 2,29                                             | 10,9         |
|        | 4                                  | 53,1                                   | 375                                          | 2,27                                             | 12,5         |
| B      | 1                                  | 51,7                                   | 85,1                                         | 4,61                                             | 4,0          |
|        | 2                                  | 80,7                                   | 132                                          | 4,35                                             | 6,5          |
|        | 3                                  | 97,1                                   | 158                                          | 4,10                                             | 8,2          |
|        | 4                                  | 111                                    | 182                                          | 4,07                                             | 9,5          |
|        | 5                                  | 136                                    | 223                                          | 4,16                                             | 11,0         |
| B-k    | 2                                  | 55,8                                   | 92,5                                         | 1,15                                             | 6,3          |
|        | 3                                  | 64,1                                   | 106                                          | 1,14                                             | 8,0          |
|        | 4                                  | 78,2                                   | 129                                          | 1,13                                             | 9,2          |
| C      | 2                                  | 38,2                                   | 94,4                                         | 4,71                                             | 5,1          |
|        | 3                                  | 50,0                                   | 124                                          | 4,67                                             | 7,5          |
|        | 4                                  | 61,8                                   | 153                                          | 4,63                                             | 8,9          |
| C-k    | 2                                  | 29,2                                   | 72,4                                         | 0,69                                             | 5,1          |
|        | 3                                  | 42,1                                   | 104                                          | 0,66                                             | 7,5          |
|        | 4                                  | 51,6                                   | 128                                          | 0,67                                             | 8,8          |
| C-kH   | 2                                  | 25,1                                   | 62,3                                         | 0,20                                             | 5,1          |
|        | 3                                  | 43,5                                   | 108                                          | 0,19                                             | 7,5          |
| C-kF   | 2                                  | 27,9                                   | 69,0                                         | 0,34                                             | 5,5          |
|        | 3                                  | 40,5                                   | 100                                          | 0,33                                             | 7,5          |

Tablica 5.6 cd.

| 1                | 2   | 3    | 4     | 5    | 6   |
|------------------|-----|------|-------|------|-----|
| D                | 2   | 49,1 | 178   | 6,82 | 5,5 |
|                  | 3   | 68,8 | 252   | 6,45 | 7,8 |
|                  | 4   | 81,8 | 299   | 6,46 | 9,3 |
| D-k              | 2   | 34,4 | 125   | 1,22 | 5,5 |
|                  | 3   | 48,4 | 177   | 1,17 | 7,8 |
| D-kH             | 2   | 28,6 | 104   | 0,38 | 5,5 |
|                  | 3   | 38,4 | 140   | 0,36 | 7,7 |
| E                | 3   | 28,1 | 82,6  | 3,41 | 5,4 |
|                  | 4   | 32,4 | 95,3  | 3,32 | 6,4 |
| F                | 2   | 43,6 | 127   | 8,64 | 4,7 |
|                  | 3   | 51,0 | 149   | 8,62 | 5,5 |
|                  | 4   | 58,6 | 171   | 8,67 | 6,3 |
| G                | 3   | 58,3 | 78,2  | 1,69 | 5,5 |
|                  | 4   | 64,0 | 85,9  | 1,68 | 6,0 |
| H                | 2   | 49,9 | 82,1  | 2,88 | 4,8 |
|                  | 3   | 57,1 | 93,9  | 2,81 | 5,6 |
|                  | 4   | 67,6 | 111,2 | 2,81 | 6,5 |
| Roztwór wzorcowy | 0,5 | 13,3 | 37,6  |      | 3,0 |
|                  | 1   | 14,3 | 41,2  |      | 3,7 |
|                  | 2   | 17,1 | 49,5  |      | 4,6 |

Jak widać z przytoczonych danych, zużycie energii jest tym mniejsze im mniejsza jest gęstość prądu, co związane jest z mniejszym napięciem potrzebnym do uzyskania niższego natężenia prądu. Różnica między zużyciem energii uzyskanym dla gęstości prądu 1 i 2 A/dm<sup>2</sup> jest mniejsza od różnicy odpowiadającej dwóm kolejnym, większym gęstościom prądu.

Energia zużyta na oczyszczenie określonej objętości ścieków jest, zgodnie z oczekiwaniem, tym mniejsza im niższe jest stężenie usuwanych zanieczyszczeń. Energia zużyta na usunięcie określonego ładunku zanieczyszczeń jest tym mniejsza im wyższe jest to stężenie, co jest również zgodne z oczekiwaniami, gdyż większa jest wtedy wydajność prądowa.

Przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup>, najmniejsze zużycie energii potrzebnej do usunięcia 1 kg azotu amonowego, równe 78,2 kW·h uzyskano dla ścieków G, w których stężenie tego składnika wyniosło aż 745 mg/l N. Można przypusz-

czać, iż przy gęstości prądu  $1 \text{ A/dm}^2$  zużycie to spadłoby do poziomu ok.  $60 \text{ kW}\cdot\text{h}$ . Największe zużycie energii zanotowano dla ścieków A – od 210 do  $274 \text{ kW}\cdot\text{h/kg N-NH}_4$  – w których stężenie azotu amonowego wynosiło  $142 \text{ mg/l N}$ .

Wpływ stężenia zanieczyszczeń organicznych na zużycie energii, potrzebnej do usunięcia określonego ładunku azotu amonowego, widać najlepiej porównując wyniki uzyskane dla ścieków F i roztworu wzorcowego (te same stężenia azotu amonowego i chlorków). Przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$ , usunięcie ładunku ChZT, równego  $2,94 \text{ kg O}_2$ , spowodowało wzrost zużycia energii z  $49,5$  do  $127 \text{ kW}\cdot\text{h}$ . Koagulacja ścieków B i D spowodowała, iż zużycie energii na usunięcie pozostałego w nich azotu amonowego zmniejszyło się o prawie 30%. W przypadku ścieków A i C analogiczny spadek zużycia energii był nieco mniejszy. Mniejszy relatywnie spadek zużycia energii uzyskano przez podczyszczenie ścieków wysokoefektywnymi metodami utleniania.

Zużycie energii na  $1 \text{ kg}$  usuniętego ładunku ChZT było najmniejsze w przypadku ścieków F, odznaczających się największą wartością tego wskaźnika. Przy gęstościach prądu  $2$  i  $4 \text{ A/dm}^2$  wyniosło ono odpowiednio –  $14,7$  i  $19,8 \text{ kW}\cdot\text{h}$ . Największe zużycie energii, odpowiednio –  $33,3$  i  $57,0 \text{ kW}\cdot\text{h}$ , wystąpiło w przypadku ścieków A, mających najmniejszą wartość ChZT. Wartości te są znacznie mniejsze od uzyskanych przez Vlyssidesa i Israilidesa [93]. Autorzy ci, oczyszczając ścieki garbarskie o wartości ChZT –  $8540 \text{ mg/l O}_2$ , stosując anodę Pt i gęstość prądu  $26 \text{ A/dm}^2$ , uzyskali zużycie energii równe  $58 \text{ kW}\cdot\text{h}$ , przy zmniejszeniu wartości ChZT o 52% i  $200 \text{ kW}\cdot\text{h}$ , przy zmniejszeniu wartości ChZT o 83%. Ci sami autorzy [87], dla ścieków tekstylnych i anody Pt uzyskali wartość  $44 \text{ kW}\cdot\text{h}$ , przy zmniejszeniu wartości ChZT o 83%. Dla ścieków syntetycznych zawierających różne substancje i anody  $\text{Ti/SnO}_2$ , zużycie energii było podobne i wyniosło  $40\text{--}50 \text{ kW}\cdot\text{h}$ , przy spadku wartości ChZT – 30–40% [49]. Wyniki te trudno jest porównać z wynikami badań własnych, gdyż w przypadku cytowanych badań, oprócz różnic w parametrach procesów, ścieki nie zawierały jonów amonowych, konkurujących w reakcji z chlorem.

Wstępne podczyszczanie ścieków, przed elektROUTLENIANIEM, spowodowało, iż sumaryczne zmniejszenie wartości ChZT wzrosło następująco:

- dla ścieków A uprzednio koagulowanych (A-k): do 78,5–78,8%, wobec 53,6–58,9% dla ścieków surowych,
- dla ścieków A poddanych uprzednio elektrokoagulacji (A-e): do 81,6%,
- dla ścieków B uprzednio koagulowanych (B-k): do 74,2–74,4%, wobec 63,2–65,7%,
- dla ścieków B poddanych uprzednio elektrokoagulacji (B-e): do 76,0–76,4%,
- dla ścieków C uprzednio koagulowanych (C-k): do 83,9–84,4% wobec 37,7–39,6%,
- dla ścieków C uprzednio koagulowanych i następnie oczyszczanych metodą  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (C-kH): do 97,0%,

- dla ścieków C uprzednio koagulowanych i następnie oczyszczanych metodą Fentona (C-kF): do 93,0–93,2%,
- dla ścieków D uprzednio koagulowanych (D-k): do 81,5%, wobec 73,1%,
- dla ścieków D uprzednio koagulowanych i następnie oczyszczanych metodą  $H_2O_2/UV$  (D-kH): do 96,0%.

Przedstawione wyniki wszystkich badań pozwalają na porównanie efektywności oczyszczania ścieków metodą elektROUTLENIANIA z innymi stosowanymi metodami. Efekt elektROUTLENIANIA zanieczyszczeń organicznych (wyrażony ubytkiem wartości ChZT) jest zbliżony do efektu uzyskanego za pomocą koagulacji. W przypadku ścieków B i D elektROUTLENIANIE dało wyraźnie większy spadek wartości ChZT niż koagulacja, natomiast w przypadku ścieków A i C sytuacja była odwrotna. Elektrokoagulacja ścieków A i C dała nieco większy spadek wartości ChZT niż elektROUTLENIANIE, natomiast dla ścieków B wynik był odwrotny. Oczyszczanie łączące koagulację z utlenianiem opartym na wytwarzaniu rodników hydroksylowych dało zdecydowanie większy spadek wartości ChZT i BZT<sub>5</sub>, a dokładne wyniki przedstawiono w rozdz. 4.3.

ElektROUTLENIANIE jest jedyną ze stosowanych metod, pozwalającą na pełną eliminację jonów amonowych. Metoda  $O_3/OH^-$  pozwoliła na obniżenie stężenia tego jonu o ok. 62%, natomiast w przypadku pozostałych metod wartość ta była niewielka.

Pełne wyniki niniejszych badań nad anodowym elektROUTLENIANIEM zanieczyszczeń w ściekach garbarskich można porównać z wynikami opublikowanymi w dwóch pracach innych autorów. Porównanie to jest jednak trudne ze względu na znaczną różnicę stężeń zanieczyszczeń. Vlyssides i Israilides [93] badali proces oczyszczania ścieków garbarskich o bardzo wysokim stężeniu jonów chlorkowych (18 500 mg/l), wysokim ChZT (8540 mg/l  $O_2$ ) i odpowiednio mniejszym stężeniu azotu amonowego (288 mg/l N). W procesie stosowali anodę Pt oraz katodę ze stali nierdzewnej. Proces prowadzili w stałej, podwyższonej temperaturze (45°C), przy stałym pH ok. 9 i przy gęstości prądu – 26 A/dm<sup>2</sup>. Po 30 min elektrolizy spadek wartości ChZT wyniósł 52%, a po 3 h – 83%. Jony amonowe zostały usunięte w ciągu 60 min, a stężenie azotu organicznego zmniejszało się stosunkowo wolno. Wartości wydajności prądowej procesu oraz zużycia energii, jak już wspomniano, były na ogół mniej korzystne od wartości otrzymanych w badaniach własnych dla ścieków surowych (tabl. 5.4 i 5.6). Stężenie chloru całkowitego było znacznie wyższe od wartości otrzymanych w badaniach własnych i wynosiło po 15 min ok. 6000 mg/l  $Cl_2$ . Tak wysokie stężenie spowodowane było dużym stosunkiem stężeń  $Cl^-/N-NH_4^+$ .

Istotną różnicą jakościową między wynikami otrzymanymi przez wymienionych autorów a wynikami badań własnych jest zmiana stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT podczas procesu elektrolizy. W cytowanych badaniach stosunek ten wzrastał, co świadczy, iż proces elektROUTLENIANIA prowadził do powstania produktów o wyraźnie większej podatności na biodegradację.

Vijayaraghava i inni [94] w swoich badaniach stosowali anodę grafitową, która zgodnie z wynikami badań własnych była znacznie mniej efektywna od anod typu DSA. Wyniki uzyskane przez nich okazały się jednak dobre. Wartość ChZT spadła w ciągu 120 min, przy optymalnej gęstości prądu – 3,4 A/dm<sup>2</sup> z poziomu 9600 do 590 mg/l O<sub>2</sub>, a końcowe stężenie chloru wyniosło tylko 65 mg/l Cl<sub>2</sub>.

Wyniki niniejszych badań można porównać z wynikami badań nad elektrochemicznym oczyszczaniem innych ścieków, zawierających również dużą zawartość trudnorozkładalnych zanieczyszczeń organicznych i jonów amonowych. W badaniach nad oczyszczaniem ścieków z koksowni Chiang i inni [96] uzyskali wydajność prądową reakcji elektROUTLENIA jonów amonowych zbliżoną do wartości uzyskanej w badaniach własnych. Uzyskana przez nich wydajność prądowa reakcji elektROUTLENIA związków organicznych była znacznie mniejsza i wynosiła ok. 25%. Ci sami autorzy [47], oczyszczając odcieki z wysypisk za pomocą anody SPR, uzyskali zbliżoną wydajność elektROUTLENIA jonów amonowych oraz jeszcze mniejszą wydajność w przypadku ChZT. Podobne wydajności prądowe dla odcieków z wysypisk i anody Sn uzyskali Cossu i inni [95]. Badania Chianga i innych wykazały ponadto, iż efektywność zmniejszania wartości ChZT zwiększa się wraz ze wzrostem gęstości prądu, a więc odwrotnie niż w przypadku prezentowanych badań ze ściekami garbarskimi.

Przyczyny dużo większej efektywności zmniejszania wartości ChZT otrzymanej w niniejszych badaniach zostały już wyjaśnione. Fakt ten oraz możliwość pełnego usunięcia jonów amonowych powodują, iż ścieki garbarskie reprezentują ten rodzaj ścieków, dla których zastosowanie procesu pośredniego elektROUTLENIA jest najbardziej ekonomicznie uzasadnione.

#### 5.4. OPIS MATEMATYCZNY PROCESU ELEKTROUTLENIA ZANIECZYSZCZEŃ W ŚCIEKACH GARBARSKICH

Procesy elektROUTLENIA zanieczyszczeń były przedmiotem opisów matematycznych, w szczególności dotyczących kinetyki zachodzących procesów.

Balcerzak [80] opisuje szybkość pośredniego (wydzielonym chlorem) elektROUTLENIA fenolu za pomocą następującego równania empirycznego

$$dc/dt = -at^m c \quad (61)$$

w którym:  $c$  – stężenie fenolu,

$t$  – czas,

$m$ ,  $a$  – stałe współczynniki, zależne od początkowych stężeń fenolu i chlorków oraz od warunków prowadzenia procesu (gęstości prądu).

Równanie to zakłada, iż szybkość reakcji zależy od czynników, których wpływ można wyrazić czasem oraz reakcja jest pierwszorzędowa względem substancji utlenianej. Po scałkowaniu powyższego równania i podwójnym zlogarytmowaniu otrzymuje się wzór, który dla wartości ChZT ma postać

$$\ln \ln \text{ChZT}_0 / \text{ChZT} = n \ln t + \ln k \quad (62)$$

w którym:  $\text{ChZT}_0$  – początkowa wartość ChZT,  $n = m + 1$  oraz  $k = a/n$ .

Zastosowanie tego równania do określenia kinetyki zmniejszania wartości ChZT w ściekach garbarskich dało duże wartości współczynników korelacji ( $r \geq 0,973$ ), co świadczy, iż równanie to dobrze opisuje kinetykę badanego procesu. Obliczenia wykonano na podstawie danych przedstawionych na rys. 5.5. Obliczone wartości  $a$ ,  $m$  i  $r$  podane są w tabl. 5.7.

Tablica 5.7

Wartości współczynników  $a$  i  $m$  oraz współczynnika korelacji  $r$  dla równania (61) opisującego kinetykę zmniejszania wartości ChZT w badanych ściekach garbarskich

| Ścieki – anoda | Gęstość prądu<br>[A/dm <sup>2</sup> ] | $a \cdot 10^{-2}$ | $-m$  | $r$   |
|----------------|---------------------------------------|-------------------|-------|-------|
| 1              | 2                                     | 3                 | 4     | 5     |
| A – Pt         | 1                                     |                   | 0,294 | 0,990 |
|                | 2                                     | 5,26              | 0,379 | 0,986 |
|                | 3                                     | 5,58              | 0,243 | 0,973 |
|                | 4                                     | 7,68              | 0,367 | 0,979 |
| A – SPR        | 1                                     | 3,02              | 0,296 | 0,989 |
|                | 2                                     | 5,35              | 0,367 | 0,988 |
|                | 3                                     | 5,61              | 0,235 | 0,975 |
|                | 4                                     | 7,66              | 0,336 | 0,987 |
| A-k – Pt       | 1                                     | 1,12              | 0,081 | 0,999 |
|                | 2                                     | 2,06              | 0,098 | 0,999 |
|                | 3                                     | 2,88              | 0,101 | 0,998 |
|                | 4                                     | 3,77              | 0,127 | 0,996 |
| A-k – SPR      | 1                                     | 1,47              | 0,167 | 0,998 |
|                | 2                                     | 2,17              | 0,105 | 1,000 |
|                | 3                                     | 3,06              | 0,101 | 0,999 |
|                | 4                                     | 3,92              | 0,126 | 0,998 |

Tablica 5.7 cd.

| 1          | 2 | 3    | 4     | 5     |
|------------|---|------|-------|-------|
| B – Pt     | 1 | 1,31 | 0,163 | 0,998 |
|            | 2 | 2,40 | 0,211 | 0,999 |
|            | 3 | 2,61 | 0,143 | 0,999 |
|            | 4 | 4,17 | 0,238 | 0,999 |
|            | 5 | 5,57 | 0,263 | 0,997 |
| B – SPR    | 1 | 1,43 | 0,173 | 0,999 |
|            | 2 | 2,52 | 0,214 | 0,999 |
|            | 3 | 3,52 | 0,233 | 0,998 |
|            | 4 | 4,18 | 0,225 | 0,999 |
| B-k – SPR  | 2 | 1,51 | 0,168 | 0,994 |
|            | 3 | 2,22 | 0,214 | 0,990 |
|            | 4 | 2,68 | 0,231 | 0,982 |
| C – SPR    | 2 | 3,68 | 0,134 | 0,985 |
|            | 3 | 5,55 | 0,213 | 0,991 |
|            | 4 | 6,59 | 0,178 | 0,983 |
| C-k – SPR  | 2 | 1,71 | 0,114 | 0,995 |
|            | 3 | 2,01 | 0,032 | 0,994 |
|            | 4 | 2,77 | 0,096 | 0,992 |
| C-kH – SPR | 2 | 2,03 | 0,048 | 0,999 |
|            | 3 | 2,90 | 0,052 | 0,999 |
| C-kF – SPR | 2 | 1,58 | 0,043 | 1,000 |
|            | 3 | 2,31 | 0,062 | 0,999 |
| D – SPR    | 2 | 3,17 | 0,127 | 0,997 |
|            | 3 | 3,97 | 0,097 | 0,999 |
|            | 4 | 5,47 | 0,135 | 0,998 |
| D-k – SPR  | 2 | 1,98 | 0,174 | 0,998 |
|            | 3 | 2,77 | 0,200 | 0,998 |
| D-kH – SPR | 2 | 2,49 | 0,125 | 0,994 |
|            | 3 | 2,99 | 0,106 | 0,997 |
| E – SPR    | 3 | 4,83 | 0,306 | 0,989 |
|            | 4 | 5,45 | 0,292 | 0,993 |

