



## **Wykorzystanie procesu ozonowania w oczyszczaniu ścieków koksowniczych**

*Anna Kwarciak-Kozłowska, Aleksandra Krzywicka,  
Monika Gałwa-Widera  
Politechnika Częstochowska*

### **1. Wstęp**

Ścieki koksownicze charakteryzują się złożonym i zmiennym składem, zależnym od jakości węgla użytego w procesie koksowania oraz od wykorzystanej technologii prowadzącej do otrzymania koksu oraz produktów ubocznych. Zawierają między innymi: WWA, związki heterocykliczne, oleje, smoły oraz substancje o charakterze nieorganicznym, takie jak: cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, a także metale ciężkie (Chang i in. 2008, Kim i in. 2009, Li i in. 2003, Mielczarek i in. 2009, Bohdziewicz i in. 2010).

Zaawansowane procesy utleniania są stosunkowo nowymi metodami stosowanymi do oczyszczania ścieków zawierających wysokie bądź śladowe zawartości różnych zanieczyszczeń, w tym toksycznych (Zarzycki 2002). W miarę postępów w badaniach, stają się obiecującymi procesami jednostkowymi mającymi zastosowanie w doczyszczaniu ścieków zawierających związki chemiczne nie podlegające konwencjonalnym, biologicznym metodom oczyszczania (Ferre-Aracil i in. 2016). Mechanizm tych procesów opiera się na wytwarzaniu wolnych rodników hydroksylowych. Wprowadzenie do ośrodka energii w postaci kwantów promieniowania elektromagnetycznego lub jako energii fali akustycznej mogącej doprowadzić do wzrostu ciśnienia i temperatury w ośrodku może przyczynić się do wygenerowania rodników hydroksylowych. Charakteryzują się one niską selektywnością w oddziaływaniu na substancje zawarte w ściekach, a działanie to opiera się na procesach utleniania

prowadzących do otrzymania związków prostych takich jak ditlenek węgla czy woda (Barbusiński 2013, Cesaro i in. 2013, Krzywicka, 2014a, 2014b, Zarzycki 2002).

Ozon, ze względu na nietrwałość w środowisku wodnym oraz silne właściwości utleniające, znalazł zastosowanie w zaawansowanym utlenianiu. W odpowiednich warunkach środowiska reakcji może dochodzić do bezpośredniego utleniania cząsteczek zanieczyszczeń przez ozon. Istotny wpływ na zaistnienie tych reakcji mają budowa chemiczna i właściwości zanieczyszczeń. W środowisku zasadowym przeważają procesy rozpadu cząsteczek ozonu i tworzenia rodników hydroksylowych (Ferre-Aracil i in. 2016, Hansen i in. 2016, Zarzycki 2002). Obecność nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej (proces Peroxone) stanowi dodatkowe źródło rodników hydroksylowych oraz przyspiesza proces ich powstawania z cząsteczek ozonu (Catalkaya i Kargi, 2007, Hansen i in. 2016, Jeong i Yoon 2005, Liu i in. 2015, Zarzycki 2002). Z kolei działanie fali ultradźwiękowej wiąże się z wywoływaniem zjawiska kawitacji (Suslick 1989). Energia uwalniana podczas implozji pęcherzyków kawitacyjnych jest w stanie zainicjować termiczny rozpad cząsteczek wody z utworzeniem rodników hydroksylowych. Efektem ubocznym działania ultradźwięków jest również generowanie reaktywnych rodników OH z udziałem cząsteczek ozonu (Xu i in. 2005).

## **2. Substrat badań**

Substrat badań stanowiły poprodukcyjne ścieki powstające w Zakładzie Koksowniczym ISD Huta Częstochowa „Koksownia” Sp. z o.o. Wykorzystane w badaniach ścieki już na terenie koksowni zostały wstępnie podczyszczone mechanicznie w celu usunięcia z nich m.in. stałych zanieczyszczeń, olejów i substancji smołowych. Przedmiotowe ścieki charakteryzowały się fenolowym zapachem, brązową barwą i alkalicznym odczynem (pH – 9,2). ChZT badanych ścieków wynosiło średnio 8010 mg/dm<sup>3</sup>, a wartość BZT<sub>5</sub> była na bardzo niskim poziomie (180 mg/dm<sup>3</sup>). Odnotowano w nich również wysokie stężenie OWO wynoszące 2240 mg/dm<sup>3</sup>. Stężenie cyjanków i indeksu fenolowego wyniosło odpowiednio 27 mg/dm<sup>3</sup> i 470 mg/dm<sup>3</sup>.

