

TERMIČKA/ELEKTROKEMIJSKA OBRADA KLAONIČKIH OTPADNIH VODA

dr. sc. Višnja Oreščanin

OREŠČANIN j.d.o.o.

A. Jakšića 30, 10000 Zagreb
vorescanin@gmail.com

Robert Kollar

Napredna energija d.o.o.

V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

Karlo Nađ

Napredna energija d.o.o.

V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

U radu je prikazana obrada klaoničkih otpadnih voda kombinacijom termičke predobrade i glavne elektrokemijske obrade uz simultano ozoniranje. Ispitana je učinkovitost uklanjanja karakterističnih pokazatelja te količina generiranog mulja obzirom na vrstu elektroda (nehrđajući čelik, željezo, aluminij), vrijeme obrade (5-30 minuta) i jakost struje (50-100 A). Otpadna voda je karakterizirana vrlo neugodnim mirisom, visokim vrijednostima boje (17400 CoPt), mutnoće (4230 NTU) ukupne suspendirane tvari (1730 mg dm⁻³), kemijske potrošnje kisika (3720 mg dm⁻³) te biokemijske potrošnje kisika (1870 mg dm⁻³) te povišenim vrijednostima amonija (128 mg dm⁻³) i fosfata (93 mg dm⁻³). Termičkom predobradom je uklonjeno 98,23% mutnoće, 89,94% boje, 75,14% ukupne suspendirane tvari (UST), 49,73% BPK₅ i 36,29% KPK. Set elektroda od nehrđajućeg čelika se pokazao najučinkovitijim u uklanjanju organskih pokazatelja i amonija, a rezultirao je i najmanjim volumenom otpadnog mulja, dok su aluminijske elektrode najučinkovitije u uklanjanju boje, ali uz najveću produkciju mulja. Najbolji rezultati su dobiveni kombinacijom sve tri vrste elektroda uz istovremeno ozoniranje uz kontaktno vrijeme 20 minuta, jakost struje od 70 A i napon od 10 V. Nakon elektrokoagulacije/elektroksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika, elektrokoagulacije/ozoniranja pomoću željezovih elektroda, elektrokoagulacije/ozoniranja pomoću aluminijskih elektroda te završnog ozoniranja uklonjeno je 100% boje, mutnoće i UST, 99,77% KPK te 99,25% BPK₅, 99,98% fosfata, 99,80% amonija i 43,86% ukupne otopljene tvari, a svi mjereni pokazatelji su zadovoljavali uvjete za ispušt u okoliš.

Ključne riječi: aluminijske elektrode, elektrode od nehrđajućeg čelika, elektrokoagulacija, klaonice, otpadne vode, ozoniranje, željezove elektrode

1. UVOD

U zadnjih se 30 godina globalna proizvodnja mesa udvostručila, što je rezultiralo i povećanjem broja klaonica i tvornica za preradu mesa. Sektor prerade mesa generira velike količine klaoničkih otpadnih voda (KOV) koje nastaju u procesu klanja i obrade životinja, čišćenja klaoničkih objekata i pogona za preradu mesa. Od ukupno utrošene količine vode u industriji hrane i pića na industriju prerade mesa otpada 24% (Bustillo-Lecomptea i Mehrvar, 2015.).

Volumen i sastav ove vode varira u širokom rasponu. Utvrđeno je da volumen otpadne vode po toni prerađenog mesa varira od 2,5 do 40 m³. Klaonička otpadna voda sadrži visok udio krvi, masnoća, ostatke neprerađene hrane i fekalija iz sadržaja želuca i crijeva, patogene i nepatogene mikroorganizme te deterdžente i dezinfekcijska sredstva koja se koriste u postupku čišćenja. Od karakterističnih pokazatelja u KOV (Bustillo-Lecomptea i Mehrvar, 2015.) ukupni organski ugljik (UOU) se najčešće kreće od 70 do 1200 mg d⁻³, biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) od 150 do 4635 mg d⁻³, kemijska potrošnja kisika (KPK) od 500 do 15900 mg d⁻³, ukupni dušik od 50 do 841 mg d⁻³, ukupni fosfor od 25 do 200 mg d⁻³, ukupna suspendirana tvar (UST) od 270 do 6400 mg d⁻³, pH od 4,9 do 8,1. Osim navedenog, ova voda je karakterizirana i visokim vrijednostima boje i mutnoće te vrlo neugodnim mirisom.

Ispuštanje ove vode bez prethodne obrade može imati veoma negativne posljedice na vodene eko sustave uzrokovane poremećajem ravnoteže kisika te povećanjem mikrobiološkog opterećenja.

Do sada su u svijetu razvijene različite metode obrade. Obzirom na visok stupanj organskog opterećenja, najčešće se primjenjuju anaerobni (Jensen et al., 2015; Debik i Coskun, 2009.; Rajakumar et al., 2012.; Torkin et al., 2003.; Caixetaa et al., 2002.; Pozo et al., 2000.; Nunez i Martinez, 1999.) ili aerobni biološki procesi (Pan et al., 2014.; Kundu et al., 2014.; Bustillo-Lecomptea et al., 2014.; Mees et al., 2014.; Kundu et al., 2013.; Bustillo-Lecomptea et al., 2013.; Hsiao et al., 2012.; Jia et al., 2012.; Mees et al., 2011.; Fongsatitkul et al. 2011.; Pabón i Gélvez, 2009.; Zhan et al., 2009.). Od ostalih metoda najčešće se koriste fizikalno-kemijske metode (Tariq et al. 2012.; Amuda i Alade, 2006.; Satyanarayan et al. 2005.; Aguilar et al., 2005.; San Jose, 2004.; Al-Mutairi et al., 2004.), elektrokemijske metode (Paramo-Vargas et al., 2015.; Bayar et al., 2014.; Bazrafshan et al., 2012.; Awang et al., 2011.; Bayar et al., 2011.; Widiasa et al., 2010.; Tezcan Un et al., 2009.; Asselin et al., 2008.; Tezcan Un et al., 2008.; Koby et al. 2006.; Bayramoglu et al. 2006.), napredni oksidacijski procesi (Bustillo-Lecompte et al., 2016.; Bustillo-Lecompte et al., 2013.; Cao i Mehrvar, 2011.; De Sena et al., 2009.; Wu i Doan, 2005.), membranske metode (Almandoz et al., 2015.; Yordanov, 2010.; Bohdziewicz i Sroka, 2005.) te kombinacija navedenih metoda (Bustillo-Lecomptea i Mehrvar, 2015.).

U ovom su radu za glavnu obradu klaoničke otpadne vode odabrane elektrokemijske metode zbog činjenice da su se pokazale veoma efikasnim u obradi otpadnih voda visoko opterećenih organskim onečišćenjem, s intenzivnom postojanom bojom i mirisom (Oreščanin et al., 2012. a,b; Oreščanin et al., 2013.).

Svrha ovog rada je odabir i primjena optimalnog seta elektrokemijskih metoda obrade otpadne vode iz klaonice. Elektrokemijske metode (elektrooksidacija, elektroredukcija, elektrokoagulacija) su odabrane obzirom na činjenicu da su neosjetljive na toksične i inhibitorne tvari, da ne ovise o temperaturnim promjenama ulaznog efluenta, ne zahtijevaju razrjeđivanje efluenta kao ni dodavanje kemikalija, budući da se produkti potrebni za obradu efluenta generiraju elektrokemijski u reakcijskoj posudi. Osim toga, elektrokemijske metode ne zahtijevaju prilagodbu pH u toku obrade i ne povećavaju koncentraciju otopljenih tvari u izlaznom efluentu, a uklanjanje onečišćenja je značajno brže u odnosu na biološke metode. U radu je ispitan utjecaj vrste elektroda, kontaktnog vremena te jakosti struje na stupanj uklanjanja boje, amonija, KPK, BPK₅, a dobiveni rezultati su poslužili za optimizaciju procesa.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Uzorkovanje

Otpadna voda je prikupljena iz sabirnog bazena klaonice iz područja SZ Hrvatske. Za potrebe analize i laboratorijskih testova pročišćavanja je uzeto 300 dm⁻³ otpadne vode koja je u laboratoriju čuvana na +4°C do analize i obrade. Homogenost uzoraka je postignuta miješanjem na 600 okr. min⁻¹. tijekom 10 minuta (Oreščanin et al., 2012. b). Prije analize i testova pročišćavanja otpadna voda je propuštena kroz sito veličine pora 0,6 mm u svrhu izdvajanja krutih čestica.

