

# Wpływ procesu zaawansowanego utleniania $H_2O_2/O_3$ na poprawę efektywności biologicznego oczyszczania ścieków z myjni samochodowej

The impact of the advanced  $H_2O_2/O_3$  oxidation process on improving the efficiency of biological treatment of wastewater from a car wash

AGNIESZKA WŁODYKA-BERGIER, ZBIGNIEW KOWALEWSKI, ROBERT MAZUR

DOI 10.36119/15.2023.11.7

Procesy zaawansowanego utleniania przed procesami biologicznego oczyszczania ścieków stosowane są w celu zwiększenia ilości frakcji biodegradowalnej, łatwo asymilowanej przez mikroorganizmy. W artykule przeanalizowano wpływ procesu  $H_2O_2/O_3$  zastosowanego w sekwencji z procesem biologicznego oczyszczania w bioreaktorach ze złożem ruchomym na zwiększenie efektywności oczyszczania ścieków z myjni samochodowej. W procesie  $H_2O_2/O_3$  zastosowano 3 dawki nadtlenku wodoru ( $27,5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $82,5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $137,5 \text{ mg/dm}^3$ ) i stałą dawkę ozonu wynoszącą  $100 \text{ mg/dm}^3$ . Po procesie utleniania ścieki kierowano do reaktorów w celu przeprowadzenia oczyszczania biologicznego ścieków. Czas pracy bioreaktorów wynosił 24 godziny, a próbki pobierano po 2 h, 6 h i 24 h. W ściekach oznaczano szereg parametrów fizyko-chemicznych, takich jak ChZT, BZT<sub>5</sub>, azot ogólny i fosfor ogólny, barwa i mętność, odczyn i przewodność elektryczna właściwa. Badania wykazały, że utlenienie ścieków z wykorzystaniem najmniejszej analizowanej dawki  $H_2O_2$  w analizowanym procesie zaawansowanego utleniania ( $27,5 \text{ mg } H_2O_2/\text{dm}^3$ ,  $100 \text{ mg } O_3/\text{dm}^3$ ) przyczyniło się do zwiększenia efektywności usuwania materii organicznej oraz azotu i fosforu ogólnego w procesie biologicznego ich oczyszczania.

*Słowa kluczowe: procesy zaawansowanego utleniania, proces  $H_2O_2/O_3$ , oczyszczanie biologiczne, ścieki z myjni samochodowej*

Advanced oxidation processes before biological wastewater treatment processes are used to increase the amount of the biodegradable fraction, easily assimilated by microorganisms. The article analyzes the impact of the  $H_2O_2/O_3$  process used in sequence with the biological treatment process in moving bed bioreactors on increasing the efficiency of car wash wastewater treatment. In the  $H_2O_2/O_3$  process, 3 doses of hydrogen peroxide were used ( $27.5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $82.5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $137.5 \text{ mg/dm}^3$ ) and a constant dose of ozone ( $100 \text{ mg/dm}^3$ ). After the oxidation process, the wastewater was directed to reactors for biological wastewater treatment. The operating time of the bioreactors was 24 hours, and samples were taken after 2 h, 6 h and 24 h. A number of physico-chemical parameters were determined in the sewage, such as COD, BOD<sub>5</sub>, total nitrogen and total phosphorus, color and turbidity, pH and conductivity. The research showed that wastewater oxidation using the lowest analyzed dose of  $H_2O_2$  in the analyzed advanced oxidation process ( $27.5 \text{ mg } H_2O_2/\text{dm}^3$ ,  $100 \text{ mg } O_3/\text{dm}^3$ ) contributed to increasing the efficiency of removal of organic matter, nitrogen and total phosphorus in the biological treatment process.

*Keywords: advanced oxidation processes,  $H_2O_2/O_3$  process, biological treatment, car wash wastewater*

## Wprowadzenie

Podczas mycia samochodów w myjniach samochodowych zużywa się dużą ilość wody i różnego rodzaju środków powierzchniowo-czynnych. W zależności od rodzaju myjni i wielkości samochodu na jedno mycie zużywa się średnio  $150\text{--}600 \text{ dm}^3$  świeżej wody [1, 2]. Ścieki

z myjni samochodowych mogą zawierać różne zanieczyszczenia, takie jak detergenty, fosforany, woski, produkty ropopochodne (benzyna, oleje, smary), substancje mineralne z dróg i osadzający się na samochodach pył z powietrza, a także metale ciężkie, substancje nieorganiczne i mikroorganizmy [3, 4]. Ze względu na złożoność składu, obecność substancji

powierzchniowo-czynnych i toksyczność niektórych zanieczyszczeń oczyszczanie tego rodzaju ścieków jest zagadnieniem trudnym, a ponowne ich wykorzystanie do mycia w przypadku zamykania obiegów wody wręcz jest wyzwaniem [5, 6].

