



Zastosowanie procesu Fentona i sekwencyjnych reaktorów porcjowych do oczyszczania ścieków z produkcji okien drewnianych¹

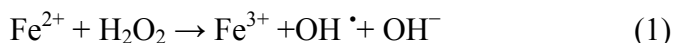
Krzysztof Piaskowski, Renata Świdorska-Dąbrowska
Politechnika Koszalińska

1. Wprowadzenie

Zawartość różnorodnych zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych o charakterze trudno- lub niebiodegradowalnych ogranicza w dużym stopniu zastosowanie konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków, szczególnie metod biologicznych. Domieszki takich ścieków stanowią pestycydy, fenole i ich pochodne, związki chlorowcoorganiczne, substancje powierzchniowo czynne, barwniki. Związki te oraz pochodne ich niepełnego utleniania stanowią zagrożenie dla odbiorników wodnych w wyniku niepełnego ich usunięcia w procesach oczyszczania ścieków. Mogą one również negatywnie oddziaływać na żywotność mikroorganizmów osadu czynnego, prowadząc do ich zatrucia. Przeniesienie zanieczyszczeń z jednej fazy np. ciekłej do osadu, w przypadku substancji toksycznych nie rozwiązuje problemu. W wielu przypadkach skuteczną metodą oczyszczania ścieków przemysłowych jest poprzedzenie procesu oczyszczania biologicznego procesem pogłębionego chemicznego utleniania (Advanced Oxidation Processes). Najbardziej znaną metodą

¹ Badania przeprowadzono w ramach projektu badawczego nr N207 082 31/3902 finansowanego przez MNiSW.

AOPs jest reakcja Fentona. Wysoki potencjał oksydacyjno-redukcyjny generowanych rodników hydroksylowych $\text{OH}\cdot$, pozwala na utlenienie większości zanieczyszczeń do prostych form, ulegających dalszemu biologicznemu rozkładowi, zgodnie z uproszczonym równaniem:



Jony Fe(II) będące katalizatorem procesu i rodniki $\text{OH}\cdot$ inicjują szereg reakcji łańcuchowych, których produktami mogą być rodniki nad-tlenkowe ($\text{O}_2^{\cdot-}$), nadtlenohydroksylowe (HO_2^{\cdot}) czy też aniony nadtleno-hydroksylowe (HO_2^-) [1÷3].

Metody AOPs znalazły szerokie zastosowanie do oczyszczania ścieków z przemysłu chemicznego, z produkcji klejów mocznikowych, pigmentów, ścieków zapalczanych, z pralni, ścieków włókienniczych, pofarbiarskich oraz celulozowo-papierniczych itp. Liczne badania wykazały, że poprzedzanie procesu biologicznego chemicznym utlenianiem ścieków przemysłowych lub innych substancji nie ulegających biodegradacji, jest najbardziej efektywną i skuteczną metodą oczyszczania [1, 4, 5]. Przykładem związków ulegających utlenianiu za pomocą odczynnika Fentona są: fenole, ketony, alkohole, benzen, nitrobenzen, toluen, p-toluen, anilina, p-nitrofenol. Odczynnik Fentona okazał się również skuteczny przy usuwaniu pestycydów fosforoorganicznych ze ścieków przemysłowych (>97% usunięcia) oraz pestycydów z grupy węglowodorów chlorowanych (90%). Również zastosowanie utleniania odczynnikiem Fentona herbicydu tri azynowego – atrazyny wykazało efektywność utleniania na poziomie 98÷99% pomimo trudności w usuwaniu tego herbicydu [6÷8].

Wprowadzenie chemicznego utleniania zanieczyszczeń, jako pre-oksydacji pozwala na osłonę części biologicznej oczyszczalni, zmniejszając ładunek zanieczyszczeń trudno rozkładalnych oraz poprawiając sprawność procesów biochemicznych. W układzie takim uzyskuje się obniżenie stężenia substancji organicznych trudnorozkładalnych nawet o 95÷98%, przy wartościach początkowych ChZT rzędu kilkuset lub nawet kilkudziesięciu tysięcy miligramów na litr. Wyniki takie uzyskano w badaniach nad oczyszczaniem m.in. ścieków z przemysłu elektronicznego, ścieków farmaceutycznych oraz tekstylnych, zawierających często również polimery syntetyczne i półsyntetyczne [9÷13]. Szereg z nich (np. PVA) jest szeroko stosowany w produkcji tworzyw, są dodawane

w przemyśle papierniczym, drzewnym, tekstylnym, garbarskim i mogą one przenikać do środowiska toksycznie oddziałując bądź zakłócając cykl życiowy organizmów wodnych [14]. Półproduktem do otrzymywania PVA (poli(alkoholu winylowego)) jest polioctan winylu (PVAC), szeroko stosowany jako składnik klejów i farb emulsyjnych, w przemyśle papierniczym, włókienniczym i budownictwie, stanowiąc uciążliwe dla środowiska zanieczyszczenie [15]. W artykule przedstawiono laboratoryjne badania nad oczyszczaniem ścieków klejowych będących odpadem z produkcji drewnianych okien. Ścieki zawierające duże ilości polioctanu winylu i kopolimeru winylu unieszkodliwiano w układzie chemiczno-biologicznym: Fenton – SBR.