2.2. Termička obrada

Klaonička otpadna voda zagrijavana je na 80°C u trajanju od 10 minuta u svrhu koagulacije proteina te djelomične dezinfekcije. Voda je zatim ohlađena na sobnu temperaturu i propuštena kroz sito veličine pora 0,6 mm u svrhu uklanjanja krutih čestica, analizirana te zatim podvrgnuta postupcima elektrokemijske obrade i ozoniranja.

2.3. Elektrokemijska obrada

2.3.1. Utjecaj vrste elektroda i kontaktnog vremena

U radu je ispitana učinkovitost tri vrste setova elektroda i to od nehrđajućeg čelika (SS), željeza (Fe) i aluminija (Al). Svaki od navedena tri seta elektroda se sastojao od 20, kvadratnih (100 x 250 mm), jedan milimetar debelih, međusobno paralelno postavljenih elektroda, odvojenih elektro izolatorom. Svaka neparna

ploča je predstavljala katodu, a parna anodu. Razmak između elektroda je iznosio 10 mm. Obje strane elektroda su predstavljale aktivnu površinu. Set elektroda od nehrđajućeg čelika, željeza ili aluminija je postavljen okomito na dno reakcijske posude volumena 20 dm³ u koju je dodano 10 dm³ termički predobrađene otpadne vode. Elektrokemijska obrada svakom od navedenih setova elektroda je vršena pod sljedećim uvjetima: I = 50 A, U = 10 V, kontaktno vrijeme 30 minuta. Svaki 5 minuta uziman je uzorak vode za kemijsku analizu. Miješanje je vršeno elektrokemijski generiranim plinovima. Nakon završene elektrokemijske obrade suspenzija je propuštena kroz elektromagnet i ostavljena da se istaloži 24 sata, nakon čega je određen volumen istaloženog mulja. Svi eksperimenti su provedeni u triplicatu, a rezultati izraženi kao srednje vrijednosti od ova tri mjerenja. Za sve parametre relativna standardna devijacija je bila manja od 10%.

2.3.2. Utjecaj jakosti struje

U svrhu utvrđivanja utjecaja jakosti struje na stupanj uklanjanja odabranih pokazatelja pročišćavanje je provedeno pomoću ista tri seta elektroda u trajanju od 10 minuta uz jakost struje 50, 70 ili 100 A, dok su svi ostali operativni parametri bili identični kao u prethodno opisanom eksperimentu.

2.3.3. Kombinirana elektrokemijska obrada

U reakcijsku posudu je dodano 10 dm³ termički predobrađene otpadne vode koja je podvrgnuta elektrokemijskoj obradi pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika u trajanju od 20 minuta (I = 70 A; U = 10 V) nakon čega je slijedila 20-minutna obrada pomoću željezovih elektroda (I = 70 A; U = 10 V) i konačno, 20-minutna obrada pomoću seta aluminijevih elektroda

(I = 70 A; U = 10 V). Istovremeno s elektrokoagulacijom pomoću željezovih i aluminijevih elektroda vršeno je i ozoniranje otpadne vode pomoću ozon generatora, model OzoneMax 1668 (Ozonemax Water Technologies, Kochi, Kerala, India) s konstantnim dotokom 500 mg h⁻¹. Nakon završene elektrokemijske obrade suspenzija vode i elektrokemijski generiranih flokula je lagano miješana ozonom sljedećih 20 minuta dok je taloženje trajalo 30 minuta, nakon čega je uzet uzorak vode za analizu, a ostatak je ostavljen taložiti se 24 sata u svrhu utvrđivanja volumena nastalog mulja. Bistra otopina je dekantirana, a mulj je osušen na 105°C do konstantne težine i izvagan.

2.4. Kemijska analiza

Pokazatelji boja, mutnoća, ukupna suspendirana tvar (UST), kemijska potrošnja kisika (KPK), amonij i fosfati su određeni HACH DR 890 kolorimetrom (Hach, Loveland, CO). Za digestiju uzoraka korišten je DRB 200 reaktor (Hach). Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) je određena sustavom OxiTop (WTW, Weilheim, Njemačka). Parametri pH vrijednost i ukupna otopljenja tvar (UOT) su određeni pomoću PHT-027 – multiparametar monitora (Kelilong Electron Co Ltd, Fuan Fujian, Kina). Kloridi su određeni titrimetrijski (Oreščanin et al., 2012. b).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Sastav otpadne vode

Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja utvrđenih u klaoničkoj otpadnoj vodi su prikazani u [tablici 1](#). Efluent je okarakteriziran intenzivnom crveno-smeđom bojom i vrlo neugodnim, postojanim mirisom. Osim visokih vrijednosti boje (17400 PtCo) i mutnoće (4230 NTU) i pokazatelji suspendirana tvar (1730 mg dm⁻³, amonij

Tablica 1: Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja u klaoničkoj otpadnoj vodi prije i nakon termičke predobrade i glavne obrade kombinacijom elektrokemijskih metoda i ozoniranja i granične vrijednosti (GV) pokazatelja za ispušt u okoliš. UST-ukupna suspendirana tvar; UOT-ukupna otopljenja tvar; KPK-kemijska potrošnja kisika; BPK₅ – petodnevna biokemijska potrošnja kisika

Pokazatelj	GV	Nepročišćena voda	Pročišćena voda	
			Predobrada	Završna obrada
Boja (PtCo)	Bez	17400	1750	0
Mutnoća (NTU)	Bez	4230	75	0
UST (mg dm ⁻³)	35	1730	430	0
pH	6,5-9	7,19	8,01	7,96
Cl ⁻ (mg dm ⁻³)	-	743	743	743
UOT (mg dm ⁻³)	-	3420	3370	1920
NH ₄ ⁺ (mg dm ⁻³)	10	128	128	0,25
PO ₄ ³⁻ (mg dm ⁻³)	2	93	92	0,02
KPK _{Cr} (mg dm ⁻³)	125	3720	2370	83
BPK ₅ (mg dm ⁻³)	25	1870	940	14

(128 mg dm⁻³), fosfati (93 mg dm⁻³), KPK (3720 mg dm⁻³) i BPK₅ (1870 mg dm⁻³) premašuju granične vrijednosti za ispušt u okoliš za 49, 13, 47, 30 i 71 puta.

3.2. Termička obrada

Termička obrada je imala najveći utjecaj na stupanj uklanjanja boje (89,9%), mutnoće (98,2%) i ukupne suspendirane tvari (75,14%), što je rezultiralo sniženjem ulaznih vrijednosti navedenih pokazatelja za oko 10, 56 i 4 puta. Koagulacija proteina posredstvom topline te njihovo odvajanje filtracijom je također rezultiralo značajnim sniženjem organskih pokazatelja. Vrijednosti KPK snižene su 1,6 puta, a BPK₅ oko 2 puta. Suprotno tome, termička obrada nije imala utjecaja na koncentracije amonija i fosfata koje su ostale nepromijenjene nakon ove faze obrade.

