

WPLYW ELEKTROKOAGULACJI NA BIODEGRADOWALNOŚĆ ŚCIEKÓW WŁÓKIENNICZYCH

Lucyna Bilińska¹✉, Kazimierz Blus¹, Stanisław Ledakowicz²

¹ Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j., ul. Mickiewicza 29, 95-050 Konstantynów, Łódźki

² Katedra Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczńska 213, 90-924 Łódź

STRESZCZENIE

Przeprowadzono badania dotyczące oczyszczania syntetycznych i przemysłowych ścieków włókienniczych zawierających najbardziej powszechnie stosowany barwnik Reactive Black 5 (RB5) poprzez elektrokoagulację. Eksperymenty prowadzono w warunkach wysokiego zasolenia ($35 \text{ g} \times \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$) w środowisku silnie alkalicznym (pH 11–12). Warunki te są charakterystyczne dla kąpieli barwiących. Porównano efekty redukcji barwy i chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) przy zastosowaniu elektrod żelazowych (stalowych) i glinowych. Zbadano wartość pięciodobowego biologicznego zapotrzebowania na tlen (BZT_5). Zaobserwowano wysoką skuteczność redukcji zabarwienia około 90% w bardzo krótkim czasie 3 min w przypadku elektrod żelazowych i 10 min dla glinowych. Wykazano, iż efektywność redukcji zabarwienia zależy od materiału elektrod. Nie zaobserwowano znaczącej zmiany ChZT w przypadku obu typów elektrod, co powiązано z pozostawianiem części zanieczyszczeń w fazie ciekłej (produktów rozkładu RB5 oraz rozpuszczonych związków żelaza i glinu). Jednocześnie odnotowano 10-krotny wzrost BZT_5 po oczyszczeniu, co świadczy o zwiększeniu podatności na biodegradację badanych ścieków. Stwierdzono, że proces elektrokoagulacji jest złożony, a zjawiska fizyczne i chemiczne związane z materiałem elektrod i środowiskiem reakcji determinują jego przebieg.

Słowa kluczowe: elektrokoagulacja, ścieki włókiennicze, Reactive Black 5, recykling solanki, biodegradowalność

WSTĘP

Przychód z wytworzonych w 2016 roku wyrobów włókienniczych i odzieżowych został oszacowany na niemal 20 mld zł (PIOT, 2016), produkcja tekstyliów stanowi więc ważny składnik polskiego PKB. Niestety wiąże się ona z wysokim zużyciem surowców, a w szczególności wody. Zapotrzebowanie na wodę może wynosić od 100 do $250 \text{ dm}^3 \times \text{kg}^{-1}$ wytwarzanych wyrobów (Kalliala i Talvenmaa, 2000), co z kolei skutkuje powstawaniem znaczących ilości silnie obciążonych zanieczyszczeniami ścieków.

Ścieki włókiennicze charakteryzują się obecnością wielu substancji trudno ulegających biodegradacji, takich jak barwniki i detergenty, co może stanowić problem w przypadku kierowania ich do grupowych

miejskich oczyszczalni. Szczególnie uciążliwe z tego punktu widzenia może być wysokie zasolenie tych ścieków. Systemy oczyszczania ścieków komunalnych nie mają możliwości redukcji stężeń NaCl czy Na_2SO_4 , które są powszechnie używane przy barwieniu tekstyliów. W ten sposób oczyszczone, lecz nadal zasolone ścieki trafiają do rzek. Może mieć to istotne znaczenie w przypadku rzeki Ner, która jest odbornikiem oczyszczonych ścieków z regionu łódzkiego znanego z działalności włókienniczej.

Godnym zainteresowania sposobem oczyszczania zasolonych ścieków farbiarskich może być elektrokoagulacja. Polega ona na wytworzeniu koagulantu w warunkach *in situ* poprzez elektrolityczne rozpusz-

✉ i.bilinska@farbiarniabilinski.pl

czanie elektrod. Przechodzące do roztworu jony metali tworzą wodorotlenki, które z kolei mają zdolność do usuwania zanieczyszczeń. Proces elektrokoagulacji jest więc podobny do tradycyjnej koagulacji, chociaż towarzyszy mu wiele zjawisk związanych z przepływem ładunku elektrycznego, takich jak np. elektroliza wody oraz powstawanie tlenu i wodoru (Garcia-Segura i in., 2017).

