

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФЕНТОН-ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД СЫРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

М. А. Промтов¹, О. А. Шеина²

*Кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность» (1),
promtov.ma@mail.tstu.ru, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия;*

*кафедра «Химия и технология органических веществ» (2),
ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии», Москва, Россия*

Ключевые слова: метод фентон-окисления; молочная сыворотка; очистка сточных вод.

Аннотация: Исследована эффективность предварительной обработки сточных вод сырного производства окислителем Фентона. Отмечено существенное снижение показателей химического потребления кислорода, биологического потребления кислорода за 5 суток, содержания жиров в обработанной молочной сыворотке, являющейся основным компонентом сточных вод сырного производства. Предложена последовательность введения реагентов для достижения значительного ряда показателей качества сточных вод, не превышающих ПДК.

Введение

За последнее десятилетие производство сыров и сырной продукции в России показывает стабильный рост. Однако наряду с положительной динамикой в отрасли производители сталкиваются с проблемой утилизации побочного продукта – молочной сыворотки. Часть производителей решает проблему, перерабатывая сыворотку и реализуя образующиеся продукты.

Промышленная переработка молочной сыворотки осуществляется по трем основным направлениям: полное использование всех компонентов сыворотки (напитки свежие и сквашенные, сгущенные и сухие продукты и др.); раздельное использование компонентов сырья (извлечение жира, белков, лактозы и др.); получение производных компонентов молочной сыворотки (гидролизаты сывороточных белков, глюкозо-галактозные сиропы, лактулоза и др.). Для переработки сыворотки применяют сгущение, сушку, электромембранные (электродиализ, электроактивация) и баромембранные процессы (ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос) [1, 2]. Данный технологический этап тем не менее сопровождается образованием больших объемов сточных вод, требующих утилизации.

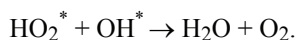
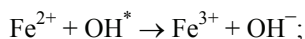
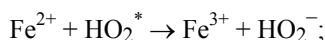
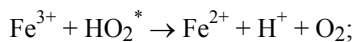
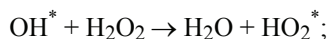
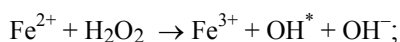
Проблема утилизации сточных вод еще более остро стоит перед производителями, которые в силу определенных причин не занимаются промышленной переработкой молочной сыворотки. Стоки предприятий по производству молочной и сырной продукции характеризуются высоким содержанием органических веществ, низким уровнем рН среды и, как следствие, не могут сбрасываться в систему бытовой канализации из-за высокой степени загрязненности и агрессивности. Следовательно, перед сбросом такие воды должны проходить обязательную предварительную обработку.

Высокое содержание органических веществ в сыворотке влияет на такие показатели качества сточных вод, как химическое и биологическое потребление ки-

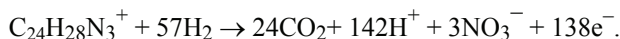
слорода. Химическое потребление кислорода (ХПК) выражается в миллиграммах кислорода (или другого окислителя в пересчете на кислород), пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в литре (1 дм³) воды [4]. Следовательно, снижения ХПК можно достичь, окислив содержащиеся в сыворотке органические вещества. Одним из распространенных и относительно чистых с точки зрения экологии окислителей является пероксид водорода [5]. Однако в чистом виде данный окислитель недостаточно эффективен для систем с высокими концентрациями загрязнителей [5, 6]. Ряд исследований посвящен поиску окислителя, оказывающего незначительную нагрузку на окружающую среду, но способного окислить большинство загрязнителей в сточных водах. Многие исследователи в качестве такого окислителя рассматривают реактив Фентона [6 – 12] или подобные ему реактивы [13, 14], а также сочетание химической обработки реактивом Фентона и его аналогами с некоторыми физическими методами [13, 15 – 18].

Так, в литературе [5, 10] отмечено значительное снижение ХПК в сточных водах производства тринитрорезорцината свинца при использовании реагента Фентона. Эффективность данного окислителя для удаления широкого ряда органических загрязнителей сточных вод показана в [7 – 9].