3.2. Elektrokemijska obrada

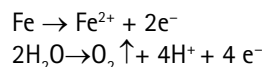
3.2.1. Utjecaj vrste elektroda i kontaktnog vremena

Stupanj uklanjanja boje, amonija, KPK i BPK₅ iz otpadne vode pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika u ovisnosti o vremenu obrade je prikazan na [slici 1](#). Stupanj uklanjanja boje se povećao sa 6,86% nakon 5 minuta obrade do maksimalnih 52% nakon 20-minutne obrade. Daljnjim povećanjem kontaktnog vremena smanjuje se i stupanj uklanjanja ovog pokazatelja zbog suviška ispuštenog dvovalentnog željeza iz žrtvujućih elektroda. Suprotno tome, stupanj uklanjanja amonija se povećava gotovo linearno s porastom vremena obrade od 15,22% nakon 5 minuta do 89,13% nakon 30 minuta čime je i postignuta zadovoljavajuća vrijednost za ispušt u okoliš. Sličan učinak je uočen u slučaju oba organska pokazatelja, s tim da je učinkovitost uklanjanja bila veća kako u prvih 5 minuta nakon kojih je uklonjeno 35,02% KPK i 22,34% BPK₅ tako i nakon 30-minutne obrade koja je rezultirala s 93,80%-nim sniženjem vrijednosti KPK te čak 96,06%-tnim sniženjem BPK₅. Iako je postignut vrlo visok stupanj uklanjanja, oba pokazatelja njihove vrijednosti u izlaznom efluentu su još uvijek bile 1,2 puta (KPK) te 1,4 puta (BPK₅) u odnosu na granične. Uklanjanje onečišćenja se odvija koagulacijom/flokulacijom pomoću

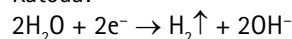
elektrokemijski generiranih kationa željeza te većim dijelom indirektnom anodnom oksidacijom koja je uglavnom odgovorna za destrukciju organske tvari i amonija.

Sve navedeno odvija se prema sljedećim reakcijama (Oreščanin et al., 2012. a):

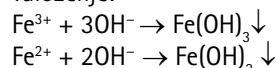
Anoda:



Katoda:

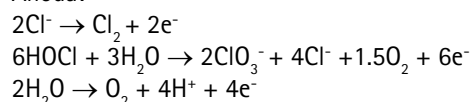


Taloženje:

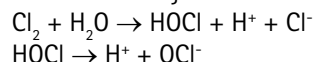


U prisutnosti klorida u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama na anodi i katodi nastaju slobodni klor i hipoklorit koji su vrlo jaki oksidansi i uzrokuju indirektnu oksidaciju organske tvari i amonija prema sljedećim reakcijama (Oreščanin i dr., 2012. a,b):

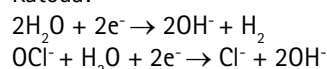
Anoda:



Sumarna reakcija:

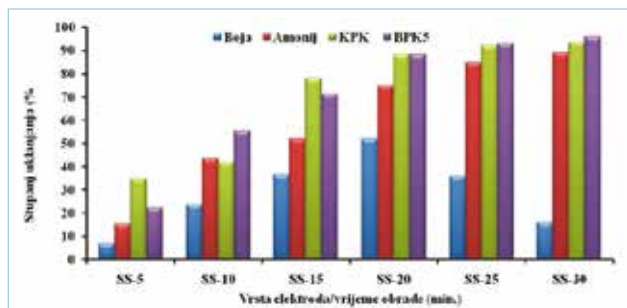


Katoda:

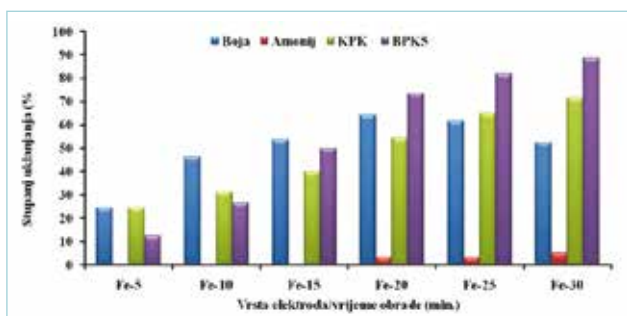


Stupanj uklanjanja boje, amonija, KPK i BPK₅ iz otpadne vode pomoću seta željezovih elektroda u ovisnosti o vremenu obrade je prikazan na [slici 2](#). Kao i u slučaju elektroda od nehrđajućeg čelika, najveći stupanj uklanjanja boje je postignut nakon 20-minutne obrade (64,40%), nakon čega slijedi lagani pad uslijed suviška dvovalentnog željeza u otopini. Uklanjanje amonija pomoću željezovih anoda je bilo zanemarivo i rezultiralo je sa svega 5,43% uklonjenog amonija nakon 30-minutne obrade. Suprotno tome, kod oba organska pokazatelja uočen je značajan pad koncentracije koji se povećavao s porastom vremena obrade. Nakon 30-minutne elektrokoagulacije uklonjeno je 71,73% KPK te 88,83% BPK₅. Vrijednosti amonija, KPK i BPK₅ po završetku 30-minutne obrade su još uvijek bile 8,7, 5,4, odnosno 4,2 puta veće od graničnih za ispušt u okoliš.

Stupanj uklanjanja boje, amonija, KPK i BPK₅ iz otpadne vode pomoću seta aluminijskih elektroda u ovisnosti o vremenu obrade je prikazan na [slici 3](#). Stupanj uklanjanja

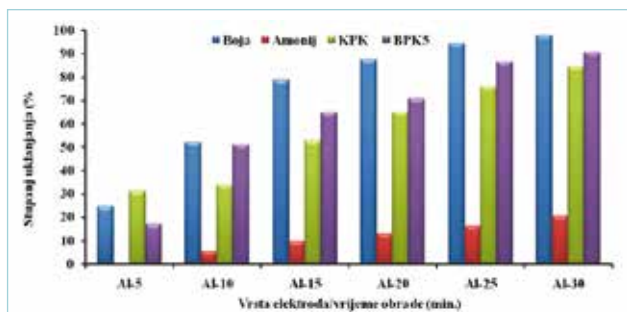


Slika 1: Stupanj uklanjanja boje, amonija, kemijske potrošnje kisika (KPK) i petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika (SS) ovisno o vremenu obrade. 10 dm³ vode; I = 50 A; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm



Slika 2: Stupanj uklanjanja boje, amonija, kemijske potrošnje kisika (KPK) i petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) pomoću seta elektroda od željeza (Fe) ovisno o vremenu obrade. 10 dm³ vode; I = 50 A; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm

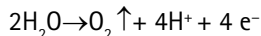
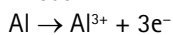
sva četiri pokazatelja se povećavalo s porastom vremena obrade. Po završetku 30-minutne obrade ukonjeno je 20,65% amonija, 84,39% KPK, 90,64% BPK₅ te čak 98% boje. Međutim, ni jedan od praćenih pokazatelja nije zadovoljavao granične vrijednosti za ispušt u okoliš.



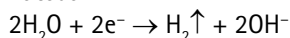
Slika 3: Stupanj uklanjanja boje, amonija, kemijske potrošnje kisika (KPK) i petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) pomoću seta elektroda od aluminija (Al) ovisno o vremenu obrade. 10 dm³ vode; I = 50 A; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm

Elektrokoagulacija pomoću aluminijevog seta elektroda se može prikazati sljedećim setom reakcija:

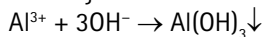
Anoda:



Katoda:

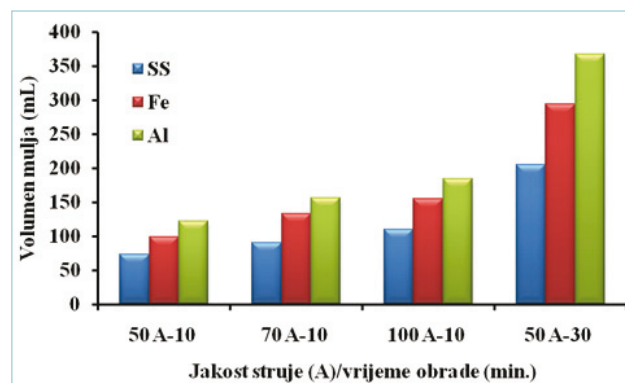


Taloženje:



Dobiveni su rezultati pokazali da između tri testirana seta elektroda aluminijev se set pokazao najefikasnijim u uklanjanju boje, dok se u slučaju uklanjanja organskih pokazatelja i amonija set elektroda od nehrđajućeg čelika pokazao najefikasnijim. Aluminijeve elektrode su se također pokazale nešto efikasnijim u odnosu na željezo u uklanjanju amonija i organskih pokazatelja.

