



Zastosowanie reakcji Fentona do wspomagania biologicznego oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego

Dorota Krzemińska, Ewa Neczaj, Kamila Parkitna
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Dzięki dotacjom z Unii Europejskiej od 2004 obserwuje się intensywny rozwój sektora spożywczego w Polsce. Umożliwiły one zwiększenie produkcji i poprawę jakości otrzymywanych produktów oraz realizację nowych inwestycji [9].

Jedną z ważniejszych gałęzi produkcji spożywczej w Polsce jest produkcja mleka, co plasuje nas w pierwszej piątce wśród krajów Unii Europejskiej zaraz za krajami takimi jak Niemcy, Francja, Wielka Brytania i Holandia. Produkcja mleka w Polsce stanowi około 8% produkcji europejskiej [21]. Zakłady mleczarskie w zależności od wielkości i rodzaju produkcji oraz parku technologicznego mogą zużywać od 3 do 15 m³ wody/m³ produktu, a co za tym idzie wytwarzać znaczne ilości ścieków o zmiennym składzie [1]. Powodem utrudnień w oczyszczaniu ścieków z tej gałęzi przemysłu jest ich specyficzna charakterystyka (ścieki mleczarskie zawierają m.in. tłuszcz rozpuszczony i skrzystalizowany, węglowodany (laktozę) oraz białko w formie koloidalnej i skrępu, a także substancje pochodzące z procesów mycia). Problem z oczyszczaniem ścieków mleczarskich nie wynika tylko z bardzo wysokich parametrów, ale tak że z wahań ładunku w ciągu doby, profil produkcji, wykorzystywane surowce, poziom technologiczny, stosowane procesy mycia i dezynfekcji, ilość zużytej wody oraz wysokie koszty eksploatacji [1, 12, 24]. Wpływ mają również inne czynniki m.in. zaostrzające się wciąż przepisy prawne oraz wzrastający popyt na produkty mleczne.

Według listopadowego raportu FAO światowa produkcja mleka w tym roku będzie o 3 proc. wyższa w relacji rocznej i wyniesie 760 mln ton. Warto zwrócić uwagę, że jest to znacznie wyższy przyrost, niż notowano w ostatnich latach [25]. Komisja Europejska zaprezentowała dane z monitoringu (informacje z FAMMU/FAPA) branży mleczarskiej z 2012 roku. Wynika z nich iż, w ciągu pierwszych ośmiu miesięcy w porównaniu do analogicznego okresu roku 2011 łączna ilość mleka dostarczonego do zakładów przetwórczych w Unii Europejskiej była wyższa (o 1,24%) [26]. Bilansowe spożycie mleka w Polsce (nie licząc mleka zużytego do produkcji masła) według szacunków IERiGŻ-PIB wyniosło 193 litry na mieszkańca w ubiegłym roku i było o 12% większe niż w 2005 r., kiedy obniżyło się do poziomu nie notowanego od połowy dwudziestego wieku [23].

Dlatego poszukiwane są wciąż nowe sposoby pozwalające na zmniejszenie ilości produkowanych ścieków w branży mleczarskiej oraz metody ich oczyszczania.

Poprzedzanie procesu biologicznego chemicznym utlenianiem ścieków przemysłowych i zawartych w nich substancji toksycznych i nie ulegających biodegradacji może być skuteczną metodą oczyszczania (do substancji tych należą m.in.: pestycydy, fenole i ich pochodne, związki chlorowcoorganiczne, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, substancje powierzchniowo czynne, barwniki organiczne.) W układzie takim uzyskuje się obniżenie stężenia substancji organicznych trudno biodegradowalnych nawet o 90–98%, przy wartościach początkowych wskaźnika ChZT rzędu kilkuset lub nawet kilkudziesięciu tysięcy miligramów na litr. Wyniki takie uzyskano w licznych badaniach nad oczyszczaniem m.in. ścieków tekstylnych, z przemysłu elektronicznego oraz ścieków farmaceutycznych [8, 11, 14, 17, 22].

W przedstawionych w artykule badaniach podjęto próbę znalezienia metody, sposobu zwiększenia sprawności oczyszczania ścieków mleczarskich w komorach osadu czynnego typu SBR. Do tego celu wykorzystano należącą do zaawansowanych metod utleniania (ang. advanced oxidation process – AOPs) reakcję Fentona.

2. Ścieki mleczarskie

Ścieki z przemysłu mleczarskiego są mieszaniną ścieków organicznych (zawierających np. kazeinę, laktozę, tłuszcze) i nieorganicznych (np. środki chemiczne takie jak soda czy detergenty używane do płukania maszyn). Dodatkowo zalicza się do nich ścieki z chłodzenia i kondensaty. Powstają one w wielu procesach i miejscach cyklu produkcyjnego [11, 13, 15, 18].

Jak już wcześniej wspomniano, ładunek zanieczyszczeń organicznych znajdujący się w ściekach mleczarskich różni się w zależności od rodzaju wytwarzanego produktu. Typowa mleczarnia w Polsce odprowadza 450–600 m³/d ścieków o średniej wartości wskaźnika BZT₅ około 1167 mg O₂/L i ChZT 2077 mg O₂/L (tabela 1). Wśród zakładów przetwórstwa mleka istnieją także obiekty (duże spółdzielnie mleczarskie) odprowadzające łącznie ponad 5000 m³/d ścieków, w których wartość BZT₅ sięga 6000 mg O₂/L, a chemiczne zapotrzebowanie na tlen osiąga 9000 mg O₂/L [19].