### 3. Aparatura

Proces ozonowania badanych ścieków prowadzono w szklanej komorze reakcyjnej o objętości  $4000 \text{ cm}^3$  i średnicy 5 cm. Zastosowano nadciśnieniowy system wprowadzania mieszaniny powietrzno-ozonowej do komory reakcyjnej, a drobnopęcherzykowe napowietrzanie realizowano przy pomocy dyfuzora umieszczonego centralnie na jej dnie. Ozon wytwarzano z tlenu przy użyciu ozonatora firmy OZOMATIC LAB 802. Tlen stosowany do wytwarzania ozonu dostarczany był z butli gazowej. Zakres produkcji mieszaniny powietrzno-ozonowej wynosił od 0,1 do  $1 \text{ dm}^3/\text{min}$  przy jego stężeniu  $100 \text{ g}/\text{Nm}^3$ . Regulacja prędkości przepływającego gazu (max.  $45 \text{ dm}^3/\text{h}$ ) kontrolowana była za pomocą rotometru typu RO6 RP T96193. Ścieki surowe do komory reakcyjnej doprowadzono przez jej górną część, a oczyszczone ścieki odprowadzono za pomocą zaworu spustowego umieszczonego w dolnej części kolumny. Pomiar stężenia ozonu na wylocie z komory reakcyjnej przeprowadzono za pomocą płuczki Drechsla z roztworem pochłaniającym, połączonej z zaworem znajdującym się na jej szczycie.

Proces nadźwiękawiania ścieków koksowniczych prowadzono z zastosowaniem dezintegratora ultradźwiękowego typu Sonics vibro cell, który generował falę ultradźwiękową o częstotliwości drgań 40 kHz. Regulacja mocy urządzenia możliwa była poprzez cyfrową regulację procentu maksymalnej amplitudy sonotrody, której wartość dla tego urządzenia wynosiła  $123 \mu\text{m}$  (Kwarciak-Kozłowska i Krzywicka 2015a).

### 4. Metodyka badań

Badania prowadzono w trzech etapach. W pierwszym etapie ścieki koksownicze poddawano tylko działaniu ozonu. Wielkość dawki ozonu regulowana była poprzez dostosowanie wydajności generatora (od 5% do 100%) do określonej wielkości przepływu gazu (od  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$  do  $40 \text{ dm}^3/\text{h}$ ). Dawkę zmieniano w zakresie od  $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$  do  $40 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

W ramach tego etapu badań określono wpływ zmiany pH ścieków poddanych procesowi ozonowania na efektywność usuwania OWO. Przy wszystkich przebadanych wartościach pH (pH = 3,5, pH = 7, pH = 8,5 i pH = 11) wyznaczano stałą szybkości usuwania OWO ( $k_{\text{Rowo}}$ ) podczas prowadzenia procesu.

W drugim etapie badań szybkość generowania rodników OH• w procesie ozonowania przyśpieszono poprzez dodanie do komory reakcyjnej nadtlenu wodoru. Ilość nadtlenu wodoru zwiększano w postępie geometrycznym o  $q = 2$ , przy wyjściowej ilości odpowiadającej 1:2,5 (ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

W ostatnim etapie badań podjęto próbę wspomagania procesu ozonowania polem ultradźwiękowym. Każdorazowo nadźwiękawiano stałą objętość ścieków (500 cm<sup>3</sup>) w naczyniu o średnicy 8 cm. Zastosowane parametry pola ultradźwiękowego takie jak czas sonifikacji (8 min) i wielkość amplitudy drgań (61,5 μm) były najkorzystniejszymi wartościami wyznaczonymi we wcześniejszych badaniach (KwarciaK-Kozłowska i Krzywicka 2015a).