Chociaż biologiczne oczyszczanie ścieków jest szeroko stosowane w oczyszczaniu ścieków komunalnych to ze względu na

dr hab. inż. Agnieszka Włodyka-Bergier (<https://orcid.org/0000-0001-5045-7314>, [wloDYka@agh.edu.pl](mailto:wloDYka@agh.edu.pl));

dr inż. Zbigniew Kowalewski (<https://orcid.org/0000-0001-6010-4993>, [kowalew@agh.edu.pl](mailto:kowalew@agh.edu.pl));

dr Robert Mazur (<https://orcid.org/0000-0001-7869-1823>, [mazur@agh.edu.pl](mailto:mazur@agh.edu.pl)) – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Autor do korespondencji/ Corresponding author: [wloDYka@agh.edu](mailto:wloDYka@agh.edu)

niąską biodegradowalność i złą równowagę składników odżywczych technologia ta nie wydaje się odpowiednia w oczyszczaniu ścieków z myjni samochodowych [7, 8]. Procesy utleniania lub zaawansowanego utleniania (AOPs – z ang. *advanced oxidation processes*) mogą być stosowane w celu częściowej lub całkowitej mineralizacji związków organicznych, a także do zwiększenia udziału frakcji biodegradowalnej materii organicznej. Techniki AOPs w oczyszczaniu ścieków bazują przede wszystkim na zastosowaniu nadtlenu wodoru  $H_2O_2$ . W procesie jego rozkładu wytwarzane są wolne rodniki OH. Rodniki te są niezwykle reaktywne i efektywnie wchodzi w reakcje ze związkami organicznymi redukując je do prostszych związków oraz do form mineralnych. Badania w zakresie zastosowania AOPs w procesie usuwania detergentów ze ścieków były prowadzone przez wielu autorów [8-13]. Procesy te jednak, żeby mogły być stosowane jako procesy podstawowe do usuwania substancji powierzchniowo-czynnych muszą być prowadzone z dużym nakładem środków chemicznych, energii oraz czasu [14,15]. Zastosowanie AOPs w celu niepełnej mineralizacji związków organicznych, a tylko do degradacji cząstek materii organicznej do form bardziej przyswajalnych przez mikroorganizmy wymaga znacznie mniejszych dawek poszczególnych utleniaczy. Tak przeprowadzony proces zaawansowanego utleniania przed biologicznym oczyszczaniem może przyczynić się do poprawy efektywności usuwania materii organicznej przez mikroorganizmy.