Tabela 1. Skład ścieków mleczarskich [4]

Table 1. Characteristic of dairy wastewater [4]

Parametry	Jednostka	Proces/Rodzaj produkcji							
		mycie	sery	kazeina	twarogi	masło	mleko w proszku	sery topione	mleko spożywcze
pH	–	9,6	7,0	6,4	6,6	7,5	7,6	7,2	7,2
Utlenialność	mg O ₂ /L	290	500	480	1020	200	575	485	550
ChZT	mg O ₂ /L	1200	3950	1360	3420	1055	2090	1450	2090
BZT ₅	mg O ₂ /L	515	1760	1300	1900	690	1135	875	1160
Ekstrakt eter.	mg/L	160	150	31	100	75	32	375	60
Zawiesina	mg/L	480	350	400	485	200	505	1980	205
Sucha pozost.	mg/L	nie badane	2020	1800	1920	1100	1090	3250	1460

Do biologicznego oczyszczania ścieków mleczarskich stosuje się najczęściej metody tlenowe np. złoża biologiczne, rowy cyrkulacyjne, sekwencyjne reaktory porcjowe. Rzadziej reaktory beztlenowe (reaktory UASB) lub metody kombinowane. W celu ograniczenia stosowania środków chemicznych oczyszczanie i frakcjonowanie składników organicznych, zawartych w ściekach i serwatce stosowane są sekwencyjne bioreaktory membranowe MSBR, reaktory z wkładem włóknistym, ruchomym złożem, zeolitami naturalnymi lub modyfikowanymi [6, 11, 13, 16].

3. Reakcja Fentona

Alternatywą, dla obecnie stosowanych metod, mogą stać się wcześniej wykorzystywane już z powodzeniem m.in. w technologii oczyszczania wody i ścieków zaawansowane metody utleniania. Zaliczyć tu można wydajne metody chemiczne, oparte głównie na intensywnym utlenianiu [5, 10, 12]. Jedną z tych metod jest reakcja Fentona zachodząca przy wykorzystaniu H_2O_2 i jonów Fe^{2+} jako katalizatora procesu. Mechanizm reakcji prowadzi do katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru w obecności jonów żelazowych, w wyniku którego generowane są reaktywne rodniki hydroksylowe OH^\cdot o bardzo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V [3, 7].

Celem pracy było określenie możliwości wykorzystania reakcji AOP z zastosowaniem odczynnika Fentona do wspomaganiania.

4. Materiały i metodyka badań

4.1. Substrat badań

Substratem prowadzonych badań były ścieki po-procesowe z dużej Spółdzielni Mleczarskiej w województwie świętokrzyskim (tab. 2).

Oczyszczanie ścieków powstałych podczas produkcji odbywa się w przykładowej oczyszczalni mechaniczno-biologicznej wykorzystującej rowy cyrkulacyjne, której przepustowość wynosi $500\text{ m}^3/\text{d}$.

4.2. Stanowisko badawcze (metody badawcze)

Bioreaktor SBR

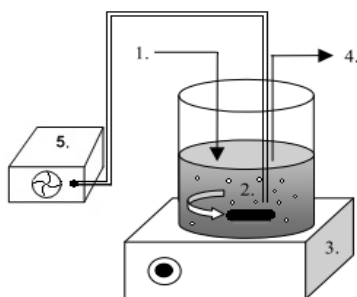
Pojemność czynna bioreaktora wykorzystanego w badaniach wynosiła $2,5\text{ dm}^3$. Reaktor był napowietrzany przy użyciu pompki akwariowej oraz mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego. Do dozowania

ścieków surowych i odbierania ścieków oczyszczonych stosowano pompę perystaltyczną.

Tabela 2. Skład ścieków mleczarskich

Table 2. Characteristic of dairy wastewater used in experiment

Oznaczenie	Jednostka	Wartość
ChZT	mg O ₂ /L	2745–2911
BZT ₅	mg O ₂ /L	993–1101
pH	–	6,5–6,8
Zasadowość	mg CaCO ₃ /L	260–290
LKT	mg CH ₃ COOH/L	820–902
N-NH ₄ ⁺	mg/L	196–224
TOC	mg/L	880–900



Rys. 1. Schemat układu do biologicznego oczyszczania ścieków w warunkach laboratoryjnych; 1. ścieki surowe, 2. reactor SBR, 3. mieszadło magnetyczne, 4. ścieki oczyszczone, 5. napowietrzanie

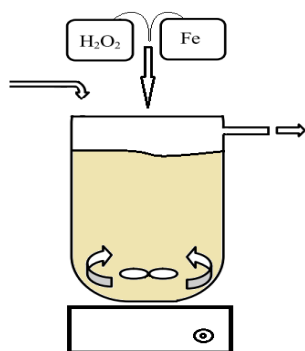
Fig. 1. SBR set-up; 1. raw wastewater, 2. reactor, 3. magnetic stirrer, 4. treated wastewater, 5. aeration

Stanowisko Reakcji Fentona

Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu modelowego reaktora laboratoryjnego o objętości czynnej 1 L wyposażonego w mieszadło magnetyczne, dozowniki reagentów (rys. 1).