Kontrolę efektywności procesu ozonowania i wybranych układów skojarzonych zastosowanych w oczyszczaniu ścieków koksowniczych oceniano w oparciu o zmiany wielkości wskaźników ChZT, OWO, BZT<sub>5</sub>, indeksu fenolowego i cyjanków.

Do wykonania pomiarów chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) wykorzystywano spektrofotometr firmy HACH typu DR/4000. BZT<sub>5</sub> określano metodą respirometryczną z zastosowaniem zestawu pomiarowego OXI Top WTW. W oznaczeniu ogólnego węgla organicznego (OWO) wykorzystano analizator węgla Kiper TOC 10C Analyzer PX-120 z autosamplerem AS40-Dione3,11. W trakcie prowadzenia procesów utleniania dokonywano pomiaru i korekty pH ścieków z zastosowaniem pH-metru CP-401/CP-40. Pomiar stężenia cyjanków i indeksu fenolowego dokonywano przy użyciu gotowych testów kuwetowych Hach-Lange. Stężenie ozonu w zaazonowanym powietrzu wyznaczono metodą jodometryczną.

## **5. Wyniki badań**

### **5.1. Wpływ pH ścieków koksowniczych i dawki ozonu na stopień usunięcia z nich zanieczyszczeń**

W pierwszym kroku przeprowadzonego eksperymentu przebadano wpływ początkowej wartości pH ścieków poddawanych ozonowaniu na stopień usunięcia z nich OWO. Etap ten prowadzono przy stałej dawce ozonu wynoszącej 10 mg/dm<sup>3</sup>. W przypadku gdy procesowi ozonowania poddano ścieki wstępnie zakwaszone (pH 3,5) stopień usunięcia

wahał się od 5% (5 min procesu) do 16,3% (60 min procesu). Dla tak wstępnie zakwaszonych ścieków wartość OWO po 60 minutach procesu z poziomu 2240 mg/dm<sup>3</sup> obniżyła się do 1864 mg/dm<sup>3</sup>.

Stwierdzono, że proces ozonowania ścieków koksowniczych najefektywniej przebiega gdy ich pH wstępnie doprowadzono do poziomu 8,5. Po 60 minutach ozonowania stopień usunięcia OWO z takich ścieków osiągnął poziom 34% (1470 mg/dm<sup>3</sup>).

Dalsza alkalizacja ścieków surowych do pH = 11 skutkowała nieznacznym spadkiem stopnia usunięcia 29% (1590 mg/dm<sup>3</sup>). Podobne efekty zaobserwowano gdy odczyn ścieków był obojętny. Stopień usunięcia OWO osiągnął poziom 31% (1545 mg/dm<sup>3</sup>). W etapie tym przeanalizowano również zmiany szybkości usuwania OWO. Również i w tym przypadku szybkość degradacji OWO była wyższa przy wyższych wartościach pH ścieków poddawanych ozonowaniu. Dla określonego przedziału czasu (od 5 do 30 min) prowadzony proces degradacji OWO był reakcją I rzędu przechodzącą następnie w quasi- statyczną.

Przyjmując, że rozkład związków organicznych oznaczanych jako OWO w procesie ozonowania był reakcją I rzędu, stałą szybkości reakcji wyznaczono, korzystając z zależności (Kępa 2012):

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = kt \quad (1)$$

gdzie:

k – szybkość reakcji utlenienia związków organicznych wg modelu „Langmuira-Hinshelwooda”,

C<sub>o</sub>/C<sub>t</sub> – stężenie związków organicznych oznaczanych jako OWO w chwili t = 0 i po czasie t.

Analizując uzyskane wyniki stałych szybkości degradacji OWO stwierdzono, iż utlenianie związków organicznych znajdujących się w ściekach koksowniczych przebiega znacznie szybciej w pierwszych 15 minutach. Wartość k<sub>rowo</sub> dla ścieków o pH = 3,5, pH = 7,0, pH = 8,5 i pH = 11 w 15 minucie procesu wynosiła odpowiednio 0,01 min<sup>-1</sup>, 0,015 min<sup>-1</sup>, 0,023 min<sup>-1</sup> i 0,019 min<sup>-1</sup>. W 60 minucie procesu wartości tych współczynników uległy znacznemu zmniejszeniu i wynosiły 0,003 min<sup>-1</sup> (pH = 3,5), 0,0057 min<sup>-1</sup> (pH = 7,0), 0,007 min<sup>-1</sup> (pH = 8,5) i 0,006 min<sup>-1</sup> (pH = 11).

