

Sylwia JANISZEWSKA, Andrzej JODŁOWSKI*

WPLYW ELEKTROKOAGULACJI NA ELIMINACJĘ *E. COLI* Z SZAREJ WODY PODCZAS DEZYNFEKCJI PODCHLORYNEM SODU

W artykule przedstawiono wyniki badań nad eliminacją bakterii *E. coli* podczas oczyszczania szarej wody powstającej podczas kąpieli. Szarą wodę oczyszczano stosując metodę elektrokoagulacji i filtracji, a dezynfekcję przeprowadzono z użyciem podchlorynu sodowego. Całkowite usuwanie bakterii *E. coli* uzyskano w wyniku zastosowania elektrokoagulacji przy gęstości prądu 10,9 mA/cm² w czasie 60 minut oraz dawki chloru 0,5 mg/dm³ przy czasie kontaktu 60 minut.

1. WSTĘP

Zastosowanie dualnych instalacji wodociągowo-kanalizacyjnych w budynkach stwarza możliwość segregacji powstających strumieni wód zużytych. Woda czarna powstająca w toaletach musi być odprowadzana do miejskiego lub lokalnego systemu kanalizacyjnego, natomiast woda szara powstająca m.in. podczas mycia i prania, a więc woda zużyta o znacznie mniejszym stopniu zanieczyszczenia, może zostać powtórnie wykorzystana po poddaniu jej odpowiedniemu procesowi oczyszczania. Odzyskana woda może zostać wykorzystana do spłukiwania toalet, utrzymania czystości, nawadnianiu terenów zielonych itp. Dużą popularnością w systemach oczyszczania szarej wody stosowanych na świecie na obszarach o intensywnej zabudowie cieszą się urządzenia wykorzystujące technologie membranowe, głównie biologiczne reaktory membranowe (MBR) [7,9]. Ich stosowanie wymaga jednak znacznych nakładów inwestycyjnych oraz powoduje konieczność ponoszenia istotnych kosztów eksploatacyjnych. Procesem wykorzystywanym dotychczas w niewielkim stopniu w oczyszczaniu szarej wody jest elektrokoagulacja (EK) [8]. Zapewnia ona znaczny

* Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, 90-924 Łódź, al. Politechniki 6

stopień usuwania zanieczyszczeń występujących w szarej wodzie, w tym także umożliwia uzyskanie określonego stopnia eliminacji mikroorganizmów. Należy jednak wziąć pod uwagę, że podobnie jak w przypadku innych technik zaawansowanego oczyszczania ścieków niezbędną, operacją zapewniającą bezpieczeństwo sanitarne odzyskanej wody jest dezynfekcja. Zanieczyszczenie mikrobiologiczne szarej wody stwarza potencjalne ryzyko zdrowotne podczas jej powtórnego wykorzystania [3].

Jako cel pracy przyjęto określenie stopnia usuwania bakterii *Escherichia coli* z szarej wody o niskim stopniu zanieczyszczenia. W badaniach poddano oczyszczaniu wodę odprowadzaną z wanny kąpielowej. Jako środek dezynfekcyjny zastosowano podchloryn sodu, a operacją poprzedzającą dezynfekcję była elektrokoagulacja z wykorzystaniem elektrody glinowej.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. SZARA WODA WYKORZYSTANA W BADANIACH

Przedmiotem badań była woda powstająca podczas kąpieli w wannie. W toku tej czynności użyto szamponu i odżywki do włosów GLISS KUR firmy Schwarzkopf oraz żelu pod prysznic Senses firmy AVON. Przed kąpielą wannę umyło mleczkiem do czyszczenia CIF. Wodę po kąpieli pobrano do pojemnika 20 dm³ i przewieziono do laboratorium. Charakterystykę fizyczno-chemiczną szarej wody wykorzystanej w badaniach przedstawiono w tabeli 1.