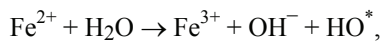
Фентоновское окисление метилового фиолетового в водном растворе описано в [11], где был предложен механизм окислительно-восстановительной реакции в виде последовательности уравнений:



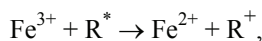
Общее уравнение окисления метилового фиолетового имеет вид



Данный механизм коррелирует с механизмом, предложенным в [12], где исследователи предположили, что разложение пероксида водорода сопровождается образованием гидроксильных радикалов



а в основе действия реактива Фентона лежит сорбция или связывание растворенных красителей в сточных водах



где R* – органический радикал.

Механизм реакции Фентона подробно рассмотрен в [19]: он включает семь стадий с участием радикальных частиц различного состава. В качестве наиболее стабильной частицы указан гидроксильный радикал, который может реагировать со многими классами органических соединений.

В литературе [13] дано описание влияния структуры молекул органических загрязнителей на эффективность удаления органического углерода в результате реакций окисления. Кроме того, в данной работе показано, что удаление общего

органического углерода при обработке с использованием процесса O_3 –УФ– TiO_2 сопровождалось кинетикой псевдонулевого порядка.

В источнике [14] приведено сравнение кинетики реакций обесцвечивания сточных вод реактивом Фентона и его аналога, содержащего Fe^{3+}/H_2O_2 . Скорость деградации загрязнителей сильно зависела от начальной концентрации Fe^{2+} или Fe^{3+} , начальной концентрации H_2O_2 и начального pH. Температура реакции (15 – 45 °С) мало влияла на общую скорость окисления красителя в фентоноподобной реакции. В работе также отмечено, что реакция, подобная реакции Фентона, следует сравнительно более простой кинетике псевдопервого порядка, в отличие от реакции Фентона.

Ряд работ посвящен сочетанию физических и химических методов при обработке сточных вод с применением реактива Фентона. В статье [15] рассмотрено гетерогенное фентоноподобное окисление тетрациклина с помощью ультразвука на магнетитовом катализаторе. Авторы сообщают о 93,6%-й эффективности удаления тетрациклина и снижении содержания общего органического углерода до 31,8 %. Они связывают данные эффекты со стабильностью катализатора, обработанного ультразвуком.

Улучшение качества очистки сточных вод при сочетании ультразвука и реакции Фентона отмечено для сточных вод производства бисфенола А [16, 17] и боеприпасов [18].

Цель статьи – исследование эффективности применения метода, сочетающего фентон-окисление для улучшения показателей качества сточных вод, содержащих молочную сыворотку.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали образцы молочной сыворотки, являющейся основным компонентом сточных вод предприятия по производству сыра. Качественный и количественный анализ сыворотки до и после обработки проводили в соответствии с ГОСТ в лаборатории ООО «РКС-ТАМБОВ».

Показатели, по которым образец исходной молочной сыворотки имеет превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) [3], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные показатели качества сточных вод предприятия по производству сыра

Показатель	Значение показателя в сыворотке	ПДК
pH	3,7	6,0...9,0
$[SO_4^{2-}]$, мг/дм ³	197	100
$[Cl^-]$, мг/дм ³	833	129
$[PO_4^{3-}]$, мг/дм ³	200	8,1
ХПК, мг O/дм ³	65 050	500
БПК5, мг/дм ³	53 827	300
Взвешенные вещества, мг/дм ³	3209	300
Содержание жиров, мг/дм ³	53,6	50

Примечание. БПК5 – биологическое потребление кислорода за 5 суток.

Также сыворотка содержит катионы железа, аммония, нитрат- и нитрит-анионы. Эти показатели соответствуют норме.

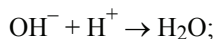
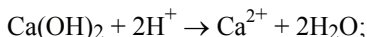
Как следует из табл. 1, в образцах необработанной сыворотки показатели превышают ПДК рН в 1,5 раза, ПДК (SO_4^{2-}) – приблизительно в 2 раза, ПДК (СГ) – в 6,5 раз, ПДК (PO_4^{3-}) – в 25 раз, ПДК взвешенных веществ – в 11 раз, ПДК жиров – в 1,1 раза.

Наибольшее превышение ПДК наблюдается по ХПК – в 130 раз и БПК5 – в 179 раз, в связи с чем в первую очередь были рассмотрены способы обработки сыворотки, приводящие к снижению ХПК и БПК5.