Tablica 5.7 cd.

| 1         | 2 | 3    | 4     | 5     |
|-----------|---|------|-------|-------|
| F – Pt/Ir | 2 | 1,97 | 0,271 | 0,993 |
|           | 3 | 2,75 | 0,339 | 0,992 |
|           | 4 | 3,37 | 0,364 | 0,985 |
| G – Pt/Ir | 3 | 0,92 | 0,026 | 0,996 |
|           | 4 | 1,59 | 0,124 | 0,994 |
| H – SPR   | 2 | 2,46 | 0,216 | 0,991 |
|           | 3 | 3,39 | 0,247 | 0,984 |
|           | 4 | 4,39 | 0,244 | 0,983 |

Przedstawione w tabl. 5.7 wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Szybkość zmniejszania wartości ChZT zależy przede wszystkim od jego wartości. Wpływ stężeń pozostałych reagentów, „ukryty” w równaniu (61) w czasie reakcji, z odpowiednim wykładnikiem potęgowym, jest nieznaczny, gdyż wartości tego wykładnika niewiele odbiegają od zera. W szczególności dotyczy to ścieków uprzednio oczyszczanych wysokoefektywnymi metodami utleniania oraz ścieków oczyszczanych biologicznie, a więc ścieków pozbawionych już zanieczyszczeń łatwo rozkładalnych. W tym przypadku można uznać, iż reakcja utleniania zanieczyszczeń organicznych jest pseudopierwszorzędowa, z szybkością proporcjonalną do wartości ChZT. Podobnie, proces zmniejszania wartości ChZT w odciekach z wysypisk, Chiang i inni [95] uznali w przybliżeniu za reakcję pierwszorzędową.
- Wartość (ujemna) wykładnika maleje prawdopodobnie wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych, o czym świadczą jego wartości dla ścieków E i F. Nie można natomiast ocenić wpływu stężenia jonów amonowych na jego wartość.
- Wartości wykładnika  $m$  są ujemne, co świadczy, iż zmiana stężeń pozostałych reagentów zmniejsza szybkość reakcji. Zmniejszanie tej szybkości następuje mimo wzrostu temperatury w trakcie procesu.
- Wartość współczynnika  $a$  (pseudostała szybkości reakcji) zwiększa się wraz ze wzrostem gęstości prądu. Wzrost ten jest mniejszy od wzrostu gęstości prądu. Jest to zbieżne ze stwierdzonym wcześniej faktem obniżania wydajności prądowej procesu zmniejszenia wartości ChZT wraz ze wzrostem gęstości prądu. Świadczy to, iż wzrost gęstości prądu w większym stopniu przyspiesza przebieg konkurencyjnej reakcji utleniania jonów amonowych.
- Wartości współczynnika  $a$  są większe dla anody SPR niż dla anody Pt, co jest również zgodne z wnioskiem podanym uprzednio, a dotyczącym porównania anod pod względem efektywności utleniania związków organicznych.

Awad i Abuzaid [79] stwierdzili, iż proces bezpośredniego elektROUTLENIA fenolu na anodzie grafitowej można opisać wzorem przypominającym równanie adsorpcji Freundlicha. Równanie to zastosowane, w niniejszych badaniach, w odniesieniu do redukcji ChZT ma postać

$$x/q = k \text{ChZT}^n \quad (63)$$

gdzie:  $x$  – ilość usuniętego ChZT [mg O<sub>2</sub>],  
 $q$  – zużyty na to ładunek elektryczny [C],  
 $c$  – ChZT „pozostałe” [mg/l O<sub>2</sub>],  
 $k$  i  $n$  – stałe współczynniki.

Po obustronnym zlogarytmowaniu otrzymano równanie

$$\ln x/q = \ln k + n \ln \text{ChZT} \quad (64)$$

Po podstawieniu danych z eksperymentów, których wyniki przedstawione są na rys. 5.5, obliczono wartości  $k$  i  $n$  oraz współczynnik korelacji liniowej –  $r$ . Wartość tego współczynnika wynosiła od 0,902 do 0,999, co świadczy, iż wzór (63) dobrze opisuje przebieg pośredniego elektROUTLENIA zanieczyszczeń organicznych w ściekach garbarskich. Obliczone wartości przedstawione są w tabl. 5.8.

Ci sami autorzy do opisu procesu bezpośredniego elektROUTLENIA fenolu proponują inny wzór, który w odniesieniu do ChZT ma następującą postać

$$R = h q^l \quad (65)$$

gdzie:  $R$  – spadek wartości ChZT, (ułamek lub %),  
 $q$  – ładunek elektryczny,  
 $h$  i  $l$  – stałe współczynniki.

Po zlogarytmowaniu wzór ten przybiera postać

$$\ln x/\text{ChZT}_0 = \ln h + l \ln q \quad (66)$$

Wyniki badań ze ściekami garbarskimi pozwalają stwierdzić, iż równanie to jest spełnione, a otrzymane wartości współczynnika korelacji  $r$  wahały się od 0,957 do 0,998. Wartości te oraz obliczone wartości stałych  $h$  i  $l$  przedstawione są również w tabl. 5.8.

Równania te nie są spełnione w przypadku procesu usuwania jonów amonowych, zarówno z roztworów wzorcowych, jak i ze ścieków.

W przypadku tych jonów zależność między  $\ln x/q$  a  $\ln c$  opisana jest funkcją

$$\ln x/q = a + b \ln [\text{NH}_4^+] + d \ln^2 [\text{NH}_4^+] \quad (67)$$

w której  $a$ ,  $b$  i  $d$  są stałymi. Zależność ta jest spełniona zarówno dla ścieków, jak i roztworów wzorcowych, a maksymalne odchylenie zmierzonej wartości od krzywej nie przekracza 2,82%.

Tablica 5.8

Wartości stałych współczynników w równaniach (63) i (65) oraz odpowiadające im współczynniki korelacji:  $r'$  i  $r''$

| Ścieki – anoda | Gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ] | $n$  | $k \cdot 10^6$ | $r'$  | $h \cdot 10^3$ | $l$   | $r''$ |
|----------------|------------------------------------|------|----------------|-------|----------------|-------|-------|
| 1              | 2                                  | 3    | 4              | 5     | 6              | 7     | 8     |
| A – Pt         | 1                                  | 1,47 | 3,16           | 0,989 | 2,24           | 0,572 | 0,977 |
|                | 2                                  | 1,75 | 0,39           | 0,990 | 4,71           | 0,487 | 0,976 |
|                | 3                                  | 1,30 | 8,83           | 0,922 | 1,33           | 0,621 | 0,957 |
|                | 4                                  | 1,71 | 0,48           | 0,957 | 3,65           | 0,511 | 0,966 |
| A – SPR        | 1                                  | 1,44 | 4,03           | 0,988 | 2,13           | 0,578 | 0,981 |
|                | 2                                  | 1,69 | 0,60           | 0,920 | 4,40           | 0,498 | 0,977 |
|                | 3                                  | 1,40 | 4,48           | 0,988 | 1,77           | 0,592 | 0,970 |
|                | 4                                  | 1,63 | 0,82           | 0,987 | 3,09           | 0,532 | 0,975 |
| A-k – Pt       | 1                                  | 0,89 | 92,9           | 0,999 | 0,155          | 0,825 | 0,996 |
|                | 2                                  | 0,89 | 70,2           | 0,991 | 0,202          | 0,790 | 0,997 |
|                | 3                                  | 0,88 | 87,9           | 0,952 | 0,217          | 0,780 | 0,993 |
|                | 4                                  | 0,84 | 112,6          | 0,984 | 0,252          | 0,763 | 0,998 |
| A-k – SPR      | 1                                  | 1,23 | 61,5           | 0,932 | 0,350          | 0,741 | 0,998 |
|                | 2                                  | 0,89 | 88,5           | 0,994 | 0,224          | 0,782 | 0,998 |
|                | 3                                  | 0,88 | 95,9           | 0,984 | 0,227          | 0,781 | 0,997 |
|                | 4                                  | 0,89 | 83,9           | 0,959 | 0,304          | 0,745 | 0,999 |
| B – Pt         | 1                                  | 0,91 | 93,0           | 0,980 | 0,511          | 0,683 | 0,986 |
|                | 2                                  | 1,04 | 30,0           | 0,987 | 0,769          | 0,636 | 0,990 |
|                | 3                                  | 0,84 | 129            | 0,976 | 0,385          | 0,699 | 0,994 |
|                | 4                                  | 1,18 | 10,3           | 0,990 | 0,853          | 0,622 | 0,993 |
|                | 5                                  | 1,20 | 9,55           | 0,994 | 1,36           | 0,582 | 0,985 |
| B – SPR        | 1                                  | 0,89 | 117,6          | 0,961 | 0,554          | 0,681 | 0,991 |
|                | 2                                  | 0,99 | 48,9           | 0,980 | 0,826          | 0,632 | 0,992 |
|                | 3                                  | 1,08 | 22,6           | 0,968 | 1,02           | 0,609 | 0,993 |
|                | 4                                  | 1,17 | 11,0           | 0,988 | 0,755          | 0,637 | 0,993 |

Tablica 5.8 cd.

| 1          | 2 | 3    | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
|------------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B-k – SPR  | 2 | 1,30 | 3,09  | 0,963 | 0,220 | 0,738 | 0,990 |
|            | 3 | 1,69 | 0,18  | 0,902 | 0,314 | 0,699 | 0,968 |
|            | 4 | 1,56 | 0,40  | 0,970 | 0,330 | 0,687 | 0,984 |
| C – SPR    | 2 | 0,78 | 42,4  | 0,943 | 0,962 | 0,660 | 0,961 |
|            | 3 | 1,07 | 47,8  | 0,992 | 1,28  | 0,626 | 0,962 |
|            | 4 | 0,91 | 153   | 0,952 | 1,11  | 0,640 | 0,976 |
| C-k – SPR  | 2 | 1,07 | 21,0  | 0,965 | 0,172 | 0,788 | 0,991 |
|            | 3 | 0,89 | 65,3  | 0,905 | 0,102 | 0,839 | 0,993 |
|            | 4 | 1,21 | 7,92  | 0,953 | 0,179 | 0,774 | 0,992 |
| C-kH – SPR | 2 | 0,62 | 279   | 0,972 | 0,162 | 0,820 | 0,998 |
|            | 3 | 0,68 | 206   | 0,984 | 0,139 | 0,835 | 0,997 |
| C-kF – SPR | 2 | 0,65 | 239   | 0,995 | 0,104 | 0,848 | 0,998 |
|            | 3 | 0,77 | 123   | 0,979 | 0,105 | 0,842 | 0,998 |
| D – SPR    | 2 | 0,62 | 1083  | 0,935 | 0,924 | 0,653 | 0,997 |
|            | 3 | 0,63 | 929   | 0,970 | 0,507 | 0,710 | 0,993 |
|            | 4 | 0,68 | 673   | 0,938 | 0,811 | 0,661 | 0,997 |
| D-k – SPR  | 2 | 1,22 | 8,80  | 0,994 | 0,317 | 0,724 | 0,996 |
|            | 3 | 1,34 | 3,75  | 0,992 | 0,413 | 0,692 | 0,994 |
| D-kH – SPR | 2 | 1,19 | 18,0  | 0,986 | 0,490 | 0,702 | 0,993 |
|            | 3 | 0,99 | 25,3  | 0,984 | 0,197 | 0,792 | 0,992 |
| E – SPR    | 3 | 1,81 | 0,15  | 0,989 | 1,55  | 0,586 | 0,981 |
|            | 4 | 1,65 | 0,45  | 0,993 | 1,30  | 0,599 | 0,985 |
| F – Pt/Ir  | 2 | 1,50 | 0,98  | 0,994 | 0,881 | 0,611 | 0,980 |
|            | 3 | 1,85 | 0,049 | 0,997 | 1,36  | 0,552 | 0,982 |
|            | 4 | 2,04 | 0,010 | 0,987 | 1,68  | 0,526 | 0,973 |
| G – Pt/Ir  | 3 | 0,69 | 300   | 0,970 | 0,084 | 0,834 | 0,990 |
|            | 4 | 0,94 | 48,3  | 0,969 | 0,187 | 0,749 | 0,986 |
| H – SPR    | 2 | 1,16 | 13,0  | 0,961 | 0,727 | 0,644 | 0,982 |
|            | 3 | 1,27 | 5,12  | 0,936 | 0,937 | 0,615 | 0,975 |
|            | 4 | 1,20 | 7,18  | 0,960 | 1,09  | 0,604 | 0,969 |

Podjęto również próbę matematycznego opisu zależności wydajności prądowej procesu elektROUTLENIA jonów amonowych od ich stężenia i od stężenia jonów chlorkowych w przypadku roztworów wzorcowych oraz tej samej zależności obejmującej dodatkowo wartość ChZT w przypadku ścieków. Próbę tę ograniczono do wartości gęstości prądu  $2,0 \text{ A/dm}^2$  oraz anody SPR.

Wstępna analiza otrzymanych wyników (tabl. 5.2 i 5.3) (analiza „metryki doświadczalnej”), określenie wartości średniej odchylenia standardowego, minimum i maksimum, pozwoliły na stwierdzenie, iż wyniki te stanowią jedną populację badawczą [184]. Mogą one więc podlegać dalszej obróbce statystycznej. Wartości powyższych wielkości przedstawione są w tabl. 5.9.

Tablica 5.9

**Wyniki analizy wstępnej dotyczące roztworów wzorcowych (A) i ścieków (B)**

| Parametr                       | Stężenie<br>średnie |      | Stężenie<br>minimalne |      | Stężenie<br>maksymalne |      | Odchylenie<br>standardowe |      |
|--------------------------------|---------------------|------|-----------------------|------|------------------------|------|---------------------------|------|
|                                | A                   | B    | A                     | B    | A                      | B    | A                         | B    |
| Chlorki $[\text{mg/l Cl}^-]$   | 11233               | 4525 | 3510                  | 2860 | 22000                  | 6738 | 6826                      | 1529 |
| Azot amonowy $[\text{mg/l N}]$ | 601                 | 433  | 190                   | 142  | 1176                   | 745  | 388                       | 202  |
| ChZT $[\text{mg/l O}_2]$       |                     | 2989 |                       | 2149 |                        | 4982 |                           | 983  |
| Wydajność prądowa [%]          | 58,8                | 28,3 | 31,5                  | 15,7 | 84,4                   | 40,4 | 14,6                      | 9,1  |

Do opracowania wyników doświadczalnych zastosowano estymację nieliniową metodą najmniejszych kwadratów [184]. Polega ona na minimalizacji sumy kwadratów odchylen wartości obserwowanych zmiennej zależnej od wartości przewidywanych przez model. Algorytm tej metody polega na obliczeniu w każdej iteracji funkcji, która będzie szacowana w  $m + 1$  punktach, w  $m$  wymiarowej przestrzeni parametrów.

W początkowej części analizy próbowano zastosować proste modele matematyczne oparte na konstrukcji:  $e^{(x+y)}$ ,  $\lg(x+y)$ , które szybko zarzucono. Ostatecznie zastosowano modele bardziej złożone, które dla badanych zakresów stężeń przedstawiają się następująco:

- dla roztworów wzorcowych (16 wyników)

$$W = A + e^{B \cdot C[\text{Cl}^-]} + e^{D \cdot E[\text{N-NH}_4]} \quad (68)$$

- dla ścieków (8 wyników)

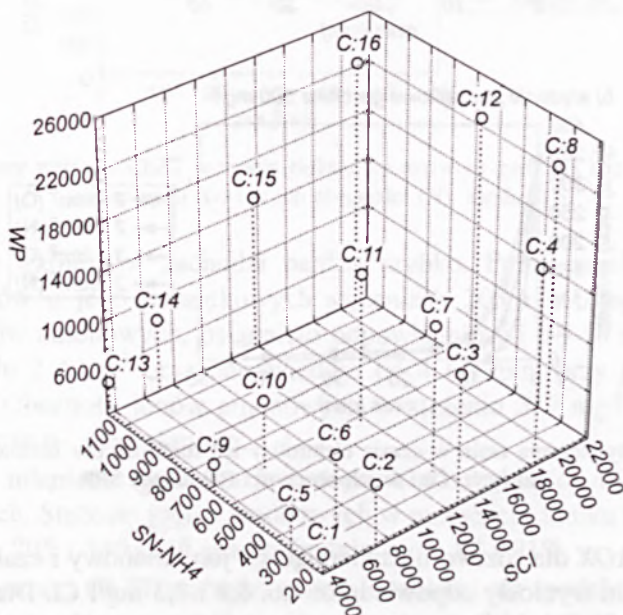
$$W = A / [\text{ChZT}] + e^{B \cdot C[\text{Cl}^-]} + e^{D \cdot E[\text{N-NH}_4]} \quad (69)$$

w których:  $W$  – wydajność prądowa [%],

$A, B, C, D$  i  $E$  – wartości stałe, które w obydwu modelach przyjmują wartości od 0,2 do 0,6.

Dalsza analiza wykazała wysoką korelację (zgodność) wyników doświadczalnych z teoretycznymi, wynikającymi z przyjętego modelu.

W obydwu przypadkach wartość „końcowej straty”  $R$  wynosiła ok. 1, co oznacza blisko 100% dokładności dopasowania krzywej do punktów. Otrzymane podczas analizy modele empiryczne zostały zweryfikowane przez porównanie wyników doświadczalnych z wynikami obliczonymi z tych modeli. Analiza ta wykazała, iż nastąpiły duże różnice między wynikami otrzymanymi tymi sposobami. Można to wytłumaczyć równomiernym rozmieszczeniem wyników doświadczalnych po obu stronach wykresu i znanymi mankamentami metody estymacji nieliniowej. Równomierne rozmieszczenie punktów przedstawiono na rys. 5.13.

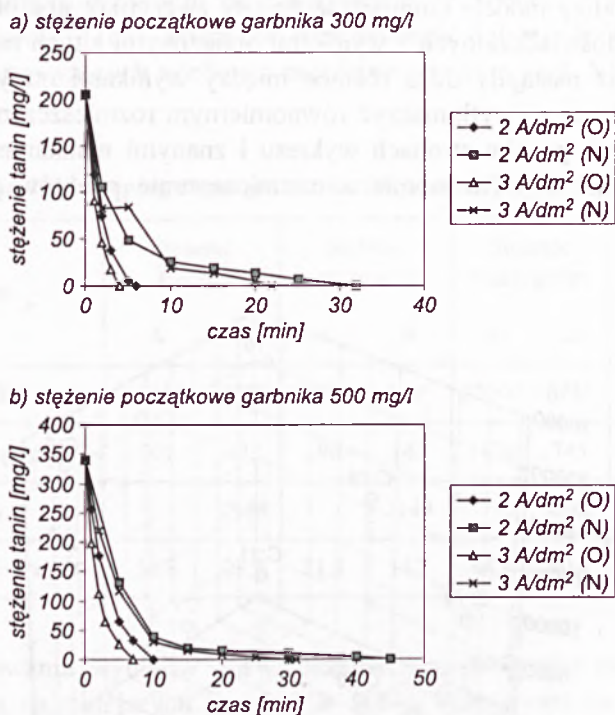


Rys. 5.13. Rozmieszczenie wyników badań nad elektROUTLENIANIEM roztworów wzorcowych, zgodnie z tabl. 6.1

Podsumowując należy stwierdzić, iż niniejsza analiza pozwala na opis powyższych zależności równaniem matematycznym, który można potraktować jako „pierwsze przybliżenie”. Pełniejszy opis wymagałby jednak przeprowadzenia znacznie większej ilości badań w celu uzyskania znacznie większego zbioru wyników.