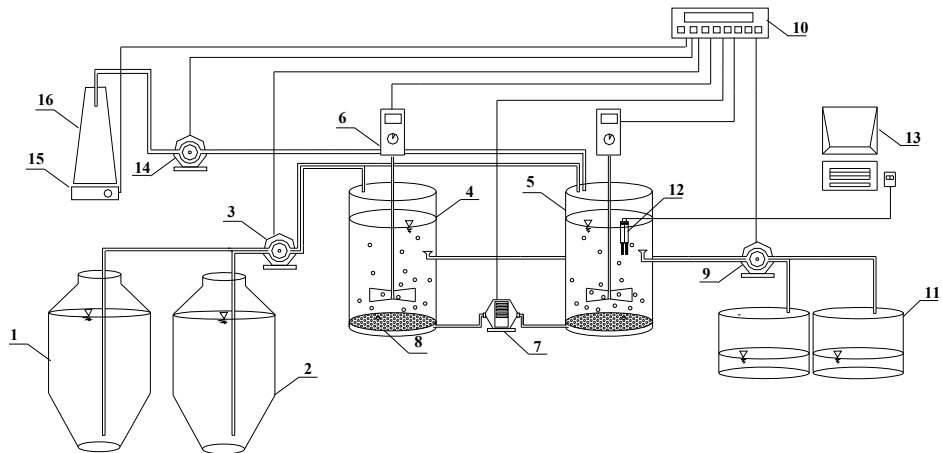
2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na stanowisku badawczym, którego schemat przedstawiono na rys. 1. Stanowisko to składało się z dwóch sekwencyjnych reaktorów porcjowych SBR o pojemności roboczej 3 litrów. W obu reaktorach hodowano osad czynny zaszczipiony z komunalnej oczyszczalni ścieków przez okres 4 tygodni, dostosowując go do pracy w systemie SBR oraz do ścieków syntetycznych. Wiek osadu utrzymywano na poziomie 20 dni (usuwanie osadu nadmiernego raz na dobę) oraz 33% współczynnik dekantacji. Reaktory pracowały w cyklu 8-godzinnym zgodnie z układem poszczególnych faz procesowych podanym w tab. 1. Praca reaktorów oraz urządzeń tworzących cały układ sterowana była automatycznie.

Reaktory były zasilane ściekami syntetycznymi przygotowanymi na bazie wody wodociągowej oraz składników mineralnych i organicznych: peptonu tryptonu, bulionu zwykłego z glukozą, NH_4Cl , NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , H_2PO_4 . Parametry ścieków były zbliżone do charakterystyki rzeczystych ścieków komunalnych (tab. 2).

W przyjętym układzie reaktor SBR-1 był reaktorem kontrolnym, natomiast, do drugiego kierowano dodatkowo ścieki chemiczne po procesie Fentona (SBR-2). W badaniach wykorzystano ścieki powstające w przedsiębiorstwie produkcyjnym okien i drzwi, które są produktem ubocznym mycia oraz płukania instalacji klejowych. Głównym składnikiem ścieków były resztki kleju dyspersyjnego i utwardzacza, substancje zawierające głównie polioctan winylu i kopolimer winylu (50%), chlorek

glinu (20%) oraz azotan glinu (20%) [16]. Ścieki były utleniane chemicznie w procesie Fentona ($\text{Fe} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$, $\text{FeSO}_4 = 500 \text{ mg/l}$, $t = 2$ godz.) oraz neutralizowane wodorotlenkiem wapna do $\text{pH} = 8$. Po procesie sedymentacji klarowną ciecz dekantowano do zbiornika ze ściekami po chemicznym utlenieniu (poz.16 rys. 1).



Rys. 1. Schemat układu laboratoryjnego: 1,2 – zbiornik ścieków syntetycznych, 3 – pompa perystaltyczna dwukanałowa, 4 – reaktor kontrolny SBR, 5 – reaktor badawczy SBR, 6 – mieszadło mechaniczne, 7 – dmuchawa, 8 – dyfuzor drobnopęcherzykowy, 9 – pompa dekantacyjna, 10 – układ sterujący programatorów czasowych, 11 – zbiorniki ścieków oczyszczonych, 12 – elektrody pH, O_2 , redoks, konduktometr, 13 – komputer, 14 – pompa dozująca ścieki po procesie Fentona, 15 – mieszadło magnetyczne, 16 – zbiornik ze ściekami po chemicznym utlenieniu

Fig. 1. Scheme of experimental laboratory-scale SBR system: 1 – feed tank with synthetic wastewater, 3 – duplex channel peristaltic pump, 4 – control reactor, 5 – experimental reactor, 6 – propeller mixer, 7 – aerator, 8 – diffuser, 9 – decantation pump, 10 – time controllers, 11 – effluent tank, 12 – pH, O_2 , redox, conductometer electrodes, 13 – computer, 14 – peristaltic pump, 15 – magnetic mixer, 16 – tank with chemical wastewater after the Fenton process

Tabela 1. Układ cyklu pracy reaktora SBR (cykl 8-godzinny)

Table 1. Operating time of the 8-hour SBR cycle

Czas [h]	1	2	3	4	5	6	7	8
Napełnianie								
Mieszanie								
Napowietrzanie							30	
Sedymentacja								30
Dekantacja								30

Tabela 2. Charakterystyka fizyczno-chemiczna syntetycznych ścieków

Table 2. Physico-chemical characteristic of synthetic wastewater applied for the research

Wartość	pH	Przew. wł. [mS/cm]	OWO [mgC/l]	BZT ₅ [mgO ₂ /l]	ChZT [mgO ₂ /l]	N-NH ₄ [mgN/l]	N _{og} [mg/l]	P-PO ₄ [mgP/l]
min	6,83	0,84	95,33	250,0	250,0	19,00	34,04	8,05
max	7,40	1,11	196,50	300,0	400,0	33,61	51,81	13,02
średnia arytm.	7,16	0,93	150,0	282,0	358,0	26,56	45,30	10,00
odchylenie stand.	0,18	0,09	24,53	14,1	43,2	5,36	4,66	1,68

Ścieki przygotowywano w ten sposób raz na 3 dni (tab. 3), gdyż analizy stężenia OWO oraz azotu ogólnego nie wykazały istotnych zmian w czasie ich przechowywania. Różnice wartości poszczególnych parametrów analizowanych ścieków wynikały ze zmienności jakościowej ścieków surowych poddawanych procesowi chemicznego utleniania.