2.2. REALIZACJA PROCESU ELEKTROKOAGULACJI

W badaniach wykorzystano elektrolizer typu EP-4 (Sp. Pracy Metalowców „Nysa”) umożliwiający regulację natężenia prądu stałego. Urządzenie było wyposażone w mieszadło magnetyczne zapewniające dobre warunki hydrodynamiczne przebiegu procesu. Jako komorę reakcyjną zastosowano zlewkę laboratoryjną o pojemności 600 cm³. Objętość cieczy poddawanej oczyszczaniu wynosiła 500 cm³. W cieczy zanurzone zostały elektrody aluminiowe o ogólnej efektywnej powierzchni 27,5 cm². Odległość pomiędzy elektrodami wynosiła 10 mm. Proces prowadzono bez korekty odczynu. Czasy trwania procesu EK zmieniano w granicach od 5 do 60 minut. Proces prowadzono stosując gęstości prądu 2,9 mA/cm², 3,6 mA/cm² oraz 10,9 mA/cm². Ciecz uzyskaną w wyniku przeprowadzenia reakcji o określonym czasie trwania poddawano filtracji z wykorzystaniem sączka bibułowego. Proces przebiegał w temperaturze 20±0,2 °C.

Tabela 1. Charakterystyka surowej szarej wody pochodzącej z kąpeli oraz oczyszczonej metodą elektrokoagulacji-filtracji.

Wskaźniki	Woda surowa	Woda po elektrokoagulacji
ChZT, mg O ₂ /dm ³	380	60
OWO, mg O ₂ /dm ³	18	12
Mętność, NTU	8,7	2,5
pH	8,2	9,3
Bakterie <i>E. coli</i> , jtk/100 cm ³	4,2·10 ⁵	6,0·10 ⁴
Azot ogólny, mg N/dm ³	1,0	0,4
Detergenty anionowe, mg/dm ³	175	24
Detergenty niejonowe, mg/dm ³	0,2	0,0

2.3. SPOSÓB BADAŃ NAD SKUTECZNOŚCIĄ DEZYNFEKЦИИ Z UŻYCIEM PODCHLORYNU SODU

W procesie dezynfekcji wykorzystano podchloryn sodu o stężeniu 2,16 mg Cl₂/dm³. Zastosowano dawki chloru z przedziału 0,5-6,5 mg Cl₂/dm³. Dezynfekcję prowadzono w kolbach szklanych o pojemności 500 cm³. Objętość próbek wody poddawanej chlorowaniu wynosiła 250 cm³. Dezynfekcję prowadzono przy pH 7 dokonując korekty z użyciem HCl i NaOH. Po wprowadzeniu środka dezynfekcyjnego próbki wymieszano i pozostawiono w zaciemnionym miejscu. Czas przebiegu procesu wynosił od 5 do 60 minut. Po określonym czasie dezynfekcji pobierano próbkę wody w celu oznaczenia chloru pozostałego, a następnie przerywano reakcję dodając 1 cm³ roztworu tiosiarczanu sodowego w celu późniejszego określenia liczebności bakterii *E. coli*. Chlorowanie prowadzono w temperaturze 20±0,2°C.

2.4. ZASTOSOWANE METODY ANALITYCZNE

Bakterie grupy *E. coli* typu termotolerancyjnego przyjęto jako wskaźnik zanieczyszczenia fekalnego szarej wody. Termotolerancyjne bakterie grupy *coli* (typu kałowego) to głównie szczepy *Escherichia coli* oraz nieliczne szczepy z rodzajów *Enterobacter*, *Citrobacter* i *Klebsiella*, które są zdolne do fermentacji laktozy w temperaturze 44-45°C. Liczebność bakterii oznaczano dokonując posiewu wgłębnego z wykorzystaniem podłoża chromogenego TBX-agar (<http://www.btl.com.pl/produktopis/37/1/468/>) według normy ISO 16649-2 dostosowanej do badania próbek wody. Agar TBX służy do wykrywania i oznaczania liczby β-glukuronidazo-dodatnich *E. coli*. Obecny w podłożu chromogen 5-bromo-4-chloro-indolilo β-D-glukuronid jest absorbowany przez komórki *E. coli* i rozkładany przez wewnątrzkomórkowy enzym glukuronidazę tych bakterii na barwny kompleks i glu-

kuronid, dzięki czemu *E. coli* rozwija się na podłożu TBX w postaci niebiesko-zielonych kolonii. Badaną wodę (objętość 1 cm³) umieszczano na szalce Petriego i zalewano pożywką TBX o temperaturze 44-47 °C. Wymieszany materiał z pożywką pozostawiono do zestalenia, umieszczając płytki Petriego w pozycji horyzontalnej. Próbkę z surową szarą wodą wprowadzano na szalki w stosunku 1:1 oraz rozcieńczono w stosunku 1:10. Próbkę szarej wody po elektrokoagulacji i filtracji nie rozcieńczano ze względu na niewielką liczebność bakterii w badanej wodzie. Przygotowane próbki inkubowano w cieplarni w temperaturze 44 °C przez 24 h w celu namnożenia bakterii. Po inkubacji zliczano wyrosłe kolonie i określano liczbę jednostek tworzących kolonie (jtk) w 100 cm³.