### 5.5. WYNIKI BADAŃ NAD ELEKTROUTLENIANIEM GARBNIKA ROŚLINNEGO

Na rysunku 5.14 przedstawiono zmiany stężenia tanin w trakcie procesu elektrolizy, a na rys. 5.15 zmiany wartości ChZT dla anody SPR. Sumaryczne wyniki badań przedstawiono w tabl. 5.10.



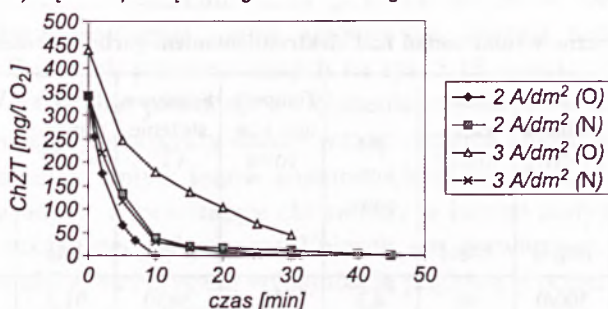
Rys. 5.14. Zmiany stężenia tanin w czasie elektrolizy ich roztworu bez obecności jonów amonowych (O) i w ich obecności (N), anoda SPR

Wartości AOX dla roztworu zawierającego jon amonowy i czasu elektrolizy: 15, 30 i 46 min wyniosły odpowiednio: 4,6, 6,8 i 7,3 mg/l Cl. Dla roztworu nie zawierającego tych jonów analogiczne wartości wyniosły odpowiednio: 8,8, 12,3 i 11,6 mg/l Cl.

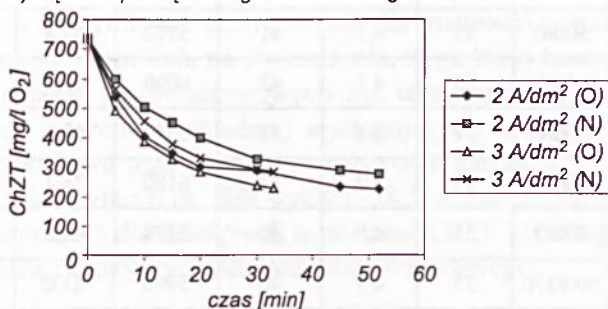
Przedstawione wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Przygotowane roztwory garbnika roślinnego, o stężeniach 300 i 500 mg/l odpowiadały stężeniom tanin, oznaczonych zgodnie z metodą podaną w rozdz. 4.3, odpowiednio 205 i 340 mg/l. Oznaczane w czasie elektrolizy stężenia tanin były więc umownie niższe 1,47 razy od rzeczywistego stężenia zastosowanego garbnika roślinnego. Odpowiadające tym roztworom wartości ChZT wyniosły odpowiednio 438 i 736 mg/l O<sub>2</sub>.

a) stężenie początkowe garbnika 300 mg/l



b) stężenie początkowe garbnika 500 mg/l



Rys. 5.15. Zmiany wartości ChZT w czasie elektrolizy roztworu garbnika bez obecności jonów amonowych (O) i w ich obecności (N), anoda SPR

- Utlenianie garbników zachodzi bardzo szybko. Pełne usunięcie garbnika z roztworów o jego początkowych stężeniach 205 i 340 mg/l, bez obecności jonów amonowych, osiągnięto odpowiednio po 6 i 10 min, przy gęstości prądu 2 A/dm<sup>2</sup> oraz odpowiednio po 4 i 7 min, przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup>. Obecność jonów amonowych w stężeniu 377 mg/l N wydłużyło ten czas cztero-, pięciokrotnie.
- Szybkość utleniania garbnika jest większa od szybkości utleniania jonów amonowych. Stężenie jonów amonowych w momencie zaniku tanin, przy ich stężeniach 205 i 340 mg/l spadło średnio o ok. 82 i 91%.
- Spadek wartości ChZT zachodzi znacznie wolniej niż spadek stężenia tanin. Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 5.14 i 5.15 w momencie zaniku garbnika wahał się on od 33,8 do 40,7% dla roztworów nie zawierających jonów amonowych i od 60,5 do 69,6% dla roztworów zawierających jony amonowe.
- Spadek wartości ChZT był stosunkowo duży i większy (przeciętnie) od spadku wartości osiągniętego dla ścieków garbarskich. Ten większy spadek wartości ChZT wynikał przede wszystkim z faktu, iż jego początkowa wartość nie była duża. Zwiększenie tej wartości z 438 do 736 mg/l O<sub>2</sub> spowodowało zmniejszenie jego spadku wartości w procesie elektrolizy o ok. 23%.

Tablica 5.10

## Sumaryczne wyniki badań nad elektROUTLENIANIEM GARBNIKA ROŚLINNEGO

| Anoda | Gęstość prądu<br>[A/dm <sup>2</sup> ] | Dawki:<br>garbnik/<br>N-NH <sub>4</sub><br>[mg/l] | Czas elek-<br>trolizy<br>[min] | pH<br>koń-<br>cowe | Tempera-<br>tura koń-<br>cowa<br>[°C] | Końcowe<br>stężenie<br>Cl <sup>-</sup><br>[mg/l] | Spadek<br>wartości<br>ChZT<br>[%] | Wydaj-<br>ność<br>prą-<br>dowa<br>N-NH <sub>4</sub><br>[%] | Wydaj-<br>ność<br>prą-<br>dowa<br>ChZT<br>[%] |
|-------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Ir/Ru | 2                                     | 300/0                                             | 48                             | 4,3                | 38                                    | 5830                                             | 91,3                              |                                                            | 21,0                                          |
|       |                                       | 300/377                                           | 48                             | 4,5                | 38                                    | 6110                                             | 77,2                              | 36,1                                                       | 17,8                                          |
|       |                                       | 500/0                                             | 55                             | 4,7                | 41                                    | 5770                                             | 69,4                              |                                                            | 23,3                                          |
|       |                                       | 500/376                                           | 55                             | 4,8                | 42                                    | 6090                                             | 62,7                              | 31,6                                                       | 21,0                                          |
|       | 3                                     | 300/0                                             | 31                             | 4,1                | 37                                    | 6040                                             | 89,1                              |                                                            | 21,3                                          |
|       |                                       | 300/377                                           | 31                             | 4,2                | 37                                    | 6180                                             | 74,4                              | 37,3                                                       | 17,8                                          |
|       |                                       | 500/0                                             | 35                             | 4,9                | 40                                    | 5870                                             | 68,0                              |                                                            | 25,0                                          |
|       |                                       | 500/376                                           | 35                             | 4,9                | 40                                    | 5990                                             | 61,0                              | 33,9                                                       | 22,2                                          |
| SPR   | 2                                     | 300/0                                             | 46                             | 4,2                | 37                                    | 5880                                             | 90,9                              |                                                            | 21,7                                          |
|       |                                       | 300/376                                           | 46                             | 4,4                | 37                                    | 6140                                             | 76,2                              | 37,7                                                       | 18,4                                          |
|       |                                       | 500/0                                             | 52                             | 4,7                | 41                                    | 5800                                             | 69,6                              |                                                            | 24,8                                          |
|       |                                       | 500/376                                           | 52                             | 4,8                | 40                                    | 6110                                             | 62,5                              | 33,4                                                       | 22,8                                          |
|       | 3                                     | 300/0                                             | 30                             | 4,0                | 36                                    | 6020                                             | 90,2                              |                                                            | 22,1                                          |
|       |                                       | 300/375                                           | 30                             | 3,9                | 36                                    | 6060                                             | 75,3                              | 38,5                                                       | 18,4                                          |
|       |                                       | 500/0                                             | 33                             | 4,7                | 41                                    | 5780                                             | 68,8                              |                                                            | 25,8                                          |
|       |                                       | 500/375                                           | 33                             | 4,6                | 42                                    | 6090                                             | 61,5                              | 35,0                                                       | 22,9                                          |

- Niska wydajność prądowa procesu zmniejszenia wartości ChZT świadczy o znacznie mniejszej podatności pośrednich produktów utleniania garbników na elektROUTLENIANIE, w porównaniu z podatnością zanieczyszczeń ścieków garbarskich o przeciętnym składzie. Wniosek ten jest potwierdzony znacznie wyższym stężeniem chloru pozostałego przy końcu reakcji w roztworze nie zawierającym jonów amonowych, wynoszącym od 970 do 1240 mg/l Cl<sub>2</sub>. Tak duże stężenie świadczy, iż reakcja obecnych w roztworze pośrednich produktów elektROUTLENIANIA garbnika z chlorem przebiegała już wolno. Stężenie chloru pozostałego w roztworach zawierających jony amonowe wahało się od 202 do 248 mg/l Cl<sub>2</sub>.

- Produkty pośrednie elektROUTLENIANIA garbnika, obecne w roztworze w momencie pełnego usunięcia jonów amonowych, ulegają nadal powolnemu utlenianiu. Z danych przedstawionych na rys. 5.15 wynika, iż przedłużenie elektrolizy do 60 min powoduje zwiększenie ubytku wartości ChZT z 90,9 do 93,0%, czemu towarzyszy dalszy wzrost stężenia chloru wolnego.
- Wyraźny, ujemny wpływ jonów amonowych na szybkość elektROUTLENIANIA garbnika świadczy, iż powstające chloraminy w bardzo małym stopniu biorą udział w reakcji jego utleniania. Wniosek ten potwierdzony jest również stosunkowo niską, sumaryczną wydajnością prądową procesu elektROUTLENIANIA, wynoszącą poniżej 60%.
- Porównanie wyników utleniania jonów amonowych w roztworze zawierającym garbnik z wynikami otrzymanymi dla roztworów wzorcowych tych jonów i ścieków E pozwala na stwierdzenie, iż garbniki hamują w większym stopniu utlenianie jonów amonowych niż taka sama ilość zanieczyszczeń organicznych (o średnim składzie) występujących w ściekach garbarskich. Wydajność prądowa tego procesu w roztworze garbnika, o wartości ChZT 736 mg/l  $O_2$  jest tylko o ok. 5% wyższa (38,5 wobec 33,5%) od wydajności prądowej uzyskanej dla ścieków E o wartości ChZT 2160 mg/l  $O_2$ , a o blisko 20% niższa od uzyskanej dla roztworu wzorcowego.

Przedstawione wnioski: iż garbniki hamują w większym stopniu utlenianie jonów amonowych niż taka sama ilość zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach garbarskich oraz efektywność elektROUTLENIANIA garbnika jest niższa od średniej efektywności utleniania zanieczyszczeń w tych ściekach, są pozornie ze sobą sprzeczne. Wytlumaczeniem tej sprzeczności jest fakt, iż tworzenie się chloramin i ich reakcje z zanieczyszczeniami są czynnikiem (mimo regeneracji amoniaku) przyspieszającym reakcje chloru i zmniejszającym przez to jego straty. Potwierdzeniem tego jest wspomniane, wysokie stężenie chloru pod koniec procesu elektROUTLENIANIA garbnika. Potwierdza to przedstawiony w rozdz. 5.3 wniosek, iż ścieki garbarskie dzięki obecności amoniaku oraz siarczków i dużej ilości związków zawierających grupę aminową, są ściekami wyjątkowo podatnymi na oczyszczanie metodą elektROUTLENIANIA.

Wyniki badań nad elektROUTLENIANIEM garbnika pozwalają na ocenę kinetyki tego procesu. Szybkość reakcji utleniania garbnika zwiększa się wraz ze wzrostem jego stężenia oraz zwiększeniem szybkości wydzielania się chloru, w przybliżeniu proporcjonalnej do gęstości prądu i stężenia jonów chlorkowych. Przyjęcie, iż szybkość redukcji ChZT w roztworze bez jonów amonowych jest proporcjonalna do wartości ChZT i stężenia jonów chlorkowych, a więc przyjęcie iż reakcja ta jest drugorzędowa, powodowało, iż obliczana wartość jej stałej szybkości zmniejszała się wraz z postępem reakcji. Podobnie, a nawet w większym stopniu zmniejszała się obliczana w taki sposób stała szybkości reakcji redukcji ChZT w roztworze zawierającym jony amonowe oraz stała szybkości reakcji utleniania garbnika. Ten spadek szybkości reakcji, większy niż wynika-

łoby to z równania reakcji drugorzędowej, występował mimo ciągłego wzrostu temperatury. Powodem tego jest fakt, iż reakcja chloru z garbnikami jest złożona, przebiegają reakcje równoległe i następcze, a szybkość reakcji chloru z produktami pośrednimi jest znacznie mniejsza.

Przedstawicne wyniki można porównać jedynie z wynikami Vijayaraghavana i innych [100], otrzymanymi dla ścieków z syntezy garbników syntetycznych, w których stężenie tanin wynosiło ok. 20 000 mg/l, a ChZT ok. 52 700 mg/l  $O_2$ . Ścieki te zawierały więc obok tanin wiele innych zanieczyszczeń organicznych. Rozkład tanin następował po ok. 200 min, natomiast spadek wartości ChZT przebiegał znacznie wolniej.

## 6. BADANIA NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW Z ZASTOSOWANIEM PROCESU ELEKTRO-FENTONA

### 6.1. ZAKRES I PRZEBIEG BADAŃ

Głównym celem badań było określenie możliwości zastosowania dwóch procesów utleniania zanieczyszczeń w ściekach garbarskich, zachodzących w jednym elektrolizerze – reakcji Fentona indukowanej w przestrzeni katodowej i następującemu po niej elektroutlenianiu pośredniemu w przestrzeni anodowej. Badaniom poddano ścieki C uprzednio koagulowane (C-k). Stosowano anodę SPR oraz katodową gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup> (gęstość anodowa – 2,1 A/dm<sup>2</sup>).

Stężenie jonów żelaza, dodawanego w postaci  $FeSO_4$ , wynosiło 1500 mg/l Fe. Było ono równe stężeniu optymalnemu, ustalonemu dla klasycznej reakcji Fentona i ścieków C (rozdz. 4.3).

Efektywność procesu Elektro-Fentona badano prowadząc go przez 120 min i oznaczając w katolicie, po określonych czasach reakcji, temperaturę, azot amonowy i ChZT. Wartość pH mierzono w sposób ciągły. Ponieważ wartość pH stale rosła, utrzymywano ją w granicach 3,0–4,5 za pomocą roztworu 1M  $H_2SO_4$ . Przed rozpoczęciem procesu ścieki o wartości pH 3,0 nasycono tlenem i ten stan utrzymywano cały czas poprzez ciągłe napowietrzanie. W tym czasie w przestrzeni anodowej obecne były ścieki nie poddawane wcześniej elektroutlenianiu. W ściekach tych oznaczano zawartość azotu amonowego celem orientacyjnego określenia czasu potrzebnego do jego pełnego utlenienia.

Po określonych czasach oczyszczania ścieki z przestrzeni katodowej przenoszono do przestrzeni anodowej i badano proces zachodzący w obydwu przestrzeniach. Proces zachodzący w katolicie badano jak wyżej. W anodzie, po określonych czasach reakcji, oznaczano temperaturę, chlorki, chlor wolny i cał-

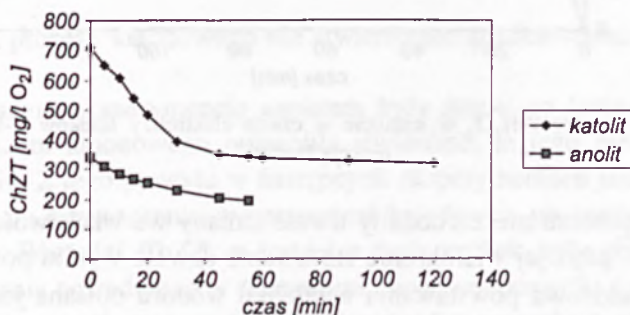
kowity, azot amonowy i ChZT. Mierzono również napięcie. Ponieważ w czasie procesu anodowego wartość pH gwałtownie malała, utrzymywano ją na poziomie 4,0–4,5, dozując roztwór 1M NaOH.

Ten sposób badań miał na celu symulację procesu prowadzonego w warunkach przepływowych, w którym ścieki przepływają z przestrzeni katodowej do anodowej.

Celem sprawdzenia efektywności (wydajności prądowej) katodowej reakcji wytwarzania nadtlenu wodoru, przeprowadzono eksperyment, umieszczając w przestrzeni katodowej 10% roztwór KI. Proces elektrolizy prowadzono przez 15 min, a gazy wylotowe z przestrzeni katodowej pochłaniano w roztworze 0,5M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  celem oznaczenia ilości jodu „wydmuchanego” z anolitu. Wydajność prądową procesu obliczono na podstawie ilości wydzielonego jodu. Otrzymany wynik obarczony jest pewnym błędem wynikającym z faktu, iż obecność KI może wpływać na wynik procesu.

## 6.2. OTRZYMANE WYNIKI. WNIOSKI

Na rysunku 6.1 przedstawiono zmiany wartości ChZT w katolicie w czasie elektrolizy. Charakter otrzymanej krzywej jest podobny do charakteru analogicznej krzywej otrzymanej dla klasycznej reakcji Fentona (rys. 4.1 i 4.2). W czasie pierwszych 30 min następuje stosunkowo szybki spadek wartości ChZT (44,8%), a w okresie od ok. 45 do 120 min spadek ten jest niewielki (od 50,4 do 54,6%). Wyjaśnienie przyczyn znacznego zmniejszenia szybkości procesu po ok. 45 min jest podobne jak w przypadku procesu klasycznego. W odróżnieniu od niego, w procesie elektrochemicznym następuje po ok. 5 min niewielki wzrost szybkości procesu utleniania zanieczyszczeń, który można wytłumaczyć zwiększeniem ilości nadtlenu wodoru, wpływającego na szybkość reakcji.



Rys. 6.1. Zmiany wartości ChZT w czasie elektrolizy ścieków C-k z indukowaną reakcją Fentona

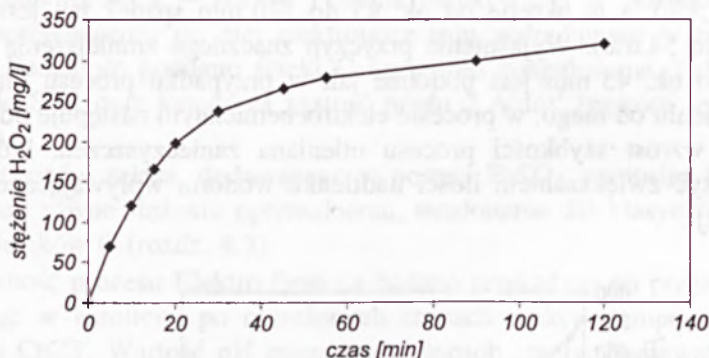
Porównanie wyników oczyszczania ścieków C-k za pomocą procesu Elektro-Fentona i klasycznej reakcji Fentona pozwala stwierdzić, iż efektywność procesu klasycznego była wyraźnie wyższa. Szczególnie duża różnica efektywności występuje dla krótszych czasów procesu, a w miarę jego przedłużania systematycznie się zmniejsza. Wy tłumaczyć to można faktem, iż w procesie klasycznym nadtlenek wodoru jest obecny od początku, w ilości wystarczającej, a w procesie elektrochemicznym jest on wytwarzany stopniowo.

Zmiany stężenia  $H_2O_2$  przedstawiono na rys. 6.2. Rośnie ono stosunkowo szybko w czasie pierwszych 30 min reakcji (do ok. 240 mg/l), po czym szybkość ulega znacznemu zmniejszeniu – do 327 mg/l w czasie 120 min. Zmniejszenie szybkości powstawania  $H_2O_2$  zbieżne jest więc ze spadkiem szybkości utleniania zanieczyszczeń organicznych. Zjawisko to można wytłumaczyć następującymi przyczynami:

- polaryzacją katody; o jej istnieniu świadczy wzrost napięcia po ok. 30 min elektrolizy, mimo wzrostu temperatury w katodzie;
- reakcją  $H_2O_2$  z rodnikami hydroksylowymi



- rozkładem  $H_2O_2$  powodowanym wzrostem temperatury i przepływem powietrza.