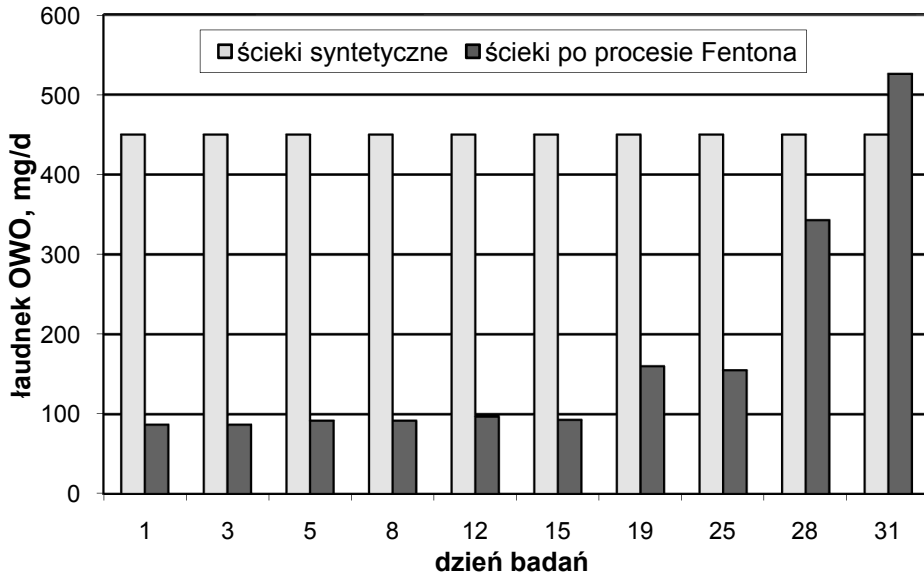
Dozowanie ścieków odbywało się jednorazowo na cykl pracy reaktora, pod koniec fazy napełniania reaktora ściekami syntetycznymi. Ilość ścieków klejowych po procesie Fentona kierowanych do SBR-2 przez pierwsze dwa tygodnie utrzymywano na względnie stałym poziomie, następnie zwiększano w zakresie dobowego ładunku OWO od 87 do 526 mg C/d (rys. 2).

Tabela 3. Charakterystyka ścieków klejowych przed i po procesie Fentona z neutralizacją dozowanych do reaktora SBR-2 (Fe: H₂O₂ = 1:5, FeSO₄ = 500 mg/l, t = 2 godz.)

Table 3. Characteristic of adhesive wastewater before and after Fenton process with neutralization dosed to SBR-2 (Fe: H₂O₂ = 1:5, FeSO₄ = 500 mg/l, t = 2 hours)

Parametr	Jednostka	Ścieki klejowe	Ścieki klejowe po Fentonie z neutralizacją
pH	–	3,7÷6,2	6,5÷7,4
Przewodność wł.	mS/cm	1,01÷1,40	3,00÷6,08
Redoks	mV	140÷245	200÷260
OWO (ns)	mgC/l	3 147÷9 906	580÷1170
Azotany (V)	mgN _{NO3} /l	23,10÷250,0	33,06÷74,00
Azot ogólny	mgN/l	70,49÷272,0	55,5÷175,9
Zawiesiny og.	g/l	4 478÷8 670	
Subst. mineralne	g/l	0,32÷0,52	
Mętność	NTU		18÷80

Oba reaktory były cyklicznie monitorowane w zakresie podstawowych parametrów. Badaniom analitycznym poddano ścieki kierowane do reaktora, ścieki oczyszczone oraz osad czynny. Zawartość w ściekach polioctanu winylu oparte zostało na analizie węgla organicznego oraz różnicy w stosunku do reaktora kontrolnego. Parametry analizowane w trakcie badań w przypadku ścieków: OWO, pH, tlen rozpuszczony, mętność, potencjał redoks, przewodność właściwa, azot ogólny, azotany (V), azot amonowy, ortofosforany, BZT₅, ChZT. Systematycznie kontrolowano parametry w reaktorze: pH, tlen rozpuszczony, potencjał redoks, przewodność wł., oraz osad czynny w zakresie: stężenie osadu, indeks objętościowy (Mohlmana), prędkość poboru tlenu oraz obserwacji mikroskopowych.



Rys. 2. Dozowanie węgla organicznego ze ścieków syntetycznych i klejowych po Fentonie z neutralizacją do reaktora badawczego SBR-2 (dobowy ładunek OWO – próbki niesączone)

Fig. 2. Dose of organic carbon from synthetic wastewater and adhesive wastewater after the Fenton process with neutralisation to the experimental reactor SBR-2 (daily TOC load – non-filtered samples)

3. Wyniki badań

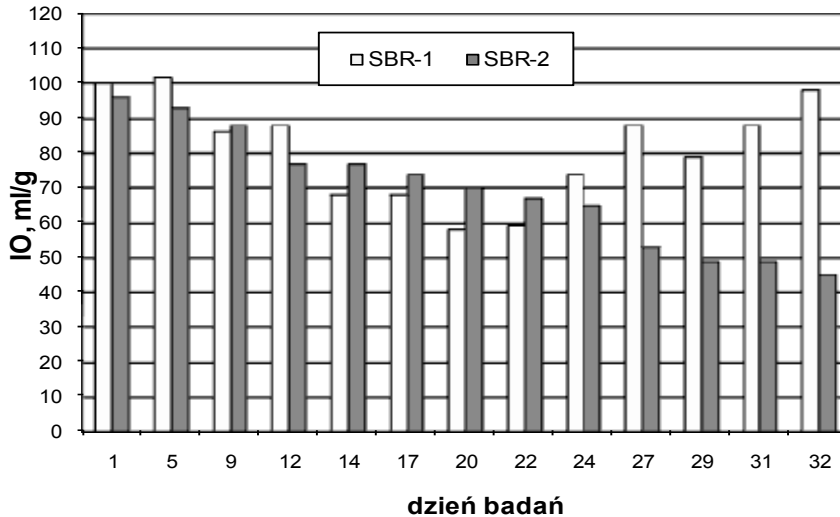
Dozowanie do reaktorów biologicznych ścieków o charakterze i parametrach wartościami odbiegających znacząco od ścieków bytowo-gospodarczych, może zasadniczo wpływać na efektywność oczyszczania ścieków, w wyniku ich oddziaływania na organizmy osadu czynnego. Zastosowany proces chemicznego utleniania odczynnikiem Fentona znacząco zmniejszył ładunek substancji organicznych obecnych w ściekach klejowych oraz umożliwił dalszy biochemiczny rozkład przez mikroorganizmy. Jednakże oddziaływanie produktów utleniania na organizmy żywe jest najważniejszym czynnikiem zastosowanego układu chemiczno-biologicznego oczyszczania ścieków. Ścieki po procesie Fentona charakteryzowały się wyższą przewodnością właściwą, co wiązało się z wprowadzaniem do reaktorów np. siarczanów, będących pozostałością

po katalizatorze reakcji (FeSO_4) oraz wysokim potencjałem redoks ($>200\text{mV}$), które to parametry mogą negatywnie oddziaływać na żywotność osadu czynnego.