ChZT szarej wody oznaczono metodą dwuchromianową na podstawie normy PN-ISO 6060:20. Stężenie OWO i N_{og} określono wykorzystując analizator IL 550 TOC-TN firmy Hach-Lange. Pomiaru pH dokonywano przy użyciu pH-metru CP-505 firmy Elemetron. Mętność oznaczano wykorzystując mętnościomierz HACH 2100N IS TURBIDIMETER. Detergenty anionowe oznaczano według normy PN-EN 903:2002 przy użyciu błękitu metylenowego, a podczas oznaczania detergentów niejonowych wykorzystano procedurę przewidzianą normą PB/FCH/28/B:13.03.2009. W oznaczeniach kolorymetrycznych wykorzystano spektrofotometr UV-Vis U-2001 firmy Hitachi. Stężenie chloru pozostałego oznaczano metodą ortotolidynową według normy PN-ISO 7393-2: 2011.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

3.1. CHARAKTERYSTYKA SZAREJ WODY WYKORZYSTYWANEJ W BADANIACH

Szara woda powstała podczas kąpieli cechowała się znaczną zawartością detergentów, głównie anionowych (tabela 1). Stwierdzono wysoką wartość wskaźnika ChZT i stosunkowo niskie stężenie ogólnego węgla organicznego (OWO). Stosunek ChZT/OWO wynosił nieco ponad 20. Woda zużyta podczas kąpieli charakteryzowała się także niewielką zawartością związków azotowych. Odczyn zużytej wody był niemal obojętny. Wartości badanych wskaźników fizyczno-chemicznych zestawione w tabeli 1 układały się w przedziałach podanych w pracy [4].

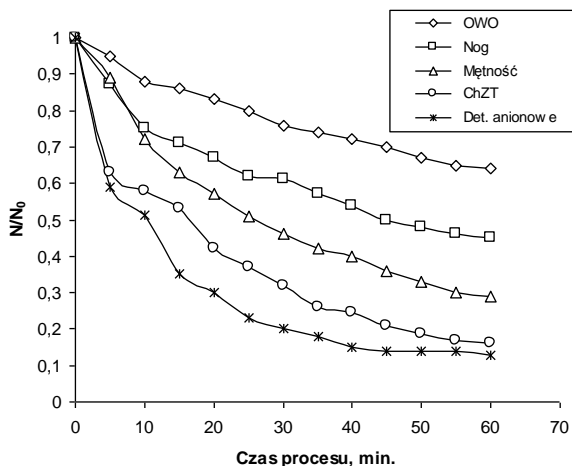
W surowej szarej wodzie stwierdzono obecność bakterii *E. coli*. Bakterie wskaźnikowe (bakterie z grupy *coli*, *Escherichia coli* i enterokoki) są wykrywane w szarej wodzie, co świadczy o możliwości występowania bakterii chorobotwórczych (*Salmonella*, *Campylobacter*), pierwotniaków (*Cryptosporidium*, *Giardia*) i wirusów (*rotavirus*, *Norovirus*) [10]. W pracy [1] zwrócono uwagę, że w szarej wodzie mogą występować również patogeny (*Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*). W pracy [4] podano, że liczebność bakterii grupy *coli* w szarej wodzie pochodzącej

z kąpieli może wynosić od 10 do $2,4 \times 10^7$ w 100 cm^3 , a bakterii fekalnych grupy *coli* od 0 do $3,4 \times 10^5$ w 100 cm^3 . Liczebność bakterii *E. coli* w szarej wodzie będącej przedmiotem badań oszacowano na $4,2 \times 10^5$ jtk/ 100 cm^3 wykorzystując metodykę opartą na zastosowaniu podłoża TBX. Metodę oznaczania liczebności bakterii *E. coli* z wykorzystaniem agaru TBX zastosowano także w pracy poświęconej oczyszczaniu szarej wody pochodzącej z gospodarstwa domowego z użyciem bioreaktora o przepływie pionowym z recyrkulacją [5]. Podana w tej pracy liczebność *E. coli* w surowej wodzie odprowadzanej z gospodarstwa domowego wynosiła $6,4 \times 10^4$ jtk/ 100 cm^3 .