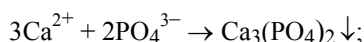
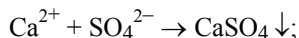
На основании вышеизложенного в качестве основного окисляющего агента молочной сыворотки выбран реактив Фентона. Соотношение компонентов в реактенте подбирали исходя из литературных данных [2]: для обработки сыворотки использовали реактив Фентона, содержащий 50 г/дм³ перекиси водорода и 3 г/дм³ сульфата железа (II).

Следующий этап химической обработки сыворотки предполагал уменьшение ее кислотности до значений рН 6,5...8,5. Для этого целесообразно использовать гидроксид кальция, так как данный реагент участвует не только в реакции нейтрализации, но и в процессах осаждения сульфат- и ортофосфат-анионов, содержащихся в исходной сыворотке. Кроме того, катионы кальция осаждают и сульфат-анионы, добавленные с реактивом Фентона, а гидроксид-ионы принимают участие в осаждении ионов железа. Это общеизвестные реакции:

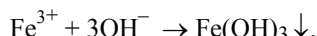
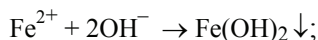
1) нейтрализация сыворотки



2) осаждение сульфат- и ортофосфат-анионов



3) осаждение катионов железа



Последовательность добавления реактивов рекомендована авторами и обусловлена тем, что реактив Фентона более эффективен в кислой среде, поскольку в щелочной среде имеют место конкурирующие процессы – окисление катиона железа Fe^{2+} и гетерогенная реакция осаждения Fe^{2+} гидроксид-ионами.

Для сравнения проведена серия экспериментов, в которых в качестве окислительного агента использовались эквивалентные количества дихромата калия. Выбор обусловлен высокой окисляющей способностью данного вещества в кислой среде без учета негативного влияния дихроматов на окружающую среду.

Обработку молочной сыворотки проводили с интенсивным перемешиваем ленточно-лопастной мешалкой в емкости, последовательно вводя выбранные химические реагенты и коагулянт для увеличения хлопьеобразования.

Результаты лабораторного анализа исходной и обработанной сыворотки по показателям рН, ХПК, БПК5, взвешенные вещества свидетельствуют о зависимости данных показателей от природы окисляющего агента (табл. 2).

Как следует из табл. 2, наиболее существенное снижение ХПК и БПК5 происходит в присутствии реактива Фентона – в 3 и 3,9 раза соответственно. Перекись водорода (37%-й раствор) также уменьшает химическое и биологическое

Таблица 2

**Показатели качества молочной сыворотки
в первой серии экспериментов**

Реагент	ХПК, мгО/дм ³	БПК ₅ , мг/дм ³	Взвешенные вещества, мг/дм ³	рН	Цвет обработанной сыворотки
Исходная сыворотка	65 050	53 827	3209	3,7	Светло-желтый
Ca(OH) ₂ 2 г/дм ³ H ₂ O ₂ (37 %) 150 мл/дм ³ Коагулянт 20 г/дм ³	23 050	22 550	2957	3,3	
K ₂ Cr ₂ O ₇ 12,285 г/дм ³ Коагулянт 20 г/дм ³	54 850	32 018	11 168	3,6	
Ca(OH) ₂ 0,4 г/дм ³ Реактив Фентона	21 800	13 925	1464	2,25	Черно-коричневый

Пр и м е ч а н и е . Состав реактива Фентона – 50 г/дм³ H₂O₂ + 3 г/дм³ FeSO₄ · 7H₂O.

потребление кислорода – в 2,8 и 2,4 раза соответственно, что, вероятно, обусловлено ее меньшей окисляющей способностью по сравнению с реактивом Фентона в условиях эксперимента. Дихромат калия оказался наименее эффективным окислителем, снизив ХПК и БПК₅ в 1,2 и 1,7 раза соответственно.

Содержание взвешенных веществ в сыворотке, обработанной реактивом Фентона, в 2,2 раза ниже, чем в исходной сыворотке, и в 2 раза меньше, чем в образце, обработанном перекисью водорода. Почти трехкратное увеличение содержания взвешенных частиц в сыворотке, обработанной раствором дихромата калия, по сравнению с исходной сывороткой можно объяснить снижением растворимости компонентов рабочего раствора.

Как и предполагалось, подобранный состав реагентов практически не влияет на уровень рН сыворотки при обработке H₂O₂ и K₂Cr₂O₇. Однако снижение рН в сыворотке, обработанной реактивом Фентона, несмотря на присутствие гидроксида кальция требует дополнительного исследования. Можно предположить, что описанный эффект связан с изменениями в органической фазе сыворотки.