Rys. 6.2. Zmiany stężenia  $H_2O_2$  w katodzie w czasie elektrolizy ścieków C-k z indukowaną reakcją Fentona

W czasie procesu nie zachodziły trwałe zmiany we właściwościach (aktywności) katody, gdyż jej wielokrotne stosowanie dawało wyniki powtarzalne.

Reakcja katodowa powstawania nadtlenu wodoru opisana jest równaniem (14). Sumaryczną katodową reakcję utleniania zanieczyszczeń można opisać następującym równaniem bilansowym



Z równania tego wynika, iż przepływ ładunku elektrycznego, równego 96 500 C związane jest z zużyciem 8 g tlenu. Na tej podstawie (identycznie jak dla elektROUTLENIAAnia anodowego) można obliczyć pozorną wydajność prądową procesu pośredniego katodowego utleniania zanieczyszczeń organicznych. Wydajność ta, określana jako wydajność prądowa procesu zmniejszania wartości ChZT, obliczona dla 30, 60 i 120 min procesu wynosi odpowiednio: 34,6, 20,3, i 10,6%, a do 30 min zmienia się ona w niewielkim stopniu. Wydajność ta jest więc stosunkowo niska.

Równanie reakcji katodowej powstawania  $H_2O_2$  (14) pozwala na obliczenie wydajności prądowej tego procesu w odniesieniu do ilości tego utleniacza, który istnieje w stanie wolnym po określonym czasie procesu. Wartości te dla podanych czasów procesu wynoszą odpowiednio 18,8, 11,0 i 6,3%. Sumaryczna wydajność prądowa procesu powstawania  $H_2O_2$  i utleniania nim (w reakcji Fentona) zanieczyszczeń organicznych nadal jest niewysoka i dla 30 min procesu wynosi 53,4%.

Wyniki eksperymentu z roztworem KI wykazały, iż wydajność prądowa reakcji (14) wynosi 87,7%. Powstały „deficyt” w wydajności prądowej procesu związany jest więc prawdopodobnie z zanikiem nadtlenu wodoru, wskutek zjawisk omówionych uprzednio.

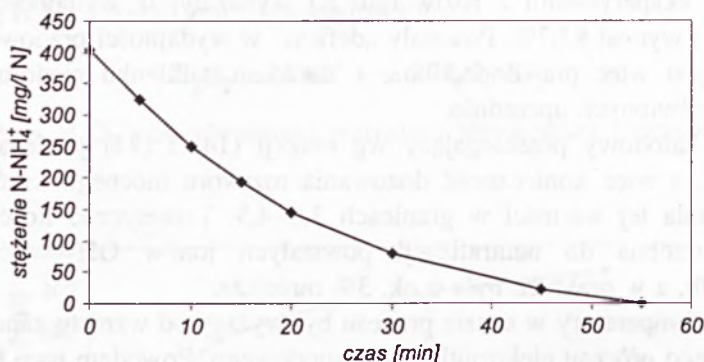
Proces katodowy przebiegający wg reakcji (14) i (71) pociągał za sobą wzrost pH, a więc konieczność dozowania roztworu mocnego kwasu w celu utrzymywania tej wartości w granicach 3,0–4,5. Teoretyczna ilość mocnego kwasu potrzebna do neutralizacji powstałych jonów  $OH^-$  wynosiła ok. 229 mmol/h, a w praktyce była o ok. 3% mniejsza.

Wzrost temperatury w czasie procesu był wyższy od wzrostu zanotowanego dla opisanego procesu elektROUTLENIAAnia anodowego. Powodem tego była prawdopodobnie konieczność zastosowania wyższego napięcia, potrzebnego do uzyskania gęstości prądu  $2 A/dm^2$ . Wynikało to z zastosowania przegrody zwiększającej znacznie opór elektryczny. Napięcie to wahało się od 9,2 do 14,0 V.

W czasie procesu katodowego nie stwierdzono spadku stężenia azotu amonowego.

W pierwszym eksperymencie anolitem były ścieki po koagulacji. Analiza zawartości azotu amonowego pozwoliła stwierdzić, iż jego zanik następował po ok. 60 min. Z tego powodu w następnych eksperymentach jako anolit stosowano ścieki po oczyszczaniu w przestrzeni katodowej, po czasie procesu: 50, 55 i 60 min. Wartości ChZT w każdej z tych próbek były zbliżone. Proces elektROUTLENIAAnia pośredniego w przestrzeni anodowej pozwolił na pełne usunięcie jonów amonowych w ciągu 55 min. Ponieważ w warunkach przepływowych czas procesu katodowego musi być równy czasowi procesu anodowego, można przyjąć, iż dla próbki ścieków C-k, anody SPR i gęstości prądu  $2 A/dm^2$  czas ten jest równy 55 min.

Na rysunku 6.3 przedstawiono zmiany stopnia redukcji stężenia azotu amonowego, a na rys. 6.1 zmiany wartości ChZT w czasie trwania procesu pośredniego elektROUTLENIANIA anodowego próbki ścieków C-k, poddawanej uprzednio indukowanej reakcji Fentona w okresie 55 min. Wartość ChZT tych ścieków wynosiła 340 mg/l  $O_2$ , co odpowiadało 52,0% spadkowi tej wartości osiągniętemu w procesie katodowym. Charakter zmian stężenia azotu amonowego w czasie był podobny do charakteru otrzymanego w badaniach już opisanych (rozdz. 5.2), w tym również w badaniach nad elektROUTLENIANIEM ścieków C-kF. Wydajność prądowa odniesiona do elektROUTLENIANIA jonów amonowych wyniosła 41,1%, była więc o 1,3% mniejsza od otrzymanej uprzednio dla ścieków C-kF oraz tej samej anody i tej samej gęstości prądu. Proces ten pozwolił na zmniejszenie wartości ChZT o 43,4%, a więc o 0,4% więcej od osiągniętego dla ścieków C-kF w badaniach poprzednich. Wydajność prądowa odniesiona do ChZT wyniosła 8,8%, wobec 8,5% dla ścieków C-kF w badaniach poprzednich.



Rys. 6.3. Zmiany stężenia azotu amonowego w anodzie w czasie elektrolizy ścieków C-k z indukowaną reakcją Fentona

Porównanie sumarycznej efektywności procesu oczyszczania ścieków C-k, osiągniętej za pomocą sprzężonego elektROUTLENIANIA – reakcji Fentona i utleniania anodowego z efektem osiągniętym za pomocą kombinacji metod – klasycznej reakcji Fentona i elektROUTLENIANIA anodowego (ta sama anoda i gęstość prądu) wykazuje, że osiągnięte wyniki są zbliżone. W elektROUTLENIANIU sprzężonym usunięto całkowicie jony amonowe i osiągnięto sumaryczny spadek wartości ChZT równy 72,8% (łącznie z wstępną koagulacją – 92,9%). W kombinacji wymienionych dwóch metod sumaryczny spadek wartości ChZT wyniósł 73,8%.

Wyniki sprzężonego utleniania ścieków C-k można porównać również z wynikami osiągniętymi wyłącznie za pomocą pośredniego elektROUTLENIANIA anodowego. Efektywność tego drugiego procesu była znacznie mniejsza – spadek wartości ChZT wyniósł tylko 39,6% i niższa była wydajność prądowa.

Podstawową wadą sprzężonego procesu elektROUTLENIANIA ścieków jest znacznie większe zużycie energii, związane z zastosowaniem przepony i wynikającym z tego znacznym zwiększeniem oporu elektrycznego. Zużycie energii w tym procesie na 1 kg N-NH<sub>4</sub> wyniosło 130,5 kW·h, było więc dwukrotnie większe od energii zużytej w procesie elektROUTLENIANIA bez przepony. Drugą wadą tego procesu jest konieczność dozowania roztworów kwasu i zasady. W przeprowadzonych eksperymentach stosowano do tego celu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zastąpienie tego kwasu kwasem solnym (HCl) zwiększyłoby znacznie stężenie jonów chlorkowych, zwiększając efektywność procesu. Trudne byłoby jednak wtedy porównanie efektywności procesów.

Przedstawionych wyników badań nie można porównać z wynikami podobnych badań ze ściekami rzeczywistymi, gdyż brak jest takich badań. Dotychczasowe badania ograniczają się tylko do elektROUTLENIANIA fenolu. Do i Yeh [31], stosując przeponę ze spieku szklanego, katodę grafitową i anodę SPR, stwierdzili, iż wydajność katodowego procesu utleniania tego związku jest wyższa od wydajności anodowej i maleje wraz ze wzrostem przepływającego ładunku elektrycznego. Wzrost tego ładunku z 300 do 2500 C spowodował spadek katodowej wydajności prądowej z 83,5 do 56,1% i anodowej – z 80,4 do 57,4%. Wydajności te były stosunkowo duże, ale wynikały one głównie z wysokiego stężenia fenolu, równego 3222 mg/l. Stopień rozkładu fenolu wynosił poniżej 40%. Ten znaczny spadek wydajności prądowej wraz ze wzrostem ładunku elektrycznego Autorzy tłumaczą rozkładem rodników hydroksylowych na powierzchni katody. Te same przyczyny powodowały prawdopodobnie również spadek wydajności prądowej procesu oczyszczania ścieków garbarских.

Autorzy ci zbadali również wpływ temperatury na efektywność procesu katodowego i anodowego, stwierdzając iż optymalna temperatura wynosi ok. 35°C.

Podobne badania nad sprzężonym procesem elektROUTLENIANIA fenolu przeprowadzili Sudoh i inni [23–25]. Stosując anodę Pt i katodę grafitową, otrzymali podobne wyniki.

## 7. OZNACZANIE INDYWIDUALNYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH METODĄ GC-MS

### 7.1. ZAKRES BADAŃ

Badaniom GC-MS poddane zostały następujące ścieki:

- ścieki A – surowe, po koagulacji (A-k) w optymalnych warunkach oraz te same ścieki po określonych czasach elektrolizy,
- ścieki B – surowe oraz po określonych czasach elektrolizy,

- ścieki C – surowe, po koagulacji (C-k), po koagulacji i utlenianiu metodą  $H_2O_2/UV$  w optymalnych warunkach procesu oraz te same ścieki po określonych czasach elektrolizy,
- ścieki D – surowe, po koagulacji (D-k), po koagulacji i utlenianiu metodą  $H_2O_2/UV$  oraz te same ścieki po 30 min elektrolizy,
- ścieki H – oczyszczone biologicznie, po określonych czasach elektrolizy,
- roztwory garbnika o stężeniu początkowym 500 mg/l, z jonami amonowymi i bez, po określonych czasach elektrolizy.

Dane szczegółowe dotyczące czasów elektrolizy, stosowanych elektrod i gęstości prądu podano w następnym rozdziale, w tabl. 7.1–7.6 przedstawiających wyniki analiz.

## 7.2. OTRZYMANE WYNIKI

W przypadku wszystkich próbek ścieków liczba pików obecnych na otrzymanych chromatogramach była znacznie większa od liczby związków wymienionych w tablicach. Uwzględniono w nich tylko związki, których stopień podobieństwa widma do widma obecnego w bibliotece aparatu wynosił co najmniej 85% i brak było widm o zbliżonym stopniu podobieństwa. Można więc uznać, iż niewielka liczba związków została zidentyfikowana błędnie.

### Ścieki A

Tablica 7.1

Wyniki badań GC-MS ścieków surowych A (A), ścieków surowych po elektrolizie, anoda Pt/Ir, czas 27 min (A-e27-Ir), anoda SPR, czas 15 i 26 min (A-e15-Pd) i (A-e26-Pd), ścieków po koagulacji (A-k), ścieków po koagulacji i elektrolizie, anoda Pt/Ir, czas 21 min (A-ke21-Ir) oraz ścieków po koagulacji i elektrolizie, anoda SPR, czas 20 min (A-ke20-Pd).  
Gęstość prądu 3 A/dm<sup>2</sup>. Stężenia w µg/l

| Związek                 | A   | A-k | A-e27-Ir | A-e15-Pd | A-e26-Pd | A-ke21-Ir | A-ke-20Pd |
|-------------------------|-----|-----|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| 1                       | 2   | 3   | 4        | 5        | 6        | 7         | 8         |
| Indol                   | 230 | 147 | *        |          |          |           |           |
| Ftalan dibutyłu         | 203 | 103 | 73       | 125      | 101      | 73        | 68        |
| Kaprolaktam             | 149 | 69  |          |          |          |           |           |
| Pirydyna                | 142 | 61  |          |          |          |           |           |
| Kwas krotonowy          | 80  | 92  |          | 36       | 16       | 24        |           |
| Ftalan diizooktylu      | 52  | 22  | 10       |          |          |           |           |
| 2,6-dimetylopirydyna    | 20  | 18  |          |          |          |           |           |
| 3-cykloheksenometanol-1 | 19  | 14  |          |          |          |           |           |

Tablica 7.1 cd.

| 1                                        | 2  | 3  | 4   | 5   | 6   | 7  | 8   |
|------------------------------------------|----|----|-----|-----|-----|----|-----|
| 2-Krezol                                 | 19 | 14 |     |     |     |    |     |
| Fenol                                    | 18 | 2  |     |     |     |    |     |
| Izochinolina                             | 17 | 21 |     |     |     |    |     |
| Fenylometanol                            | 15 | 8  |     |     |     |    |     |
| 2,4,6-trimetylopirydyna                  | 12 | 3  |     |     |     |    |     |
| 2-metylopirydyna                         | 12 | 19 |     |     |     |    |     |
| 2-fenylloctanol                          | 11 | 10 |     |     |     |    |     |
| Kwas 4-metylowalerianowy                 |    |    | 362 | 283 | 312 | 62 | 88  |
| Kwas 3-metylomasłowy                     |    |    | 322 | 177 | 104 | 94 | 112 |
| Kwas 2-metylomasłowy                     |    |    | 185 | 184 | 72  | 92 | 104 |
| Malonian dietylowy                       |    |    | 118 | 96  | 110 | 72 | 8   |
| Kwas masłowy                             |    |    | 53  | 70  | 50  | 26 | 12  |
| Tetrahydro-2H-piranon                    |    |    | 42  | 26  | 2   | 14 | 10  |
| Tetrahydro-2,5-dimetylo<br>2(3H) furanon |    |    | 40  | 71  | 40  | 18 | 24  |
| Dihydro-5-etylo 2(3H)<br>furanon         |    |    | 39  | 59  | 28  | 10 | 12  |
| Dihydro-4,4-dimetylo<br>2(3H) furanon    |    |    | 38  | 102 | 18  |    |     |
| Kwas benzoesowy                          |    |    | 26  | 11  | 20  | 22 | 24  |
| Dihydro-4-metylo 2(3H)<br>furanon        |    |    | 24  | 51  | 79  | 22 | 18  |
| 1,1,1-trichloropropanon                  |    |    | 150 | 14  | 108 | 12 | 5   |
| Dichloroacetonitryl                      |    |    | 114 | 168 | 82  | 90 | 96  |
| 2,3-dichloro-2-metylobutan               |    |    | 104 | 54  | 16  | 8  | 24  |
| 1,1,1,2-tetrachloroetan                  |    |    | 88  | 66  | 32  | 3  |     |
| 1,1-dichlorobutan                        |    |    | 68  | 76  | 12  |    |     |
| 3-chloropropanonitryl                    |    |    | 56  | 66  |     |    |     |
| 2,3-dichlorobutan                        |    |    | 24  | 28  | 6   |    |     |
| 1,3-dichlorobenzen                       |    |    | 24  | 27  |     |    |     |
| 1,2,3-trichloropropan                    |    |    | 17  | 75  | 14  |    |     |
| 3-chloro-2-metylopropanal                |    |    | 17  | 72  |     |    |     |

Tablica 7.1 cd.

| 1                                 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8  |
|-----------------------------------|---|---|---|----|---|---|----|
| 2,3-dichloro-2-metylopropanal     |   |   |   | 40 |   |   |    |
| 1,3-dichloropropanal-2            |   |   |   | 30 |   |   |    |
| Aldehyd trichlorooctowy           |   |   |   | 19 |   |   |    |
| Aldehyd 3-chlorobenzoesowy        |   |   |   | 18 |   |   |    |
| 2,3-dichloro-1-chlorometylobenzen |   |   |   | 11 |   |   |    |
| 1,1-dichlorocyklopentan           |   |   |   | 11 |   |   |    |
| 1,1,1,3,3-penta chloropropanol-2  |   |   |   |    |   |   | 72 |

\* Brak wartości stężenia w wierszu oznacza, iż substancja nie została zidentyfikowana.

W ściekach surowych zidentyfikowano ponadto: cholesterol (330 µg/l) – występujący w najwyższym stężeniu, tetrahydro-2-metylo-2H piran (130 µg/l), 2,3-dihydro-4-metylofuran (34 µg/l) i 2-etyloheksanol (18 µg/l).

Wyniki powyższe pozwalają na dokonanie następujących spostrzeżeń i wniosków:

- Sumaryczne stężenie związków zidentyfikowanych w ściekach surowych wynosi ok. 1,3 mg/l, a więc bardzo mało w porównaniu z sumaryczną zawartością zanieczyszczeń organicznych w ściekach (ChZT – 2149 mg/l O<sub>2</sub>). Znacznie wyższe jest natomiast sumaryczne stężenie zidentyfikowanych produktów elektrouleniania. Spostrzeżenie to dotyczy również pozostałych ścieków.
- Wśród związków zidentyfikowanych w ściekach surowych dominują związki heterocykliczne zawierające azot – indol i pięć pochodnych pirydyny. Obecne są też fenole. Wysokie stężenie indolu, produktu fermentacji białek, świadczy o znacznym zaawansowaniu tego procesu.
- Spadek zawartości związków zidentyfikowanych w ściekach poddanych koagulacji, w stosunku do ścieków surowych, jest mniejszy od spadku wartości ChZT. Jest to zgodne z oczekiwaniami, gdyż koagulacja w znacznie większym stopniu usuwa związki o dużej masie cząsteczkowej, nieoznaczalne metodą GC-MS.
- Substancje zidentyfikowane w ściekach surowych ulegają elektroulenianiu, co powoduje ich stopniowy zanik. W wyniku elektrouleniania powstaje jednak znacznie większa liczba nowych, zidentyfikowanych substancji, o znacznie większym ich sumarycznym stężeniu.

- Po czasie elektrolizy zapewniającym pełne usunięcie jonów amonowych (20 min) zawartość zidentyfikowanych związków chloroorganicznych w ściekach po koagulacji i elektroutlenianiu jest o ok. 54% mniejsza od zawartości tych związków w ściekach poddanych tylko elektroutlenianiu w czasie 15 min, mimo, iż koagulacja pozwoliła na 63,5% spadek wartości ChZT. Odpowiadający temu spadek wartości AOX wynosi tylko 27%. Podobne prawidłowości dotyczą pozostałych ścieków. Może to świadczyć, iż koagulacja usuwa w mniejszym stopniu prekursory związków chloroorganicznych niż inne zanieczyszczenia.
- Produktami elektroutleniania pośredniego są zarówno chlorowcopochodne, jak i związki nie zawierające chloru. Chlor działa więc jak utleniacz oraz ulega podstawieniu do cząsteczki związku. Sumaryczna zawartość chloru w zidentyfikowanych chlorowcopochodnych jest kilkakrotnie, a nawet dziesięciokrotnie mniejsza od oznaczonej zawartości AOX. Świadczy to, iż większa część chloru podstawiona zostaje do cząsteczek związków nie oznaczalnych metodą GC-MS, takich jak aminokwasy, białka i inne makrocząsteczki.
- Wśród produktów elektroutleniania nie zawierających chloru dominują niższe kwasy karboksylowe oraz pochodne piranu i furanu. Związki te są obecne we wszystkich próbkach poddawanych elektroutlenianiu.
- Wśród chloroorganicznych produktów elektroutleniania najwięcej jest pochodnych propanu. Brak jest chloropochodnych produktów elektroutleniania indolu i izochinoliny, wymienionych w rozdz. 2.4.3. Stężenie chloropochodnych jest mniejsze w próbkach poddawanych dłuższemu czasowi elektrowtleniania.
- Skład jakościowy i ilościowy produktów elektroutleniania, otrzymanych za pomocą obydwu anod był zbliżony. Świadczy to, iż rodzaj anody ma niewielki wpływ na powstałe produkty.