W drugim kroku tego etapu badań przebadano jaki wpływ na stopień usunięcia zanieczyszczeń z przedmiotowych ścieków ma ilość dostarczanego do komory reakcyjnej ozonu. Dawkę ozonu zmieniano w zakresie od  $10 \text{ mg/dm}^3$  do  $40 \text{ mg/dm}^3$ .

Wartość ChZT i OWO ścieków surowych wynosiła odpowiednio  $8010 \text{ mg/dm}^3$  i  $2240 \text{ mg/dm}^3$ . Najgorsze efekty w utlenieniu zanieczyszczeń oznaczanych jako ChZT i OWO zaobserwowano gdy zastosowano najmniejszą dawkę ozonu. Sześćdziesięciminutowy okres ozonowania przedmiotowych ścieków przyczynił się do zmniejszenia zanieczyszczeń oznaczanych jako OWO i ChZT odpowiednio o 34% ( $1570 \text{ mg/dm}^3$ ) i 39% ( $4886 \text{ mg/dm}^3$ ). Podwojenie dawki ozonu ( $20 \text{ mg/dm}^3$ ) skutkowało nieznacznym wzrostem stopnia usunięcia OWO (o 7%) i ChZT (o 9%). Najlepsze efekty zaobserwowano gdy dawka ozonu została ustalona na poziomie  $30 \text{ mg/dm}^3$ . Stopień usunięcia ChZT ze ścieków koksowniczych po godzinny procesie ich ozonowania wynosił 57% a wartość ChZT ścieków oczyszczonych  $3444 \text{ mg/dm}^3$ . W przypadku OWO stopień jego usunięcia wynosił 50% a jego ilość w ściekach oczyszczonych obniżyła się do poziomu  $1120 \text{ mg/dm}^3$ .

Stwierdzono, że przy wszystkich zastosowanych dawkach ozonu wydłużanie czasu powyżej 30 minut nie wpływa na zwiększenie utlenienia zawartych w ściekach zanieczyszczeń.

Po ustaleniu najkorzystniejszej dawki ozonu ( $30 \text{ mg/dm}^3$ ) przystąpiono do określenia zmian stężenia cyjanków, indeksu fenolowego i wielkości BZT<sub>5</sub> podczas 60 minutowego procesu utleniania ścieków koksowniczych. Już po 5 minucie prowadzenia procesu ozonowania wartość wskaźnika BZT<sub>5</sub> obniżyła się z poziomu  $180 \text{ mg/dm}^3$  do  $140 \text{ mg/dm}^3$ . Wydłużenie czasu ozonowania do 15 minut skutkowało wzrostem jego stopnia usunięcia o kolejne 33% czyli do poziomu 57,7% ( $76 \text{ mg/dm}^3$ ). Po 30 minutowym, 45 minutowym i 60 minutowym czasie ozonowania wartość wskaźnika BZT<sub>5</sub> nie ulegała zmianie i była na zbliżonym poziomie wynoszącym średnio  $33 \text{ mg/dm}^3$ .

W badanych ściekach zawartość cyjanków wynosiła średnio  $27 \text{ mg/dm}^3$ . Stwierdzono, że już w 10 minucie procesu ich stężenie obniżyło się do poziomu  $15 \text{ mg/dm}^3$  (stopień usunięcia 44,4%). Wydłużenie czasu ozonowania o dalsze 20 minut skutkowało wzrostem usunięcia CN<sup>-</sup> o kolejne 19%. Zaobserwowano, że wydłużenie czasu powyżej 45 minut nie wpływało na wzrost stopnia utlenienia CN<sup>-</sup> zawartych w ściekach

koksowniczych. Po 45 minucie i 60 minucie prowadzenia ozonowania zawartość cyjanków w ściekach oczyszczonych obniżyła się do  $2,8 \text{ mg/dm}^3$  a stopień ich usunięcia wyniósł 89,6%.