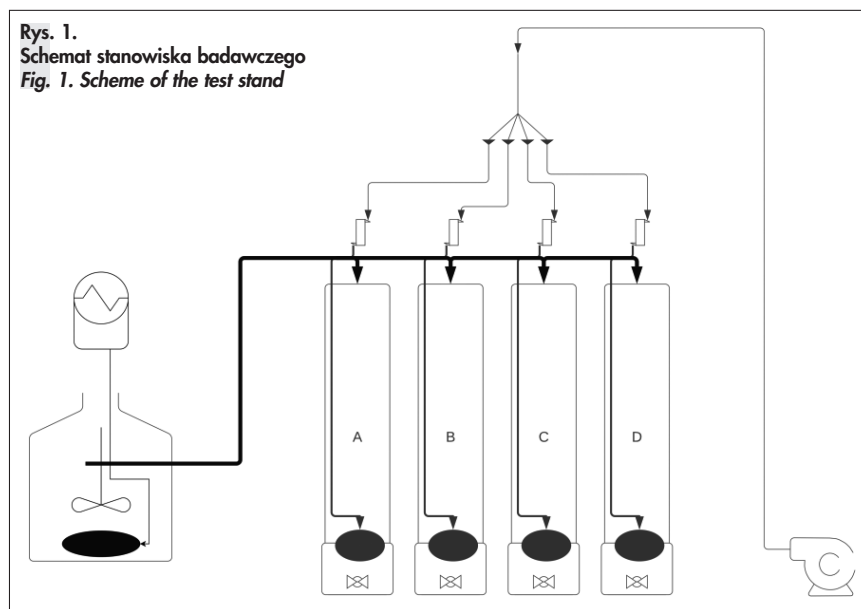
W artykule przedstawiono wyniki badań nad wpływem wstępnego utleniania ścieków przy pomocy procesu  $H_2O_2/O_3$  na efektywność ich późniejszego oczyszczania w bioreaktorach ze złożem ruchomym. Efektywność oczyszczania ścieków utlenionych w procesie  $H_2O_2/O_3$  dla trzech dawek nadtlenu wodoru ( $27,5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $82,5 \text{ mg/dm}^3$  i  $137,5 \text{ mg/dm}^3$ ) i jednej dawki ozonu ( $100 \text{ mg/dm}^3$ ) porównano z efektywnością oczyszczania biologicznego ścieków nieutlenionych. Maksymalny czas pracy bioreaktorów wynosił 24 godziny, a próbki pobierano po 2 h, 6 h i 24 h. W próbkach oznaczano szereg parametrów fizyko-chemicznych jakości ścieków (ChZT, BZT<sub>5</sub>, azot ogólny, fosfor ogólny, barwa, mętność, odczyn, przewodność).

## Opis badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych z myjni samochodowej po wstępnej separacji mecha-

nicznej w układzie dwuetapowym. W pierwszym etapie ścieki poddano procesowi zaawansowanego utleniania ( $H_2O_2/O_3$ ), natomiast w etapie drugim ścieki oczyszczano biologicznie w bioreaktorach. W procesie  $H_2O_2/O_3$  zastosowano 3 dawki nadtlenu wodoru ( $27,5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $82,5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $137,5 \text{ mg/dm}^3$ ) i stałą dawkę ozonu wynoszącą  $100 \text{ mg/dm}^3$ . Takie parametry procesu dobrano na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań [16, 17]. W dalszej części artykułu zastosowano oznaczenia  $H_2O_2\_d1/O_3$ ;

rach (A, B, C, D) wykonanych z rur poliwęglanowych o wysokości 1000 mm i wewnętrznej średnicy 194 mm. Dół rury zakończono mufą wykonaną z PVC, w której zamontowano kranik umożliwiający spust ścieków i osadu. Układ napowietrzający stanowiły dyski napowietrzające średnicy 150 mm i wysokości 18 mm (przepływ powietrza  $1 \text{ dm}^3/\text{min}$ ). Jako wypełnienie bioreaktorów zastosowano kształtki Mutag BioChip 30™. Stanowiły one 15% pojemności reaktora. Na rysunku 1 przedstawiono schemat stanowiska badawczego.



$H_2O_2\_d2/O_3$  i  $H_2O_2\_d3/O_3$  dla dawki  $H_2O_2$  w procesie  $H_2O_2/O_3$  wynoszącej odpowiednio  $27,5$ ;  $82,5$  i  $137,5 \text{ mg/dm}^3$ . Proces utleniania prowadzono przez  $0,5 \text{ h}$ , następnie ścieki kierowano do reaktorów ze złożem ruchomym w celu przeprowadzenia oczyszczania biologicznego ścieków. Czas pracy bioreaktorów wynosił  $24 \text{ h}$ , a próbki pobierano w rygorze  $2 \text{ h}$ ,  $6 \text{ h}$  i  $24 \text{ h}$ . Podczas procesu biologicznego oczyszczania ścieki napowietrzano powietrzem ( $1 \text{ dm}^3/\text{min}$ ) w rygorze  $1,5 \text{ h}$  proces tlenowy i  $45 \text{ min}$  proces beztlenowy.

Proces  $H_2O_2/O_3$  prowadzono w reaktorze o objętości  $25 \text{ dm}^3$  przez czas  $30 \text{ min}$ . Po dodaniu  $H_2O_2$  ścieki mieszano szybko ( $200 \text{ obrotów/min.}$ ) przez jedną minutę, pozostały czas przeznaczony był na ozonowanie wraz z wolnym mieszaniem ( $50 \text{ obrotów/min.}$ ). Ozon do ścieków dostarczano przy pomocy ozonatora Korona L 10 Aquaswim firmy KoronaLab.