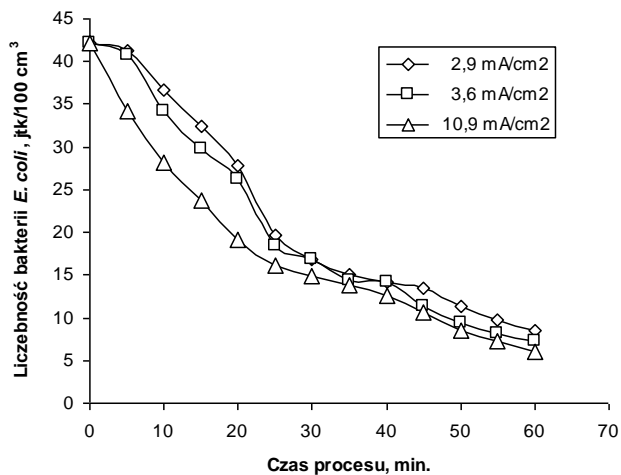
3.2. OCZYSZCZANIE SZAREJ WODY Z ZASTOSOWANIEM ELEKTROKOAGULACJI I FILTRACJI

Elektrokoagulacja jest prostą i skuteczną metodą oczyszczania wielu rodzajów ścieków zawierających koloidy, surfaktanty, emulsje olejowe, a także zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne, które mogą ulegać koagulacji. Proces opiera się na generowaniu koagulantu *in situ* w wyniku rozpuszczania anody glinowej lub żelazowej w wyniku zastosowania prądu stałego. Reakcją elektrochemiczną w przypadku użycia anody glinowej jest powstawanie kationu Al^{+3} , który hydrolizuje tworząc monomeryczne i polimeryczne wodorotlenki. W wyniku przeprowadzonej elektrokoagulacji i filtracji stwierdzono znaczne zmniejszenie wartości kontrolowanych wskaźników zanieczyszczenia. Skuteczność procesu w zależności od czasu jego trwania przedstawiono na rys. 1. Najlepsze wyniki uzyskano po zastosowaniu prądu o gęstości $10,9 \text{ mA/cm}^2$ i po 60 minutach trwania procesu. Obniżenie wartości wskaźnika ChZT po 60 minutach wyniosło 84%, a stężenie detergentów anionowych zmniejszyło się o 87%. Wartość ChZT oczyszczonej szarej wody obniżyła się do poziomu $60 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Mętność uległa zmniejszeniu o nieco ponad 70%. Mętność szarej wody oczyszczonej w procesie elektrokoagulacji i filtracji wyniosła 2,5 NTU. Zmniejszeniu uległo także stężenie azotu ogólnego (55%). Najmniejszą skuteczność zastosowanego sposobu oczyszczania odnotowano w przypadku OWO, ponieważ wyniosła ona jedynie 36%.

Na rys. 2 przedstawiono zmiany liczebności przeżywających bakterii *E. coli* w zależności od czasu trwania procesu elektrokoagulacji. Stopień eliminacji bakterii *E. coli* był zbliżony do stopnia obniżenia wartości wskaźników fizykochemicznych, głównie ChZT. Najwyższą skuteczność eliminacji bakterii *E. coli* (86%) uzyskano przy największej zastosowanej gęstości prądu ($10,9 \text{ mA/cm}^2$) i najdłuższym czasie prowadzenia procesu (60 min). Stopień eliminacji bakterii *E. coli* przy najmniejszej zastosowanej gęstości prądu ($2,9 \text{ mA/cm}^2$) po tym samym czasie trwania procesu wyniósł 80%.



Rys. 1. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń z szarej wody podczas elektrokoagulacji (gęstość prądu $10,9 \text{ mA/cm}^2$)

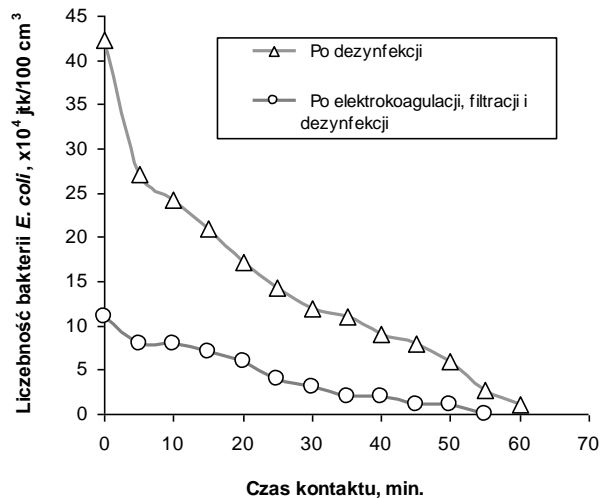


Rys. 2. Skuteczność usuwania bakterii *E. coli* z szarej wody podczas elektrokoagulacji (gęstość prądu $10,9 \text{ mA/cm}^2$)