W przeprowadzonym eksperymencie okazało się, że wymagany czas do utlenienia fenoli to około 45 minut. Po tym czasie wartość indeksu fenolowego utrzymywała się na stałym poziomie wynoszącym  $1,2 \text{ mg/dm}^3$  ( $470 \text{ mg/dm}^3$  – ścieki surowe). Zaobserwowano, że po 10 minutach ozonowania stopień usunięcia fenoli wyniósł 43% ( $270 \text{ mg/dm}^3$ ) a po kolejnych 5 minutach wzrósł do 76% ( $112 \text{ mg/dm}^3$ ). Trzydziestominutowy proces ozonowania przedmiotowych ścieków pozwolił na 95,5% utlenienie znajdujących się w nich fenoli oznaczanych jako indeks fenolowy ( $21 \text{ mg/dm}^3$ ).

## 5.2. Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$

W dwóch kolejnych etapach badań podjęto próbę zintensyfikowania procesu ozonowania poprzez skojarzenie go z innym procesem jednostkowym. W pierwszym kroku proces ozonowania wspomagano działaniem nadtlenu wodoru.

W prezentowanych badaniach zastosowano cztery dawki nadtlenu, którego stosunek masowy do wartości ChZT ścieków surowych wynosił 2,5:1, 5:1, 10:1 i 20:1. Dawkę ozonu utrzymywano na poziomie  $30 \text{ mg/dm}^3$ .

Stwierdzono, że prowadząc proces kojarzący ozonowanie z nadtlakiem wodoru (układ  $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ) przy najmniejszej jego dawce (ChZT: $\text{H}_2\text{O}_2=1:2,5$ ) efektywność utleniania zanieczyszczeń oznaczanych jako ChZT i OWO była najniższa. Po 10 minutach prowadzenia procesu stopień usunięcia ChZT wyniósł 51,4% a jego wydłużenie do 60 minut spowodowało wzrost sprawności utleniania zanieczyszczeń do 68% (ChZT ścieków oczyszczonych –  $2540 \text{ mg/dm}^3$ ). Przy tej dawce nadtlenu wodoru stopień usunięcia OWO podczas godzinowego procesu ozonowania wyniósł 59% a jego wartość w ściekach oczyszczonych obniżyła się z  $2240 \text{ mg/dm}^3$  (ścieki surowe) do  $920 \text{ mg/dm}^3$ .

Najlepsze efekty zaobserwowano gdy stosunek ChZT: $\text{H}_2\text{O}_2$  wynosił 1:10. Po 45 i 60 minutach prowadzenia procesu skojarzonego ( $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ) wartość ChZT ścieków oczyszczonych była zbliżona i wynosiła odpowiednio  $1630 \text{ mg/dm}^3$  (79,6%) i  $1560 \text{ mg/dm}^3$  (80,5%). Stopień usunięcia OWO po 60 minutach procesu oczyszczania osiągnął

wartość 67% a jego wielkość w ściekach oczyszczonych wynosiła 735 mg/dm<sup>3</sup>.

### **5.3. Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie O<sub>3</sub> + UD**

W ostatnim etapie przeprowadzonego eksperymentu przebadano wpływ fal ultradźwiękowych na zmianę efektywności oczyszczania ścieków koksowniczych poddawanych następnie ozonowaniu. Założono, że powstające podczas działania fal ultradźwiękowych wolne rodniki tj.: H<sup>•</sup>, HO<sup>•</sup>, HOO<sup>•</sup>, ozonu, a także nadtlenu wodoru przyczynią się do zwiększenia stopnia utlenienia i/lub destabilizacji substancji organicznej w porównaniu do samodzielnie prowadzonego procesu ozonowania.