Об изменениях в органической фазе косвенно свидетельствует черно-коричневый цвет сыворотки, обработанной реактивом Фентона, а также характерный запах «подгоревшего молока».

В таблице 3 представлены результаты исследования влияния количества добавляемого Ca(OH)₂ и времени экспозиции сыворотки до введения щелочи на уровень рН и другие показатели качества.

Как описано ранее, для приведения уровня рН молочной сыворотки к значениям, не превышающим ПДК, в реакционную смесь вводили гидроксид кальция. Практически одновременное введение реактива Фентона и гидроксида кальция вызывало снижение ХПК и БПК₅, однако кислотность среды при этом повышалась в 1,6 раза по сравнению с исходной сывороткой, что является существенным отклонением от регламентированных значений (см. табл. 2 и 3).

Согласно приведенным данным, отсутствует линейная зависимость значений ХПК и БПК₅ от количества добавляемой щелочи. Так, минимальное значение ХПК наблюдается в сыворотке при практически синхронном введении реактива Фентона и 0,4 г/дм³ Ca(OH)₂ – 21 800 мгО/дм³. Близкие значения (25 600 мгО/дм³)

Таблица 3

**Зависимость показателей качества молочной сыворотки
от количества добавляемой щелочи и времени экспозиции сыворотки,
обработанной реактивом Фентона**

Реагент	Время экспозиции сыворотки, ч	ХПК, мгО/дм ³	БПК ₅ , г/дм ³	Взвешенные вещества, мг/дм ³	рН
Исходная сыворотка	–	65 050	53 827	3209	3,7
Ca(OH) ₂ 0,4 г/дм ³ Реактив Фентона	0	21 800	13 925	1464	2,25
Реактив Фентона Ca(OH) ₂ 3 г/дм ³	2	54 000	16 065	1268	5,5
Реактив Фентона Ca(OH) ₂ 20 г/дм ³	2	35 600	18 690	10080	5,65
	1	25 600	10 432	34356	8,7

Примечание. Состав реактива Фентона – 50 г/дм³ H₂O₂ + 3 г/дм³ FeSO₄ · 7H₂O.

получены при добавлении 20 г/дм³ щелочи через 1 ч после обработки реактивом Фентона. Увеличение времени экспозиции до 2 ч приводит к повышению ХПК по сравнению с одночасовой экспозицией (35 600 мгО/дм³).

Наименьшее значение БПК₅ отмечено в сыворотке, обработанной реактивом Фентона, после добавления к ней через 1 ч 20 г/дм³ гидроксида кальция (10 432 мг/дм³), а наибольшее значение БПК₅ (18 690 мг/дм³) – в аналогичных условиях после двухчасовой выдержки.

Также неоднозначна зависимость содержания взвешенных веществ от количества добавленной щелочи и времени экспозиции обработанной сыворотки. При введении 3 г/дм³ щелочи в обработанную сыворотку через 2 часа концентрация взвешенных веществ составляла 1268 мг/дм³. Добавление 20 г/дм³ щелочи через 2 часа соответствует содержанию взвешенных веществ 10 080 мг/дм³, а через 1 час – 34 356 мг/дм³. Очевидно, процессы, происходящие в реакционной смеси, далеки от состояния равновесия и требуют дополнительного исследования.

О нестабильности рассматриваемой системы свидетельствуют и значения рН. С увеличением количества добавляемой щелочи при двухчасовой экспозиции рН увеличивается, но гораздо медленнее, чем можно было ожидать: до 5,5 при 3 г/дм³ щелочи и до 5,65 при 20 г/дм³ гидроксида кальция. Показатель рН при одночасовой экспозиции с последующим добавлением 20 г/дм³ гидроксида кальция равен 8,7, а при двухчасовой экспозиции в тех же условиях – 5,65. Можно предположить наличие в системе комплекса конкурирующих равновесий, в результате которых часть гидроксид-ионов выводится из кислотно-основного взаимодействия и расходуется на образование осадка или на реакции с органическими компонентами раствора.