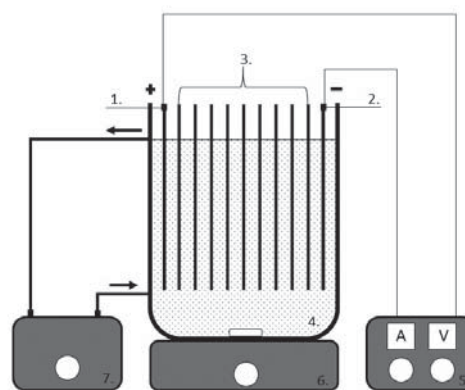
Jednocześnie elektrokoagulacja może być rozważana jako technika stosunkowo łatwa w zastosowaniu praktycznym, która z sukcesem mogłaby być zaimplementowana w przemyśle. Wiele doniesień literaturowych potwierdza jej skuteczność w przypadku ścieków włókienniczych (Kobyła i in., 2003, 2015, Bayramoglu i in., 2007, Aouni i in., 2009, Zodi i in., 2009, Zongo i in., 2009, Merzouk i in., 2010, Hossain i in., 2013, Ghanbari i Moradi, 2015, Naje i in., 2016) oraz roztworów barwników (Kobyła i in., 2006, Song i in., 2007, 2008, Şengil i Özacar, 2009, Aoudj i in., 2010, Merzouk i in., 2010, Phalakornkule i in., 2010, Wei i in., 2012, Mountassir i in., 2015, Mbacké i in., 2016, Bassyouni i in., 2017, Fajardo i in., 2017, Nandi i Patel, 2017). Żadne z wymienionych źródeł literaturowych nie opisuje elektrokoagulacji rzeczywistych ścieków po procesie barwienia charakteryzujących się stężeniem soli powyżej $15 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ i pH powyżej 10. Jedynie Sakthisharmila i współpracownicy prowadzili elektrokoagulację przy pH 11, przy czym maksymalne stężenie soli w badanych roztworach wynosiło $3 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ (Sakthisharmila i in., 2018).

Celem niniejszej pracy było porównanie efektywności oczyszczania syntetycznych i przemysłowych ścieków włókienniczych po procesie barwienia za pomocą elektrokoagulacji przy zastosowaniu elektrod glinowych i żelazowych (stalowych) w warunkach środowiska alkalicznego i przy wysokim stężeniu NaCl charakterystycznych dla rzeczywistych ścieków przemysłowych po procesie barwienia barwnikami reaktywnymi. Istotnym było także zbadanie wpływu procesu oczyszczania na biodegradowalność badanych ścieków.

MATERIAŁ I METODY

W badaniach wykorzystano zestaw laboratoryjny do prowadzenia procesu elektrokoagulacji, który składał się z reaktora przepływowego, pompy perystaltycznej i zasilacza z przetwornikiem mocy (rys. 1). Reaktor

wyposażony był w jedenaście elektrod (2 jednobiegunowe i 9 dwubiegunowych) o powierzchni 100 cm^2 każda. Naprzemiennie stosowano elektrody stalowe lub glinowe. Zastosowano dwie wartości natężenia prądu: 2 A w przypadku ścieków syntetycznych i 10 A dla ścieków przemysłowych (w celu utrzymania zbliżonego czasu i stopnia efektywności dla obu badanych typów elektrod). Gęstość prądu wynosiła odpowiednio: 20 i $100 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$.



Rys 1. Schemat stanowiska pomiarowego: 1. jednobiegunowa anoda, 2. jednobiegunowa katoda, 3. elektrody dwubiegunowe, 4. reaktor elektrochemiczny, 5. źródło zasilania, 6. mieszadło magnetyczne, 7. pompa

Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup: 1. monopolar anode, 2. monopolar cathode, 3. bipolar electrodes, 4. electrochemical cell, 5. power supply, 6. magnetic stirrer, 7. pump

Efektywność procesu oczyszczania badanych próbek oceniano na podstawie ubytku zabarwienia i wskaźnika ChZT. Oznaczono wskaźnik BZT_5 celem sprawdzenia podatności badanych ścieków na biodegradację.

Efekt usunięcia zabarwienia analizowano spektrofotometrycznie przy zastosowaniu spektrofotometru UV-Vis Helios firmy Thermo i wyrażono jako stopień redukcji barwy $R\%$, obliczony ze wzoru (1).

$$R\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

gdzie:

A_0 – absorbancja początkowa, $t = 0$ [s], A_t – absorbancja po czasie t .

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) oznaczano przy zastosowaniu standardowej metody dwuchromianowej (test LCK 514 i LCK 314) na aparacie HACH-LANGE DR 3500 zgodnie z procedurą podaną przez producenta.

Pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅) oznaczono w próbkach ścieków syntetycznych za pomocą testu LCK 555 (HACH-LANGE) na aparacie HACH-LANGE DR 3500 zgodnie z procedurą podaną przez producenta (metoda przeznaczona dla prób o małej objętości). Wodę przygotowaną do wykonania rozcieńczeń zaszczerpiono innokulum pobranym z oczyszczalni ścieków włókienniczych.

Wartość pH kontrolowano za pomocą miernika CP-411 (Elmetron, Polska). Przewodnictwo elektrolityczne mierzono za pomocą urządzenia wielofunkcyjnego CX-461 (Elmetron, Polska).