4.3. Metodyka badań

Celem pracy było określenie możliwości wpływu reakcji Fentona na zwiększenie efektywności biologicznego oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego w reaktorze SBR.



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego do reakcji Fentona

Fig. 2. Laboratory apparatus for catalytic Fenton oxidation.

W pierwszej części eksperymentu (optymalizacji reakcji Fentona), cztery cykle badawcze podzielone został na trzy serie technologiczne różniące się między sobą dawkami reagentów chemicznych wprowadzanych do układu. W danym cyklu zastosowano stałą dawkę jonów Fe^{+2} jako katalizatora procesu pogłębionego utleniania, zmieniano natomiast ilości H_2O_2 . Źródłem jonów żelaza (II) był $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nadtlenuk wodoru wprowadzano do układu technologicznego w postaci 30% roztworu nadtlenuku wodoru (perhydrol). Testowane w trakcie eksperymentu ilości jonów Fe^{2+} oraz H_2O_2 zostały określone na podstawie danych literaturowych oraz doświadczeń własnych autorów (tab. 3).

Tabela 3. Stosowane dawki reagentów chemicznych

Table 3. Reagent doses used in the experiment

Seria	Dawka reagenta [g/L]							
	Fe^{2+}	H_2O_2	Fe^{2+}	H_2O_2	Fe^{2+}	H_2O_2	Fe^{2+}	H_2O_2
	Cykl I		Cykl II		Cykl III		Cykl IV	
I	0,75	0,75	1	0,75	1,2	0,75	1,5	0,75
II	0,75	1	1	1	1,2	1	1,5	1
III	0,75	1,25	1	1,25	1,2	1,25	1,5	1,25

Do reaktora wprowadzano jednorazowo 1 L ścieków wcześniej poddanych korekcie pH (do 3,5). Następnie po wprowadzeniu do reaktora reagentów (w pierwszej kolejności siarczan żelaza II, potem perhydrol) kolejno prowadzono – faza szybkiego mieszania (5 minutowa), faza

wolnego mieszania (15 minutowa). Po procesie pH ścieków zwiększano do 7,5 po czym następowała faza sedymentacji (120 minutowa). Zdekantowaną ciecz odwirowano i przesączono przez sączełkę miękki, a następnie poddawano analizom fizyczno-chemicznym.

Druga część badań obejmowała proces biologicznego oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze SBR w temperaturze pokojowej (22–25°C) przy 24 h cyklu pracy reaktora (tab. 4). Powtarzany był on przez 21 dni.

Tabela 4. Czas trwania poszczególnych faz cyklu pracy reaktora SBR

Table 4. The cycle time of the SBR reactor

Plan cyklu	Czas trwania
	t=24 h
1.faza napełniania i mieszania	2,0
2.faza napowietrzania i mieszania	18
3.faza mieszania	2,0
4.faza sedymentacji i dekantacji	1,5
5.faza dekantacji	0,5

Osad czynny wykorzystany w procesie SBR pochodził z zakładowej oczyszczalni ścieków mleczarskich, a jego stężenie w bioreaktorze wynosiło 4,5 g/L.

Podczas oczyszczania ścieków mleczarskich obciążenie bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło 1,96 kg ChZT/m³·d, hydrauliczny czas zatrzymania ścieków (HRT) w reaktorze utrzymywał się na poziomie 1,47 doby, natomiast wiek osadu (WO) wynosił 10 dni.

Ostatnim etapem badań było zastosowaniem reakcji Fentona w procesie łączonym z oczyszczaniem biologicznym. Obciążenie bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło 1,1 kg ChZT/m³·d, przy HRT wynoszącym 1,47 doby i WO równym 10 dni.

4.4. Metodyka analityczna

Przed przystąpieniem do analiz badane próbki każdorazowo były odwirowywane (15 minut, 11200 obr./min.) i przesączone przez sączełkę miękki. W przesączu oznaczano zgodnie z obowiązującą metodyką [2]: BZT₅,pH, stężenie azotu amonowego, LKT oraz OWO. Do oznaczenia ChZT zastosowano metodę dwuchromianową z wykorzystaniem spektro-

fotometru HACH DR 4000/V (Hach Company, USA). Oznaczenie zasadowości ogólnej zostało przeprowadzone na podstawie polskiej normy PN-91/C-0540/05.

5. Wyniki badań

5.1. Reakcja Fentona

Badania rozpoczęto od doboru najbardziej korzystnych dawek Fe^{2+} oraz H_2O_2 dla ścieków mleczarskich (tab.5). Średnie wartości ChZT, BZT₅ oraz wartość OWO w ściekach surowych wynosiły odpowiednio 2817 mg O₂/L, 1036 mg O₂/L oraz 889,3 mg/L.