Таким образом, на основании предварительных экспериментов по обработке молочной сыворотки сделан вывод об эффективности применения реактива Фентона в качестве реагента, снижающего ХПК, БПК₅ и содержание взвешенных веществ. Корректировку рН до величин ПДК следует осуществлять гидроксидом кальция Ca(OH)₂. Содержание взвешенных веществ можно снизить, если перед химической обработкой отфильтровать сыворотку.

В целях изучения влияния состава реактива Фентона на показатели качества обработанной сыворотки в образцы сыворотки объемом 10 л вводились следующие растворы:

- раствор 1 – 12,5 г/дм³ H₂O₂ + 0,75 г/дм³ FeSO₄·7H₂O;
- раствор 2 – 25 г/дм³ H₂O₂ + 1,5 г/дм³ FeSO₄·7H₂O;
- раствор 3 – 35 г/дм³ H₂O₂ + 2,1 г/дм³ FeSO₄·7H₂O;
- раствор 4 – 50 г/дм³ H₂O₂ + 3 г/дм³ FeSO₄·7H₂O;
- раствор 5 – 70 г/дм³ H₂O₂ + 4,2 г/дм³ FeSO₄·7H₂O.

Одни образцы химически обрабатывались без фильтрации, другие предварительно отфильтровывались. После обработки реактивом Фентона в сыворотку добавляли гидроксид кальция.

Результаты лабораторного анализа исходной и обработанной сыворотки по показателям pH, ХПК, БПК₅, содержание взвешенных веществ, содержание жиров представлены в табл. 4.

Таблица 4

Показатели качества образцов молочной сыворотки
(обрабатываемый объем – 10 л)

Реагент	ХПК, мгО/дм ³	БПК ₅ , мг /дм ³	Взвешенные вещества, мг/дм ³	Жиры, мг/дм ³	pH	Цвет
Исходная сыворотка 1	65 050	53 827	3209	53,6	3,7	Светло-желтый
<i>Без фильтрации</i>						
Раствор 1 Ca(OH) ₂ 2,5 г/дм ³	64 980	36 184	9062	34,4	6,55	Светло-коричневый
<i>Предварительная фильтрация</i>						
Раствор 1 Ca(OH) ₂ 2,5 г/дм ³	58 840	26 812	6431	21,0	6,6	Светло-коричневый
Исходная сыворотка 2	57 140	29 540	13256	1695	3,8	Светло-желтый
<i>Без фильтрации</i>						
Раствор 2 Ca(OH) ₂ 3,5 г/дм ³	32 920	13 086	1861	15	2,8	Черно-коричневый
<i>Предварительная фильтрация</i>						
Раствор 2 Ca(OH) ₂ 3,5 г/дм ³	17 616	5066	1542	10,6	3,85	Черно-коричневый
Раствор 3 Ca(OH) ₂ 8 г/дм ³	40 492	14 816	–			Светло-желтый
Раствор 4 Ca(OH) ₂ 8 г/дм ³	6583	2920	305	0,5	11	
Раствор 5 Ca(OH) ₂ 8 г/дм ³	12 248	4665	–			

Наиболее активная фаза реакции Фентона в молочной сыворотке проходит, в среднем, через 1 ч после обработки с выделением большого количества газа (пара), пенообразованием и сильным нагревом. Обработанный реактивом Фентона объем молочной сыворотки за несколько секунд разогревается до 80 °С от исходной температуры 12 °С. За счет газонасыщения объем молочной сыворотки многократно увеличивается, что может сопровождаться выбросом реакционной массы.

Обсуждение результатов и выводы

Как следует из табл. 4, предварительная фильтрация сыворотки повышает эффективность фентон-окисления. Так, показатель ХПК в образце сыворотки 1, обработанном реактивом Фентона без фильтрации, практически не изменился, а в отфильтрованном образце уменьшился в 1,1 раза. В неотфильтрованном образце сыворотки 2, подвергшемся химической обработке, ХПК снизился в 1,7 раза, а в аналогичном образце после фильтрации наблюдалось снижение ХПК в 3,2 раза.

Фильтрация влияет и на БПК₅ – в образце сыворотки 1, обработанном реактивом Фентона без фильтрации, показатель БПК₅ уменьшился в 1,5 раза, а в аналогичном отфильтрованном образце – в 2 раза. В неотфильтрованном образце сыворотки 2 после химической обработки показатель БПК₅ снизился в 2,2 раза, а в аналогичном образце после фильтрации наблюдалось снижение БПК₅ в 5,8 раза.