Badania przeprowadzone zostały na ściekach syntetycznych (wodny roztwór barwnika) i ściekach przemysłowych (kapiel po procesie barwienia) pochodzących z Zakładu Włókienniczego Biliński Sp. j. w Konstantynowie Łódzkim. Oba rodzaje ścieków zawierały Reactive Black 5, RB5 (Boruta-Zachem, Polska) – dwufunkcyjny barwnik reaktywny, azowy, stosowany do barwienia wyrobów tekstylnych z włókien celulozowych.

Skład ścieków syntetycznych i przemysłowych scharakteryzowano w tabeli 1.

Tabela 1. Wskaźniki charakteryzujące badane ścieki
Table 1. Characteristics of the synthetic and industrial wastewater

Wskaźnik, jednostka	Ścieki symulowane	Ścieki przemysłowe
pH	12	11,82
Przewodnictwo, mS×cm ⁻¹	36,91	57, 56
Stężenie NaCl, mg×dm ⁻³	35 000	–
COD, mgO ₂ ×dm ⁻³	384	1946
BZT ₅ , mgO ₂ ×dm ⁻³	6,8	–
Stężenie RB5, mg×dm ⁻³	500	790

WYNIKI BADAŃ

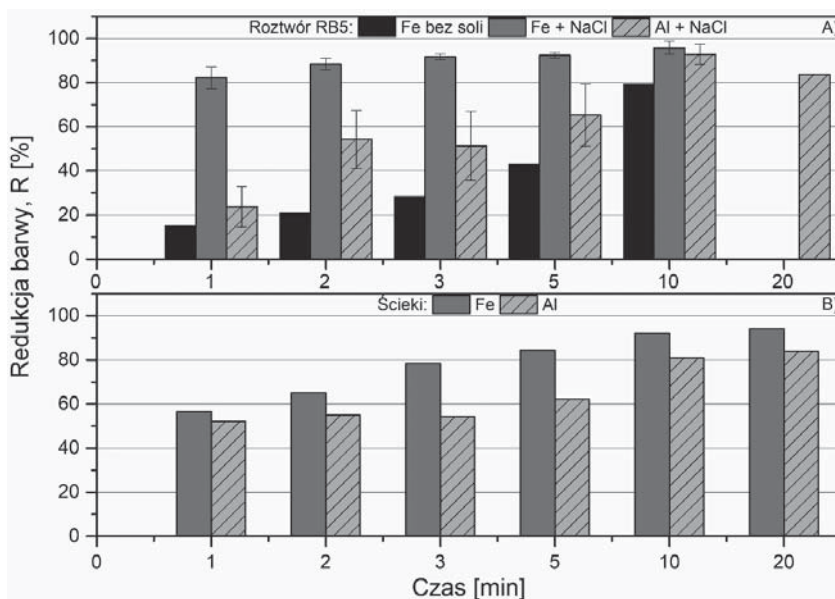
Na rysunku 2 zaprezentowano wyniki redukcji zabarwienia zarejestrowane w trakcie prowadzenia elektrokoagulacji z zastosowaniem elektrod żelazowych i glinowych. Badania te prowadzono w przypadku ścieków syntetycznych (rys. 2 A) i przemysłowych (rys. 2 B).

W przypadku ścieków syntetycznych (rys. 2 A), które stanowiły roztwory barwnika RB5 zawierające NaCl (tab. 1), odnotowano bardzo wysoką skuteczność redukcji zabarwienia zarówno w trakcie użycia elektrod żelazowych, jak i glinowych. Przy czym zaobserwowano, że zastosowanie elektrod żelazowych już po 3 min procesu skutkowało redukcją zabarwienia wynoszącą około 90%. Podobny stopień usunięcia barwy z wykorzystaniem elektrod glinowych wymagał prowadzenia procesu przez 10 min, a dalsze przedłużanie procesu do 20 minut nie spowodowało większego ubytku barwy (proces z użyciem elektrod żelazowych prowadzono 10 minut).

Zaobserwowano, iż odbarwienie było mniej efektywne w roztworach o niskiej przewodności właściwej (a wysokim oporze). W przypadku roztworu RB5 bez NaCl (rys. 2 A) redukcja zabarwienia była najniższa. Odnotowano przy tym znaczący wzrost temperatury takiej mieszaniny reakcyjnej (po 10 minutach proces przerwano ze względów bezpieczeństwa).