## Ścieki B

Tablica 7.2

Wyniki badań GC-MS ścieków B surowych (S) oraz po czasach elektrolizy: 15, 30 i 60 min.  
Anoda SPR, gęstość prądu 3 A/dm<sup>2</sup>. Stężenia w µg/l

| Związek                      | S   | 15 min | 30 min | 60 min |
|------------------------------|-----|--------|--------|--------|
| Ftalan dibutyli              | 179 | 172    | 172    | 183    |
| Kwas 4-metylowalerianowy     | 95  | 60     | 23     | 13,6   |
| Kwas tetradekanokarboksylowy | 95  | 12,2   |        |        |
| Kwas margarynowy             | 88  | 10,0   |        |        |
| Kwas kapronowy               | 49  | 4,4    |        |        |
| 2-butoksytanol               | 32  | 19,4   | 13,2   | 8,0    |
| Kwas fenylopropionowy        | 19  | 12,2   | 6,8    |        |

Tablica 7.2 cd.

|                                  |     |     |     |      |
|----------------------------------|-----|-----|-----|------|
| Kwas walerianowy                 | 11  | 9,4 | 8,4 | 0,6  |
| Kwas cykloheksanokarboksylowy    | 9,2 | 3,4 | 1,8 |      |
| 2,6-dimetyloheptan               | 7,5 | 6,0 | 4,2 | 1,2  |
| Undekan                          | 6,2 | 6,0 | 4,8 | 3,0  |
| Tetrahydro-2,5-dimetylofuran     |     | 5,0 | 7,8 | 11,8 |
| Alkohol benzylowy                |     | 4,2 | 31  |      |
| Dihydro-5,5-dimetylo-2(3H) furan |     |     | 42  | 90   |
| 2-cyjanowalerian etylu           |     |     | 3,7 |      |
| 3,3-dimetylo-2-azetidinon        |     |     |     | 16,0 |
| 2-pirrolidinon                   |     |     |     | 13,0 |
| Kwas kaprylowy                   |     |     |     | 11,5 |
| Tetrahydro-2H piranon            |     |     |     | 8,0  |
| Aldehyd 4-chlorobenzoesowy       |     | 60  | 83  | 34   |
| 1,3-dichloropropanol-2           |     | 38  | 97  | 60   |
| 2-chloroetylobenzen              |     | 22  | 104 | 50   |
| 1,3-dichloropropanon-2           |     |     | 22  | 10,0 |
| Dichloroacetonitryl              |     |     | 21  | 53   |
| 1-bromo-2,3-dichloropropanon     |     |     | 5,7 | 49   |
| 1,1,1-trichloropropanon-2        |     |     | 2,9 | 55   |
| 1,2,3-trichloropropan            |     |     |     | 138  |
| Kwas 4-chloromasłowy             |     |     |     | 43   |
| 2-chlorofenylometanol            |     |     |     | 12,7 |
| Chloro(2-chloroetylo) benzen     |     |     |     | 11   |

W ściekach surowych zidentyfikowano ponadto (w  $\mu\text{g/l}$ ): 2-metyloindol (58), kwas 2-metylomasłowy (39), kwas 3-metylomasłowy (22), kwas dodekanokarboksylowy (15), octan izoamylu (13), kwas masłowy (13), ester butylowy kwasu cyklopropanokaprynowego (12), kwas palmitynowy (8,0), kwas tetradekanokarboksylowy (7,2), kwas fenylpropionowy (6,2) i kwas dodekanokarboksylowy (6,0).

Przedstawione wyniki pozwalają na dokonanie następujących spostrzeżeń i wniosków:

- Sumaryczna zawartość zidentyfikowanych związków organicznych wynosi ok. 600  $\mu\text{g/l}$ .
- Wśród zidentyfikowanych substancji organicznych w ściekach surowych zdecydowanie dominują kwasy karboksylowe. Związkiem występującym w najwyższym stężeniu jest ftalan dibutylu, obecny również w ściekach A.
- Wymienione substancje organiczne ulegają powolnemu elektrootlenianiu.

- Produktów elektROUTLENIANIA nie zawierających chloru jest niewiele (8 zidentyfikowanych związków), a ich stężenia nie są wysokie. Wśród tych substancji występują (podobnie jak w przypadku ścieków A) pochodne furanu i piranu.
- Liczba oraz sumaryczna zawartość zidentyfikowanych chloropochodnych organicznych zwiększa się wraz ze wzrostem czasu elektrolizy. Po 60 min osiąga ona wartość ok. 0,15 mg/l Cl. Jest to niezgodne ze zmianą wartości AOX, która dla ścieków po 60 min elektrolizy była nieco mniejsza niż po 30 min. Niezgodność ta wynika prawdopodobnie z faktu, iż w czasie elektrolizy następuje rozkład związków o dużej masie cząsteczkowej do związków prostszych, identyfikowanych metodą GC-MS.
- Liczba substancji zidentyfikowanych w ściekach surowych oraz liczba produktów elektROUTLENIANIA jest mniejsza niż w przypadku ścieków A mimo, iż wartość ChZT jest znacznie większa.
- Wśród zidentyfikowanych chloropochodnych, podobnie jak w przypadku ścieków A, najwięcej jest pochodnych propanu.

## Ścieki C

Tablica 7.3a

Wyniki badań GC-MS ścieków surowych C (C), ścieków C po koagulacji (C-k), ścieków C po elektrolizie: 15, 30 i 53 min (C-e-15), (C-e-30) i (C-e-53), ścieków C po koagulacji i elektrolizie 15 i 43 min (C-ke-15) i (C-ke-43). Anoda SPR, gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup>.

Stężenia w µg/l

| Związek                                                   | C   | C-k | C-e-15 | C-e-30 | C-e-53 | C-ke-15 | C-ke-43 |
|-----------------------------------------------------------|-----|-----|--------|--------|--------|---------|---------|
| 1                                                         | 2   | 3   | 4      | 5      | 6      | 7       | 8       |
| Kwas izowalerianowy                                       | 700 | 640 | 480    | 234    | 124    | 457     | 71      |
| Kwas fenylomalonowy                                       | 540 | 282 | 116    | 32     |        | 62      |         |
| 2-hydroksy-2-metylopropanonitryl                          | 170 | 92  | 66     |        |        |         |         |
| Kwas benzylomalonowy                                      | 160 | 75  | 48     | 8      |        | 21      |         |
| 1-(2-metylopropoksy)-propanol-2                           | 124 | 82  | 12     | 3      |        |         |         |
| Etylopropyloketon                                         | 80  | 60  | 18     | 7      |        | 8       |         |
| Kwas 4-metylowalerianowy                                  | 70  | 71  | 78     | 62     | 10     | 52      | 7       |
| Fialan dibutyłu                                           | 69  | 29  | 60     | 58     | 46     | 36      | 31      |
| Kwas cykloheksanokarboksylowy                             | 68  | 42  | 38     | 78     | 37     | 48      | 18      |
| Kwas mlekowy                                              | 46  | 38  | 34     | 58     | 20     | 48      | 24      |
| Kwas palmitynowy                                          | 38  | 15  | 22     | 16     | 7      | 10      |         |
| Kwas 1,2,3,4,4a,10,10a-oktahydro-1-fenantrenokarboksylowy | 38  | 32  | 15     | 4      |        |         |         |
| Kwas oktadekanokarboksylowy                               | 36  | 33  | 74     | 66     | 32     | 60      | 24      |
| Kwas izomasłowy                                           | 28  | 25  | 20     | 20     | 16     | 14      | 14      |

Tablica 7.3a cd.

| 1                                  | 2  | 3  | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
|------------------------------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 2,6,10-dodekatrienol-1             | 26 | 19 | 8   |     |     |     |     |
| Ftalan diizooktylu                 | 22 | 14 | 16  | 13  | 11  | 10  | 12  |
| Kwas benzoesowy                    | 20 | 10 | 14  | 8   |     | 8   | 2   |
| Octan hydroksybutylowy             | 11 | 9  | 4   |     |     |     |     |
| Kwas 2-etylokapronowy              | 10 | 7  | 5   |     |     |     |     |
| Kwas kapronowy                     | 10 | 4  | 2   |     |     | 5   |     |
| 5-oktylodihydro-2(3H) furanon      | 8  | 5  | 32  | 24  |     | 18  |     |
| Aldehyd benzoesowy                 |    |    | 266 | 268 | 108 | 226 | 146 |
| Alkohol benzylowy                  |    |    | 100 | 56  | 34  | 83  | 18  |
| Kwas 2-metylomasłowy               |    |    | 78  | 52  | 30  | 61  | 28  |
| Eter etyloizobutylowy              |    |    | 14  | 48  | 74  |     | 133 |
| n-dodekanol                        |    |    |     | 10  | 20  | 6   | 21  |
| Dihydro-4,4-dimetylo-2(3H) furanon |    |    | 16  | 40  | 26  | 4   | 21  |
| Mleczan etylu                      |    |    | 8   | 18  | 10  |     | 19  |
| Etylopropyloketon                  |    |    | 6   | 34  | 16  |     | 14  |
| Chlorek benzylu                    |    |    | 168 | 170 | 67  | 147 | 89  |
| 1,3-dichloropropanon-2             |    |    | 98  | 88  | 40  | 78  | 54  |
| 2-chloroetylobenzen                |    |    | 39  | 18  |     | 39  |     |
| 2,3-dichloro-2-metylobutan         |    |    | 38  | 57  | 88  | 33  | 100 |
| 2,3-dichloro-2-metylopropanal      |    |    | 37  | 44  | 33  | 80  | 63  |
| 1,3-dichloropropanol-2             |    |    | 33  | 20  | 12  | 34  | 9   |
| 1,1,1-trichloropropanon-2          |    |    | 36  | 17  | 8   | 29  | 10  |
| 1-chloropropanol-2                 |    |    | 34  | 38  | 9   | 28  | 16  |
| Kwas dichlorooctowy                |    |    | 34  | 45  | 44  | 20  | 15  |
| 2-chloro-1-metoksypropan           |    |    | 30  | 24  | 10  | 18  | 6   |
| 2,3-dichloromaślan metylu          |    |    | 22  | 33  | 52  |     | 52  |
| Chlorooctan etylu                  |    |    | 18  | 29  | 32  | 40  | 49  |
| Pentachloroetan                    |    |    | 8   | 18  | 6   |     |     |
| Aldehyd 4-chlorobenzoesowy         |    |    |     | 16  | 22  |     | 26  |
| 1-chloro-3-chlorometylobenzen      |    |    |     | 6   |     |     | 25  |

Tablica 7.3b

Wyniki badań GC-MS ścieków C po koagulacji i oczyszczaniu metodą  $H_2O_2/UV$  w optymalnych warunkach, w czasie: 30, 120 i 240 min (C-kH-30), (C-kH-120) i (C-kH-240) oraz po tym procesie w czasie 240 min i następnej elektrolizie, w czasie: 15, 30 i 40 min (C-kHe-15), (C-kHe-30) i (C-kHe-40). Anoda SPR, gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup>. Stężenia w µg/l

| Związek                                | C-kH-30 | C-kH-120 | C-kH-240 | C-kHe-15 | C-kHe-30 | C-kHe-40 |
|----------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1                                      | 2       | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        |
| Kwas izowalerianowy                    | 510     | 410      | 277      | 162      | 12       |          |
| Kwas fenylomalonowy                    | 190     | 115      | 47       | 10       |          |          |
| Etylopropyloketon                      | 88      | 140      | 122      | 80       | 64       | 48       |
| 2,2-dietoksyetan                       | 76      | 88       | 80       |          |          |          |
| 3-metylobutanol-1                      | 68      | 28       | 12       |          |          |          |
| Kwas mlekowy                           | 62      | 44       | 58       | 23       | 118      | 102      |
| Ftalan dibutyli                        | 48      | 18       |          | 22       | 28       | 18       |
| Butylometyloketon                      | 24      | 60       | 10       |          |          | 3        |
| Eter izopropylopropyloowy              | 18      | 38       | 10       | 12       |          | 4        |
| 3-hydroksybutanon-2                    | 6       | 30       | 22       |          |          |          |
| 2,2-dietoksyetanol                     |         | 20       | 36       |          |          |          |
| Alkohol izoamylowy                     |         | 10       |          |          |          |          |
| Eter metylopentylowy                   |         |          |          | 10       | 12       | 8        |
| Butanol-2                              |         |          |          | 8        | 4        | 2        |
| 4-metylo-5-etyloheptanon-3             |         |          |          | 6        | 10       | 18       |
| 3-hydroksymaślan etylu                 |         |          |          | 6        | 6        | 12       |
| Alkohol izopropylowy                   |         |          |          | 5        |          | 7        |
| Eter izopropylowoetylowy               |         |          |          | 4        | 4        | 6        |
| Tetrahydro-2-(1-metyloetoksy) 2H-piran |         |          |          | 4        | 2        | 2        |
| Glikol propylenowy                     |         |          |          | 3        | 6        | 8        |
| N,N-dietylohydroksyamina               |         |          |          |          | 6        | 12       |
| 4-metylobenzenosulfonian etylu         |         |          |          |          |          | 8        |
| Kwas tetradekanokarboksylowy           |         |          |          |          |          | 6        |
| 1,1,1-trichloropropanon-2              |         |          |          | 56       | 30       |          |
| 2,3-dichloro-2-metylobutan             |         |          |          | 30       | 48       | 12       |
| 1,1,1,2-tetrachloropropan              |         |          |          | 30       | 54       | 40       |
| 1,1-dichloropropanon-2                 |         |          |          | 26       | 32       | 10       |

Tablica 7.3b cd.

| 1                                             | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  |
|-----------------------------------------------|---|---|---|----|----|----|
| 1,3-dichloro-3-metylobutan                    |   |   |   | 17 | 28 | 10 |
| 2,3-dichloromaślan metylu                     |   |   |   | 16 | 40 | 37 |
| Kwas 2,3-dichloro-2,3-dimetylocyklopropionowy |   |   |   | 10 | 12 | 32 |
| Tetrachloroetan                               |   |   |   | 6  | 30 | 14 |
| 2,3-dichloro-2-metylopropanal                 |   |   |   | 6  | 82 | 59 |
| 1,3-dichloropropanon-2                        |   |   |   |    | 42 | 20 |
| 3-chloro-4-metylo-pentanol-2                  |   |   |   |    | 24 | 17 |
| Chlorek chloroacetylu                         |   |   |   |    | 6  | 13 |
| 3-chlorobutanol-2                             |   |   |   |    | 12 | 10 |

Zawartość chloroformu w próbce ścieków po 53 min elektrolizy, z zastosowaniem anody SPR i gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$ , wyniosła  $0,052 \text{ mg/l}$ . Ilość chloroformu „wydmuchanego” w tym czasie ze ścieków wyniosła  $0,078 \text{ mg/l}$ , co daje sumaryczne stężenie chloroformu wytworzonego równe  $0,130 \text{ mg/l}$ . Chloroform nie jest więc dominującym produktem procesu chlorowania ścieków garbarskich.

Przedstawione wyniki pozwalają na dokonanie następujących spostrzeżeń i wniosków:

- Sumaryczne stężenie zidentyfikowanych substancji w ściekach surowych wyniosło ok.  $2,3 \text{ mg/l}$ , jest więc w stosunku do ogólnej zawartości związków organicznych znacznie wyższe niż w przypadku ścieków A i B. Również znacznie wyższe jest stężenie substancji zidentyfikowanych w ściekach po koagulacji, po elektrootlenianiu i po obydwu procesach łącznie.
- Podobnie jak w przypadku ścieków A wstępna koagulacja ścieków spowodowała większy spadek wartości ChZT podczas elektrootleniania niż spadek zawartości zidentyfikowanych produktów elektrootleniania.
- Stężenie zidentyfikowanych chloropochodnych organicznych w ściekach po koagulacji i następnym elektrootlenianiu jest tylko nieznacznie niższe od stężenia tych związków w ściekach poddanych tylko elektrootlenianiu. Świadczy to, iż koagulacja tylko w niewielkim stopniu usunęła ich prekursorzy. Odpowiadająca temu różnica w wartościach AOX jest większa, ale mniejsza od spadku wartości ChZT spowodowanego koagulacją.
- Sumaryczne stężenie chloropochodnych organicznych rośnie nieznacznie po przedłużeniu czasu elektrolizy z 15 do 30 min i następnie spada wyraźnie po 60 min. Zmiana ta jest tu zgodna ze zmianą wartości AOX.

- Wśród 21 związków zidentyfikowanych w ściekach surowych aż 13 stanowią kwasy karboksylowe. Kilka z nich powstaje prawdopodobnie również podczas elektrouleniania, o czym świadczy wzrost ich stężenia w ściekach po elektrolizie.
- Wśród zidentyfikowanych chloropochodnych organicznych znaczną część stanowią pochodne propanu.
- Oczyszczanie ścieków (po koagulacji) metodą  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  prowadzi do stopniowego utleniania zanieczyszczeń obecnych w ściekach. Substancje obecne w ściekach w dużych stężeniach, takie jak kwas izowalerianowy i kwas fenylomalonowy, pozostają w nich jeszcze mimo długiego czasu utleniania. Pozostałe substancje, z wyjątkiem ftalanu dibutyłu i kwasu mlekowego, zostają utlenione całkowicie już po 30 minutach.
- W wyniku tego utleniania powstają nowe związki zawierające podobne grupy funkcyjne, takie jak: etery, ketony i alkohole. Nie powstają natomiast nowe kwasy karboksylowe, z wyjątkiem prawdopodobnie kwasu mlekowego, którego stężenie wzrosło w stosunku do obecnego w ściekach po koagulacji.
- Ogólnym efektem utleniania ścieków metodą  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  jest znaczne zmniejszenie się liczby i sumarycznego stężenia substancji zidentyfikowanych metodą GC-MS, proporcjonalne w przybliżeniu do redukcji ChZT.
- Dalsza elektroliza ścieków utlenianych uprzednio metodą  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  prowadzi do znacznego zwiększenia się liczby zidentyfikowanych substancji. Wśród produktów elektrouleniania, nie zawierających chloru, są związki o różnych grupach funkcyjnych. Wśród zidentyfikowanych chloropochodnych organicznych przeważają zdecydowanie związki, które nie były produktami elektrouleniania ścieków surowych lub uprzednio koagulowanych.
- W przypadku ścieków oczyszczanych wcześniej metodą koagulacji i  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  sumaryczna zawartość chloropochodnych produktów elektrouleniania jest około trzykrotnie mniejsza niż dla ścieków poddawanych uprzednio tylko koagulacji. Różnica zawartości tych związków (w %) jest większa od spadku ogólnej zawartości związków organicznych, wyrażonej przez ChZT, osiągniętej za pomocą obydwu wymienionych procesów podczyszczania. Świadczy to, iż metoda  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  i prawdopodobnie inne metody utleniania wykorzystujące rodniki hydroksylowe powodują znaczny spadek stężeń prekursorów związków chloroorganicznych. Spadek ten związany jest prawdopodobnie z powstawaniem, w wyniku utleniania, związków o większej zawartości tlenu w cząsteczce, trudniej ulegających podstawieniu chlorem (zmniejszeniem ilości wiązań C—H, najbardziej podatnych na podstawianie).