На содержание взвешенных веществ, по-видимому, влияет комплекс факторов, в том числе состав реактива Фентона, которым обрабатывается сыворотка, уровень pH, устанавливающийся после добавления гидроксида кальция, а также состав исходной сыворотки. Поэтому нельзя установить зависимость данного показателя от предварительной фильтрации.

В то же время содержание жиров, уменьшающееся при химической обработке во всех образцах сыворотки, в отфильтрованных образцах снижается более существенно – в отфильтрованном образце сыворотки 1 – в 2,5 раза, а в отфильтрованном образце сыворотки 2 – в 160 раз.

При исследовании влияния состава реактива Фентона на показатели ХПК и БПК₅ в отфильтрованных образцах сыворотки 2, обработанных одинаковым количеством щелочи, не удалось получить значимых зависимостей.

Таким образом, применение фентон-окисления целесообразно при обработке сточных вод предприятий по производству сыра, так как данная реакция в сочетании с интенсивным перемешиванием приводит к снижению показателей ХПК, БПК₅ и содержания жиров. Однако необходимы дополнительные исследования по подбору оптимальных концентраций всех описанных в работе реагентов и условий проведения обработки для достижения показателей качества, не превышающих ПДК.

Список литературы

1. Переработка молочной сыворотки: понятная стратегия, реальные технологии, адекватные инвестиции, востребованные продукты / Д. Н. Володин, М. С. Золоторева, В. К. Топалов [и др.] // Молочная промышленность. – 2015. – № 5. – С. 111 – 116.
2. Короткий, И. А. Современные тенденции в переработке молочной сыворотки / И. А. Короткий, И. Б. Плотников, И. А. Мазеева // Техника и технология пищевых производств. – 2019. – Т. 49, № 2. – С. 227 – 234. doi: 10.21603/2074-9414-2019-2-227-234
3. Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации : постановление Правительства РФ от 29.07.2013 № 644 (ред. от 22.05.2020). –

Текст : электронный. – URL : [https://rpn.gov.ru/upload/iblock/51e/Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 № 644.pdf](https://rpn.gov.ru/upload/iblock/51e/Постановление_Правительства_РФ_от_29.07.2013_№_644.pdf) (дата обращения : 19.01.2023).

4. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1984. – 448 с.

5. Окислительная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца пероксидом водорода / И. Г. Шайхиев, А. М. Зайнуллин, Г. М. Шафигуллина, Р. З. Гильманов // Вестник технологического университета. – 2016. – № 12. – С. 176 – 179.

6. Neyens, E. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique / E. Neyens, J. Baeyens // *Journal of Hazardous Materials*. – 2003. – Vol. 98. – P. 33 – 50. doi:10.1016/S0304-3894(02)00282-0

7. Ghernaout, D. Fenton Technology for Wastewater Treatment: Dares and Trends / D. Ghernaout, N. Elboughdir, S. Ghareba // *Open Access Library Journal*. – 17 January 2020. – Vol. 7, No. 1. – P. 1 – 28. doi: 10.4236/oalib.1106045

8. Pignatello, J. J. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry / J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2006. – Vol. 36, No. 1. – P. 1 – 84. doi:10.1080/10643380500326564

9. Chamarro, E. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability / E. Chamarro, A. Marco, S. Esplugas // *Water Research*. – 2001. – Vol. 35. – P. 1047 – 1050. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00342-0

10. Влияние pH среды на эффективность очистки сточных вод производства тринитрорезорцината свинца в условиях реакции Фентона / А. М. Зайнуллин, Л. Ф. Зайнуллина, Г. М. Шафигуллина [и др.], И. Г. Шайхиев, Е. А. Дмитриева // Вестник технологического университета. – 2017. – № 13. – С. 123 – 127.

11. Hashemian, S. Fenton Oxidation of Methyl Violet in Aqueous Solution / S. Hashemian, M. Tabatabaee, M. Gafari // *Journal of Chemistry*. – 2013. – Article ID 509097. – P. 1 – 6. doi: 10.1155/2013/509097

12. Sarayu, K. Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater – A Review / K. Sarayu, S. Sandhya // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2012. – Vol. 167, No. 3. – P. 645 – 661.