Niezależnie od zastosowanej gęstości prądu można było badany przedział czasu podzielić na dwie części. W pierwszej, trwającej 25-30 minut, zaobserwowano szybki spadek liczebności przeżywających *E. coli* i nieco wolniejszy w drugiej części procesu. Można także zauważyć, że przy mniejszych gęstościach prądu nastąpiło pewne opóźnienie w eliminacji bakterii.

3.3. DEZYNFEKCJA SZAREJ WODY OCZYSZCZONEJ Z ZASTOSOWANIEM ELEKTROKOAGULACJI I FILTRACJI

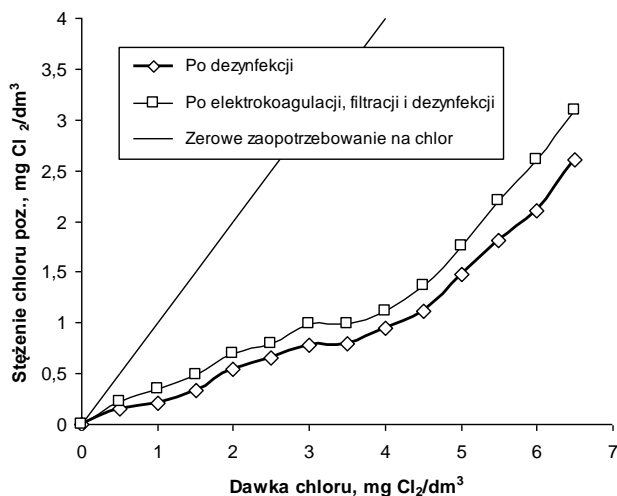
Chlor jest jednym z najczęściej stosowanych środków podczas dezynfekcji szarej wody [6,12]. Obecność substancji organicznych i nieorganicznych w wodzie zwiększa zapotrzebowanie na chlor [11]. Sugeruje się, że substancje organiczne występujące w wodzie zapewniają ochronę bakteriom przed ich dezaktywacją [13]. Organiczne substancje koloidalne mogą stanowić dla mikroorganizmów koloid ochronny, a tym samym hamować odkażające działanie chloru. Chlor ma jednak zdolność przenikania do komórek mikroorganizmów pomimo występowania substancji organicznych [2]. Na Rys. 3 przedstawiono porównanie eliminacji bakterii *E. coli* z surowej szarej wody w wyniku chlorowania oraz z wody oczyszczonej w procesie elektrokoagulacji i filtracji. Elektrokoagulacja z późniejszą filtracją wpłynęły na zmniejszenie liczebności komórek *E. coli*, co przyniosło możliwość skrócenia czasu skutecznej dezynfekcji.



Rys. 3. Liczebność bakterii *E. coli* w zależności od czasu kontaktu podczas dezynfekcji przy zastosowaniu dawki $0,5 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$

Eliminacja 99% bakterii *E. coli* z surowej szarej wody wymagałaby czasu przekraczającego 60 minut, natomiast po zastosowaniu oczyszczania w przyjętych warunkach elektrokoagulacji i filtracji uzyskano pełne usuwanie bakterii *E. coli* w czasie ok. 55 minut. Należy jednak zwrócić uwagę, że zastosowanie oczyszczania w postaci elektrokoagulacji i filtracji nie zapewniło istotnego usuwania rozpuszczonych substancji organicznych. Stosunkowo niski stopień eliminacji związków oznaczanych w postaci OWO dał o sobie znać podczas dezynfekcji. Na Rys. 4 przedstawiono zależność stężenia chloru pozostałego od dawki chloru wprowadzanego w dawkach od

0,5 do 6,5 mg Cl_2/dm^3 do surowej szarej wody i szarej wody poddanej oczyszczaniu metodę elektrokoagulacji przy czasie kontaktu 60 minut. Stężenie chloru pozostałego było większe w przypadku wody oczyszczonej, jednak różniło się znacznie od stężenia chloru dla wody pozbawionej zapotrzebowania na chlor. Widać także, że w wodzie oczyszczonej pozostały związki azotowe, które wpłynęły na przebieg krzywej chlorowej.