Dozowanie ścieków klejowych po chemicznym utlenianiu prowadzono przez 34 dni, podczas których cyklicznie analizowano podstawowe parametry osadu czynnego. W okresie tym zasadniczo nie stwierdzono negatywnego oddziaływania wprowadzanych ścieków na kondycję osadu czynnego w reaktorze SBR-2 w obserwacjach mikroskopowych, gdzie różnorodność i ilość mikrofauny nie wykazywały różnic w stosunku do reaktora kontrolnego. Mierzona wartość prędkości poboru tlenu przez bakterie utrzymywała się na wysokim poziomie, często przewyższającą wartość analizowaną w reaktorze SBR-1 ($\text{PPT} = 43 \div 65 \text{ mgO}_2/\text{g}\cdot\text{h}$). Osad wykazywał dobre właściwości sedymentacyjne, a wartość Indeksu Mohlmana w całym okresie badań wykazywała tendencję malejącą do wartości poniżej 50 ml/g (rys. 3). Jednocześnie zachowano wielkość stężenia osadu w reaktorach na porównywalnym poziomie, w zakresie od $1,32$ do $2,20 \text{ g/l}$. W obu reaktorach utrzymywano również podczas fazy napowietrzania wysoki stopień natlenienia drobno-pęcherzykowego, uzyskując stężenie tlenu rozpuszczonego od 3 do $5 \text{ mgO}_2/\text{l}$.

Warunki te oraz kondycja osadu czynnego pozwoliły na skuteczne oczyszczanie ścieków, jednakże nie w takim zakresie, jaki obserwowano w reaktorze SBR-1. Analizy poszczególnych parametrów w ściekach oczyszczonych wykazały istotne różnice w efektywności obu reaktorów, wynikające głównie z charakterystyki i ilości dozowanych ścieków klejowych.

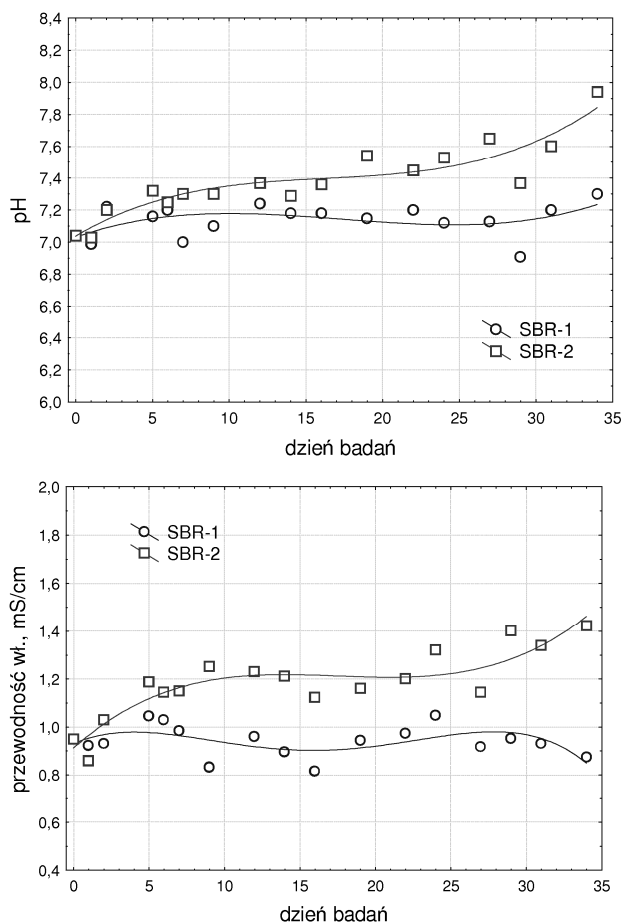
Wraz ze wzrostem ilości dozowanych ścieków (od 19 dnia badań) nieznacznie wzrastała wartość pH w ściekach oczyszczonych w reaktorze SBR-2 do $\text{pH} = 8$ w 34 dniu badań, która i tak praktycznie od początku badań była wyższa niż w reaktorze kontrolnym, w którym parametr ten notowano na poziomie wartości $7,2$ (rys. 4a). Wzrost ten wynikał z wyższego pH ścieków kierowanych do reaktora po procesie neutralizacji, który stosowano po chemicznym utlenianiu (optymalne dla procesu Fentona pH wynosi w granicach $3 \div 4$, stąd konieczna jest neutralizacja końcowa). Ten sam trend obserwowano dla przewodności właściwej (rys. 4b), która wzrastała od $0,9$ do $1,4 \text{ mS/cm}$ w trakcie prowadzonych badań.



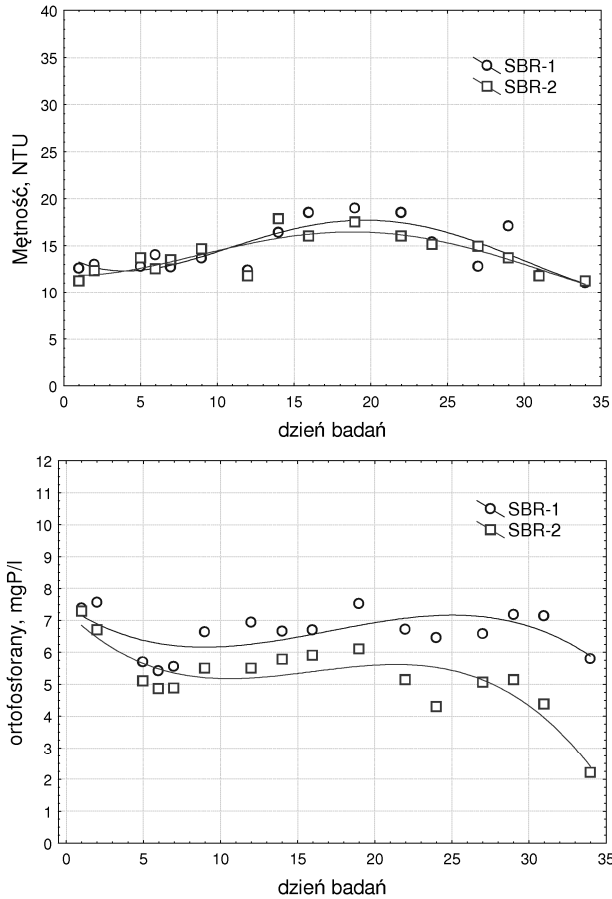
Rys. 3. Zmiany wartości indeksu Mohlmana w obu reaktorach w analizowanym okresie badań