Przeprowadzone przez autorów wcześniejsze badania wykazały, że najkorzystniej prowadzić proces sonifikacji przy wielkości amplitudy drgań 61,5 μm i czasie reakcji wynoszącym 8 minut. Wartość energii akustycznej, która wprowadzana jest do próbki ścieków przy tak dobranych parametrach pola ultradźwiękowego (UD) wynosi średnio 29885 J. Wywołane zmiany w ściekach koksowniczych wiążą się m.in. z wystąpieniem zjawiska kawitacji. Stwierdzono, że przy tak ustalonych parametrach pola UD natężenie fali ultradźwiękowej było wyższe od teoretycznego progu do wywołania kawitacji (1,0 W/cm<sup>2</sup>) i wynosiło średnio 1,28 W/cm<sup>2</sup> (KwarciaK-Kozłowska i Krzywicka 2015b).

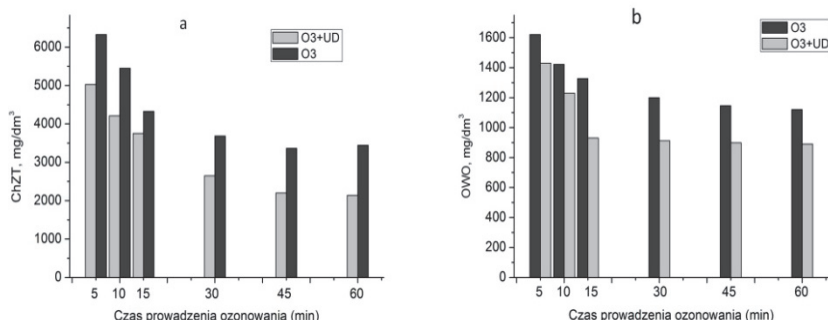
Na rys.1 porównano wartość zanieczyszczeń organicznych oznaczanych jako ChZT (a) i OWO (b) w samodzielnie prowadzonym procesie ozonowania z procesem w którym działanie ozonu zostało zintensyfikowane przez fale ultradźwiękowe. Stwierdzono, że korzystniej prowadzić proces oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie skojarzonym (układ O<sub>3</sub> + UD), gdyż wielkość ChZT ścieków oczyszczonych po każdym analizowanym czasie prowadzenia procesu była średnio o 1000 mg/dm<sup>3</sup> niższa w porównaniu do ścieków które były tylko ozonowane. Po 60 minutach ozonowania i ozonowania połączonego z procesem sonifikacji wartość ChZT w ściekach oczyszczonych wynosiła odpowiednio 3444 mg/dm<sup>3</sup> i 2140 mg/dm<sup>3</sup>.

W przypadku OWO ścieki oczyszczone w układzie zintegrowanym charakteryzowały się niższą wartością tego wskaźnika średnio o 300 mg/dm<sup>3</sup>.

Dodatkowo stwierdzono, że wydłużanie czasu prowadzenia procesu oczyszczania ścieków w układzie O<sub>3</sub>+UD powyżej 15 min (z uwagi



na OWO) i 30 min (z uwagi na ChZT) nie wpływa na poprawę utleniania tych zanieczyszczeń.



**Rys.1.** Porównanie zmian wskaźnika ChZT (a) i OWO (b) w ściekach oczyszczonych w układach O<sub>3</sub> i O<sub>3</sub> + UD

**Fig.1.** The comparison of COD value (a) and TOC value (b) in wastewater treated with O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> + UD processes

## 6. Podsumowanie i wnioski

W ostatnim kroku zestawiono wyniki otrzymane w poszczególnych układach w których oczyszczano ścieki koksownicze. Podane wartości w tabeli 1 są wynikami jakie uzyskano w każdym z układów przy wyznaczonych najkorzystniejszych warunkach ich prowadzenia.

Stwierdzono, że przedmiotowe ścieki najkorzystniej oczyszczają w układzie kojarzącym proces ozonowania z dodatkiem nadtlenu wodoru (ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:10). Wartość ChZT, OWO i BZT<sub>5</sub> w ściekach tak oczyszczonych była niższa w porównaniu do samodzielnie prowadzonego procesu ozonowania odpowiednio o 54%, 35% i 20%. Stężenie cyjanów i wartość indeksu fenolowego w ściekach oczyszczonych we wszystkich przebadanych układach była zbliżona.