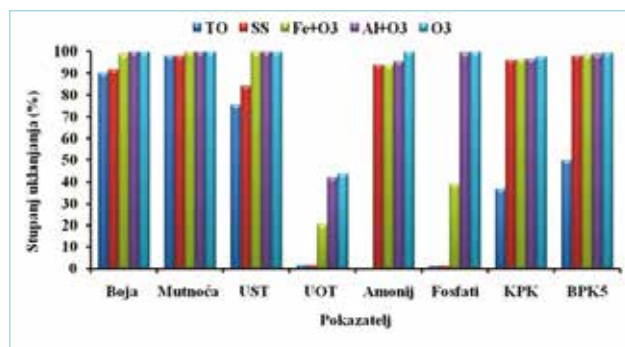
Što se tiče volumena otpadnog mulja, nakon 30-minutne obrade 10 dm³ otpadne vode pri jakosti struje od 50 A i naponu od 10 V i 24-satnog taloženja obrada elektrodama od nehrđajućeg čelika je rezultirala sa 205 cm³ otpadnog mulja, dok je u slučaju korištenja željezovih elektroda nastalo 294 cm³, a amunijevih elektroda 368 cm³ otpadnog mulja (slika 4).



Slika 4: Volumen nastalog otpadnog mulja na 10 dm³ otpadne vode u ovisnosti o vrsti elektroda, jakosti struje i kontaktnom vremenu. SS- set elektroda od nehrđajućeg čelika; Fe- set elektroda od željeza; Al- set elektroda od aluminija; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm

3.2.2. Utjecaj jakosti struje

Stupanj uklanjanja boje, amonija, KPK i BPK₅ iz otpadnih voda pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika, željeza i aluminija u ovisnosti o jakosti struje je prikazan na slici 5. Nakon 10-minutne obrade pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika primjenom jakosti struje od 50 A uklonjeno je 23,43% boje, 43,48% amonija, 42,19% KPK i 55,32% BPK₅. Porastom jakosti struje na 70 A stupanj uklanjanja ova četiri pokazatelja se povećao za oko 7%, 16%, 9%, odnosno 15% dok je porastom struje na 100 A stupanj uklanjanja boje smanjen za 5% zbog suviška



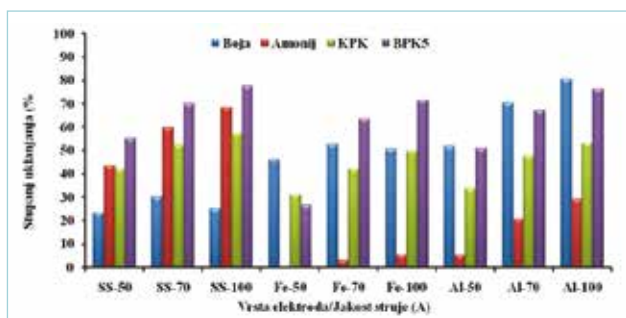
Slika 6: Stupanj uklanjanja karakterističnih pokazatelja iz klačičke otpadne vode nakon termičke obrade (TO), elektrokoagulacije/elektrooksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika (SS), elektrokoagulacije pomoću elektroda od željeza uz istovremeno ozoniranje (Fe+O₃), elektrokoagulacije pomoću elektroda od aluminija uz istovremeno ozoniranje (Al+O₃) i završnog ozoniranja (O₃). 10 dm³ vode; I = 70 A; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm; UST-ukupna suspendirana tvar; UOT-ukupna otopljena tvar; KPK-kemijska potrošnja kisika; BPK₅ – petodnevna biokemijska potrošnja kisika

oslobodenog dvovalentnog željeza, dok je stupanj uklanjanja ostala tri pokazatelja porastao za 9%, 5%, odnosno 7% u odnosu na 70 A. Vrlo sličan trend (slika 5) je uočen za ostale dvije elektrode, što je moguće objasniti činjenicom da se na višim strujama energija troši na zagrijavanje vode pa se relativno smanjuje učinkovitost uklanjanja s porastom jakosti struje.

Što se tiče volumena otpadnog mulja nakon 10-minutne obrade 10 dm³ otpadne vode pri jakostima struje od 50 A, 70 A i 100 A te naponu od 10 V i 24-satnog taloženja obrada elektrodama od nehrđajućeg čelika je rezultirala sa 75, 91 i 110 cm³ otpadnog mulja, dok je u slučaju korištenja željezovih elektroda nastalo 99, 133 i 155 cm³, a aluminijevih elektroda 122, 157 i 185 cm³ otpadnog mulja (slika 4). Uzimajući u obzir učinkovitost uklanjanja i volumen nastalog mulja za daljnje eksperimente odabrana je jakost struje od 70 A.

3.2.3. Kombinirana obrada

Obzirom da se ni jednim setom elektroda zasebno pod ispitanim eksperimentalnim uvjetima nisu postigle izlazne vrijednosti organskih pokazatelja pogodne za ispust u okoliš, primijenjen je kombinirani pristup koji je uključivao termičku predobradu te glavnu elektrokemijsku obradu pomoću sva tri seta elektroda uz završno ozoniranje. Rezultati svakog od stupnja obrade su prikazani na slici 6.



Slika 5: Stupanj uklanjanja boje, amonija, kemijske potrošnje kisika (KPK) i petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika (SS), željeza (Fe) i aluminija (Al) ovisno o jakosti struje. 10 dm³ vode; t = 10 minuta; U = 10 V; 20 elektroda (100 x 250 x 1 mm); razmak elektroda = 10 mm

Termička obrada je rezultirala uklanjanjem boje za 89,9%, mutnoće za 98,2%, ukupne suspendirane tvari za 75,14%, KPK za 36,29%, BPK₅ za 49,73%. Ovaj stupanj obrade je imao zanemariv ili nikakav utjecaj na uklanjanje UOT, fosfata i amonija.

Elektrokoagulacija/elektrooksidacija je pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika imala najveći utjecaj na uklanjanje amonija koje je povećano s 0% na 93,75%. Značajno povećanje u odnosu na prethodni stupanj također je uočeno za organske pokazatelje čije su vrijednosti smanjene za 96,13% (KPK) i 98,07% (BPK₅),

u odnosu na ulazni efluent. Povećanje učinkovitosti uklanjanja ostalih praćenih pokazatelja pomoću SS elektroda u odnosu na termičku obradu se kretalo od 0% do oko 9% u odnosu na termičku obradu.

Elektrokoagulacijom pomoću željezovog seta elektroda uz istovremeno ozoniranje uklonjeno je 98,68% boje, 99,81% mutnoće, 99,65% UST, 20,18% UOT, 93,75% amonija, 38,71% fosfata, 96,32% KPK i 98,50% BPK₅.

Ozoniranje je uvedeno u svrhu oksidacije topljivog Fe²⁺ stabilno Fe³⁺ te dodatne oksidacije organske tvari kao i dezinfekcije otpadne vode.

Koagulacija pomoću elektrokemijski generiranih kationa aluminija uz istovremeno ozoniranje je rezultirala potpunim uklanjanjem boje, mutnoće i UST, a također je postignut visok stupanj uklanjanja fosfata (99,42%) te značajan porast uklanjanja UOT (42,11%), a neznatno su smanjene koncentracije amonija i organskih pokazatelja. Nakon ovog stupnja obrade vrijednosti KPK i BPK₅ su bile jednake graničnim, dok su ostali pokazatelji zadovoljavali granične vrijednosti za ispust u okoliš.