Fig. 3. Mohlman index of activated sludge from SBR-1 and SBR-2

Ze względu na dobre właściwości sedymentacyjne osadu czynnego w obu reaktorach (Indeks Mohlmana nie przekraczał 100 ml/g) ścieki oczyszczone charakteryzowały się dużą klarownością. Dlatego też analizę stężenia zawiesin ogólnych zastąpiono mętnością, której wartość pokrywała się w obu reaktorach w zakresie od 11 do 19 NTU (rys. 5a). Takiej zbieżności wyników nie otrzymano dla stężenia ortofosforanów (rys. 5b). Ponieważ wyższą wartość parametru w SBR-1 nie można wytłumaczyć np. wzrostem stężenia zawiesin w odpływie, skuteczniejsze usuwanie ortofosforanów w reaktorze eksperymentalnym można powiązać z większym ładunkiem OWO dozowanym ze ściekami po chemicznym utlenieniu. Przy wzroście substancji organicznych doprowadzanych do reaktora SBR-2 po 20 dniu badań nastąpił zdecydowany spadek stężenia jonów PO_4 , podczas gdy w reaktorze kontrolnym skuteczność biologicznej defosfatacji była na stałym, mało efektywnym poziomie (w badaniach założono takie warunki, aby przy niedostatku węgla organicznego zachodziła nityfikacja oraz słaba defosfatacja, co pozwoliło na określenie wpływu OWO ze ścieków klejowych na te procesy).



Rys. 4. Wartość pH oraz przewodności właściwej w ściekach oczyszczonych w reaktorze kontrolnym (SBR-1) oraz w reaktorze badawczym (SBR-2)
Fig. 4. Value of pH and conductivity in treated wastewater from control reactor (SBR-1) and experimental reactor (SBR-2)



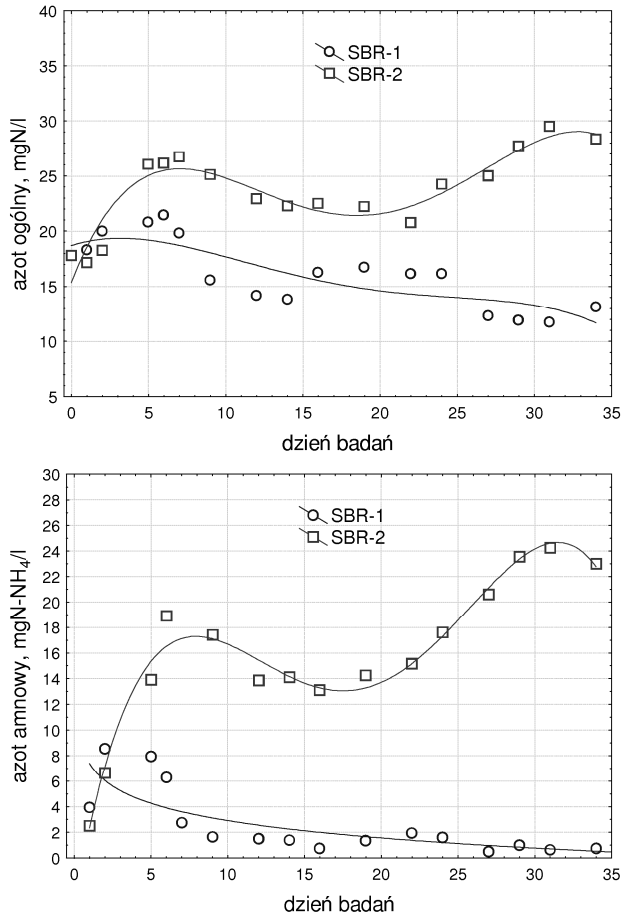
Rys. 5. Wartość mętności oraz stężenia ortofosforanów w ściekach oczyszczonych w reaktorze kontrolnym (SBR-1) oraz w reaktorze badawczym (SBR-2)

Fig. 5. Value of turbidity and concentration of orthophosphates in treated wastewater from control reactor (SBR-1) and experimental reactor (SBR-2)

Dozowanie ścieków klejowych oraz znaczny wzrost ładunku OWO od 19 dnia badań przyczynił się do zakłóceń w usuwaniu związków azotu w SBR-2. Podczas gdy w reaktorze kontrolnym stężenie azotu ogólnego zmniejszało się z 19 do 12 mg/l, w SBR-2 po wstępnym wzroście do 25 mgN/l oraz stabilizacji na poziomie 22 mg/l obserwowanej do