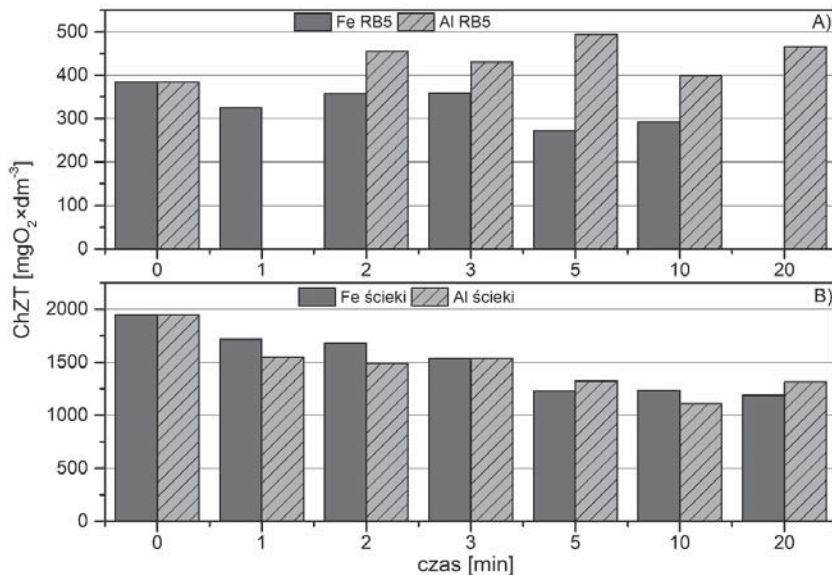
Usunięcie barwy ścieków przemysłowych (rys. 2 B) było niższe, lecz zbliżone do tego uzyskanego dla ścieków syntetycznych. W tym przypadku również zaobserwowano większą efektywność odbarwiania przy zastosowaniu elektrod żelazowych.

Rysunek 3 prezentuje wyniki zmiany ChZT uzyskane w trakcie elektrokoagulacji z zastosowaniem elektrod żelazowych i glinowych w przypadku ścieków syntetycznych (rys. 3 A) i przemysłowych (rys. 3 B). Zaobserwowano, iż zastosowanie elektrod glinowych znacząco podnosi wskaźnik ChZT przy oczyszczaniu ścieków syntetycznych. Przy zastosowaniu elektrod żelazowych obserwowano nieznaczną, ale sukcesywną redukcję wskaźnika ChZT. Pozwala to sądzić, iż zanieczyszczenia mogły zostać przeniesione z fazy ciekłej do osadu lub częściowo zredukowane. Nie odnotowano natomiast wzrostu ChZT podczas elektrokoagulacji ścieków przemysłowych (rys. 3 B). Redukcja tego wskaźnika była podobna w przypadku użycia obu typów elektrod.



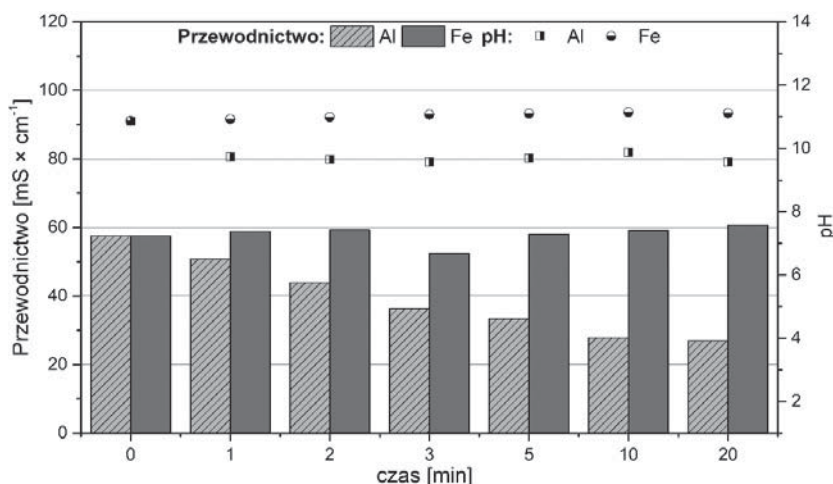
Rys. 2. Usunięcie barwy w trakcie elektrokoagulacji z zastosowaniem elektrod żelazowych (Fe) i glinowych (Al): A) ścieków syntetycznych, B) ścieków przemysłowych

Fig. 2. Color removal during electrocoagulation using iron (Fe) and aluminum (Al) electrodes: A) synthetic wastewater, B) industrial wastewater



Rys. 3. Zmiana wskaźnika ChZT w trakcie elektrokoagulacji z zastosowaniem elektrod żelazowych (Fe) i glinowych (Al) dla: A) ścieków syntetycznych, B) ścieków przemysłowych

Fig. 3. COD removal during electrocoagulation using iron (Fe) and aluminum (Al) electrodes for: A) synthetic wastewater, B) industrial wastewater



Rys. 4. Zmiany pH i przewodnictwa elektrolitycznego w trakcie elektrokoagulacji ścieków przemysłowych z użyciem elektrod żelazowych (Fe) i glinowych (Al)

Fig. 4. Changes of pH and electrolytic conductivity for the electrocoagulation of industrial wastewater using iron (Fe) and aluminum (Al) electrodes

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów pH i przewodnictwa elektrolitycznego w procesie elektrokoagulacji ścieków przemysłowych z użyciem elektrod żelazowych i glinowych. W przypadku zastosowania elektrod glinowych zaobserwowano spadek wartości pH i przewodnictwa elektrolitycznego w trakcie prowadzenia procesu. Przy zastosowaniu elektrod żelazowych zjawiska nie odnotowano.