Tabela 5. Charakterystyka ścieków podczas reakcji Fentona

Table 5. Influent and effluent parameters during Fenon`s reaction

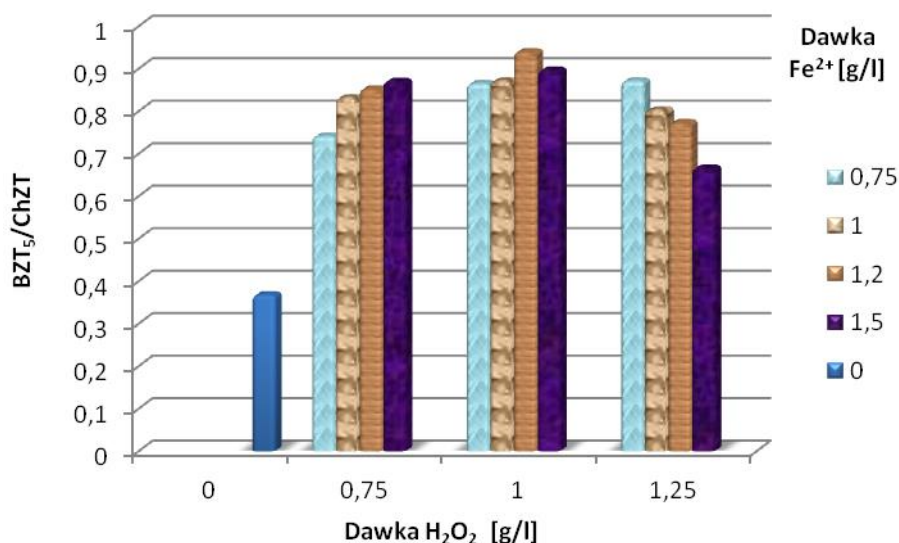
Seria/ cykl	ChZT [mg O ₂ /L]	LKT [mg CH ₃ COOH/L]	BZT ₅ [mg O ₂ /L]	NH ₄ ⁺ [mg/L]	pH [-]	Zasadowość [mg CaCO ₃ /L]	OWO [mg/L]
ścieki surowe	2817±38	840±30	1036	196±3	6,5	270±10	889,3
I/I	1985±51	857±18	1471±23	89,6±9	7,20±0,2	640±20	772,3±03
I/II	1927±39	874±11	1603±11	85,4±7	7,31±0,1	680±20	771,7±09
I/III	1862±22	874±21	1587±42	85,4±5	7,38±0,2	700±10	784,1±03
I/IV	1771±25	891±08	1541±31	84,0±2	7,19±0,3	620±10	797,7±08
II/I	1811±41	891±15	1566±29	86,8±2	7,24±0,1	660±20	781,3±02
II/II	1663±27	943±23	1449±21	84,0±3	7,35±0,1	680±20	784,9±03
II/III	1551±20	926±11	1458±16	82,6±9	7,29±0,2	680±10	768,8±06
II/IV	1605±22	909±17	1439±19	84,0±1	7,18±0,1	600±20	776,7±08
III/I	1723±27	943±06	1501±07	84,0±3	7,09±0,1	620±10	754,8±09
III/II	1898±42	909±27	1524±15	85,4±3	7,32±0,3	700±30	767,6±06
III/III	1839±31	909±12	1422±13	86,8±4	7,27±0,1	660±10	766,9±04
III/IV	1965±17	926±18	1309±22	86,8±8	7,22±0,2	680±10	764,5±01

Zastosowanie reakcji Fentona jako metody wstępnego oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego pozwoliło na obniżenie wartości ChZT we wszystkich badanych kombinacjach. Zauważono również, iż wraz ze wzrostem dawki żelaza we wszystkich seriach wzrastała efektywność usunięcia OWO (ok. 14%). Stężenie azotu amonowego w ściekach po zastosowaniu odczynnika Fentona zmalało dwukrotnie i kształtowało się na podobnym poziomie 84–87 mg/L we wszystkich kombinacjach. Zmiana dawek poszczególnych reagentów reakcji Fentona miała również niewielki wpływ na wzrost stężenia LKT do poziomu 900 mg

CH_3COOH /L. Analiza wykazała ponad dwukrotny wzrost zasadowości z poziomu 270 mg CaCO_3 /L do 700 mg CaCO_3 /L. Choć przyczyny tego doszukiwać się można w korekcie pH po zakończeniu procesu.

Zaobserwowano również, że po zastosowaniu odczynnika Fentona generowana jest duża ilość osadu, gdyż po procesie sedymentacji z 1 litra ścieków mleczarskich uzyskano ok. 400 mg osadu.

Dobór optymalnych dawek reagentów dokonano na podstawie zmiany podatności ścieków na biodegradację wyrażanej za pomocą ilorazu BZT_5/ChZT oraz stopień obniżenia wartości ChZT w ściekach oczyszczonych (rys 3, 4).