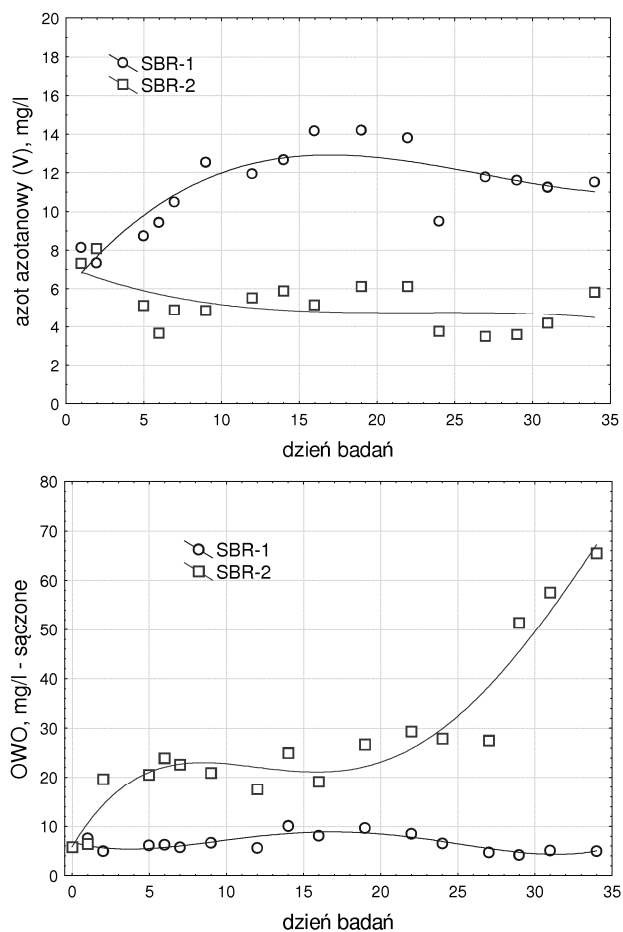
22 dnia badań, przy dalszym wzroście ładunku węgla organicznego kierowanego do reaktora stężenie azotu ogólnego osiągnęło 30 mg/l w ostatnim dniu badań (rys. 6a). Trend ten był obserwowany również dla azotu amonowego (rys. 6b). Przy blisko zerowym stężeniu parametru w ostatnich dniach badań w ściekach oczyszczonych w SBR-1, w drugim reaktorze maksymalne stężenie wynosiło 24 mgN_{NH4}/l. Skuteczna nityfikacja w reaktorze kontrolnym przy niedostatku węgla organicznego do procesu denitryfikacji przyczyniła się do wysokiego stężenia końcowego azotynów (V) (rys. 7a). W reaktorze SBR-2 wartość parametru była ponad 2-krotnie mniejsza, co przy wzroście stężenia azotu amonowego może wydawać się wartością i tak za wysoką, jednakże w dozowanych ściekach jednym z zanieczyszczeń było wysokie stężenie azotanów (V), które wpływało na wzrost tego parametru w ściekach oczyszczonych. Nie wykluczona jest oczywiście częściowa denitryfikacja, do której były korzystne warunki w postaci zwiększonej podaży węgla organicznego.

Jednakże część węgla organicznego zawartego w ściekach klejowych po procesie Fentona nie była w pełni biodegradowalna, o czym świadczy duży wzrost stężenia OWO w ściekach oczyszczonych w SBR-2 podczas dozowania na stałym poziomie oraz przy zwiększeniu ilości ścieków po 19 dniu badań (rys. 7b). W reaktorze następowała kumulacja niewykorzystanego przez mikroorganizmy węgla organicznego (33% dekantacji w każdym cyklu). Przebieg zmian stężenia OWO podczas cyklu pracy reaktora przedstawiono na rys.8. W ostatnich dniach badań stężenie początkowe w reaktorze SBR-2 wyniosło ponad 60 mgC/l, podczas gdy w reaktorze kontrolnym wynosiło ponad 10-krotnie mniej. Na wykresie w postaci pików widoczny jest moment napełniania reaktorów ściekami, przy czym w reaktorze SBR-2 duży wzrost wynika z dozowania ścieków klejowych. Już podczas mieszania stężenie OWO w reaktorze eksperymentalnym zmniejszyło się z 170 mgC/l do 100 mg/l (faza denitryfikacji). Po zakończeniu fazy napowietrzania różnica między stężeniem początkowym a końcowym przekłada się na wspomniany powyżej fakt kumulowania się w reaktorze węgla organicznego trudnobiodegradowalnego bądź nie podlegającego rozkładowi.



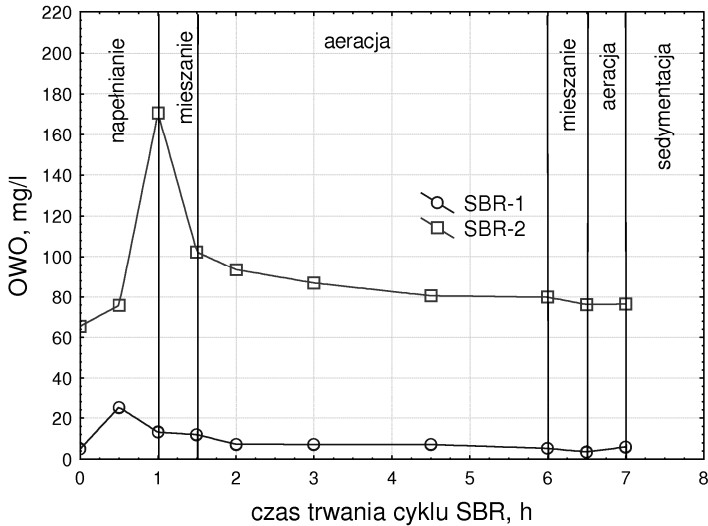
Rys. 6. Przebieg zmian stężenia azotu ogólnego i azotu amonowego w ściekach oczyszczonych w reaktorze kontrolnym (SBR-1) oraz w reaktorze badawczym (SBR-2)

Fig. 6. Concentration of total nitrogen and ammonium in treated wastewater from control reactor (SBR-1) and experimental reactor (SBR-2)



Rys. 7. Przebieg zmian stężenia azotu azotanowego (V) i OWO sążonego w ściekach oczyszczonych w reaktorze kontrolnym (SBR-1) oraz w reaktorze badawczym (SBR-2)

Fig. 7. Concentration of nitrate nitrogen and filtered TOC in treated wastewater from control reactor (SBR-1) and experimental reactor (SBR-2)



Rys. 8. Przebieg zmian wartości OWO analizowanych w reaktorach podczas pełnego cyklu pracy 8 godzinnym wykonane w 32 dniu badań

Fig. 8. Concentration of TOC in individual phases of SBR-cycle on 32nd day of research

Skuteczność biologicznego usuwania węgla organicznego ze ścieków klejowych po chemicznym utlenieniu Fentonem określono przy założeniu, że usunięcie OWO ze ścieków syntetycznych przebiegało na poziomie obserwowanym w reaktorze kontrolnym, pozostała wartość parametru odnosiła się do węgla organicznego doprowadzanego do reaktora ze ściekami klejowymi.