Dodatno ozoniranje elektrokemijski obrađene vode je rezultiralo smanjenjem vrijednosti KPK sa 125 na 83 mg dm⁻³ a BPK₅ sa 25 na 14 mg dm⁻³, amonija sa 6 na 0,25 mg dm⁻³, fosfata sa 0,54 na 0,02 mg dm⁻³, UOT sa 1980 na 1920 mg dm⁻³ dok su vrijednosti ostalih pokazatelja ostale nepromjenjene u odnosu na prethodni stupanj.

Kombinirana elektrokemijska obrada i ozoniranje su rezultirali s 397 cm³ otpadnog mulja, odnosno 8,9 g suhe tvari, odnosno 0,89 g dm⁻³ pročišćene vode. Tome iznosu je potrebno pridodati i 1,23 g dm⁻³ pročišćene vode iz faze termičke predobrade, što ukupno iznosi 2,12 g dm⁻³ pročišćene vode.

Kombinacijom termičke predobrade, elektrokemijske obrade pomoću tri seta elektroda i završnog ozoniranja postignute su izlazne vrijednosti svih mjenjenih pokazatelja prikladne za ispust obrađenog efluenta u okoliš. Uklonjeno je 100% boje, mutnoće i UST, 99,80% amonija, 99,98% fosfata, 97,77% KPK te 99,25% BPK₅. U toku obrade nije došlo do značajnije promjene pH vrijednosti, a za razliku od kemijske koagulacije, kod koje se u izlaznom efluentu značajno povećava koncentracija UOT, zbog unosa topljivih aniona, u ovom radu UOT je čak smanjena i to za 43,86%. U usporedbi s literaturnim podacima stupanj uklanjanja odabranih pokazatelja dobiven u ovom radu uglavnom je viši u odnosu na dostupne podatke iz svjetske prakse. Naši rezultati, ali i rezultati drugih autora, pokazuju visoku učinkovitost elektrokemijskih metoda u uklanjanju organskih pokazatelja iz klaoničkih otpadnih voda korištenjem elektroda od jeftinih materijala kao što su željezo, aluminij i nehrđajući čelik.

Koby et al. 2006. su uspoređivali učinkovitost elektroda od željeza i aluminija za uklanjanje KPK te ulja i masti iz KOV pod različitim operativnim

parametrima. Aluminijska elektroda se pokazala znatno učinkovitijom u uklanjanju KPK (93%), dok je željezova elektroda pokazala veću učinkovitost u uklanjanju ulja i masti (98%), a najbolji rezultati za oba pokazatelja su postignuti kombinacijom obje elektrode. Identične rezultate u uklanjanju KPK te ulja i masti iz KOV pomoću aluminijskih i željezovih elektroda su izvjestili i Bayramoglu et al. 2006. Međutim, operativni troškovi za željezovu elektrodu su gotovo dvostruko niži u odnosu na aluminijsku.

Elektrokoagulacijom pomoću željezove elektrode pri optimalnim uvjetima je uklonjeno 61,2% KPK iz KOV, a učinkovitost uklanjanja je rasla s porastom gustoće struje i koncentracije elektrolita (Tezcan Un et al., 2008.).

Tezcan Un et al., 2009. kombinacijom elektrokoagulacije pomoću aluminijske elektrode uz dodatak poli-aluminij klorida ($0,75 \text{ g dm}^{-3}$) kao flokulanta su uklonili 94,4% KPK iz KOV. Korištenjem željezove elektrode uz dodatak 9% H_2O_2 u tzv. elektro-Fenton procesu je uklonjeno 81,1% KPK

Korištenjem čelične elektrode u bipolarnoj konfiguraciji uklonjeno je $86 \pm 1\%$ BPK₅, $99 \pm 1\%$ ulja i masti, $82 \pm 2\%$ ukupnog KPK, $89 \pm 4\%$ UST i $90 \pm 4\%$ mutnoće (Asselin et al., 2008.). Čelična se elektroda pokazala nešto učinkovitijom u odnosu na aluminijsku u uklanjanju organskog opterećenja, a karakterizira je i manja produkcija otpadnog mulja u odnosu na aluminijsku.

Preko 99% KPK i BPK₅, oko 94% ukupnog dušika, oko 93% UST te preko 99,9% ukupnih koliformnih bakterija i fekalnih koliformnih bakterija je uklonjeno iz KOV kombinacijom kemijske koagulacije pomoću poli-aluminij klorida i elektrokoagulacije pomoću aluminijske elektrode (Bazrafshan et al., 2012.). Stupanj uklanjanja svih pokazatelja je rastao s porastom mase koagulantna i napona.

Bayar et al., 2011. elektrokoagulacijom pomoću aluminijske elektrode su uklonili 85% KPK i 98% UST iz KOV pri optimalnim uvjetima (pH=3; gustoća struje = 1 mA/cm^2). Porastom pH, gustoće struje iznad 1 mA/cm^2 i brzine miješanja iznad 150 r.p.m. smanjuje se učinkovitost uklanjanja ciljanih pokazatelja. Elektrokoagulacijom pomoću aluminijske elektrode na pH 3, pri gustoći struje od 1 mA/cm^2 , brzini miješanja od 150 r.p.m., je uklonjeno 85% KPK iz KOV u svega 20 minuta obrade (Bayar et al., 2014.). Porastom pH iznad 4 značajno se smanjuje učinkovitost uklanjanja.

Nakon 55 minuta elektrokoagulacije pomoću aluminijske elektrode uz dodatak Na_2SO_4 kao elektrolita pri pH 8,74 uklonjeno je 96,8% boje, 81,3% BPK₅ i 85% KPK iz KOV (Awang et al., 2011.).

Elektrokoagulacijom pomoću parova Fe-Al elektroda, gdje je željezo korišteno kao žrtvujuća anoda, a aluminij kao katoda, pri optimalnim je uvjetima uklonjeno 97,2% i 99,6% UST iz KOV pomoću jednog, odnosno dva para elektroda (Widiasa et al.,

2010.). Očekivano, povećanjem broja parova elektroda povećava se i efikasnost uklanjanja te se smanjuje vrijeme obrade.

Elektrooksidacijom pomoću Ti-RuO₂/CF, Ti-PdPtOx/CF i BDD/CF uklonjeno je 83,5%, 77,9% i 74,3% KPK iz KOV, a stupanj razgradnje prvenstveno ovisi o produkciji hidroksil radikala (Paramo-Vargas et al., 2015.).

Iz prikazanih literaturnih podataka je moguće zaključiti da obzirom na materijal anode efikasnost uklanjanja KPK pada u sljedećem nizu: SS>Al>Fe. Elektrokoagulacija pomoću Al elektrode generira najveći, a SS elektroda najmanji volumen otpadnog mulja. Učinkovitost uklanjanja raste s porastom gustoće struje do određene granice, nakon čega slijedi pad efikasnosti. Rezultati dobiveni u ovom radu upravo potvrđuju sve navedeno.

U obradi klaoničkih otpadnih voda osim elektrokoagulacije često se primjenjuje i kemijska koagulacija korištenjem različitih topljivih soli željeza i aluminijske, a naročito za uklanjanje boje, mutnoće, UST i hranjivih soli, gdje je pokazala vrlo dobre rezultate, dok je u uklanjanju organskih pokazatelja ova metoda znatno manje učinkovita u odnosu na elektrokemijsku obradu. Dobri rezultati u uklanjanju organskih pokazatelja se postižu samo uz vrlo visoke doze koagulanata, što u konačnici rezultira i visokom produkcijom mulja te značajnim povećanjem UOT zbog dodatka topljivih aniona. Dakle, ova metoda se obično koristi u kombinaciji s drugim metodama kako bi se postigle izlazne vrijednosti pokazatelja pogodne za ispušt u okoliš.

Koagulacija-flokulacija korištenjem poli-aluminij klorida je rezultirala uklanjanjem 99,9% ukupnog fosfora, 88,8% ukupnog dušika i 75% KPK iz klaoničke otpadne vode (San Jose, 2004.).

Satyanarayan et al. 2005. su uklonili 38,9% BPK₅, 36,1% KPK i 41,9% UST iz KOV koagulacijom/flokulacijom pomoću vapna. Kombinacijom vapna i $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ stupanj uklanjanja KPK se povećao na 56,8%. Tariq et al. 2012. korištenjem vapna kao koagulantna su uklonili do 74% KPK iz KOV.