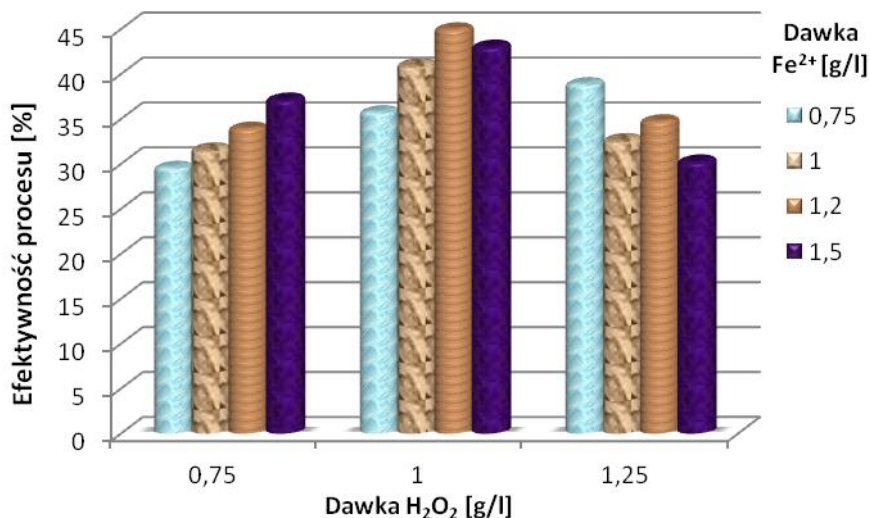


Rys. 3. Zmiana podatności na biodegradację (BZT_5/ChZT) w ściekach przy różnych dawkach odczynnika Fentona

Fig. 3. Changing the biodegradability (BOD_5/COD) of wastewater at different doses of Fenton's reagent

Stwierdzono, iż zarówno skuteczność usunięcia substancji organicznych jak i zmiana podatności na biodegradację wzrasta w ściekach mleczarskich wraz ze zwiększaniem dawki reagentów i osiąga maksymalną wartość w serii II/cyklu III. Zastosowanie dawki 1,2 g Fe^{2+} /L oraz 2,0 g H_2O_2 /L pozwoliły na uzyskanie 45% spadku wartości ChZT oraz ponad dwukrotny wzrost podatności na biodegradację (wyrażonego ilo-

razem BZT₅/ChZT). W tej serii eksperymentu w końcowym cyklu oraz w całej następnej serii (III) zanotowano spadek efektywności usunięcia zanieczyszczeń organicznych wyrażanych za pomocą wskaźnika ChZT i podatności na biodegradację.



Rys. 4. Efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych (ChZT) ze ścieków przy różnych dawkach odczynnika Fentona

Fig. 4. Effectiveness of organic contaminants (COD) removal from wastewater at different doses of Fenton's reagent

5.2. Oczyszczanie ścieków mleczarskich w reaktorze SBR

Kolejnym etapem badań było podjęcie próby oczyszczania ścieków mleczarskich metodami biologicznymi. Po wstępnej adaptacji osadu w reaktorze SBR proces tlenowego oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego prowadzono przez okres 21 dni przy 24h cyklu pracy reaktora. Badania wstępne ścieków poddawanych oczyszczeniu wykazały, że stężenie związków organicznych wyrażanych za pomocą wskaźnika ChZT w ściekach wyniosła średnio 2887 mg O₂/L, natomiast pH wyniosło 6,67. Stężenie OWO było na poziomie 894,1 mg/L, a azotu amonowego i LKT odpowiednio 196 mgNH₄⁺/L oraz 874 mg CaCO₃/L. W tabeli 6 zestawiono wyniki badań uzyskane w kolejnych dobach prowadzenia procesu oczyszczania przy obciążeniu substratowym 1,68 kg ChZT/m³d.

Tabela 6. Zmiana wskaźników zanieczyszczeń ścieków mleczarskich w reaktorze SBR**Table 6.** Changes of effluent parameters during the dairy wastewater treatment in SBR

Oznaczenie [jednostka]	Doba procesu							
	1	3	6	9	12	15	18	21
pH [-]	7,43	7,56	7,68	7,7	7,72	7,67	7,7	7,69
ChZT [mgO ₂ /L]	1661	1503	1423	1239	1193	1018	997	947
BZT ₅ [mgO ₂ /L]	98,9	102,2	99,1	97,3	92,1	83,5	80,4	80,8
BZT ₅ /ChZT	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09
Zasadowość [mg/LCaCO ₃]	300	320	320	380	360	320	340	320
LKT [mgCH ₃ COOH/L]	154	137	154	120	103	120	103	103
OWO [g/L]	97,8	83,6	84,7	71,3	62,5	45,3	40,1	39,8
Azot amonowy [mg/L]	106,4	100,8	106,4	86,8	75,6	81,2	75,6	75,6
Efektywność usunięcia ChZT [%]	42,5	47,9	50,7	57,1	58,7	64,7	65,5	67,2

W trakcie prowadzenia procesu oczyszczania w dniach od 1 do 15 stężenie zanieczyszczeń organicznych wyrażanych za pomocą wskaźnika ChZT ulegała obniżeniu i po upływie tego czasu utrzymuje się na stałym poziomie. Usunięcie związków organicznych wahała się na poziomie 65–67%. Maksymalne obniżenie się wartości ChZT zaobserwowano w 21 dobie, do wartości 947 mg O₂/L. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku stężenia azotu amonowego, LKT, OWO oraz BZT₅ w ściekach oczyszczonych. Stężenia OWO, LKT, azotu amonowego i BZT₅ w ściekach po procesie były na poziomie 40,103,76 i 81 mg/L, odpowiednio, co odpowiada wydajności usuwania odpowiednio 87%, 88%, 61% i 92%. Proces oczyszczania spowodował wzrost z 280 do 320 mg CaCO₃/L.