Średnia procentowa wartość usuwania OWO w reaktorze kontrolnym dla całego okresu badań wyniosła 95,2%, przy stałym doprowadzaniu dobowego ładunku węgla organicznego ze ściekami syntetycznymi na poziomie 450 mgC/d (tab.4). Usuwanie OWO w reaktorze SBR-2 przy zmiennym obciążeniu reaktora ściekami klejowymi wynosiła w całym zakresie analiz od 44,8 do 71,3% (w okresie od 5 do 34 dnia badań). Obserwowano wzrost skuteczności usuwania OWO wraz ze wzrostem obciążenia osadu ładunkiem organicznym od 53,3 do 398,5 mgC/g_{os}·d (rys.9). Zależność ta może wskazywać na częściowe wykorzystanie przez mikroorganizmy węgla organicznego ze ścieków klejowych, wynikające z charakteru produktów procesu Fentona. W tym

przypadku były one w 30÷50% trudno lub niebiodegradowale w warunkach, w jakich prowadzono proces oczyszczania ścieków. W przeliczeniu na jednostkowe usunięcie OWO przez gram osadu czynnego w ciągu doby uzyskano wraz ze wzrostem obciążenia wzrost ilości usuniętego OWO na poziomie od 23,9 do 284,1 mgC/g_{os}·d.

Tabela 4. Efektywność usuwania OWO ze ścieków syntetycznych w reaktorze SBR-1

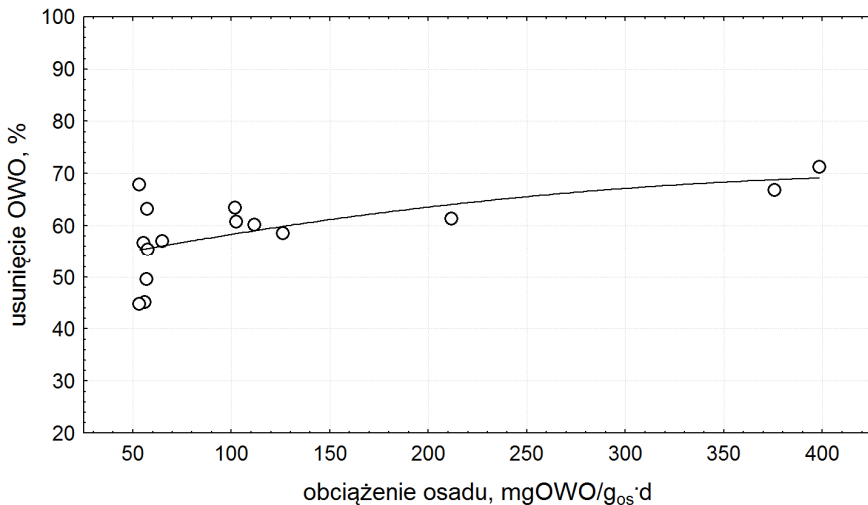
Table 4. Efficiency of TOC removal from synthetic wastewater in control reactor SBR-1

Dzień badań	Ładunek OWO doprowadzany w ciągu doby [mg/d]	Ścieki oczyszczone (próbki sączone)		
		Stężenie OWO [mgC/l]	Ładunek OWO [mg/d]	Usunięcie ładunku OWO [%]
1	450,0	7,61	22,83	94,9
2		5,00	15,00	96,7
5		6,16	18,48	95,9
6		6,31	18,93	95,8
7		5,73	17,19	96,2
9		6,72	20,16	95,5
12		5,63	16,89	96,2
14		10,09	30,27	93,3
16		8,19	24,57	94,5
19		9,75	29,25	93,5
22		8,53	25,59	94,3
24		6,62	19,86	95,6
27		4,70	14,10	96,9
29		4,26	12,78	97,2
31		5,13	15,39	96,6
34		4,95	14,85	96,7
Średnia arytm.		6,59	19,76	95,6
min – max		4,95 – 10,09	12,78 – 30,27	93,3 – 96,9
Odchylenie std.		1,73	5,19	1,16

Tabela 5. Efektywność usuwania OWO tylko ze ścieków klejowych po Fentonie i neutralizacji w reaktorze SBR-2

Table 5. Efficiency of TOC removal from adhesive wastewater after the Fenton process with neutralization only in SBR-2

Dzień badań	Dobowy ładunek OWO ścieki po Fentonie [mg/d]	Obciążenie osadu OWO, [mgC/g _{os} ·d]	Ścieki oczyszcz.		Dobowe usunięcie OWO, [mgC/d]	Dobowe usunięcie OWO, [mgC/g _{os} ·d]	Usunięcie ładunku OWO [%]
			OWO [mgC/l]	Ładunek OWO [mg/d]			
1	87	64,4	6,42	19,26	87,00	64,44	100,0
5	92	55,4	20,50	61,50	52,13	31,40	56,7
7	92	56,8	22,66	67,98	45,65	28,00	49,6
9	92	57,5	20,90	62,70	50,93	31,83	55,4
12	97	53,3	17,60	52,80	65,83	36,17	67,9
14	97	53,3	25,04	75,12	43,51	23,91	44,8
16	97	57,1	19,11	57,33	61,30	45,41	63,2
19	160	101,9	26,73	80,19	101,44	64,61	63,4
22	160	126,0	29,36	88,08	93,55	73,66	58,5
24	155	111,5	27,80	83,40	93,23	67,07	60,2
27	155	102,6	27,48	82,44	94,20	62,38	60,8
29	343	211,7	51,34	154,02	210,61	130,00	61,4
31	526	398,5	57,53	172,59	375,00	284,10	71,3
34	526	375,7	65,48	196,44	351,20	250,86	66,8



Rys. 9. Wpływ wielkości obciążenia osadu czynnego OWO ze ścieków klejowych w SBR-2 na procentowe usunięcie węgla organicznego w cyklu 8 godz.