Oznaczono wartości wskaźnika BZT₅ w przypadku ścieków syntetycznych przed elektrokoagulacją i po 6, 10 i 20 minutach prowadzenia procesu z zastosowaniem elektrod żelazowych. Wartości BZT₅ wynosiły odpowiednio: 6,8; 24; 44; 72 mg O₂ × dm⁻³.

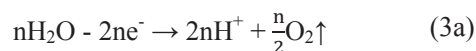
DYSKUSJA

Elektrokoagulacja jest procesem złożonym, gdzie równocześnie zachodzą reakcje elektrochemiczne, chemiczne, koagulacja, sedymentacja pod wpływem siły ciężkości oraz flotacja za sprawą tworzących się pęcherzyków gazów. Dlatego na wytłumaczenie otrzymanych wyników składa się kilka powiązanych ze sobą zjawisk.

W trakcie elektrokoagulacji pod wpływem reakcji elektrochemicznych następuje wydzielenie jonów metalu Mⁿ⁺ na anodzie zgodnie z równaniem (2):



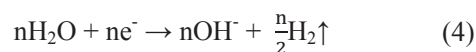
Na anodzie może zachodzić konkurencyjna reakcja wydzielenia tlenu z cząsteczek wody, co zapisano w równaniu (3):



Równocześnie może dochodzić do wydzielenia cząsteczek chloru, gdy w mieszaninie reakcyjnej występuje NaCl, zwłaszcza gdy jest obecny w wysokim stężeniu – reakcja (3b):



Jednocześnie na katodzie zachodzi redukcja cząsteczek wody i wydzielenie wodoru i jonów OH⁻ (4):



Wydzielone z anody jony metalu Mⁿ⁺ reagują spontanicznie z powstającymi na katodzie jonami OH⁻ tworząc wodorotlenki.

W masie roztworu reakcyjnego wydzielony metal znajduje się na różnych stopniach utlenienia w wielu formach (jony, związki chemiczne). W zależności od pH środowiska w zróżnicowanych stosunkach równowagowych mogą koegzystować odpowiednio: Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₂²⁺, Fe(OH)⁺, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Fe(OH)₄⁻. Glin może występować jako: Al³⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₂²⁺, Al(OH)₃, Al(OH)₄⁻. Jednocześnie w trakcie elektrokoagulacji w masie miesza-

niny reakcyjnej może powstawać szereg związków polimerowych, wodorotlenków, tlenków i hydratów: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5^{3+}$ oraz $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ (Garcia-Segura i in., 2017, Sakthisharmila i in., 2018).

Przedstawione związki różnią się rozpuszczalnością, co wpływa na ich zdolność do koagulowania zanieczyszczeń. Najlepszymi koagulantami są nierozpuszczalne wodorotlenki: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oraz $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ich stężenie jest najwyższe przy wartości pH pomiędzy 7–9 dla żelaza i 4,1–6,5 dla glinu. Wymienione wodorotlenki Fe^{3+} oraz Al^{3+} mają właściwości amfoteryczne. Z ich roztworów w środowisku silnie alkalicznym otrzymać można hydroksożelaziany, np.: $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$ – tetrahydroksożelazian (II) sodowy, $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{OH})_{48}] \times 5-6 \text{H}_2\text{O}$ – ośmiohydroksożelazian (III) sodowy oraz hydroksogliniany, np. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, których obecność może negatywnie wpływać na proces elektrokoagulacji. W środowisku o pH powyżej 10, jak w przypadku omawianych ścieków włókienniczych, rozpuszczone żelaziany i gliniany zawierające zaabsorbowane cząsteczki barwnika lub tworzące sole z cząsteczkami barwnika oraz produktami rozkładu mogą pozostawać w roztworze. Zjawisko to może tłumaczyć niecałkowite usunięcie barwy badanych ścieków. Przy każdej podanej dawce koagulantu tworzy się stan równowagowy między barwnikiem strąconym w osadzie, a tym pozostającym w roztworze. Pozostawanie części zanieczyszczeń w fazie ciekłej może być wytłumaczeniem braku wyraźnego spadku ChZT (rys. 2), a nawet jego wzrostu w przypadku użycia elektrod glinowych (rys. 2 A). Należy wspomnieć, iż glin ma silne właściwości kompleksujące, co mogło skutkować powstawaniem licznych hydrokompleksów pozostających częściowo w fazie ciekłej. Następstwem powstawania tych związków był zaobserwowany spadek wartości pH i przewodnictwa mieszaniny reakcyjnej (rys. 3) w wyniku przyłączenia do nich jonów OH^- .