## Ścieki D

Tablica 7.4

Wyniki badań GC-MS ścieków D surowych (D), po koagulacji w optymalnych warunkach (D-k), po elektrolizie (D-e), po koagulacji i elektrolizie (D-ke), po koagulacji i utlenianiu metodą  $H_2O_2/UV$  (D-kH) oraz po koagulacji, utlenianiu metodą  $H_2O_2/UV$  i elektrolizie (D-kHe). Czas elektrolizy we wszystkich badaniach 30 min. Anoda SPR, gęstość prądu  $2,0 A/dm^2$ . Stężenia w  $\mu g/l$

| Związek                            | D   | D-k | D-e | D-ke | D-kH | D-kHe |
|------------------------------------|-----|-----|-----|------|------|-------|
| 1                                  | 2   | 3   | 4   | 5    | 6    | 7     |
| p-krezol                           | 283 | 166 |     |      |      |       |
| Fenol                              | 237 | 160 |     |      |      |       |
| Ftalan dibutyłu                    | 158 | 104 | 144 | 99   | 46   | 31    |
| Pirydyna                           | 149 | 100 |     |      |      |       |
| Lentionina                         | 139 | 68  |     |      |      |       |
| 2-bis(1,1-dimetyloetylo)fenol      | 135 | 48  |     |      |      |       |
| Cholesterol                        | 116 | 40  |     |      |      |       |
| Indol                              | 112 | 65  |     |      |      |       |
| 4-nonylofenol                      | 96  | 52  |     |      |      |       |
| 4-dodecylofenol                    | 94  | 46  |     |      |      |       |
| 4-(1,1,3,3-tetrametylobutylo)fenol | 91  | 35  |     |      |      |       |
| Cyklohekseno-3-metanol             | 85  | 58  | 7   |      | 8    |       |
| 4-(2,2,3,3-tetrametylobutylo)fenol | 75  | 40  |     |      |      |       |
| 2-etenylbenzofuran                 | 58  | 39  |     |      | 10   |       |
| 2-metylopirydyna                   | 54  | 38  |     |      |      |       |
| 3,5-dimetylopirydyna               | 52  | 33  |     |      |      |       |
| Anilina                            | 38  | 31  |     |      |      |       |
| 3-metylopirydyna                   | 30  | 24  |     |      |      |       |
| 2,6-dimetylopirydyna               | 13  | 12  |     |      |      |       |
| Dihydro-4-metylo-2(3H) furanon     |     |     | 178 | 122  |      |       |
| 3-metoksybutanol-1                 |     |     | 103 | 77   | 32   | 28    |
| 1-fenylopropandien-1,2             |     |     | 98  | 66   |      |       |
| 1-metoksybutan                     |     |     | 97  | 71   | 14   | 7     |
| Kwas masłowy                       |     |     | 62  | 44   | 35   | 40    |
| Tetrahydro-2H-piranon-2            |     |     | 52  | 42   | 28   |       |
| Kwas walerianowy                   |     |     | 29  | 30   |      | 6     |
| 3-hydroksybutanon-2                |     |     | 23  | 18   | 6    |       |
| Dihydro-5-etylo-2(3H)-furanon      |     |     | 7   | 6    |      |       |
| Ftalan bis(2-etyloheksylu)         |     |     | 6   | 5    |      |       |
| Alkohol benzylowy                  |     |     | 6   |      |      |       |

Tablica 7.4 cd.

| 1                               | 2 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  |
|---------------------------------|---|---|----|----|----|----|
| 1,1-dimetoksybuten              |   |   | 6  |    |    |    |
| 3-metylomaślan propylu          |   |   | 5  |    |    | 8  |
| Kwas izowalerianowy             |   |   |    |    | 34 |    |
| Kwas malonowy                   |   |   |    |    | 17 |    |
| Kwas metylomalonowy             |   |   |    |    | 15 |    |
| Etylopropyloketon               |   |   |    |    | 15 | 7  |
| Etylobutyloketon                |   |   |    |    | 13 |    |
| Kwas mlekowy                    |   |   |    |    | 13 | 10 |
| Alkohol izoamylowy              |   |   |    |    | 10 |    |
| 3-hydroksybutanon               |   |   |    |    | 8  |    |
| Eter metylopentylowy            |   |   |    |    |    | 30 |
| 1-hydroksybutanon-2             |   |   |    |    |    | 17 |
| Eter izopropylowoetylowy        |   |   |    |    |    | 9  |
| 1-hydroksypropanon              |   |   |    |    |    | 7  |
| Alkohol n-amylowy               |   |   |    |    |    | 5  |
| 1-chloro-2-nitropropan          |   |   | 78 | 55 |    |    |
| 1,1,1,3,3-pentachloropropanon-2 |   |   | 50 | 24 |    | 8  |
| 2-chloroetylobenzen             |   |   | 33 | 18 |    |    |
| 1,3-dichloropropanon-2          |   |   | 32 | 26 |    | 8  |
| 2-chloropropionian etylu        |   |   | 22 |    |    |    |
| Chlorooctan etylu               |   |   |    | 8  |    | 10 |
| Aldehyd 3-chlorobenzoesowy      |   |   |    | 4  |    |    |
| 2-chlorofenylometanol           |   |   |    | 4  |    |    |
| 1,1,1-trichloropropanon-2       |   |   |    |    |    | 12 |
| 1,1-dichloropropanon-2          |   |   |    |    |    | 9  |
| Kwas dichlorooctowy             |   |   |    |    |    | 5  |
| 1,1,1,2-tetrachloropropan       |   |   |    |    |    | 4  |

Przedstawione wyniki pozwalają na dokonanie następujących spostrzeżeń i wniosków:

- Skład substancji zidentyfikowanych w ściekach D jest podobny do składu stwierdzonego w ściekach A. Występują w nich: cholesterol, indol, pochodne pirydyny i fenole, których udział jest większy niż w przypadku ścieków A. Obecność 4-nonylofenolu i 4-dodecylofenolu może świadczyć o rozkładzie surfaktantów niejonowych (Rokafenolu). Udział kwasów karboksylowych jest niewielki. Sumaryczne stężenie zidentyfikowanych substancji wynosi 2,01 mg/l.

- Produktami elektrotlenienia ścieków surowych i koagulowanych są w zdecydowanej większości (ok. 70–75%) związki nie zawierające chloru. Od różnia to ścieki D od pozostałych ścieków, w których ilości te były do siebie bardziej zbliżone. Liczba powstałych chloropochodnych jest, podobnie jak w przypadku ścieków A, większa w ściekach poddanych tylko elektrotlenieniu.
- Podobnie jak w przypadku ścieków C, oczyszczanie ścieków D metodą  $H_2O_2/UV$  prowadzi do znacznego spadku liczby substancji oznaczanych metodą GC-MS, zarówno chloropochodnych, jak i związków nie zawierających chloru. Spadek ten jest większy od spadku wartości ChZT.
- Produkty elektrotlenienia ścieków surowych i ścieków wstępnie oczyszczanych metodą  $H_2O_2/UV$  są w większości inne, ale zawierają podobne grupy funkcyjne.

## Ścieki H

Tablica 7.5

Wyniki badań GC-MS ścieków H oczyszczonych biologicznie (II) i tych samych ścieków po określonych czasach elektrolizy. Anoda SPR, gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup>. Stężenia w µg/l

| Związek                                      | H   | 15 min | 30 min | 78 min |
|----------------------------------------------|-----|--------|--------|--------|
| 1                                            | 2   | 3      | 4      | 5      |
| Ftalan dibutyłu                              | 615 | 585    | 542    | 510    |
| Ester butylowy kwasu cyklopropanokaprynowego | 30  | 8      |        |        |
| n-dodekan                                    | 14  | 10     |        |        |
| Trimetylotetradekan                          | 8   |        |        |        |
| Butoksytanol                                 |     | 82     | 44     |        |
| 3,5-difenylo-1,2,4-trioksolan                |     | 39     | 16     | 4      |
| Octan 2-metylopropylu                        |     | 28     | 12     |        |
| Kwas izowalerianowy                          |     | 25     | 10     |        |
| Kwas pelargonowy                             |     | 24     | 8      |        |
| Kwas laurynowy                               |     | 12     | 13     | 6      |
| Kwas tetradekanokarboksylowy                 |     | 12     | 7      | 5      |
| Kwas kaprylowy                               |     | 11     | 12     | 10     |
| Kwas palmitynowy                             |     | 8      | 3      |        |
| Kwas margarynowy                             |     |        | 4      | 10     |
| Kwas kapronowy                               |     |        | 2      | 6      |
| 1-H-Izoindol-1,3(2H)-dion                    |     |        | 2      | 12     |
| 1,3-dichloropropanol-2                       |     | 42     | 161    | 106    |
| Chlorooctan etylu                            |     | 30     | 40     | 84     |
| 1,3-dichloropropanon-2                       |     | 29     | 48     | 65     |
| 2-bromo-1,2-dichloropropan                   |     | 16     | 46     | 20     |

Tablica 7.5 cd.

| 1                            | 2 | 3  | 4  | 5  |
|------------------------------|---|----|----|----|
| 2,2,2-trichloroacetamid      |   | 10 | 14 |    |
| 1,2,3-trichloropropen        |   |    | 75 | 18 |
| 1,1,1,2-tetrachloroetan      |   |    | 50 | 6  |
| Dichloroacetonitryl          |   |    | 15 |    |
| 1,3-dichloropropen           |   |    | 13 | 30 |
| 1,1,2-trichloropropan        |   |    | 11 | 48 |
| 3-chlorobutanol-2            |   |    | 6  | 29 |
| 1,2,3-trichloropropan        |   |    | 6  |    |
| 1,2-dichloroetan             |   |    | 4  | 30 |
| 2-chloro-N,N-dietyloacetamid |   |    |    | 6  |

Przedstawione wyniki pozwalają na dokonanie następujących spostrzeżeń i wniosków:

- Liczba substancji zidentyfikowanych metodą GC-MS w ściekach oczyszczanych biologicznie jest bardzo mała. Ich sumaryczne stężenie wynosi tylko ok. 670 µg/l. Główną część tych substancji stanowi ftalan dibutyłu, obecny we wszystkich badanych próbkach ścieków.
- Tak mała liczba zidentyfikowanych zanieczyszczeń wynika prawdopodobnie z faktu, iż w trakcie biologicznego oczyszczania powstają związki o większej polarności lub/i o większej masie cząsteczkowej, nie dające się oznaczać metodą GC-MS.
- Produktami elektrotleniania nie zawierającymi chloru są przede wszystkim kwasy karboksylowe. W odróżnieniu od badanych próbek ścieków surowych, w ściekach po elektrolizie brak jest pochodnych furanu i piranu.
- Liczba powstałych chloropochodnych organicznych jest zbliżona do liczby otrzymanej dla próbek badanych ścieków surowych. Ich sumaryczna zawartość jest jednak znacznie mniejsza. Liczba ta rośnie wraz ze wzrostem czasu elektrolizy, w odróżnieniu od wartości AOX, która jest największa dla 30 min.
- Wśród chloropochodnych dominują pochodne propanu. W większej ilości niż dla próbek ścieków surowych, produktami elektrotleniania są tu chlorowcęgłowodory.

**Roztwory garbnika roślinnego.** W roztworze garbnika roślinnego o stężeniu 500 mg/l stwierdzono obecność ftalanu dibutyłu, o stężeniu 36 µg/l. Stwierdzono również obecność małej ilości substancji, której widmo masowe było podobne (62%) do widma 3,5-dimetylooktadienu. Wyniki badań przedstawione są w tabl. 7.6.

Tablica 7.6a

Wyniki badań GC-MS roztworów garbnika nie zawierających jonów amonowych, po elektrolizie. Anoda Pt/Ir, czas elektrolizy 15 min (Ir-15), 30 min (Ir-30) i 60 min (Ir-60). Anoda SPR, czas elektrolizy 15 min (Pd-15), 30 min (Pd-30) i 60 min (Pd-60). Gęstość prądu 2 A/dm<sup>2</sup>. Stężenia w µg/l

| Związek                         | Ir-15 | Ir-30 | Ir-60 | Pd-15 | Pd-30 | Pd-60 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Kwas 2-metyloheksylowy          | 840   | 760   | 558   | 1020  | 810   | 660   |
| Kwas 3-metylopropionowy         | 30    | 56    | 24    | 26    | 50    | 23    |
| 1-chloropropanol-2              | 440   | 390   | 210   | 310   | 370   | 80    |
| Dichlorooctan etylu             | 356   | 320   | 290   | 420   | 370   | 320   |
| Chlorooctan etylu               | 280   | 310   | 150   | 330   | 290   | 240   |
| 1,3-dichloropropanol-2          | 240   | 640   | 740   | 160   | 590   | 660   |
| 1-chloropropen-1                | 220   | 95    | 10    | 230   | 110   | 23    |
| 1,3-dichloropropen-1            | 80    | 450   | 660   | 48    | 530   | 610   |
| 1,1,2-trichloropropan           |       | 330   | 440   |       | 360   | 400   |
| 1,3-dichloropropanon-2          |       | 45    | 26    |       | 40    | 13    |
| 1,1,1,3,3-pentachloropropanon-2 |       | 28    | 19    |       | 32    | 4     |
| 2,3-dichloropropen-1            |       | 18    | 4     |       | 17    |       |

Tablica 7.6b

Wyniki badań GC-MS roztworów garbnika zawierających jony amonowe. Oznaczenia jak w tabl. 7.6a

| Związek                         | Ir-15 | Ir-30 | Ir-60 | Pd-15 | Pd-30 | Pd-60 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Kwas 2-metyloheksylowy          | 76    | 146   | 380   | 84    | 164   | 430   |
| Kaprynian metylu                | 43    | 32    | 8     | 40    | 26    |       |
| Propionian etylu                | 12    | 36    | 42    | 13    | 41    | 48    |
| Kwas propionowy                 |       |       | 16    |       |       | 22    |
| 1,1,2-trichloropropan           | 24    | 49    | 11    | 28    | 58    | 7     |
| 1-chloropropanol-2              | 24    | 28    | 32    | 30    | 38    | 37    |
| Dichlorooctan etylu             | 12    | 18    | 24    | 15    | 18    | 18    |
| 1,1,1,3,3-pentachloropropanon-2 |       | 11    | 29    |       | 9     | 31    |
| Chloropropanon                  |       |       | 3     |       |       | 4     |

Przedstawione wyniki pozwalają na dokonanie następujących spostrzeżeń i wniosków:

- Produkty elektrotlenienia otrzymane za pomocą obydwu stosowanych anod są takie same, a ich stężenia zbliżone do siebie (w granicach błędów oznaczeń chromatograficznych). Jest to oczywiste, gdyż czynnikiem utleniającym jest przede wszystkim chlor.

- Liczba powstałych zidentyfikowanych chloropochodnych organicznych i ich sumaryczne stężenie są kilkakrotnie wyższe w przypadku roztworu nie zawierającego jonów amonowych. Z pięciu związków powstałych w roztworze zawierającym jony amonowe, cztery (z wyjątkiem chloropropanonu) są również produktami reakcji zachodzących w roztworze nie posiadającym jonów amonowych. Stosunki stężeń poszczególnych chloropochodnych są w obydwu roztworach różne. Z faktów tych można wyciągnąć następujące wnioski:
  - reakcja między chloraminami a garbnikiem zachodzi w małym stopniu – znacznie mniejszym niż reakcja między chloraminami a innymi składnikami ścieków garbarskich,
  - mechanizm reakcji utleniania i podstawiania chloru jest nieco inny dla obydwu roztworów, co wynika z różnego składu utleniaczy.
- W przypadku roztworu zawierającego jony amonowe sumaryczna zawartość zidentyfikowanych chloropochodnych zwiększa się wraz ze wzrostem czasu procesu, natomiast dla roztworu nie zawierającego tych jonów ilość zidentyfikowanych chloropochodnych jest największa po 30 min. Jest to zgodne ze zmianami wartości AOX. Świadczy to o tym, iż po pewnym czasie reakcji zdolność przyłączania chloru do cząsteczki związku zostaje wyczerpana i zachodzi tylko proces utleniania. Powstałe chloropochodne ulegają dalej utlenieniu połączonemu z oderwaniem podstawionego już chloru. W przypadku roztworu zawierającego jony amonowe procesy podstawiania chloru i utleniania zachodziły w mniejszym stopniu i rozkład chloropochodnych nie nastąpił.
- Wśród zidentyfikowanych chloropochodnych w obydwu roztworach większość stanowią pochodne propanu i propenu. Brak jest wśród nich 1,1,1-trichloropropanonu, wykrywanego w znacznych ilościach w ściekach.
- Większą liczbę produktów elektroutleniania nie zawierających chloru zidentyfikowano w roztworze nie zawierającym jonów amonowych – mniejsze natomiast było ich sumaryczne stężenie. W przypadku roztworu zawierającego jony amonowe liczba ta rosła wraz z czasem procesu, w drugim zaś roztworze malała.

Porównanie wyników badań GC-MS roztworów garbników z wynikami opisanymi w rozdz. 5.5 pozwala stwierdzić, iż opisane powyżej różnice dotyczące liczby zidentyfikowanych produktów elektroutleniania w obydwu roztworach są znacznie większe niż różnice między odpowiadającymi im wartościami AOX i wartościami stopnia ubytku ChZT. Wynika z tego, iż w roztworze zawierającym wyłącznie chlor proces utleniania przebiega w dużym stopniu poprzez rozbicie wiązań w cząsteczkach związków, prowadząc do powstania cząsteczek mniejszych, oznaczalnych metodą GC-MS.

### 7.3. DYSKUSJA WYNIKÓW. WNIOSKI

Powodem identyfikacji tylko małej części (< 1%) zanieczyszczeń obecnych w surowych ściekach garbarskich jest fakt, iż substancje organiczne przechodzące do ścieków w wyniku procesów technologicznych są związkami o dużej masie cząsteczkowej oraz o wysokiej polarności. Ponieważ próbki ścieków pobierano z osadnika lub z wlotu do komory napowietrzania, a zawartość siarczków była duża, można uznać, iż w ściekach zachodziły już procesy biochemicznego rozkładu i pewna część zidentyfikowanych zanieczyszczeń była jego produktami. Dotyczy to przede wszystkim fenoli, kwasów karboksylowych i pochodnych pirydyny.

Wszystkie badane próbki ścieków różniły się między sobą składem zanieczyszczeń, co związane było z różnymi procesami technologicznymi i różnymi preparatami w nich stosowanymi. Ścieki A i D były zbliżone do siebie składem zanieczyszczeń organicznych, podobnie jak próbki B, C i H. We wszystkich ściekach oraz w roztworze garbnika występował ftalan dibutyłu. Jest on prawdopodobnie również produktem rozkładu garbnika roślinnego.

Sumaryczne stężenie związków zidentyfikowanych w ściekach po elektrolizie, w tym (głównie) produktów elektROUTLENIA, jest znacznie wyższe od sumarycznego stężenia związków zidentyfikowanych w ściekach surowych. W procesie tym następuje znaczny ubytek wartości ChZT. Można więc uznać, iż w procesie elektROUTLENIA następuje przede wszystkim rozkład związków wielkocząsteczkowych i powstanie produktów o mniejszej masie cząsteczkowej, oznaczalnych metodą GC-MS.