Korištenjem različitih koagulanata na bazi željeza i aluminijske uklonjeno je 65% KPK, 34% ukupnih fosfata te 98% UST. Aluminijske soli su se pokazale efikasnijim u uklanjanju fosfata i UST, a željezove u uklanjanju KPK (Amuda i Alade, 2006.).

Aguilar et al., 2005. korištenjem tri koagulantna $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ i polialuminij klorid (PAX-18) pri optimalnim uvjetima su postigli uklanjanje KPK, BPK₅ i UST 90, 92 i 96% u slučaju $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Sličan stupanj uklanjanja postignut je i primjenom $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (89, 90 i 96%), dok su niže vrijednosti utvrđene za PAX-18 koagulant (70% KPK-a i 83% BPK-a₅), a nešto viša vrijednost utvrđena je za UST (97%). Između tri koagulantna $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ je rezultirao najvećom količinom otpadnog mulja.

Al-Mutairi et al., 2004. su postigli uklanjanje UST čak do 99% iz KOV primjenom $400 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Al}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kao koagulanta.

Obzirom na visok stupanj organskog opterećenja za obradu klaoničkih otpadnih voda često se koriste biološke metode, a anaerobne metode prevladavaju nad aerobnim. Ovim metodama se postiže visok stupanj uklanjanja organskih pokazatelja, a u prilog im ide i produkcija bioplina koji se može koristiti za energetske potrebe. Međutim, anaerobnom obradom kao zasebnom metodom se ne mogu postići zadovoljavajuće vrijednosti pokazatelja pogodne za ispušt u okoliš što se prvenstveno odnosi na hranjive soli.

Anaerobna obrada pomoću membranskog bioreaktora je rezultirala s 95%-tnim smanjenjem KPK (Jensen et al., 2015.) a sav razgrađeni KPK je pretvoren u bioplin. Korištenjem SGBR obrade (*Eng. Static Granular Bed Reactor*) s anaerobnim muljem uklonjeno je više od 95% KPK iz klaoničkih otpadnih voda (Debik i Coskun, 2009.).

Nakon obrade klaoničke otpadne vode u HUASB reaktoru (*Eng. Hybrid upflow anaerobic sludge blanket*) uklonjeno je između 70 i 86% KPK uz produkciju bioplina od 1,1 do $5,2 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ d}$ i sadržajem metana oko 72% (Rajakumar et al., 2012.).

Nakon obrade klaoničke otpadne vode u UASB reaktoru (*Eng. Upflow anaerobic sludge blanket*) uklonjeno je između 75 i 90% KPK ulazne koncentracije od $3000\text{--}4500 \text{ mg dm}^{-3}$ (Torkin et al., 2003.), uz produkciju 300 L metana po kg uklonjenog KPK. Korištenjem iste metode Caixeta et al., 2002. su uklonili između 77 i 91% KPK 95% BPK₅ i između 81 i 86% UST

Anaerobnom obradom pomoću FFR metode (*Eng. Fixed-film reactor*) uklonjeno je između 85% i 95% KPK (Pozo et al., 2000.).

Nunez i Martinez, 1999. korištenjem EGSB reaktora (*Eng. Expanded Granular Sludge Bed*) su uklonili 67% KPK i 85% UST iz klaoničke otpadne vode.

Anaerobna obrada često se koristi u kombinaciji s aerobnom biološkom obradom u svrhu zadovoljavanja izlaznih vrijednosti pokazatelja pogodnih za ispušt u okoliš. Aerobnim metodama se postiže relativno visok stupanj uklanjanja hranjivih soli.

Aerobnom biološkom obradom na bazi aktivnog mulja uklonjeno je 94,09% UST, 89,73% BPK₅ i 89,03% KPK (Pabón i Gélvez, 2009.) iz KOV. Korištenjem iste metode Fongsatitkul et al. 2011. su uklonili 97,60% KPK, 81,5% TKN i 89% ukupnog fosfora, dok su Hsiao et al., 2012. uklonili 97,20% KPK, a Bustillo-Lecompte et al., 2013. i 2014. su uklonili do 95,03% UOU i do 73,46% ukupnog dušika.

Aerobnom biološkom obradom korištenjem sekvencijskog šaržnog reaktora Jia et al., 2012. su uklonili 99% KPK, 85% amonija i 99% fosfata. Zhan

et al., 2009. su istom metodom uklonili između 91 i 95% ukupnog dušika, dok su Mees et al., 2011. i 2014. uklonili 85,91% ukupnog dušika i 62,13% KPK. 95%-tno smanjenje KPK te 74,75 - 90,12%-tno smanjenje koncentracije ukupnog dušika su postigli Kundu et al., 2013. i 2014. Pan et al., 2014. su uklonili 96% ukupnog dušika te 98% KPK i ukupnog fosfora.

Kombinacijom anaerobnih i aerobnih metoda moguće je postići vrlo visok stupanj uklanjanja ciljanih pokazatelja. Međutim, u odnosu na fizikalno-kemijsku i elektrokemijsku obradu zahtijevaju znatno duže vrijeme obrade.

Membranske metode se ponekad koriste u obradi klaoničkih otpadnih voda. Međutim, njihova primjena je ograničena na završnu obradu u svrhu ponovnog korištenja efluenta. Korištenjem reverzne osmoze za završnu obradu biološki predobrađene KOV je postignuto uklanjanje 85,8% KPK, 50% BPK₅, 97,5% ukupnog fosfora te 90% ukupnog dušika (Bohdziewicz i Sroka, 2005.).

Primjenom ultrafiltracije uklonjeno je 97,80-97,89% KPK, 94,52-94,74% BPK₅, 99% UST i 99% masnoća iz predobrađene KOV (Yordanov, 2010.).

Almandoz et al., 2015. primjenom mikrofiltracije su postigli uklanjanje bakterija između 87 i 99%, te sniženje vrijednosti UOU za 44,81%, ukupnog dušika za 45,22% i KPK za 90,63%.

Oksidacijski i napredni oksidacijski procesi također se koriste za završnu obradu klaoničkih otpadnih voda u svrhu njihovog ponovnog korištenja. Ozon se pokazao pogodnim za dezinfekciju vode, dok je u slučaju uklanjanja organskih pokazatelja njegova učinkovitost niska. Wu i Doan, 2005 nakon 8 minuta ozoniranja KOV uz dotok ozona od 23,09 mg/min/L su inaktivirali 99% mikroorganizama, a uklonjeno je i 10,7% KPK te 23,60% BPK₅.

Mnogo bolji rezultati u uklanjanju organskih pokazatelja se postižu primjenom UV zračenja u kombinaciji s vodikovim peroksidom. Naime, raspadom vodikovog peroksida pod utjecajem UV zračenja nastaju hidroksil i peroksil radikali kao i drugi reaktivni oksidativni produkti koji su znatno jači oksidansi u odnosu na UV zračenje i vodikov peroksid (Oreščanin et al., 2011.). Ograničavajući faktor je relativno dugo vrijeme obrade, potrebna velika količina vodikovog peroksida, a ulazni efluent mora biti bez boje i mutnoće.

Korištenjem UV/H₂O₂ sustava uklonjeno je između 75 i 81% UOU-a iz predobrađene KOV (Bustillo-Lecompte et al., 2016.; Bustillo-Lecompte et al., 2013.).

Primjenom iste metode uklonjeno je 84% BPK, 64% KPK i 83% UOU iz predobrađene KOV (Cao i Mehrvar, 2011.).

Kombinacijom UV/H₂O₂ i foto-Fenton oksidacije uklonjeno je čak 97,6% KPK i 95,7% BPK₅ (De Sena et al., 2009) iz predobrađene KOV.