Fig. 9. Influence of TOC activated sludge load from adhesive wastewater in SBR-2 on percentages removal of organic carbon in 8-hour cycle

Wnioski

Przeprowadzone badania nad oczyszczaniem ścieków klejowych po procesie Fentona z neutralizacją w reaktorze SBR pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Ścieki klejowe po procesie Fentona nie wykazywały negatywnego oddziaływania bezpośrednio na aktywność osadu czynnego w SBR, poprawiały natomiast właściwości sedymentacyjne kłaczków osadu.
2. Dozowanie ścieków klejowych po procesie Fentona z neutralizacją zwiększały pH do 8 oraz przewodność właściwą ścieków oczyszczonych, będącą pozostałością katalizatora procesu utleniania.
3. Wzrost ładunku węgla organicznego w reaktorze eksperymentalnym intensyfikował biologiczne usuwanie ortofosforanów, jednocześnie obniżając usuwanie związków azotu w procesie nityfikacji.
4. Pomimo zastosowania chemicznego utleniania odczynnikiem Fentona, część węgla organicznego nie podlegała biodegradacji i kumulowała się w reaktorze, zwiększając stężenie OWO w ściekach oczyszczonych.

5. Usunięcie węgla organicznego ze ścieków klejowych uzyskano w okresie prowadzonych badań na poziomie $44,8 \div 71,3\%$.
6. Wraz ze wzrostem obciążenia osadu ładunkiem organicznym od 53,3 do 398,5 mgC/g_{os}·d, rosło jednostkowe usunięcie węgla organicznego od 23,9 do 284,1 mgC/g_{os}·d.

Literatura

1. **Barbusiński K.:** *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*. Politechnika Śląska, ZN 1603, Gliwice, 2004.
2. **Chamarro E., Marco A., Esplugas S.:** *Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability*. Water Research, 35, 1047-1051, 2005.
3. **Nada Mohammed Al-Ananzeh:** *Oxidation Processes: Experimental Study and Theoretical Investigations*. Dissertation, Worcester Polytechnic Institute, 2004.
4. **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.
5. **Świdorska R., Czerwińska M., Kutz R.:** *Utlanianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona*. ZN 22, Seria: Inżynieria Środowiska, Politechnika Koszalińska, Koszalin, 2005.
6. **Barbusiński K.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru*. Chemik, 2, 31-33, 2001.
7. **Barbusiński K.:** *Wysokoefektywne oczyszczanie ścieków opornych na biodegradację z zastosowaniem odczynnika Fentona*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 5, 665-673, 1997.
8. **Chan K.H., Chu W.:** *The Dose and Ratio Effects of Fe(II) and H₂O₂ in Fenton's Process on The Removal of Atrazine*. Environmental Technology, 6, 703-710, 2003.
9. **Huseyin T., Okan B., Selale S.A., Tolga H.B., Haluk C.I., Dilek S.F., Filiz B.D., Ulku Y.:** *Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater*. Journal of Hazardous Materials, B136, 58-265, 2006.
10. **Lin S.H., Peng C.F.:** *A continous Fenton's process for treatment of textile wastewater*. Environmental Technology, 16, 693-699, 1995.
11. **Sheng H.L., Chang D.J.:** *Fenton oxidation and sequencing batch reactor (SBR) treatments of high-strength semiconductor wastewater*. Desalination, 154, 107-114, 2003.

12. **Sheng H.L., Chang D.J.:** *Combined physical, chemical and biological treatment of wastewater containing organics from semiconductor plant.* Journal of Hazardous Materials, B97, 159-171, 2003.
13. **Sheng H.L., Cho C.L.:** *Fenton Process for Treatment of Desizing wastewater.* Water Research, 31, 2050-2056, 1997.
14. **Chiellini E., Cortia A., D'Antone S., Solaro R.:** *Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials.* Prog. Polym. Sci. 28, 963-1014, 2003.
15. **Piaskowski K., Świdarska-Dąbrowska R.:** *Badania wstępne podatności ścieków klejowych na rozkład chemiczno-biologiczny.* Inżynieria i Ochrona Środowiska PAN, vol. 9, No 4, 379-394, 2006.
16. **Piaskowski K., Świdarska R.:** *Removal of organic carbon by the Fenton process and active sludge.* Ринок Інсталяцій, 3, 17-21, 2007.

Application of Fenton's Process and Sequencing Batch Reactors for Treatment of Wastewater from Wood Windows Manufacture

Abstract

The advanced oxidation process with Fenton's reagent can be used in industrial wastewater treatment, especially in the degradation of not easily biodegradable contaminations. Chemical oxidation of industrial wastewater or other substances as a pre-treatment before biological treatment is the most effective method of wastewater treatment. However, besides many advantages, the method has some restrictions: it requires low-pH (2-4) of wastewater and final neutralisation has to be performed, production of great amounts of iron-containing sediment.

This paper presents laboratory experiments on treatment of adhesive wastewater in an SBR reactor after the Fenton process, with neutralisation at the end. The experiment sought to determine the effect of that purification system on the state of the activated sludge, the course of biological processes (nitrogen and phosphorus removal) and the effectiveness of wastewater treatment.

The study was conducted on the test stand, which scheme is shown in Figure 1. This stand consisted of two sequential batch reactors SBR with working capacity of 3 liters.

In such configuration SBR-1 reactor was the control reactor, while, in addition to the other one chemical wastewater after the Fenton process were added (SBR-2). The research was carried out on wastewater from the company producing of windows and doors. Wastewater come from washing and rinsing of adhesive installations.

Adhesive wastewater after Fenton's process showed no negative impact directly on the activity of activated sludge in SBR, improving the sedimentary characteristics of sludge flocs.

Dosing of adhesive wastewater after Fenton's process with neutralisation increased the pH to 8, and the conductivity of the treated wastewater, which is a remnant of a catalyst for oxidation process.

The increase of organic carbon load in the experimental reactor intensified biological removal of orthophosphates, while decreasing removal of nitrogen compounds in the process of nitrification.

Despite application of chemical oxidation with Fenton's reagent, part of organic carbon was not subject to biodegradation and cumulated in the reactor, increasing the concentration of TOC in treated wastewater.

Removal of organic carbon from adhesive wastewater obtained during research period was 44.8-71.3%.

With the increase of sludge loading with organic load from 53.3 to 398.5 mgC/g_{os}·d, the unit removal of organic carbon increased from 23.9 to 284.1 mgC/g_{os}·d.