5.3. Oczyszczanie ścieków mleczarskich w reaktorze SBR wspomagane reakcją Fentona

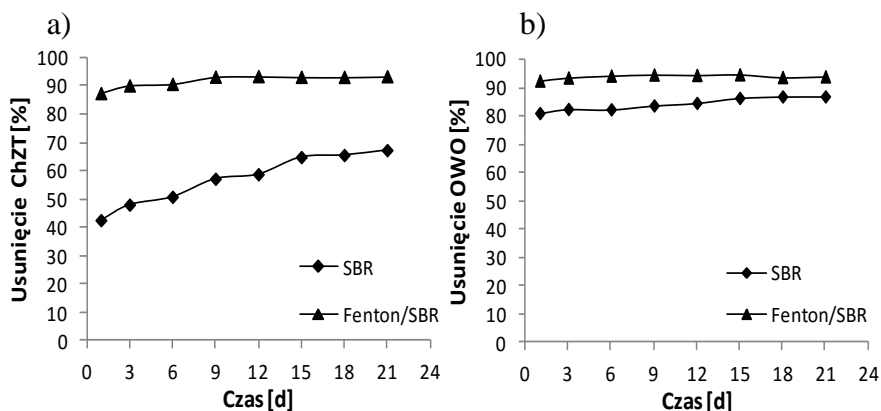
W ostatnim etapie badań przeprowadzono proces oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego w układzie hybrydowym: reakcja Fentona/reaktor SBR. Zmiany właściwości fizyczno-chemicznych ścieków oczyszczonych przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Zmiana wskaźników zanieczyszczeń ścieków mleczarskich w procesie Fenton/SBR**Table 7.** Changes of effluent parameters during the dairy wastewater treatment in Fenton/SBR treatment process

Oznaczenie [jednostka]	Doba procesu							
	1	3	6	9	12	15	18	21
pH [-]	7,83	7,73	7,81	7,83	7,78	7,69	7,81	7,77
ChZT [mgO ₂ /L]	365	287	271	198	192	199	200	193
BZT ₅ [mgO ₂ /L]	37,1	34,2	23,3	20,9	19,2	19,3	18,7	20,1
BZT ₅ /ChZT	0,10	0,12	0,09	0,11	0,10	0,10	0,09	0,10
Zasadowość [mg/LCaCO ₃]	540	480	540	560	540	480	540	520
LKT [mgCH ₃ COOH/L]	137	103	103	86	77	86	86	86
OWO [g/L]	67,9	58,3	52,4	48,9	50,3	48,3	49,8	47,8
Azot amonowy [mg/L]	72,8	70	56	53,2	50,4	47,6	50,4	47,6
Efektywność usunięcia ChZT [%]	87,4	90,1	90,6	93,1	93,3	93,1	93,1	93,3

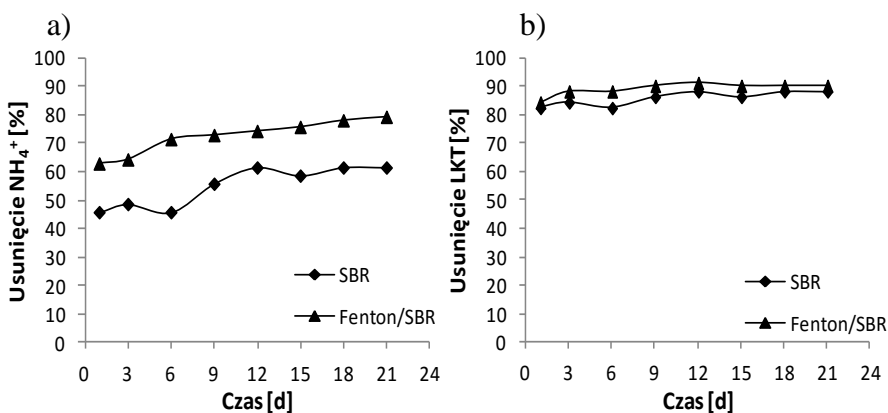
Zastosowanie odczynnika Fentona w ściekach mleczarskich przed biologicznym procesem oczyszczania spowodowało obniżenie zawartości zanieczyszczeń organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT do poziomu 1551 mg O₂/L, a iloraz mówiący o podatności na biodegradację wzrósł z 0,37 do 0,92. Pozostałe wskaźniki: BZT₅, stężenie azotu amonowego, LKT oraz OWO przed procesem biologicznym były na poziomie odpowiednio 1489,112, 909 oraz 743 mg/L. Wpłynęło to na obniżenie obciążenia reaktora ładunkiem zanieczyszczeń organicznych do 1,12 kg ChZT/m³d. Wyniki analiz ścieków po procesie SBR wykazały, iż już w pierwszych sześciu dobach procesu efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych wyrażanych za pomocą wskaźnika ChZT osiągnęła wartość 91% i w kolejnych cyklach efektywność ta utrzymywała się na zbliżonym poziomie. Stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych po procesie oczyszczania w układzie hybrydowym reakcja Fentona/reaktor SBR obniżyło się do wartości 200 mgO₂/L. Wartości pozostałych wskaźników tj. ogólnego węgla organicznego, azotu amonowego, lotnych kwasów tuszowych oraz BZT₅ osiągnęły poziom odpowiednio 48, 48, 86 oraz 20 mg/L.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono porównanie efektywności oczyszczania ścieków z zastosowaniem sekwencyjnego reaktora porcjowego oraz układu hybrydowego reakcja Fentona/reaktor SBR (rys. 5, 6). Porównując oba procesy widzimy wyraźną różnicę w szybkości stabilizacji procesu (rys. 4, 5).