Istotną cechą badanych ścieków wpływającą na przebieg elektrokoagulacji jest niezwykle wysokie stężenie NaCl . Determinuje ono wydzielanie gazowego chloru na anodzie w wyniku utleniania jonów Cl^- , jak podano wcześniej w reakcji (3b). Przy jednocześnie wysokim stężeniu NaOH może tworzyć się podchloryn sodowy (5), ulegający następnie reakcji dysproporcjonowania (6) (Sakthisharmila i in., 2018):

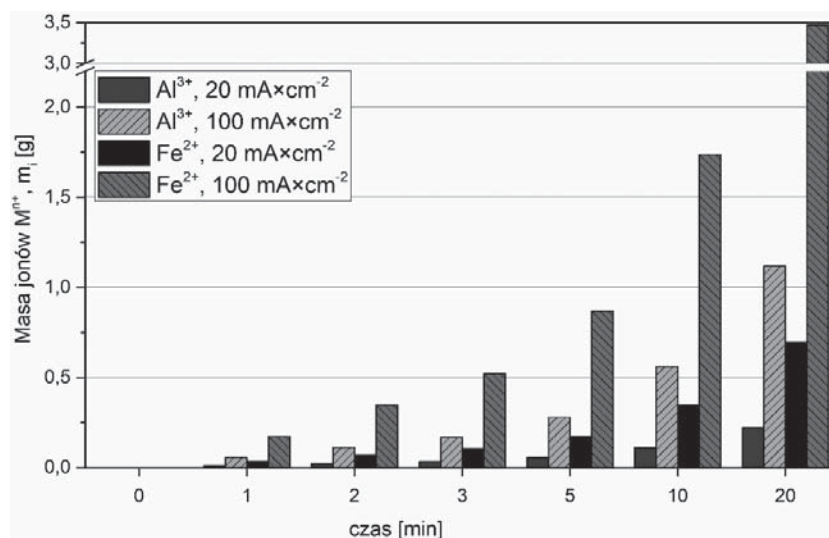


Powstający w reakcji (3b) chlor gazowy i (5) podchloryn sodowy mają właściwości utleniające. Ich obecność mogłaby się przyczynić do zwiększenia globalnej efektywności elektrokoagulacji w wyniku utleniania cząsteczek zanieczyszczeń (barwnika i jego produktów rozkładu) (Sakthisharmila i in., 2018) oraz wodorotlenku żelaza (II) do wodorotlenku żelaza (III). Jednakże powstający w środowisku silnie alkalicznym anion ClO^- (0,88 V) posiada znacznie niższy potencjał utleniający niż występujący w środowisku kwaśnym kwas podchloryny (1,49 V). Prawdopodobnym jest także, że anodowa reakcja (3b) może ograniczać powstawanie tlenu w reakcji (3a), gdyż tlen posiada niższy potencjał półogniwa niż chlor (Pigoń i Ruziewicz, 2005). Opisane zjawiska mogą wpływać na ograniczenie występowania warunków utleniających.

Podczas eksperymentów zaobserwowano występowanie badanego barwnika RB5 w formie zredukowanej. W trakcie procesu nastąpiła redukcja wiązań azowych RB5 do wiązań hydrazynowych. Za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC, po odpowiednim wywołaniu chromatogramów przy zastosowaniu odczynnika Ehrlicha oraz poprzez diazowanie a następnie sprzęganie, stwierdzono występowanie w mieszaninie poreakcyjnej dwóch amin (wyniki niepokazane w pracy). Wnioskować można zatem, iż w trakcie procesu elektrokoagulacji dominują warunki redukujące związane z wydzielaniem wodoru na katodzie (reakcja (4)) oraz żelaza II na anodzie (reakcja (2)).

Stwierdzenie występowania w mieszaninie poreakcyjnej produktów rozkładu RB5 o niższej masie cząsteczkowej może być wytłumaczeniem wzrostu wskaźnika BZT_5 . Ponadto w wyniku oczyszczania wartość BZT_5/ChZT wzrosła od 0,02 w przypadku ścieków surowych do 0,15 (po 10 min) i następnie 0,24 (po 20 min), co świadczy o znaczącym wzroście podatności na biodegradację. Badane ścieki po zastosowaniu elektrokoagulacji można poddawać oczyszczaniu biologicznemu.

Innym ważnym czynnikiem wpływającym na efektywność elektrokoagulacji jest dawka powstającego w trakcie procesu koagulantu. Zależy ona bezpośrednio od ilości wydzielonych jonów M^{n+} . Zależność tę opisuje prawo Faradaya (7):



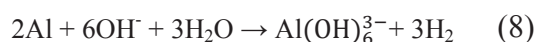
Rys. 5. Teoretyczna masa jonów M^{n+} wydzielonych na anodzie w przypadku zastosowania elektrod glinowych (Al) i żelazowych (Fe) przy gęstości prądu 20 i 100 $mA \times cm^{-2}$

Fig. 5. The theoretical mass of M^{n+} ions evolved on the anode when using aluminum (Al) and iron (Fe) electrodes at a current density of 20 and 100 $mA \times cm^{-2}$

$$m_i = k_i \times I \times t \quad (7)$$

gdzie: masa i -tego produktu elektrolizy [g], I – natężenie prądu [A], t – czas prowadzenia elektrolizy [s], k_i – równoważnik elektrochemiczny ($k_i = M_i \times (z_i \times F)^{-1}$); M_i – masa molowa wydzielonego produktu [$g \times mol^{-1}$], z_i – liczba ładunkowa reakcji utleniania bądź redukcji, F – stała Faradaya [$C \times mol^{-1}$].