4. ZAKLJUČAK

Termičnom predobradom postiže se uklanjanje boje, mutnoće i UST između 75 i 89%. Između tri testirane elektrode, elektroda od nehrđajućeg čelika se pokazala najučinkovitijom u uklanjanju organskih pokazatelja i amonija, dok je aluminijska elektroda bila najučinkovitija u uklanjanju boje. Produkcija otpadnog mulja raste u sljedećem nizu: SS < Fe < Al, a učinkovitost uklanjanja organskih pokazatelja i amonija u sljedećem nizu: Fe < Al < SS. Najveći udio onečišćenja se ukloni u prvih 20 minuta obrade bez obzira na vrstu elektroda, dok povećanje struje iznad 70 A nije isplativo obzirom na stupanj uklanjanja i produkciju otpadnog mulja po jedinici utrošene energije. Najbolji rezultati su dobiveni kombinacijom sve tri vrste elektroda

uz istovremeno ozoniranje uz kontaktno vrijeme 20 minuta, jakost struje od 70 A i napon od 10 V. Nakon elektrokoagulacije/elektroksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika, elektrokoagulacije/ozoniranja pomoću željezovih elektroda, elektrokoagulacije/ozoniranja pomoću aluminijskih elektroda te završnog ozoniranja uklonjeno je 100% boje, mutnoće i UST, 99,77% KPK te 99,25% BPK₅, 99,98% fosfata i 99,80% amonija, a svi mjereni pokazatelji su zadovoljavali uvjete za ispušt u okoliš. U toku obrade nije došlo do značajnije varijacije pH vrijednosti, a ukupna otopljenost tvari izlaznog efluenta je smanjena za 43,86%. Po litri pročišćene vode nastaje 2,12 g krutog otpada, od toga 1,23 g iz termičke predobrade i 0,89 g iz elektrokemijske obrade/ozoniranja. ■

LITERATURA

- Aguilar M.I.; Saez J.; Llorens M.; Soler A.; Ortuno J.F.; Meseguer V.; Fuentes, A. (2005.): Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. *Chemosphere*, 58(1), 47-56.
- Al-Mutairi N.Z.; Hamoda M.F.; Al-Ghusain, I. (2004.): Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*, 95(2), 115-119.
- Almandoz M.C.; Pagliero C.L.; Ochoa N.A.; Marchese, J. (2015.): Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications. *Ceramic International*, 41(4), 5621-5633.
- Amuda O.S.; Alade, A. (2006.): Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. *Desalination*, 196(1-3), 22-31.
- Asselin M.; Drogui P.; Benmoussa H.; Blais, J-F. (2008.): Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere*, 72(11), 1727-1733.
- Awang Z.B.; Bashir M.J.K.; Kutty S.R.M. Isa, M.H. (2011.): Post-Treatment of Slaughterhouse Wastewater using Electrochemical Oxidation. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 15, 229-237.
- Bayar S.; Yildiz Y.S.; Yilmaz A.E.; Irdemez, S. (2011.): The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method. *Desalination*, 280(1-3), 103-107.
- Bayar S.; Yildiz Y.S.; Yilmaz A.E.; Koparal, A.S. (2014.): The effect of initial pH on treatment of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method. *Desalination and Water Treatment*, 52(16-18), 3047-3053.
- Bayramoglu M.; Kobya M.; Eyvaz M.; Senturk, E. (2006.) Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Separation and Purification Technology*, 51 (3), 404-408.
- Bazrafshan E.; Kord Mostafapour F.; Farzadkia M.; Ownagh K.A.; Mahvi, A.H. (2012.): Slaughterhouse wastewater treatment by combined chemical coagulation and electrocoagulation process. *PLoS One* 7(6) art. no. e40108. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0040108>
- Bohdziewicz J.; Sroka, E. (2005.): Integrated system of activated sludge-reverse osmosis in the treatment of the wastewater from the meat industry. *Process Biochemistry*, 40(5), 1517-1523.
- Cao W.; Mehrvar, M. (2011.): Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (7), 1136-1143.
- Bustillo-Lecompte C.F.; Ghafoori S.; Mehrvar, M. (2016.): Photochemical degradation of an actual slaughterhouse wastewater by continuous UV/H₂O₂ photoreactor with recycle. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 719-732.
- Bustillo-Lecompte C.F.; Mehrvar, M. (2015.): Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *Journal of Environmental Management*, 161, 287-302.
- Bustillo-Lecompte C.F.; Mehrvar M.; Quinones-Bolanos, E. (2013.): Combined anaerobic-erobic and UV/H₂O₂ processes for the treatment of synthetic slaughterhouse wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(9), 1122-1135.

- Bustillo-Lecompte C.F.; Mehrvar M.; Quinones-Bolanos, E. (2014.): Cost-effectiveness analysis of TOC removal from slaughterhouse wastewater using combined anaerobic-aerobic and UV/H₂O₂ processes. *Journal of Environmental Management*, 134, 145-152.
- Caixeta C.E.T.; Cammarotab M.C.; Xavier, A.M.F. (2002.): Slaughterhouse wastewater treatment: evaluation of a new three-phase separation system in a UASB reactor. *Bioresource Technology*, 81(1), 61-69
- Debik E.; Coskun, T. (2009.): Use of the Static Granular Bed Reactor (SGBR) with anaerobic sludge to treat poultry slaughterhouse wastewater and kinetic modeling. *Bioresource Technology*, 100(11), 2777-2782.
- De Sena R.F.; Tambosi J.L.; Genena A.K.; Moreira R.d.F.P.M.; Schroder H.Fr.; Jose, H.J. (2009.): Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LC-MS. *Chemical Engineering Journal*, 152(1), 151-157.
- del Pozo R.; Diez V.; Beltran, S. (2000.): Anaerobic pre-treatment of slaughterhouse wastewater using fixed-film reactors. *Bioresource Technology*, 71(2), 143-149.
- Fongsatitkul P.; Wareham D.G.; Elefsiniotis P.; Charoensuk, P. (2011.): Treatment of a slaughterhouse wastewater: effect of internal recycle rate on chemical oxygen demand, total Kjeldahl nitrogen and total phosphorus removal. *Environmental Technology*, 32(15), 1755-1759.
- Hsiao T.-H.; Huang J.-S.; Huang, Y.-I. (2012.): Process kinetics of an activated-sludge reactor system treating poultry slaughterhouse wastewater. *Environmental Technology*, 33(7), 829-835.
- Jensen P.D.; Yap S.D.; Boyle-Gotla A.; Janoschka J.; Carney C.; Pidou M.; Batstone, D.J. (2015.): Anaerobic membrane bioreactors enable high rate treatment of slaughterhouse wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 97, 132-141.
- Koby M.; Senturk E.; Bayramoglu, M. (2006.): Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B133, 172-176.
- Kundu P.; Debsarkar A.; Mukherjee, S. (2013.): Treatment of slaughter house wastewater in a sequencing batch reactor: performance evaluation and biodegradation kinetics. *BioMed Research International*, art. no. 134872. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/134872>
- Kundu P.; Debsarkar A.; Mukherjee, S. (2014.): Kinetic modeling for simultaneous organic carbon oxidation, nitrification, and denitrification of abattoir wastewater in sequencing batch reactor. *Bioremediation Journal*, 18(4), 267-286.
- Mees J.B.R.; Gomes S.D.; Vilas Boas M.A.; Gomes B.M.; Passig, F.H. (2011.): Kinetic behavior of nitrification in the post-treatment of poultry wastewater in a sequential batch reactor. *Engenharia Agrícola*, 31(5), 954-964.
- Mees J.B.R.; Gomes S.D.; Hasan S.D.M.; Gomes B.M.; Vilas Boas, M.A. (2014.): Nitrogen removal in a SBR operated with and without pre-denitrification: effect of the carbon: nitrogen ratio and the cycle time. *Environmental Technology*, 35(1), 115-123.
- Narodne novine: Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15 i 3/16).
- Núñez L.A.; Martínez, B. (1999.): Anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in an Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) reactor. *Water Science and Technology*, 40(8), 99-106.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ, K. (2011.): The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the groundwater used for human consumption. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(14), 1611-1618.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Nađ K.; Mikelić Lovrenčić I.; Findri Guštek, S. (2013.): Treatment of winery wastewater by electrochemical methods and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(12), 1543-1547.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Ruk D.; Nađ, K. (2012. a.): Characterization and electrochemical treatment of landfill leachate. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 47(3), 462-469.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Ruk D.; Nađ K.; Mikulić N. (2012. b.): A combined CaO/electrochemical treatment of the landfill leachate from different sanitary landfills in Croatia. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 47, 1749-1758.
- Pabon S.L.; Gelvez, J.H.S. (2009.): Starting-up and operating a full-scale activated sludge system for slaughterhouse wastewater. *Ingeniería e Investigación*, 29(2), 53-58.
- Pan M.; Henry L.G.; Liu R.; Huang X.; Zhan, X. (2014.): Nitrogen removal from slaughterhouse wastewater through partial nitrification followed by denitrification in intermittently aerated sequencing batch reactors at 11°C. *Environmental Technology*, 35(4), 470-477.
- Rajakumar R.; Meenambal T.; Saravanan P.M.; Ananthanarayanan, P. (2012.): Treatment of poultry slaughterhouse wastewater in hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor packed with pleated poly vinyl chloride rings. *Bioresource Technology*, 103(1), 116-122
- San Jose, T. (2004.): Bird slaughterhouse: generation and purification of their water. *Tecnología del Agua*, 24(251), 48-51.