Wstępne podczyszczanie ścieków metodą koagulacji prawdopodobnie powoduje w większym stopniu obniżenie ogólnego stężenia zanieczyszczeń organicznych niż prekursorów zidentyfikowanych produktów chlorowania. Obniżenie stężenia prekursorów niezidentyfikowanych chloropochodnych, oznaczanych jako AOX, zachodzi w stopniu pośrednim. Podczyszczanie metodami opartymi na wytwarzaniu rodników  $\text{OH}^\bullet$  powoduje znacznie większy spadek stężeń prekursorów produktów chlorowania.

Zidentyfikowane produkty elektROUTLENIA zanieczyszczeń organicznych w ściekach garbarskich nie pozwalają na określenie mechanizmu przemian tych związków. Wyników badań GC-MS nie można porównać z wynikami innych, analogicznych badań, gdyż nie były one dotychczas prowadzone. Znany jest natomiast mechanizm chlorowania niektórych substancji zawartych w badanych ściekach. Pozwala to na wyciągnięcie wniosków dotyczących źródła obecności niektórych produktów elektROUTLENIA ścieków.

Chlorowanie fenoli prowadzi do powstania chlorofenoli, które łatwo utleniają się kolejno do chinonów i kwasów dikarboksylowych. Brak pików tych związków w otrzymanych chromatogramach, w szczególności w przypadku ścieków D, świadczy prawdopodobnie o utlenieniu chlorofenoli w czasie krótszym niż 15 min lub o polimeryzacji fenoli, prowadzącej do powstania oligomerów [99].

Niektóre ze zidentyfikowanych produktów elektROUTLENIA są prawdziwie produktami reakcji chlorowania białek i aminokwasów zawartych w ściekach. Dotyczy to zwłaszcza dichloroacetonitrylu, będącego produktem chlorowania alaniny, zawartej w kolagenie. Produktami chlorowania aminokwasów są też prawdopodobnie 2-chloropropanonitryl i 2-chloro-N,N-dietyloacetamid. Mogą nimi by też zidentyfikowane chloroaldehydy i aldehyd benzoesowy. Brak wielu innych produktów chlorowania aminokwasów obecnych w kolagenie świadczy, iż substancje te były obecne w małych ilościami i nie zostały zidentyfikowane lub też podległy procesowi dalszego chlorowania.

Kilka zidentyfikowanych produktów elektROUTLENIA, będących pochodnymi furanonu i furanu pochodzi prawdopodobnie od garbników. Jak już opisano w rozdz. 2.4.3 pochodne furanonu występują wśród produktów utleniania lignin [157–160], substancji o budowie zbliżonej do budowy garbników roślinnych. W odrnieniu od produktów chlorowania ligniny, wśród produktów elektROUTLENIA ścieków garbarskich nie zidentyfikowano chlorowanych dibenzidioskyn i dibenzofuranów oraz silnie mutagennych – MX i 2-chloropropanolu. Występuje natomiast (ścieki B, C, D) mutagenny 1,3-dichloropropanon, który został zidentyfikowany również wśród produktów elektROUTLENIA garbnika roślinnego. Również inne związki będące produktami elektROUTLENIA garbnika roślinnego (tabl. 7.6) występują wśród produktów elektROUTLENIA ścieków garbarskich i pochodzą prawdopodobnie od tego garbnika. Dotyczy to m.in. kwasów karboksylowych. Można przypuszczać, iż powstające w wyniku elektROUTLENIA ścieków związki o podobnej budowie chemicznej, takie jak kwasy mono- i dikarboksylowe alifatyczne i aromatyczne pochodzą od obecnych tam garbników. Podobne związki są również produktami chlorowania ligniny. Niektóre z tych związków mogą być też produktami elektROUTLENIA aminokwasów, opisanymi w rozdz. 2.4.2 [128–136] oraz związków humusowych [144–153], a wiec związków mających podobne grupy funkcyjne do występujących w garbnikach.

Wydaje się, iż produkty elektROUTLENIA garbników przeważają wśród wszystkich produktów elektrolizy ścieków garbarskich.

## 8. PODSUMOWANIE I WNIO SKI KOŃCOWE

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad elektROUTLENIA zanieczyszczeń zawartych w ściekach garbarskich. Stosowano proces pośredniego elektROUTLENIA anodowego oraz proces Elektro-Fentona. Zbadano również wpływ wstępnego oczyszczania ścieków za pomocą koagulacji, elektrokoagulacji oraz wysokoefektywnych metod utleniania na końcowy efekt elektROUTLENIA anodowego.

- Badania przeprowadzone ze ściekami garbarskimi oraz roztworami wzorcowymi pozwoliły stwierdzić, iż metoda elektROUTLENIAŁA POŚREDNIEGO, wykorzystująca wydzielony anodowo chlor, jest bardzo efektywna w utlenianiu jonów amonowych i zanieczyszczeń organicznych.
- Efektywność badanych anod w utlenianiu zarówno jonów amonowych, jak i zanieczyszczeń organicznych maleje w szeregu: SPR > Ru/Sn > Ir/Ru > Pt/Ir > Pt > Ir/Ta.
- Efektywność ta wzrasta wraz ze wzrostem gęstości prądu, stężenia zanieczyszczeń których ona dotyczy i stężenia jonów chlorkowych. Maleje ona wraz ze wzrostem stężenia innych substancji ulegających elektROUTLENIAŁU.
- Miarą efektywności elektROUTLENIAŁA zanieczyszczeń jest wydajność prądowa. W przypadku roztworów, zawierających jony amonowe i jony chlorkowe, wydajność prądowa procesu wyrażona jest wzorem

$$W = A + e^{B+C[Cl^-]} + e^{D+E[N-NH_4^+]}$$

W przypadku ścieków rzeczywistych zależność ta przedstawia się następująco

$$W = A / [ChZT] + e^{B+C[Cl^-]} + e^{D+E[N-NH_4^+]}$$

W powyższych wzorach wartości  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  i  $E$  są stałe.

Zależności te zostały ustalone na podstawie badań z zastosowaniem anody SPR i przy gęstości prądu 2 A/dm<sup>2</sup>.

- Wydajność prądowa procesu elektROUTLENIAŁA jonów amonowych w roztworach wzorcowych wahała się od 29 do 55%, w ściekach surowych od 14 do 40%, a w ściekach uprzednio podczyszczonych metodą koagulacji od 18 do 41%.
- Szybkość reakcji elektROUTLENIAŁA jonów amonowych jest w przybliżeniu stała w pierwszej fazie procesu, a następnie maleje. Dla procesu tego nie znaleziono odpowiedniego równania kinetycznego. Szybkość ubytku wartości ChZT w ściekach garbarskich surowych może być przedstawiona za pomocą równania:

$$\ln \ln ChZT_0 / ChZT = n \ln t + \ln k$$

w którym:  $k$  i  $n$  są wartościami stałymi,  $t$  – czasem.

Do opisu tego procesu znajdują również zastosowanie następujące równania:

$$x/q = k ChZT^n$$

$$R = h q^l$$

w których:  $q$  jest ładunkiem elektrycznym,  $x$  – ilością usuniętego ChZT,  $R$  – ubytkiem wartości ChZT [%],  $n$ ,  $h$  i  $l$  – współczynnikami stałymi.

- Wstępne podczyszczanie ścieków garbarskich (po sedymentacji) metodą elektrokoagulacji z anodą żelazną pozwoliło na ubytek wartości ChZT 61–73%. Ubytek wartości ChZT metodą koagulacji roztworem  $\text{FeCl}_3$ , z korektą pH i dodatkiem polielektrolitu Magnofloc 336, był nieco mniejszy i wyniósł 58–74%.
- Wstępna koagulacja lub elektrokoagulacja ścieków pozwoliła na znaczne skrócenie czasu elektrolizy potrzebnego do pełnego usunięcia jonów amonowych oraz na znaczne zwiększenie sumarycznego efektu zmniejszenia stężenia zanieczyszczeń organicznych. Pełny ubytek wartości ChZT po obydwu procesach (koagulacja + elektroutlenianie) wyniósł 74–84%, wobec 40–66%, wartości uzyskanych wyłącznie w procesie elektroutleniania.
- Pozorne wydajności prądowe w odniesieniu do ubytku wartości ChZT są wysokie i dla ścieków surowych wahają się od 30 do 96%. Tak duże obliczone wartości wynikają prawdopodobnie z faktu, iż w procesie utleniania zanieczyszczeń organicznych biorą udział chloraminy, reagujące przede wszystkim z grupą aminową aminokwasów. Reakcje te są powodem, dla którego ścieki garbarskie są szczególnie podatne na oczyszczanie metodą elektroutleniania.
- W przypadku ścieków podczyszczonych metodą koagulacji (lub elektrokoagulacji) i wysokoefektywnymi metodami utleniania pozorna wydajność prądowa procesu odniesiona do ChZT jest znacznie niższa (do 27%). Wynika to z faktu, iż znaczna część łatwo utlenialnych zanieczyszczeń organicznych zostaje w procesach podczyszczania usunięta.
- Oczyszczanie ścieków garbarskich wysokoefektywnymi metodami utleniania wykazało, iż efektywność tych metod malała w szeregu:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > > \text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3/\text{OH}^- >$  reakcja Fentona. Ubytek wartości ChZT osiągnięty metodą  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  wyniósł 78%.
- Metodą  $\text{O}_3/\text{OH}^-$  osiągnięto w ściekach garbarskich obniżenie stężenia jonów amonowych równe 64%. Pozostałe metody pozwoliły na tylko nieznaczne obniżenie stężenia tych jonów. Zastosowanie elektroutleniania do tych ścieków pozwoliło na pełne usunięcie jonów amonowych i ubytek wartości ChZT równy 69%.
- Biorąc pod uwagę zarówno efekt usuwania jonów amonowych, jak i obniżenie stężenia związków organicznych, można uznać, iż z badanych metod, elektroutlenianie jest metodą najbardziej efektywną w oczyszczaniu ścieków garbarskich.
- Zastosowanie trójstopniowego oczyszczania – koagulacja + metoda  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  + elektroutlenianie – pozwoliło na osiągnięcie sumarycznego zmniejszenia wartości ChZT – 96–97% (po pierwszym i drugim etapie odpowiednio 68–74% i 82–85%) wobec 69–77%, efektu osiągniętego przez zastosowanie samego elektroutleniania. Wydajność prądowa procesu usuwania jonów amonowych ze ścieków uprzednio podczyszczonych wymienionymi dwoma metodami wyniosła 30–45%, wobec 18–33%, wartości osiągniętej dla ścieków surowych.

- Zmiany wartości BZT<sub>5</sub> ścieków garbarskich, poddawanych wymienionym procesom utleniania, przebiegały nieco inaczej niż zmiany ChZT. W procesach utleniania opartych na wytwarzaniu rodników hydroksylowych oraz w procesie elektROUTLENIANIA ścieków poddanych wcześniej wszystkim procesom podczyszczania, wartości BZT<sub>5</sub> malały w większym stopniu niż wartości ChZT, co świadczy o powstawaniu produktów o mniejszej przeciętnej podatności na biodegradację. W procesach tych związki o większej podatności na biodegradację ulegają prawdopodobnie znacznie szybszemu utlenianiu. W przypadku elektROUTLENIANIA ścieków surowych zmiany BZT<sub>5</sub> były zbliżone do zmian ChZT.
- W procesie elektROUTLENIANIA następuje szybki rozkład zanieczyszczeń obecnych w ściekach garbarskich, takich jak: siarczki, surfaktanty anionowe i garbniki.
- Metodą Elektro-Fentona uzyskano 52% ubytek wartości ChZT. Dalsze elektROUTLENIANIE ścieków w czasie równym przebiegowi procesu Elektro-Fentona (55 min) pozwoliło na pełne usunięcie jonów amonowych oraz wzrost ubytku wartości ChZT do 73%. Zastosowanie samego elektROUTLENIANIA pozwoliło na usunięcie jonów amonowych w ciągu 43 min oraz zmniejszenie w tym czasie wartości ChZT o 40%. Klasyczna metoda Fentona pozwoliła dla tych ścieków na ok. 59% zmniejszenia wartości ChZT. Wyniki te świadczą, iż sprzężony proces – reakcja Elektro-Fentona + elektROUTLENIANIE anodowe – dawał najlepsze wyniki oczyszczania ścieków garbarskich.
- Badania GC-MS pozwoliły na identyfikację w ściekach surowych wielu związków organicznych. Zidentyfikowane związki stanowiły jednak znikomą część wszystkich substancji obecnych w badanych ściekach. We wszystkich próbkach ścieków surowych i ścieków poddanych elektROUTLENIANIU wykryto ftalan dibutyli. Wśród pozostałych związków, zidentyfikowanych w ściekach surowych dominowały pochodne pirydyny, indol, fenole oraz kwasy mono- i dikarboksylowe.
- ElektROUTLENIANIE prowadzi do powstania wielu nowych związków organicznych. Mimo znacznego zmniejszenia wartości ChZT liczba zidentyfikowanych substancji w ściekach po elektROUTLENIANIU była znacznie większa od liczby substancji zidentyfikowanych w ściekach surowych. Świadczy to, iż proces elektROUTLENIANIA prowadzi do zmniejszenia rozmiarów i masy cząsteczkowej związków obecnych w oczyszczanych ściekach garbarskich oraz do powstania związków mniejszych, zidentyfikowanych metodą GC-MS.
- ElektROUTLENIANIE powoduje powstanie chloropochodnych organicznych i związków nie zawierających chloru. Zawartość zidentyfikowanych chloropochodnych była stosunkowo niewielka (< 5%) w stosunku do sumarycznego stężenia chloropochodnych, wyrażonego jako AOX. Sumaryczne stężenie chloropochodnych najpierw wzrastało w miarę przebiegu procesu elektROUTLENIANIA, a następnie malało. Podobny wniosek można odnieść do wielkości zidentyfikowanych chloropochodnych. Świadczy to, iż po pewnym

czasie procesu, reakcje utleniania chlorem substancji obecnych w ściekach surowych oraz przejściowych produktów elektROUTLENIA (w tym chloropochodnych), prowadzące do uwalniania chloru z cząsteczki, przeważają nad reakcjami podstawiania chloru.

- Wśród wielu zidentyfikowanych chloropochodnych wykryto m.in. niższe chlorowęglowodory alifatyczne, chlorowe pochodne acetonu i innych ketonów, a wśród nich mutagenny 1,3-dichloropropanol, chlorowe pochodne nitryli, niższych kwasów karboksylowych, aldehydów i alkoholi. Zidentyfikowane chloropochodne były podobne do wielu zidentyfikowanych produktów reakcji chloru z aminokwasami, związkami humusowymi i ligniną. Powstawał również chloroform, ale nie był on dominującym produktem elektROUTLENIA. Wśród produktów elektROUTLENIA ścieków garbarskich nie zawierających chloru najwięcej było kwasów mono- i dikarboksylowych.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Dylewski R., *Metody elektrochemiczne w Inżynierii Środowiska*, Wydaw. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1995.
- [2] Rajeshwar K., Ibanez J.G., *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, 1997.
- [3] Pletcher D., Walsh F.C., *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993.
- [4] Scott K., *Electrochemical Processes for Clean Technology*, The Royal Society of Chemistry, 1995.
- [5] Naumczyk J., Wojtkowska M., Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej *Rozwój Technologii w Ochronie Wód*, PZLiTS Oddz. Szczecin, 1997, 49–63.
- [6] Balcerzak W., *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 1983, **57**, 148.
- [7] Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swain G.M., *J. Appl. Electrochem.*, 1994, **24**, 1077.
- [8] Czarnetzki L., Janssen L., *J. Appl. Electrochem.*, 1992, **22**, 315.
- [9] Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M., Kreysig D., Sandt B., Schroder F., Rennau J., *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**, 861.
- [10] Kraft A., Blaschke M., Kreysig D., Sandt B., Schroder F., Rennau J., *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**, 895.
- [11] Trasatti S., *Electrochim. Acta*, 1987, **32**, 369.
- [12] Gennaro M.C., Aigotti R., Zerbinati O., Pittavino S., *J. Environ. Sci. Health*, 1997, **A(32)**, 735.
- [13] Vigo F., Uliana C., Novi M., *J. Appl. Electrochem.*, 1988, **18**, 904.
- [14] Comninellis Ch., Pulgarin C., *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **23**, 108.
- [15] Comninellis Ch., *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 1857.
- [16] Tatapudi P., Fenton J., *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 1174.
- [17] Gordon G., Emmert G., Gauw R., Bubnis B., *Ozone Sci. & Engng.*, 1998, **20**, 239.
- [18] Farmer J., Wang F., Lewis P., Summers L., *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 3025.
- [19] Farmer J., Wang F., Hawley-Fedler R., Lewis P., Summers L., Foiles L., *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 654.
- [20] Franklin T., Darlington J., Solouki T., *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 2285.

- [21] Do J-S., Chen C-P., J. Electrochem. Soc., 1993, **140**, 1632.
- [22] Do J-S., Chen C-P., J. Appl. Electrochem., 1994, **24**, 936.
- [23] Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Zhang J., Koide K., J. Chem. Engng. Japan, 1986, **19**, 513.
- [24] Sudoh M., Kodera T., Hino H., Shimamura H., J. Chem. Engng. Japan, 1988, **21**, 198.
- [25] Sudoh M., Kodera T., Hino H., Shimamura H., J. Chem. Engng. Japan, 1988, **21**, 536.
- [26] Hsiao Y.L., Ncbe K., J. Appl. Electrochem., 1993, **23**, 943.
- [27] Brillas E., Sauleda R., Casado J., J. Electrochem. Soc., 1998, **145**, 759.
- [28] Brillas E., Calpe J., Casado J., Wat. Res., 2000, **34**, 2253.
- [29] Yamada N., Yaguchi T., Otsuka H., Sudoh M., J. Electrochem. Soc., 1999, **146**, 2587.
- [30] Oturan M., J. Appl. Electrochem., 2000, **30**, 475.
- [31] Do J-S., Yeh W-C., J. Appl. Electrochem., 1996, **26**, 673.
- [32] Huang Y-H., Chou S., Perng M-G., Huang G-H., Cheng S-S., Wat. Sci. Technol., 1999, **39**, 145.
- [33] Chou S., Huang Y-H., Lee S-N., Huang G-H., Huang C., Wat. Res. 1998, **32**, 751.
- [34] Krasnoborodko Z., *Destruktivnaja oczistka stocznych wod ot krasitielej*, Chimija, Lenin-grad, 1988.
- [35] Krstajic N., Nakic V., Spasojevic M., J. Appl. Electrochem., 1987, **17**, 77.
- [36] Koren J., Syversen U., Filtration & Separation, 1995, **32**, 153.
- [37] Drabent Z., Smoczyńska A., Smoczyński L., Gaz Woda i Tech. Sanit., 1983, **57**, 116.
- [38] Groterud D., Smoczyński L., Wat. Res., 1986, **20**, 667.
- [39] Comninellis Ch., Pulgarin C., J. Appl. Electrochem., 1991, **21**, 703.
- [40] Comninellis Ch., Plattner E., Chimia, 1988, **42**, 250.
- [41] Murphy O., Hitchens G., Kaba L., Verotsko C., Wat. Res., 1992, **26**, 443.
- [42] Comninellis Ch., Verseci G., J. Appl. Electrochem., 1991, **21**, 335.
- [43] Atanasoski R., Nikolic B., Jaksic M., Despic A., J. Appl. Electrochem., 1975, **5**, 155.
- [44] Atanasoski R., Nikolic B., Jaksic M., Despic A., J. Appl. Electrochem., 1975, **5**, 159.
- [45] Onuchukvu A., Trasatti S., J. Appl. Electrochem., 1991, **21**, 858.
- [46] Shieh D.T., Hwang B.J., Electrochim. Acta, 1993, **38**, 2239.
- [47] Chiang L-C., Chang J-E., Wen T-C., Wat. Res., 1995, **29**, 671.
- [48] Kotz R., Stucki S., Carcer B., J. Appl. Electrochem., 1991, **21**, 14.
- [49] Stucki S., Kotz R., Carcer B., Suter W., J. Appl. Electrochem., 1991, **21**, 99.
- [50] Vicent., Morallon E., Quijada C., Vazques L., Aldaz A., J. Appl. Electrochem., 1998, **28**, 607.
- [51] Jang G-W., Rajeshwar K., J. Electrochem. Soc., 1987, **134**, 1830.
- [52] Correa-Lozano B., Comninellis Ch., De Battisti A., J. Appl. Electrochem., 1996, **26**, 683.
- [53] Polcaro A.M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M., J. Appl. Electrochem., 1999, **29**, 147.
- [54] Ito M., Marakami Y., Kaji H., Yahikozawa K., Takasu Y., J. Electrochem. Soc., 1996, **143**, 32.
- [55] Foti G., Mousty C., Novy K., Comninellis Ch., Reid V., J. Appl. Electrochem., 2000, **30**, 147.
- [56] Bock C., Mc Dougall B., J. Electrochem. Soc., 1999, **146**, 2925.
- [57] Pulgarin C., Adler N., Peringer P., Comninellis Ch., Wat. Res., 1994, **28**, 887.
- [58] Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo F., Malacarne M., Lodi G., De Battisti A., J. Electrochem. Soc., 2000, **147**, 592.
- [59] Comninellis Ch., Nerini A., J. Appl. Electrochem., 1995, **25**, 23.
- [60] Vaze A.S., Sawant S.B., Pangarkar V.G., J. Appl. Electrochem., 1997, **27**, 584.
- [61] Fernandez J.L., Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C., J. Appl. Electrochem., 1997, **27**, 1323.
- [62] Tennakoon C.L.K., Bhardwaj R.C., Bockris J.O'M., J. Appl. Electrochem., 1996, **26**, 18.