Jak można zaobserwować na rysunku 5, masa wydzielonych na anodzie jonów M^{n+} silnie zależy od materiału elektrod oraz czasu prowadzenia procesu. Przy zastosowaniu takiego samego natężenia prądu zasilającego elektrolizer po określonym czasie teoretyczna masa jonów Fe^{2+} będzie zawsze wyższa niż Al^{3+} . Jednakże w środowisku silnie alkalicznym elektrody glinowe reagują z jonami hydroksylowymi zgodnie z równaniem (8):



O zachodzeniu reakcji (6) może świadczyć znacznie większy ubytek masy elektrod glinowych niż wynikałoby to z równania Faradaya. Elektrody glinowe w środowisku silnie alkalicznym samoczynnie roztwarzają się do glinianów sodowych o słabszych właściwościach koagulacyjnych niż wodorotlenki glinu.

Spadek wartości pH ścieków potwierdza, że dominującą może być reakcja chemiczna przedstawiona równaniem (8). W trakcie procesu znacznie wzrasta temperatura mieszaniny reakcyjnej.

PODSUMOWANIE

Elektrokoagulacja jest procesem złożonym, a efektywność oczyszczania ścieków zależy od wielu czynników i zjawisk. W przeprowadzonym eksperymencie wykazano, iż rodzaj zastosowanych elektrod oraz właściwości oczyszczanych ścieków mają kluczowe znaczenie w przebiegu procesu. Zaobserwowano znacznie wyższą efektywność usuwania barwy w przypadku zastosowania elektrod żelazowych przy jednoczesnej redukcji ChZT o ok. 20–30%. Przy prowadzeniu procesu z użyciem elektrod glinowych w środowisku silnie alkalicznym zachodzą reakcje chemiczne pomiędzy glinem a jonami hydroksylowymi. Elektrody glinowe zostają chemicznie rozpuszczane i powstają kompleksy hydroksysoli glinu (spadek wartości pH i przewodnictwa). Ponadto zaobserwowano, iż w trakcie procesu elektrokoagulacji (zarówno w przypadku użycia elektrod żelazowych, jak i glinowych) dominują warunki redukcyjne związane z wydzielaniem wodoru

na katodzie. Reaktywny barwnik RB5 ulega redukcji do hydrazyn i amin aromatycznych. Wstępowanie w mieszaninie poreakcyjnej produktów rozkładu RB5 przyczynia się do wzrostu wskaźnika BZT₅ w stosunku do ścieków surowych i świadczy o zwiększeniu podatności na biodegradację oczyszczonych ścieków. Praktycznie niebiodegradowalne ścieki włókiennicze po zastosowaniu elektrokoagulacji można poddać dalszemu oczyszczaniu na drodze biologicznej.