- Satyanarayan S.; Ramakant Vanerkar, A.P. (2005.): Conventional approach for abattoir wastewater treatment. *Environmental Technology*, 26(4), 441-447.
- Tariq M.; Ahmad M.; Siddique S.; Waheed A.; Shafiq T.; Khan, M.H. (2012.): Optimization of coagulation process for the treatment of the characterized slaughterhouse wastewater. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 55(1), 43-48.
- Tezcan Ün Ü.; Koparal A.S.; Ögütveren, Ü.B. (2009.): Hybrid processes for the treatment of cattle-slaughterhouse wastewater using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 580-586.
- Tezcan Ün Ü.; Koparal A.S.; Ögütveren, B.Ü. (2008.): Treatment of slaughterhouse wastewater with iron electrode. *WIT Transaction of Ecology and the Environment*, 111, 545-551.
- Torkian A.; Eqbali A.; Hashemian, S.J. (2003.): The effect of organic loading rate on the performance of UASB reactor treating slaughterhouse effluent. *Resources, Conservation and Recycling*, 40(1), 1-11.
- Widiasa B.I.N.; Johari, S. (2010.): Study on Treatment of Slaughterhouse Wastewater by Electro-coagulation Technique. *International Journal of Science and Engineering*, 1(1), 25-28.
- Wu J.; Doan, H. (2005.): Disinfection of recycled red-meat-processing wastewater by ozone. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(7), 828-833.
- Jia Y.; Gao C.; Zhang L.; Jiang, G. (2012.): Effects of Pre-fermentation and Influent Temperature on the Removal Efficiency of COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in Slaughterhouse Wastewater by Using SBR. *Energy Procedia*, 16, 1964-1971.
- Yordanov, D. (2010.): Preliminary study of the efficiency of ultrafiltration treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 16(6), 700-704.
- Zhan X.; Healy M.G., Li, J. (2009.): Nitrogen removal from slaughterhouse wastewater in a sequencing batch reactor under controlled low DO conditions. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 32(5), 607-614.

Thermal / electrochemical processing of slaughterhouse wastewater

Abstract. The paper presents slaughterhouse wastewater treatment implemented as a combination of thermal pre-treatment and main electrochemical treatment, with a simultaneous ozonation. The efficiency of the characteristic indicator removal and the quantity of generated sludge according to electrode types (stainless steel, iron and aluminium), treatment time (5-30 minutes) and amperage (50-100 A) was tested. The wastewater is characterized by a very unpleasant odour, high colouring value (17400 CoPt), turbidity (4230 NTU), total suspended solids (1730 mg dm⁻³), chemical oxygen demand (3720 mg dm⁻³) and biochemical oxygen demand (1870 mg dm⁻³) as well as increased values of ammonium (128 mg dm⁻³) and phosphates (93 mg dm⁻³). Thermal pre-treatment removed 98.23% turbidity, 89.94% colour, 75.14% total suspended solids (TSS), 49.73% BOD₅ and 36.29% COD. A stainless steel electrode set proved to be the most efficient in the removal of organic indicators and ammonium and the lowest sludge volume, whereas aluminium electrodes were the most efficient in colour removal, although with the highest sludge production. The best results were achieved by a combination of all three electrode types, with a simultaneous ozonation of 20-minute contact time, amperage of 70 A and voltage of 10 V. Following the electrocoagulation / electrooxidation by stainless steel electrodes, electrocoagulation / ozonation by iron electrodes and electrocoagulation / ozonation with aluminium electrodes and the final ozonation, 100% colour, turbidity and TSS were removed as well as 99.77% COD and 99.25% BOD₅, 99.98% phosphates, 99.80% ammonium and 43.86% total dissolved solids. All measured indicators complied with the conditions for discharge into the environment.

Key words: aluminium electrodes, stainless steel electrodes, electrocoagulation, slaughterhouses, wastewater, ozonation, iron electrodes

Thermische und elektrochemische Behandlung von Schlachthofabwässern

Zusammenfassung. In diesem Beitrag wird die Behandlung von Schlachthofabwässern durch Kombination von thermischer Vorbehandlung und elektrochemischer Hauptbehandlung mit simultaner Ozonisierung dargestellt. Die Effizienz der Entfernung charakteristischer Parameter und die Mengen von entstandenen Schlämmen wurden im Hinblick auf die Elektrodenart (Edelstahl-, Eisen-, Aluminiumelektroden), Behandlungsdauer (5-30 Minuten) und Stromstärke (50-100 A) untersucht. Die Eigenschaften des Abwassers sind sehr unangenehmer Geruch, hohe Farbzahl (17400 Pt-Co), hoher Trübungswert (4230 NTU), hoher Gehalt an absetzbaren Stoffen (1730 mg dm⁻³), hoher chemischer Sauerstoffbedarf (3720 mg dm⁻³), hoher biochemischer Sauerstoffbedarf (1870 mg dm⁻³) sowie erhöhter Ammonium- (128 mg dm⁻³) und Phosphatgehalt (93 mg dm⁻³). In der thermischen Vorbehandlung wurde 98,23% Trübung, 89,94% Farbe, 75,14% Gesamtmenge an suspendierten Feststoffen, 49,73% BSB₅ und 36,29% CSB entfernt. Die Anwendung des Edelstahlelektrodensets erwies sich als die wirkungsvollste Behandlung zur Entfernung von organischen Parametern und Ammonium und führte zu kleinsten Schlammmengen, während die Aluminiumelektroden in der Farbentfernung am wirkungsvollsten waren, allerdings wurden dann Schlamm in größten Mengen produziert. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine Kombination von allen drei Elektrodenarten und gleichzeitiger Ozonisierung (Kontaktzeit 20 Minuten, Stromstärke 70 A, Spannung 10 V) eingesetzt wurde. Nach der Elektrokoagulation/Elektrooxidation mit Elektroden aus rostfreiem Stahl, nach der Elektrokoagulation/Ozonisierung mit Eisenelektroden, nach der Elektrokoagulation/Ozonisierung mit Aluminiumelektroden und nach der abschließenden Ozonisierung wurde 100 % Farbe, Trübe und absetzbarer Stoffe, 99,77% des chemischen Sauerstoffbedarfs und 99,25% des biochemischen Sauerstoffbedarfs, 99,98% Phosphate, 99,80% Ammonium und 43,86% Gesamtmenge gelöster Feststoffe entfernt, und alle gemessenen Parameter befriedigten die Bedingungen für den Eintrag in die Umwelt.

Schlüsselwörter: Aluminiumelektroden, Edelstahlelektroden, Eisenelektroden, Elektrokoagulation, Schlachthöfe, Abwasser, Ozonisierung