Rys. 5. Porównanie efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków mleczarskich a) ChZT, b) OWO

Fig. 5. Comparison of organic contaminants removal efficiency from dairy wastewater a) COD, b) TOC



Rys. 6. Porównanie efektywności usunięcia azotu amonowego oraz lotnych kwasów tłuszczowych ze ścieków mleczarskich a) NH_4^+ , b) LKT

Fig. 6. Comparison of pollutant removal efficiency of a) NH_4^+ , b) VFA from dairy wastewater

Zaobserwowano wyraźną poprawę efektywności usuwania poszczególnych zanieczyszczeń ze ścieków mleczarskich w przypadku zastosowania układu hybrydowego reakcja Fentona/reaktor SBR. Ponadto w układzie hybrydowym mikroorganizmy szybciej (9 doba) zaadoptowały się do usuwania zanieczyszczeń organicznych wyrażanych za pomocą wskaźnika ChZT niż w przypadku samego procesu SBR (15 doba). Efektywność usunięcia zanieczyszczeń wyrażanych wskaźnikiem ChZT, OWO oraz stężenia azotu amonowego w wyniku procesu oczyszczania ścieków mleczarskich w systemie łączonym była wyższa o ok. 26%, 7%, 18%. W przypadku stężenia LKT zarówno w systemie Fenton/SBR jak i samym reaktorze SBR po procesie osiągnęło podobne wartości.

6. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań dotyczących możliwości zastosowania odczynnika Fentona w procesie łączonym z oczyszczaniem biologicznym oraz porównanie uzyskanych rezultatów z techniką wykorzystującą jedynie procesy biologiczne pozwoliło na sformułowanie następujących wniosków:

- Za bardziej korzystne dawki reagentów w reakcji Fentona do wstępnego oczyszczania ścieków mleczarskich uznano 1,2 g Fe^{2+} /L oraz 2,0 g H_2O_2 /L. Zastosowanie ich w ściekach mleczarskich pozwoliło na ponad dwukrotne zwiększenie ilorazu BZT_5/ChZT (z 0,36 do 0,93);
- W procesie łączącym reakcje Fentona i biologiczne procesy stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych wyrażanych wskaźnikiem ChZT wzrósł o 26%;
- Wstępne oczyszczanie ścieków mleczarskich przed ich wprowadzeniem do reaktora SBR z wykorzystaniem reakcji Fentona wpływa na poprawę efektywności procesu.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy
Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska (Politechnika Częstochowska)
BS/MN-401-315/11 i BS/PB-401-303/11.*

Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Gospodarka wodno-ściekowa przemysłu mleczarskiego.* Agro Przemysł, 2, 57–59 (2008).

2. **APHA:** *Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edition*, Washington, DC, 1999.
3. **Barbusiński K.:** *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004.
4. **Bartkiewicz B., Umiejewska K.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. PWN, Warszawa, 2010.
5. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *Wykorzystanie węgla aktywnego i nadtlenu wodoru w oczyszczaniu ścieków przemysłowych*. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 14, 2, 181–189 (2011).
6. **Demirel B., Yenigun O., Onay T.T.:** *Anaerobic treatment of dairy wastewaters: A review*. *Process Biochemistry*, 40, 2583–2595 (2005).
7. **Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M.:** *Wpływ odczynnika Fentona na stopień higienizacji wstępnie przefermentowanych osadów ściekowych*. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)*, 6, 299–313 (2006).
8. **Fongsatitkul P., Elefsiniotis P., Yamasmit A., Yamasmit N.:** *Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry*. *Biochemical Engineering Journal*, 21, 213–220 (2004).
9. **Kwarciak-Kozłowska A., Mielczarek K.:** *Zastosowanie reaktora ASBR do oczyszczania ścieków z przemysłu mięsnego*. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)*, 13, 1891–1904 (2011).
10. **Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J.:** *Effect of sludge conditioning by chemical methods with magnetic field application*. *Polish Journal Environmental Study*, 12, 5, 595–605 (2003).
11. **Krzemińska D., Neczaj E.:** *Treatment of dairy wastewater by ozone and biological process*, IV Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska, Lublin 2–5 września, 2012.
12. **Krzemińska D., Neczaj E., Grosser A.:** *Application of Advanced Oxidation Processes (AOP's) for the Industrial Wastewater Treatment*. *Acta Biochimica Polonica*, IV Congress of Polish Biotechnology and IV EUROBIOTECH "Four Colours of Biotechnology" Central European Congress of Life Sciences, Vol. 58, Suppl. 4, Kraków, 2011.
13. **Kushwaha J.P., Srivastava V.Ch., Mall I.D.:** *An overview of various technologies for the treatment of dairy wastewaters*. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 442–452 (2011).
14. **Lin S.H., Jiang C.D.:** *Combined physical, chemical and biological treatment of wastewater containing organics from semiconductor plant*. *Journal of Hazardous Materials*, 97, 1–3, 159–171 (2003).