13. Effects of Advanced Oxidation Processes on the Decomposition Properties of Organic Compounds with Different Molecular Structures in Water / H. Suzuki, S. Yamagiwa, S. Araki, H. Yamamoto // *Journal of Water Resource and Protection*. – 27 July 2016. – Vol. 8, No. 9. – P. 823 – 834. doi: 10.4236/jwarp.2016.89067

14. Wang, S. A Comparative Study of Fenton and Fenton-Like Reaction Kinetics in Decolourisation of Wastewater / S. Wang // *Dyes and Pigments*. – 2008. – Vol. 76. – P. 714 – 720. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.01.012

15. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst / L. Hou, L. Wang, S. Royer, H. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 25 January 2016. – Vol. 302. – P. 458 – 467. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.033

16. Ultrasonic Fenton-Like Catalytic Degradation of Bisphenol a by Ferroferric Oxide (Fe₃O₄) Nanoparticles Prepared from Steel Pickling Waste Liquor / R. Huang, Z. Fang, X. Fang, E. Tsang // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 15 December 2014. – Vol. 436. – P. 258 – 266. doi: 10.1016/j.jcis.2014.08.035

17. Heterogeneous Sono-Fenton Catalytic Degradation of Bisphenol A by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles under Neutral Condition / R. Huang, Z. Fang, X. Yan, W. Cheng // *Chemical Engineering Journal*. – 15 July 2012. – Vol. 197. – P. 242 – 249. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.035

18. Combined Ultrasound and Fenton (US-Fenton) Process for the Treatment of Ammunition Wastewater / Y. Li, W.-P. Hsieh, R. Mahmudov, X. Wei, C.P. Huang // *Journal of Hazardous Materials*. – 15 January 2013. – Vol. 244 – 245. – P. 403 – 411. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.022

19. Реутов, О. А. Органическая химия. Ч. 2: учебник / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : Изд-во МГУ, 1999. – 624 с.

Application of the Fenton Oxidation Method for Cheese Production Wastewater Treatment

М. А. Promptov¹, О. А. Sheina²

*Departments of Technological Processes, Devices and Technosphere Safety (1),
promptov.ma@mail.tstu.ru, TSTU, Tambov, Russia;*

*Department of Chemistry and Technology of Organic Substances (2),
State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology,
Moscow, Russia*

Keywords: combined wastewater treatment; Fenton oxidation method; milk whey.

Abstract: The efficiency of pre-treatment of cheese production wastewater with Fenton's oxidizer has been investigated. A significant decrease in chemical oxygen demand, biological oxygen demand for 5 days, fat content in processed whey, which is the main component of cheese production wastewater, was observed. A sequence of reagent addition is proposed to achieve values of a number of wastewater quality indicators that do not exceed the threshold limit value.

References

1. Volodin D.N., Zolotoreva M.S., Topalov V.K., Evdokimov I.A., Khramtsov A.G., Mertin P. [Whey processing: clear strategy, real technologies, adequate investments, demanded products], *Molochnaya promyshlennost* [Dairy industry], 2015, no. 5, pp. 111-116 (In Russ., abstract in Eng.).

2. Korotkiy I.A., Plotnikov I.B., Mazeeva I.A. [Current trends in whey processing], *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv* [Equipment and technology of food production], 2019, vol. 49, no. 2, pp. 227-234. doi: 10.21603/2074-9414-2019-2-227-234 (In Russ., abstract in Eng.).

3. [On approval of the Rules for cold water supply and sanitation and on amendments to some acts of the Government of the Russian Federation (edition 22.05.2020)], [Decree of the Government of the Russian Federation], 29.07.2013, no. 644. URL: https://rpn.gov.ru/upload/iblock/51e/Постановление_Правительства_РФ_от_29.07.2013_№_644.pdf (accessed 19 January 2023) (In Russ.).

4. Lur'ye Yu.Yu. *Analiticheskaya khimiya stochnykh vod* [Analytical chemistry of industrial wastewater], Moscow: Khimiya, 1984, 448 p. (In Russ.).

5. Shakhiev I.G., Zaynulin A.M., Shafigulina G.M., Gil'ymanov R.Z. [Oxidative treatment of wastewater from the production of lead trinitroresorcinate with hydrogen peroxide], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Technological University], 2016, no. 12, pp. 176-179. (In Russ., abstract in Eng.).