**Tabela 1.** Porównanie jakości ścieków koksowniczych oczyszczonych w przebadanych układach skojarzonych**Table 1.** The summary of values pertaining to coke wastewater treated with combined processes

Wskaźnik	Ścieki surowe	Zastosowany układ oczyszczania (charakterystyka ścieków oczyszczonych po 60 min)			Dopuszczalne wartości*
		O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> +UD	
ChZT	8010	3444	1560	2140	125
BZT <sub>5</sub>	180	30	24	26	25
OWO	2240	1120	735	890	30
Cyjanki	27	2,8	2,7	2,8	0,1
Indeks fenolowy	470	1,5	1,0	1,5	0,1

\*Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego

Otrzymane wyniki pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- proces ozonowania ścieków koksowniczych najefektywniej przebiega gdy ich pH wynosi 8,5. Po 60 minutach ozonowania stopień usunięcia OWO wynosił 34% (1470 mg/dm<sup>3</sup>),
- utlenianie związków organicznych oznaczanych jako OWO przebiega najszybciej w pierwszych 15 minutach prowadzenia procesu ozonowania,
- najlepsze efekty utleniania zanieczyszczeń oznaczanych jako OWO i ChZT zaobserwowano gdy dawka ozonu wynosiła 30 mg/dm<sup>3</sup>,
- najkorzystniejszym układem do oczyszczania ścieków koksowniczych okazał się układ kojarzący ozon z nadtlenkiem wodoru (ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:10). Wartość ChZT, OWO i BZT<sub>5</sub> w ściekach tak oczyszczonych była niższa w porównaniu do samodzielnie prowadzonego procesu ozonowania odpowiednio o 54%, 35% i 20%,
- włączenie procesu sonifikacji w ozonowanie ścieków koksowniczych skutkowało obniżeniem wielkości ChZT i OWO odpowiednio o 1000 mg/dm<sup>3</sup> i 300 mg/dm<sup>3</sup> w porównaniu do samodzielnego ozonowania.

*Badania realizowano w ramach BS/PB-401-301/11***Literatura**

- Barbusiński, K. (2013). Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- Bohdziewicz, J., Mielczarek, K., Kwarcia-Kozłowska, A. (2010). Ciśnieniowe techniki membranowe w oczyszczaniu poprocesowych wód koksowniczych, Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 65(1), 53-58
- Catalkaya, E.C., Kargi, F. (2007). Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. Journal of Hazardous Materials, 139, 244-253
- Chang, E-E., Hsing, Hao-Jan., Chiang, Pen-Chi., Chen, Mei-Yin., Shyng, Jhieh-Yu. (2008). The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation. Journal of Hazardous Materials, 156, 560-567
- Ferre-Aracil, J., Valcárcel, Y., Negreira, N., de Alda, M.L., Barceló, D., Cardona, S.C., Navarro-Laboulais, J. (2016). Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process. Science of The Total Environment, 556, 70-79
- Hansen, K.M.S., Spiliotopoulou, A., Chhetri, R.K., Escolà Casas, M., Bester, K., Andersen, H.R. (2016). Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose. Chemical Engineering Journal, 290, 507-514
- Jeong, J., Yoon, J. (2005). pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. Water Research, 39, 2893–2900
- Kim, Y.M., Park, D., Lee, D.S., Jung, K.A., Park, J.M. (2009). Sudden failure of biological nitrogen and carbon removal in the full-scale pre-denitrification process treating cokes wastewater. Bioresource Technology, 100, 4340-4347
- Kępa, U. (2012). Kinetyka utleniania cyjanków za pomocą ozonowania, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 15(3), 265-275
- Krzywicka, A. (2014a) Wybrane metody pogłębionego utleniania wykorzystujące promieniowanie ultrafioletowe. Dokonania Młodych Naukowców, 2, 310-314