15. **Mohan S.V., Babu V.S., Sarma P.N.:** *Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): Effect of organic loading rate.* *Enzyme and Microbial Technology*, 41, 506–515 (2007).
16. **Neczaj E., Kacprzak M., Kamizela T., Lach J., Okoniewska E.:** *Sequencing batch reactor system for the co-treatment of landfill leachate and dairy wastewater.* *Desalination*, 222, 404–409 (2008).
17. **Piaskowski K., Świdorska-Dąbrowska R.:** *Biologiczne usuwanie specyficznych organicznych zanieczyszczeń przed i po procesie Fentona.* Monografia PAN, vol. 58, tom 1, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, III Kongres Inżynierii środowiska, Lublin, 2009.
18. **Seesuriyachan P., Kuntiya A., Sasaki K., Techapun Ch.:** *Biocoagulation of dairy wastewater by *Lactobacillus casei* TISTR 1500 for protein recovery using micro-aerobic sequencing batch reactor (micro-aerobic SBR).* *Process Biochemistry*, 44, 406–411 (2009).
19. **Struk-Sokolowska J.:** *The influence of dairy wastewater on COD fractions in municipal wastewater.* *Inżynieria Ekologiczna*, 24, 130–144 (2011).
20. **Struk-Sokolowska J.:** *Zmiany udziału frakcji ChZT podczas oczyszczania ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich.* *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)*, 13, 2015–2032 (2011).
21. **Śmigielska D.:** *Rynek mleka X/2012.* Polska Federacja Hodowców Bydła i Producentów Mleka, 2012.
22. **Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Ceribasi I.H., Sanin F.D., Dilek F.B., Yetis U.:** *Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater.* *Journal of Hazardous Materials*, 136, 2, 258–265 (2006).
23. www.arr.gov.pl/
24. www.eko-technika.com.pl/wp-content/uploads/2011/11/Fenton-07.11.11.pdf
25. www.fao.org/docrep/016/al993e/al993e00.pdf
26. www.fapa.com.pl/index.php?ln=pl

Application of Fenton Reaction for Supporting Biological Wastewater Treatment from the Dairy Industry

Abstract

The dairy industry is one of the most polluting of industries, not only in terms of the volume of effluent generated, but also in terms of its characteristics as well. The composition of waste water produced in the milk processing plants

depends primarily on the type of production (such as fluid milk, butter, cheese, buttermilk, whey, yogurt, condensed milk, flavored milk, milk powder, ice cream, etc.). The factors influencing the composition and charge of waste water are the raw materials used, level of technology plant, cleaning and disinfection processes and the amount of water used. Still increased pollution, combined with increased industrial activity and increasingly restrictive laws concerning discharges, focuses on the problem of optimal industry wastewater treatment. High concentration of organic matter in dairy wastewater causes problems with their removal in biological methods.

Combining advanced oxidation process (AOP) and biological process has received attention in recent years as a promising alternative for industrial wastewater treatment. Among biological treatment processes the sequencing batch reactor (SBR) have been widely applied for treating dairy wastewater. The advantages of this technology can include high flexibility and ease of adaptation of operating parameters. Sequencing batch reactor is the name given to wastewater treatment systems based on activated sludge, operated on a sequence changes of anaerobic and aerobic conditions in one reactor.

Using AOP pretreatment is important to improve the biodegradability and produce an effluent that can be treated biologically. These processes involve the generation of highly free radicals, mainly hydroxyl radical ($\text{HO}\bullet$) via chemical, photochemical and photocatalytic reactions. One of the most important AOP process is Fenton reaction. Effectiveness of Fenton reaction has been confirmed in the case of pharmaceutical wastewater, treatment of brines or treatment of paper pulp manufacturing effluents. The oxidation system based on the Fenton's reagent (hydrogen peroxide in the presence of a ferrous salt under acidic conditions) has been used for the treatment of both organic and inorganic substances of the wastewater stream.

The present study was aimed to treat the dairy wastewater by Fenton's process and an aerobic sequencing batch reactor. The first part of this study examined the effect of operating conditions on Fenton's process pretreatment of dairy wastewater. The effectiveness of the AOP pretreatment was assessed by evaluating wastewater biodegradability enhancement (BOD_5/COD), as well as monitoring major pollutant concentrations (COD) with reaction time. The optimum dose Fe^{2+} and H_2O_2 was found to be 1.2 and 2.0 g/L, respectively. In a single biological treatment the average removal efficiencies of COD, and NH_4^+ were 67%, and 61%, respectively. Integration of Fenton's process and biological treatment resulted in 93% removal of COD and 79% NH_4^+ from the dairy wastewater. The results indicated that the combined process would be a promising alternative for the treatment of dairy wastewater.