6. Neyens E., Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 2003, vol. 98, pp. 33-50. doi: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0

7. Ghernaout D., Elboughdiri N., Ghareba S. Fenton technology for wastewater treatment: dares and trends, *Open Access Library Journal*, 2020, vol. 7, no. 1, January 17, pp. 1-28. doi: 10.4236/oalib.1106045

8. Pignatello J.J., Oliveros E. and MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, vol. 36, no. 1, pp. 1-84. doi:10.1080/10643380500326564
9. Chamarro E., Marco A. and Esplugas S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 1047-1050. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00342-0
10. Zaynulin A.M., Zaynulina L.F., Shafigulina G.M., Shaykhiev I.G., Dmitrieva E.A. [Influence of the pH of the medium on the efficiency of wastewater treatment of lead trinitroresorcinate production under Fenton reaction conditions], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Technological University], 2017, no. 13, pp. 123-127 (In Russ.).
11. Hashemian S., Tabatabaee M., Gafari M. Fenton oxidation of methyl violet in aqueous solution, *Journal of Chemistry*, 2013: Article ID 509097, pp. 1-6. doi: 10.1155/2013/509097
12. Sarayu K., Sandhya S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater – a review, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2012, vol. 167, no. 3, pp. 645-661.
13. Suzuki H., Yamagiwa S., Araki S., Yamamoto H. Effects of advanced oxidation processes on the decomposition properties of organic compounds with different molecular structures in water, *Journal of Water Resource and Protection*, 27 July, 2016, vol. 8, no. 9. doi: 10.4236/jwarp.2016.89067
14. Wang, S. A comparative study of fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes and Pigments*. 2008, vol. 76, pp. 714-720. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.01.012
15. Hou L., Wang L., Royer S., Zhang H. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst, *Journal of Hazardous Materials*. 25 January, 2016, vol. 302, pp. 458-467. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.033
16. Huang R., Fang Z., Fang X., Tsang E. Ultrasonic Fenton-like catalytic degradation of bisphenol a by ferroferric oxide (Fe₃O₄) nanoparticles prepared from steel pickling waste liquor, *Journal of Colloid and Interface Science*. 15 December, 2014, vol. 436. pp. 258-266. doi: 10.1016/j.jcis.2014.08.035
17. Huang R., Fang Z., Yan X., Cheng W. Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol a by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles under neutral condition, *Chemical Engineering Journal*. 15 July, 2012, vol. 197, pp. 242-249. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.035
18. Li Y., Hsieh W.-P., Mahmudov R., Wei X., Huang C.P. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater, *Journal of Hazardous Materials*. 15 January, 2013, vol. 244-245, pp. 403-411. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.022
19. Reutov O.A., Kurtc A.L., Butin K.P. *Organicheskaya khimiya. P.2: Uchebnik* [Organic Chemistry. Part 2: Textbook], Moscow: MSU Publishing House, 1999. 624 p. (In Russ.)

Anwendung der Fenton-Oxidationsmethode für die Abwasserbehandlung von Käseproduktionen

Zusammenfassung: Es ist die Effizienz der Vorbehandlung von Abwasser aus Käseproduktion mit dem Oxidationsmittel von Fenton untersucht. Es ist ein signifikanter Rückgang der Indikatoren des chemischen Sauerstoffverbrauchs, des biologischen Sauerstoffverbrauchs für 5 Tage und des Fettgehalts in verarbeiteter Molke festgestellt,

die der Hauptbestandteil des Abwassers der Käseproduktion ist. Eine Reihenfolge der Einführung von Reagenzien ist vorgeschlagen, um Werte für eine Reihe von Abwasserqualitätsindikatoren zu erreichen, die die MPC nicht überschreiten.

Application de la méthode d'oxydation fenton pour le traitement des eaux usées

Résumé: Est étudiée l'efficacité du prétraitement des eaux usées de la production de fromage avec l'oxydant Fenton. Est marquée une diminution considérable de la consommation chimique d'oxygène, une consommation biologique d'oxygène pendant 5 jours et une teneur en matières grasses du lactosérum transformé, ce qui est la principale composante des eaux usées de la production de fromage. Est proposée une séquence d'administration de réactifs pour atteindre un certain nombre d'indicateurs de qualité des eaux usées qui ne dépassent pas la concentration maximum tolérable.

Авторы: *Промтов Максим Александрович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», декан факультета международного образования, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия; *Шейна Ольга Александровна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и технология органических веществ», ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Москва, Россия.