Rys. 4. Stężenie chloru pozostałego w zależności od dawki chloru przy czasie kontaktu 60 min

4. WNIOSKI

1. Stwierdzono, że w szarej wodzie pochodzącej z kąpielni występowały bakterie *E. coli* o liczebności $4,2 \times 10^5$ jtk/ 10 cm^3 .
2. Stopień usuwania bakterii *E. coli* z szarej wody w wyniku zastosowania elektrokoagulacji prowadzonej z wykorzystaniem elektrody glinowej przy gęstości prądu $10,9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ w czasie 60 minut wyniósł ok. 86%.
3. Całkowite usunięcie bakterii *E. coli* z szarej wody oczyszczonej w wyniku elektrokoagulacji i filtracji wymagało przeprowadzenia dezynfekcji z użyciem podchlorynu sodowego w dawce $0,5 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$ przy czasie kontaktu ok. 60 minut.

LITERATURA

- [1] BRIKS R., COLBOURNE J., HILLS S., HOBSON R., *Microbiological water quality in a large in-building, water recycling facility*, Water Science Technology, 2004, 50 (2), 165–172.
- [2] DIETRICH J.P., BASAGAOLU H., LOGE F.J., GINN T.R., *Preliminary assessment of transport processes influencing the penetration of chlorine into wastewater particles and the subsequent inactivation of particle-associated organisms*, Water Research, 2003 37, 139–149.
- [3] DIXON A.M., BUTLER D., FEWKES A., *Guidelines for greywater re-use: Health Issues*. J.CIWEM. 1999,13(10),322-326.
- [4] ERIKSSON E., AUFFARTH K., HENZE M., LEDNIN A., *Characteristics of grey wastewater*. Urban Water, 2002, 4, 85–104.
- [5] GROSS A., KAPLAN D., BAKER K., *Removal of chemical and microbiological contaminants from domestic greywater using a recycled vertical flow bioreactor (RVFB)*, Ecological Engineering, 2007, 3, 1107–1114.
- [6] JEFFERSON B., PALMER A., JEFFREY P., STUETZ R., JUDD S., *Grey water characterisation and its impact on the selection and operation of technologies for urban reuse*, Water Science and Technology, 2004, 50, 2.
- [7] LESJEAN B., GNIRSS R., *Grey water treatment with a membrane bioreactor operated at low SRT and Low HRT*. Desalination. 2006,199,432-434.
- [8] LIN C.J., LO A.L., KUO C.Y., WU C.H., *Pilot-scale electrocoagulation with bipolar aluminum electrodes for on-site domestic greywater reuse*. Jour. Env. Eng. 2005,131(3),491-495.
- [9] MERZ C., SCHEUMANN R., EL HAMOURI B., KRAUME M., *Membrane bioreactor technology for the treatment of greywater from a sports and leisure club*. Desalination, 2007, 215, 37-43.
- [10] OTTSON J., STENSTRÖM T.A., *Faecal contamination of greywater and associated microbial risks*, Water Research, 2003, 37 (3), 645–655.
- [11] WINWARD G. P., AVERY L.M., STEPHENSON T., JEFFERSON B., *Chlorine disinfection of grey water for reuse: Effect of organics and particles*, Water Research, 2008, 42, 483-491.
- [12] WINWARD G. P., AVERY L.M., STEPHENSON T., JEFFERSON B., *Essential oils for the disinfection of grey water*, Water Research, 2008, 42, 2260-2268.
- [13] VIRTO R., MANAS P.A., IVAREZ I., CONDON S., RASO J., *Membrane damage and microbial inactivation by chlorine in the absence and presence of a chlorine-demanding substrate*, Applied Environmental Microbiology, 2005, 71 (9), 5022–5028.

EFFECT OF ELECTROCOAGULATION ON *E. COLI* REMOVAL FROM GREY WATER DURING SODIUM HYPOCHLORITE DISINFECTION

Results of the studies on the elimination of bacteria *E. coli* during the treatment of gray water coming from the bathtub are presented in the article. The gray water was purified using the electrocoagulation-filtration method, and disinfection carried out by sodium hypochlorite. Complete removal of *E. coli* was achieved when the current density of 10.9 mA/dm³ during electrocoagulation lasting 60 minutes and the chlorine dosage of 0.5 mg/dm³ within 60 minutes of contact time were used.