- [63] Biswas P.C., Nadasaka Y., Enyo M., J. Appl. Electrochem., 1996, **26**, 30.
- [64] Gloaguen F., Leger J.M., Lamy C., J. Appl. Electrochem., 1997, **27**, 1052.
- [65] Yang H., Lu T., Xue K., Sun S., Lu G., Chen S., J. Electrochem. Soc., 1997, **144**, 2302.
- [66] Delime F., Leger J.M., Lamy C., J. Appl. Electrochem., 1998, **28**, 27.
- [67] Jia J., Yang J., Liao J., Wang W., Wang Z., Wat. Res., 1999, **33**, 881.
- [68] Blouin M., Guay D., J. Electrochem. Soc., 1997, **144**, 573.
- [69] Alvarez-Gallegos A., Pletcher D., Electrochim. Acta, 1998, **44**, 853.
- [70] Alvarez-Gallegos A., Pletcher D., Electrochim. Acta, 1999, **44**, 2483.
- [71] Kreysa G., *Reactor design for electrochemical water treatment*, w *Process Technology for Water Treatment*, Plenum Press, New York, 1988.
- [72] Serikawa R.M., Isaka M., Su Q., Nishimura T., Sato H., Hamada S., J. Appl. Electrochem., 2000, **30**, 875.
- [73] Pisarska B., Dylewski R., Chemik, 1986, **39**, 113.
- [74] Samsonowicz A., Lorens C., Gaz, Woda i Tech. San., 1977, **51**, 67.
- [75] Hine F., Yasuda M., Jida T., Opata Y., Electrochim. Acta, 1986, **31**, 1389.
- [76] Ogutveren U.B., Toru E., Koparal S., Wat. Res., 1999, **33**, 1851.
- [77] Gattrell M., Kirk D.W., J. Electrochem. Soc., 1993, **140**, 1534.
- [78] Kannan K., Siwadurai G., Berchmans J., Vijayavalli R., J. Environ. Sci. Health, 1995, **A(30)**, 2185.
- [79] Awad Y.M., Abuzaid N.S., J. Environ. Sci. Health, 1997, **A(32)**, 1393.
- [80] Balcerzak W., Przem. Chem., 1983, **62**, 168.
- [81] Johnson S.K., Houk L.L., Feng J., Houk R.S., Johnson D.C., Environ. Sci. Technol., 1999, **33**, 2638.
- [82] Rodgers J.D., Jędrał W., Bunce N.J., Environ. Sci. Technol., 1999, **33**, 1453.
- [83] Dąbrowski A., Mieluch J., Sadkowski A., Wild J., Żółtowski P., Gaz, Woda i Tech. Sanit., 1975, **54**, 653.
- [84] Naumczyk J., Szpyrkowicz L., Zilio-Grandi F., Wat. Sci. Tech., 1996, **34**, 17.
- [85] Abdo M.S.E., Al-Ameeri R.S., J. Environ. Sci. Health, 1987, **A(22)**, 27.
- [86] Ogutveren U., Koparal S., J. Environ. Sci. Health, 1994, **A(29)**, 1.
- [87] Vlyssides A., Israilides C., J. Environ. Sci. Health, 1998, **A(33)**, 847.
- [88] Ding Z., Min C., Hui W., Wat. Sci. Tech., 1987, **19**, 391.
- [89] Szpyrkowicz L., Naumczyk J., Zilio-Grandi F., Toxicol. Environ. Chem., 1994, **44**, 183.
- [90] Szpyrkowicz L., Naumczyk J., Zilio-Grandi F., Wat. Res., 1995, **29**, 517.
- [91] Naumczyk J., Szpyrkowicz L., Zilio-Grandi F., Trans J. Chem. E, B, 1996, **74**, 59.
- [92] Naumczyk J., Wojtkowska M., Chemia Inż. Ekol., 1996, **3**, 481.
- [93] Vlyssides A.G., Israilides C.J., Environ. Pollut., 1997, **97**, 147.
- [94] Vijayaraghavan K., Ramanujam T., Balasubramanian N., J. Environ. Engng., 1998, **124**, 887.
- [95] Cossu R., Polcaro A., Lavagnolo M., Mascia M., Palmas S., Renoldi F., Environ. Sci. Tech., 1998, **32**, 3570.
- [96] Chiang L-C., Chang J-E., Wen T-C., J. Environ. Sci. Health, 1995, **A(30)**, 753.
- [97] Della Monica M., Agostiano A., Ceglie A., J. Appl. Electrochem., 1980, **10**, 527.
- [98] Kaba L., Hitchens G., Bockris J., J. Electrochem. Soc., 1990, **137**, 1341.
- [99] Chiang L-C., Chang J-E., Tseng S-C., Wat. Sci. Tech., 1997, **36**, 123.
- [100] Vijayaraghavan K., Ramanujam T.K., Balasubramanian N., Waste Managem., 1999, **19**, 319.
- [101] Panizza M., Bocca C., Cerisola G., Wat. Res., 2000, **34**, 2601.
- [102] Vlyssides A.G., Israilides C.J., Loizidou M., Karvouni C., Mourafeti V., Wat. Sci. Tech., 1997, **36**, 271.

- [103] Ribordy P., Pulgarin C., Kiwi J., Peringer P., *Wat. Sci. Tech.*, 1997, **35**, 293.
- [104] Marincic L., Leitz F., *J. Appl. Electrochem.*, 1978, **8**, 333.
- [105] Lin S.H., Wu C.L., *J. Environ. Sci. Health*, 1995, **A(30)**, 1445.
- [106] Lin S.H., Wu C.L., *Wat. Res.*, 1996, **30**, 715.
- [107] Lin S.H., Wu C.L., *J. Environ. Sci. Health*, 1997, **A(32)**, 2125.
- [108] Rajalo G., Pietrowskaja T., *Environ. Technol.*, 1996, **17**, 605.
- [109] Vigo F., Uliana C., Novi M., *J. Appl. Electrochem.*, 1988, **18**, 904.
- [110] Zor S., Yazici B., Erbil M., Galip H., *Wat. Res.*, 1998, **32**, 579.
- [111] Leu H.G., Lin S.H., Lin T.M., *J. Environ. Sci. Health*, 1998, **A(33)**, 681.
- [112] Gorzka Z., Socha A., Kwiatkowski E., *Gaz, woda i Tech. Sanit.*, 1980, **54**, 321.
- [113] Chiang L-C., Chang J-E., Wen T-C., *Wat. Sci. Tech.*, 2000, **42**, 225.
- [114] Schumann U., Grundler P., *Wat. Res.*, 1998, **32**, 2835.
- [115] Do J-S., Chen C-P., *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, 483.
- [116] Zanta C.L.P.S., de Andrade A.R., Boodts J.F.C., *J. Appl. Electrochem.*, 2000, **30**, 467.
- [117] Beltowska-Brzezińska M., Łuczak T., Holze R., *J. Appl. Electrochem.*, 1997, **27**, 999.
- [118] Dojlido J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1995.
- [119] Hermanowicz W., Dojlido J.R., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa, 1999.
- [120] Kowal A.L., Świdzka-Bróż M., *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa, 1996.
- [121] *Odnova wody*, pod red. A.L. Kowala, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 1996.
- [122] Kowal A.L., Kowalski T., *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 1976, **50**, 339.
- [123] Kowal A.L., Kowalski T., *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 1978, **52**, 34.
- [124] Wolfe R.L., Ward N.R., Olson B.H., *Journ. A.W.W.A.*, 1984, **76**, 74.
- [125] Pressley T.A., Bishop D.F., Roan S.G., *Environ. Sci. Technol.*, 1972, **6**, 622.
- [126] Jafvert Ch.T., Valentine R.L., *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 577.
- [127] Jafvert Ch.T., Valentine R.L., *Wat. Res.*, 1987, **21**, 967.
- [128] Alouni Z., Seux R., *Wat. Res.*, 1987, **21**, 335.
- [129] Nweka T., Scully F.E. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23**, 989.
- [130] Mc Cormick E.F., Conyers B., Scully F.E. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 255.
- [131] Conyers B., Scully F.E. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 261.
- [132] Conyers B., Walker E., Scully F.E. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 720.
- [133] Conyers B., Scully F.E. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 1680.
- [134] Keefe D.J., Fox T.Ch., Conyers B., Scully F.E. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 1973.
- [135] Fox T.Ch., Keefe D.J., Scully F.E. Jr., Laikhter A., *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 1979.
- [136] Hureiki L., Croue J.P., Legube B., *Wat. Res.*, 1994, **28**, 2521.
- [137] De Leer E.W.B., Baggerman T., van Schalk P., Zuydeweg C.W.S., de Galan L., *Environ. Sci. Technol.*, 1986, **20**, 1218.
- [138] Jensen J.S., Lam Y-F., Helz G.R., *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 3568.
- [139] Watcher J.K., Andelman J.B., *Environ. Sci. Technol.*, 1984, **18**, 811.
- [140] Snyder M.P., Margerum D.W., *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2545.
- [141] Isaac R.A., Morris J.C., *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **17**, 738.
- [142] Yoon J., Jensen J.N., *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 403.
- [143] Rook J.J., *Wat. Treat. Exam.*, 1974, **23**, 234.
- [144] Abarnou A., Miossec L., *The Sci. Total Environ.*, 1992, **126**, 177.
- [145] Reckhow D.A., Singer P.C., Malcolm R.L., *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 1655.
- [146] Peters J.B., de Leer E.W.B., de Galan L., *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 81.

- [147] Smeds M., Franzen R., Kronberg L., Environ. Sci. Technol., 1995, **29**, 1839.
- [148] Kanno S., Nojima K., Ohya T., Chemosphere, 1982, **11**, 663.
- [149] Hoigne J., Bader H., Wat. Res., 1988, **22**, 313.
- [150] Krasner S.W., McGuire M.J., Jacangelo J.G., Patania N.L., Reagan K.M., Aieta E.M., Journ. A.W.W.A., 1989, **81**, 41.
- [151] Becher G., Ovrum N.M., Christman R.F., The Sci. Total. Environ., 1992, **117/118**, 509.
- [152] Ginwalla A.S., Mikita M.A., Environ. Sci. Technol., 1992, **26**, 1148.
- [153] Vikesland P.J., Ozekin K., Valentine R.L., Environ. Sci. Technol., 1998, **32**, 1409.
- [154] Rebhun M., Heller-Grossman L., Manka J., Wat. Environ. Res., 1997, **69**, 1154.
- [155] Jolley R.L., J. Water Pollut. Control Fed., 1975, **47**, 601.
- [156] Glaze W.H., Henderson J.E., J. Water Pollut. Control. Fed., 1975, **47**, 2511.
- [157] Kringstad K.P., Lindström K., Environ. Sci. Technol., 1984, **18**, 236A.
- [158] Lindström K., Österberg F., Environ. Sci. Technol., 1986, **20**, 133.
- [159] Buser H.R., Kjeller L.O., Swanson S.E., Rappe Ch., Environ. Sci. Technol., 1989, **23**, 1130.
- [160] Hise R.G., Chemosphere, 1990, **20**, 1723.
- [161] McKague B., Reeve D.W., Environ. Sci. Technol., 1994, **28**, 573.
- [162] Lin S., Carlson R.M., Environ. Sci. Technol., 1984, **18**, 743.
- [163] Young M.S., Uden P.C., Environ. Sci. Technol., 1994, **28**, 1755.
- [164] Bartkiewicz B., *Ścieki przemysłowe*, OW PW, Warszawa, 2000.
- [165] Koziorowski B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, WNT, Warszawa, 1980.
- [166] Śmiechowski K., *Produkcja skór a ochrona środowiska*, Politechnika Radomska, 1998.
- [167] Balasubramian S., Pugalenth V., Anuradha K., Chakradhar S., J. Environ. Sci. Health, 1999, **A(34)**, 461.
- [168] Ates E., Orhon D., Tünay O., Wat. Sci. Tech., 1997, **36**, 217.
- [169] Fiehn O., Vigelahn L., Kalnowski G., Reemtsma T., Jekel M., Acta Hydrochim. Hydrobiol., 1997, **25**, 11.
- [170] Klinkow N., Oleksy-Frenzel J., Jekel M., Wat. Res., 1998, **32**, 2583.
- [171] Michalec T., *Technologia garbarstwa i futrzarstwa. Ćwiczenia laboratoryjne*, Wyższa Szkoła Inżynierska im. K. Pułaskiego w Radomiu, Radom, 1996.
- [172] Cziczibabin A.E., *Podstawy chemii organicznej*, PWN, Warszawa, 1961.
- [173] PN-76, C-04623/01, Badania nad zawartością lignin i taniny. Oznaczanie lignin i taniny metodą kolorymetryczną z odczynnikiem WMF.
- [174] Chiavari G., Vitali P., Galletti G.C., J. Chromatogr., 1987, **392**, 426.
- [175] Hatano T., Yoshida T., Okuda T., J. Chromatogr., 1988, **435**, 285.
- [176] Tsotsos D., Wat. Sci. Tech., 1986, **18**, 69.
- [177] Talinli I., Wat. Sci. Tech., 1994, **29**, 175.
- [178] Garrote J.I., Bao M., Castro P., Bao M.J., Wat. Res., 1995, **29**, 2605.
- [179] Bilyk A., Szpadt R., J. Soc. Leather Technol. Chem., 1990, **74**, 41.
- [180] Jochimsen J.C., Schenk H., Jekel M.R., Hegemann W., Wat. Sci. Tech., 1997, **36**, 209.
- [181] Jochimsen J.C., Jekel M.R., Wat. Sci. Tech., 1997, **35**, 337.
- [182] Hoigne J., Bade H., Environ. Sci. Technol., 1978, **12**, 79.
- [183] Naumczyk J., Materiały Polsko-Duńskiej Konferencji Naukowo-Technicznej, Woda-Człowiek-Środowisko, Współczesność – Wyzwanie XXI Wieku, Kołobrzeg–Kopenhaga 2000, s. 209.
- [184] Morrison D.F., *Wielowymiarowa analiza statystyczna*, PWN, Warszawa, 1990.

## ELECTROOXIDATION IN THE PURIFICATION OF TANNERY WASTE WATER

### Summary

The studies into the purification of tannery wastewater showed that indirect electrooxidation, with the chlorine generated on the anode leads to full ammonia elimination and COD reduction of up to 77%. Of the six anodes tested, the most effective proved to be the  $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{PdO}_2$  (SPR) one. The equation describing the kinetics of COD reduction, the relationship between COD reduction and electrical charge and the relationship between the current efficiency of COD reduction and the initial concentration of the reagents were established. The wasterwaters were also subjected to advanced oxidation. The  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  method proved to be the most efficient – the COD reduction achieved was 78%. The effect of preliminary coagulation/electrocoagulation on the electrooxidation was also studied. The combined process – electrofenton + electrooxidation was also applied. The total COD reduction was higher than that achieved by only electrooxidation. The individual compounds present in raw and treated wasterwaters were determined by the GC-MS method.

## SPIS TREŚCI

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. WPROWADZENIE .....                                                                     | 3  |
| 2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA .....                                                                | 5  |
| 2.1. Podstawy elektrochemicznych metod oczyszczania ścieków .....                         | 5  |
| 2.2. Elektrody i elektrolizery .....                                                      | 9  |
| 2.3. Zastosowanie elektROUTLENIA w destrukcji zanieczyszczeń i oczyszczaniu ścieków ..... | 13 |
| 2.4. Reakcje chloru z zanieczyszczeniami obecnymi w ściekach .....                        | 16 |
| 2.4.1. Reakcje chloru z jonami amonowymi .....                                            | 16 |
| 2.4.2. Reakcje chloru i chloramin ze związkami zawierającymi grupę $\text{NH}_2$ .....    | 19 |
| 2.4.3. Reakcje chloru z innymi zanieczyszczeniami .....                                   | 22 |
| 2.5. Ścieki garbarskie .....                                                              | 25 |
| 2.5.1. Skład ścieków garbarskich .....                                                    | 25 |
| 2.5.2. Oczyszczanie ścieków garbarskich .....                                             | 28 |
| 3. METODYKA BADAWCZA .....                                                                | 29 |
| 3.1. Stosowane reaktory .....                                                             | 29 |
| 3.2. Wykonywane analizy .....                                                             | 32 |
| 4. BADANIA NAD WSTĘPNYM OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW .....                                       | 34 |
| 4.1. Zakres i przebieg badań .....                                                        | 34 |
| 4.2. Wyniki badań nad koagulacją i elektrokoagulacją .....                                | 35 |
| 4.3. Wyniki badań nad oczyszczaniem ścieków wysokoefektywnymi metodami utleniania .....   | 38 |
| 5. BADANIA NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW ZA POMOCĄ ELEKTROUTLENIA ANODOWEGO .....             | 42 |
| 5.1. Zakres i przebieg badań .....                                                        | 42 |
| 5.2. Wyniki badań nad elektROUTLENIANIEM jonów amonowych w roztworach wzorcowych .....    | 46 |
| 5.3. Wyniki badań nad elektROUTLENIANIEM zanieczyszczeń w ściekach rzeczywistych ..       | 55 |
| 5.4. Opis matematyczny procesu elektROUTLENIA zanieczyszczeń w ściekach garbarskich ..... | 83 |
| 5.5. Wyniki badań nad elektROUTLENIANIEM garbnika roślinnego .....                        | 92 |
| 6. BADANIA NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW Z ZASTOSOWANIEM PROCESU ELEKTRO-FENTONA .....        | 96 |
| 6.1. Zakres i przebieg badań .....                                                        | 96 |
| 6.2. Otrzymane wyniki. Wnioski .....                                                      | 97 |

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7. OZNACZANIE INDYWIDUALNYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH<br>METODĄ GC-MS ..... | 101 |
| 7.1. Zakres badań .....                                                        | 101 |
| 7.2. Otrzymane wyniki .....                                                    | 102 |
| 7.3. Dyskusja wyników. Wnioski .....                                           | 118 |
| 8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE .....                                        | 119 |
| Bibliografia .....                                                             | 123 |
| Summary .....                                                                  | 128 |



Cena zł 10,00