- Krzywicka, A. (2014b). Ultradźwięki w oczyszczaniu ścieków, Materiały Konferencyjne, Materiały Konferencyjne Nr 6. Presented at the Innowacje w Procesach Produkcyjnych, Technologicznych i Bezpieczeństwie. XXXVIII Studencka Sesja Naukowa, Częstochowa: Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej, 80-83
- KwarciaK-Kozłowska, A., Krzywicka, A. (2015a). Effect of ultrasonic field to increase the biodegradability of coke processing wastewater. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 17(3), 133-142
- KwarciaK-Kozłowska, A., Krzywicka, A., Gałwa-Widera, M. (2015b), Wspomaganie procesu Fentona polem ultradźwiękowym w oczyszczaniu ścieków koksowniczych. *Przemysł Chemiczny*, 94, 1527-1529
- Li, Y.M., Gu, G.W., Zhao, J.F., Yu, H.Q., Qiu, Y.L., Peng, Y.Z. (2003). Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen. *Chemosphere*, 52, 997-1005
- Liu, Y., Jiang, J., Ma, J., Yang, Y., Luo, C., Huangfu, X., Guo, Z. (2015). Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/hydrogen peroxide) processes. *Water Research*, 68, 750-758.
- Mielczarek, K., Bohdziewicz, J., KwarciaK-Kozłowska, A. (2009). Membrany polisulfonowe w oczyszczaniu ścieków koksowniczych. *Proceedings of ECOpole*, 3 (1), 185-190.
- Rice, R.G. (1997). Application of Ozone for Industrial Wastewater Treatment – a Review. *Ozone Science and Engineering*, International Ozone Association, USA, 477-515
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800.)
- Suslick, K.S. (1989). The chemical effects of ultrasound. *Scientific American*, 2, 80-86.
- Xu, X., Shi, H., Wang, D. (2005). Ozonation with ultrasonic enhancement of p-nitrophenol wastewater. *J Zhejiang Univ Sci B* 6, 319-323
- Zarzycki, R. (2002). *Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska*. Łódź: Wydawnictwo PAN.

## **The Use of Ozonation Process in Coke Wastewater Treatment**

### **Abstract**

The paper presents the possibility of using the ozonation process in coke wastewater treatment. The wastewater produced during processing of coke was initially pre-treated mechanically in order to remove solid impurities, oils and tar substances. The raw wastewater was characterized by the phenolic odor, brown color and alkaline pH (pH 9.2). The COD value of raw wastewater was  $8100 \text{ mg/dm}^3$  and the value of BOD was very low ( $180 \text{ mg/dm}^3$ ). A high concentration of total nitrogen ( $2420 \text{ mg/dm}^3$ ) and TOC ( $2240 \text{ mg/dm}^3$ ) was also noted.

The study was conducted in three stages. In the first stage, coking wastewater was treated only by ozone, the dose of which varied from  $10 \text{ mg/dm}^3$  to  $40 \text{ mg/dm}^3$ . The effect of pH during ozonation process was determined on TOC removal efficiency. For all of the pH values (pH = 3.5, pH = 7, pH = 8.5 and pH = 11.5) the TOC removal rate constant was determined. In the second stage, the rate OH radicals generation was accelerated by the addition of hydrogen peroxide to the reactor. The ratio by weight of COD:  $\text{H}_2\text{O}_2$  was 1:2.5, 1:5, 1:10 and 1:20. In the last stage of the study, we attempted to assist the ozonation process with ultrasonic field. The sonication time was 8 minutes and the amplitude was  $61.5 \mu\text{m}$ .

It was found that the ozonation process is the most effective at alkaline pH (8.5). The TOC removal efficiency was 34% ( $1470 \text{ mg/dm}^3$ ) after 60 minutes of ozonation. The best results of oxidation of pollutants measured as COD and TOC removal were observed when the dose of ozone was  $30 \text{ mg/dm}^3$ . The combination of sonication and ozonation has resulted in a reduction of COD and TOC values by  $1000 \text{ mg/dm}^3$  and  $300 \text{ mg/dm}^3$ , respectively, in comparison to ozonation process alone. It was found that the most effective process in coke wastewater treatment is the combination of ozonation with hydrogen peroxide addition (COD: $\text{H}_2\text{O}_2$ =1:10). The COD, TOC and BOD value were 54%, 35% and 20% lower, respectively, in comparison to ozonation process conducted alone.

### **Słowa kluczowe:**

ścieki koksownicze, ozonowanie, zaawansowane metody utleniania

### **Keywords:**

coke wastewater, ozonation, advanced oxidation process