PIŚMIENNICTWO

- Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M., Hamitouche, H., (2010). Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 49 (11), 1176–1182. doi: 10.1016/j.cep.2010.08.019
- Aouni, A., Fersi, C., Ben Sik, Ali, M., Dhahbi, M., (2009). Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process. *J. Hazard. Mater.*, 168 (2–3), 868–874. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.112
- Bassyouni, D.G., Hamad, H.A., El-Ashtoukhy, E.S.Z., Amin, N.K., El-Latif, M.M.A., (2017). Comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye Acid Brown 14 in aqueous medium. *J. Hazard. Mater.*, 178–187. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.045
- Bayramoglu, M., Eyvaz, M., Kobya, M., (2007). Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation. *Economical evaluation. Chem. Eng. J.*, 128 (2–3), 155–161. doi: 10.1016/j.cej.2006.10.008
- Fajardo, A.S., Martins, R.C., Silva, D.R., Martínez-Huitle, C.A., Quinta-Ferreira, R.M., (2017). Dye wastewaters treatment using batch and recirculation flow electrocoagulation systems. *J. Electroanal. Chem.*, 801 (July), 30–37. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.07.015
- Garcia-Segura, S., Eiband, M.M.S.G., de Melo, J.V., Martínez-Huitle, C.A., (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *J. Electroanal. Chem.*, 801 (July), 267–299. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.07.047
- Ghanbari, F., Moradi, M., (2015). A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (1), 499–506. doi: 10.1016/j.jece.2014.12.018
- Hossain, M.M., Mahmud, M.I., Parvez, M.S., Cho, H.M., (2013). Impact of current density, operating time and pH of textile wastewater treatment by electrocoagulation process. *Environ. Eng. Res.*, 18 (3), 157–161. doi: 10.4491/eer.2013.18.3.157
- Kalliala, E., Talvenmaa, P., (2000). Environmental profile of textile wet processing in Finland. *J. Clean. Prod.*, 8 (2), 143–154. doi: 10.1016/S0959-6526(99)00313-3
- Kobya, M., Can, O.T., Bayramoglu M., (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 100 (1–3), 163–178. doi: 10.1016/S0304-3894(03)00102-X
- Kobya, M., Demirbas, E., Can, O.T., Bayramoglu M., (2006). Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, 132 (2–3), 183–188. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.084
- Kobya, M., Gengec, E., Demirbas E., (2015). Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 101, 87–100. doi: 10.1016/j.cep.2015.11.012
- Mbacké, M.K., Kane, C., Diallo, N.O., Diop, C.M., Chauvet F., Comtat M., Tzedakis T., (2016). Electrocoagulation process applied on pollutants treatment- experimental optimization and fundamental investigation of the crystal violet dye removal. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4 (4), 4001–4011. doi: 10.1016/j.jece.2016.09.002
- Merzouk, B., Madani, K., Sekki, A., (2010). Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination*, 250 (2), 573–577. doi: 10.1016/j.desal.2009.09.026
- Mountassir, Y., Benyaich, A., Berçot, P., Rezrazi, M., (2015). Potential use of clay in electrocoagulation process of textile wastewater: Treatment performance and flocs characterization. *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (4), 2900–2908. doi: 10.1016/j.jece.2015.10.004
- Naje, A.S., Chelliapan, S., Zakaria, Z., Abbas, S.A., (2016). Electrocoagulation using a rotated anode: A novel reactor design for textile wastewater treatment. *J. Environ. Manage.*, 176, 34–44. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.03.034
- Nandi, B.K., Patel, S., (2017). Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. *Arab. J. Chem.*, 10, S2961–S2968. doi: 10.1016/j.arabjc.2013.11.032
- Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B., Nuyut, T., (2010). Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *J. Environ. Manage.*, 91 (4), 918–926. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.11.008
- Pigoń K., Ruziewicz, Z., (2005). *Chemia fizyczna. 1, Podstawy fenomenologiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN.
- PIOT, Employers Association of the Polish Textile and Clothing Industry, 2016. Annual Business Newsletter of the Textile Industry 2016.
- Sakthisharmila, P., Palanisamy, P.N., Manikandan, P., (2018). Removal of benzidine based textile dye using different metal hydroxides generated in situ electrochemical treatment- A comparative study. *J. Clean. Prod.*, 172, 2206–2215. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.192
- Şengil, I.A., Özacar, M., (2009). The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation

- using sacrificial iron electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 161 (2–3), 1369–1376. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.100
- Song, S., He, Z., Qiu, J., Xu, L., Chen, J., (2007). Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters. *Sep. Purif. Technol.*, 55 (2), 238–245. doi: 10.1016/j.seppur.2006.12.013
- Song, S., Yao, J., He, Z., Qiu, J., Chen, J., (2008). Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, 152 (1), 204–210. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.104
- Wei, M.C., Wang, K.S., Huang, C.L., Chiang, C.W., Chang, T.J., Lee, S.S., Chang, S.H., (2012). Improvement of textile dye removal by electrocoagulation with low-cost steel wool cathode reactor. *Chem. Eng. J.*, 192, 37–44. doi: 10.1016/j.cej.2012.03.086
- Zodi, S., Potier, O., Lapicque, F., Leclerc, J.P., (2009). Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. *Sep. Purif. Technol.*, 69 (1), 29–36. doi: 10.1016/j.seppur.2009.06.028
- Zongo, I., Maiga, A.H., Wéthé, J., Valentin, G., Leclerc, J.P., Paternotte, G., Lapicque, F., (2009). Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance. *J. Hazard. Mater.*, 169 (1–3), 70–76. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.072

EFFECT OF ELECTROCOAGULATION ON BIODEGRADABILITY OF TEXTILE WASTEWATER

ABSTRACT

The study concerns the purification of synthetic and industrial textile wastewater containing the most common dye, Reactive Black 5 (RB5), by electrocoagulation. The experiments were carried out under conditions of high salinity ($35 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ NaCl) in a strongly alkaline environment (pH 11–12). These conditions are characteristics of dye-baths. The color and chemical oxygen demand (COD) removal were compared while the use of iron (steel) and aluminum (iron) electrodes. The biological oxygen demand (BOD_5) was tested as well. High efficiency of color removal, about 90%, was observed in a very short time: 3 and 10 minutes for iron and aluminum electrodes, respectively. The experiments showed that the effectiveness of color reduction depends on the material of the electrodes. However, there was no significant reduction in COD for both types of electrodes, which was related to the residual impurities in the liquid phase (by-products of RB5 and dissolved iron and aluminum compounds). At the same time, the BOD_5 increased 10 times after the purification, which indicates enhance in biodegradability of the wastewater. The main conclusion was that the electrocoagulation is a complex process, which is determined by the physical and chemical phenomena associated with the electrodes material as well as the environment of the reaction.

Key words: electrocoagulation, textile wastewater, Reactive Black 5, brine recycling, biodegradability