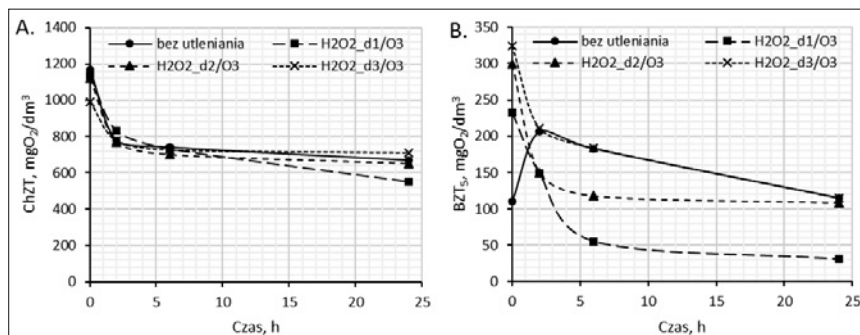
Stanowisko badawcze składało się ze szklanego zbiornika o pojemności  $34 \text{ dm}^3$  (reaktora) wyposażonego w mieszadło do przeprowadzania procesów zaawansowanego utleniania. Oczyszczanie biologiczne przeprowadzono w 4 bioreakto-

W ściekach surowych i ściekach oczyszczonych oznaczano szereg parametrów fizyko-chemicznych, takich jak ChZT, BZT<sub>5</sub>, azot ogólny i fosfor ogólny, barwa i mętność ścieków, odczyn i przewodność elektryczna właściwa. ChZT oznaczano wg PN-74/C-04578/03 metodą dichromianową, BZT<sub>5</sub> oznaczano wg PN-EN 1899-1 metodą rozcieńczenia i szczypienia z dodatkiem allilotiomocznika, azot ogólny oznaczano zmodyfikowaną metodą Kiełhdala wg PN-ISO 11261 w aparacie KielFlex K-390, fosfor ogólny oznaczano wg PN-EN ISO 6678 metodą spektrofotometryczną z molibdenianem amonu po utlenieniu nadtlenuodwusiarczanem potasu, pH oznaczano wg PN-EN ISO 10523:2012 aparatem CP-411 firmy Elmetron, przewodność elektryczną właściwą (PEW) oznaczano wg PN-EN 27888:1999 na konduktrometrze CC-315 firmy Elmetron, barwę oznaczano wg PN-81/C-04534.01 na spektrofotometrze CECIL CE 2021, mętność oznaczano metodą nefelometryczną na mętnościomierzu 2100Q firmy Hach Lange Germany. Eksperyment przeprowadzono jednokrotnie, jednak próbki pobierano w powtórzeniu. Wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków

w dalszej części pracy to średnie z dwóch równoległe wykonanych pomiarów.

## Wyniki (wraz z omówieniem)

W tabeli 1 zestawiono średnie stężenia analizowanych parametrów jakości ścieków z myjni samochodowej oczyszczanego w sekwencji procesów: utlenianie  $H_2O_2/O_3 \rightarrow$  oczyszczanie biologiczne. Na rysunku 2 przedstawiono jak wpływa czas zatrzymania ścieków w bioreaktorach na zmianę ChZT (rys. 2A) i BZT<sub>5</sub> (rys. 2B) ścieków nieutlenionych i utlenionych w procesie  $H_2O_2/O_3$  dla poszczególnych analizowanych parametrów procesu utleniania:  $H_2O_2\_d1/O_3$  (27,5 mg  $H_2O_2/dm^3$ , 100 mg  $O_3/dm^3$ ),  $H_2O_2\_d2/O_3$  (82,5 mg  $H_2O_2/dm^3$ , 100 mg  $O_3/dm^3$ ) i  $H_2O_2\_d3/O_3$  (137,5 mg  $H_2O_2/dm^3$ , 100 mg  $O_3/dm^3$ ). Na wykresach zaznaczono wartości średnie tego parametru oznaczone w ściekach surowych (0 h) oraz pobranych z każdego bioreaktora w danym czasie pracy złoża biologicznego (2 h, 6 h i 24 h).



Rys. 2.

Wpływ czasu zatrzymania ścieków w złożu biologicznym na średnie wartości ChZT (A) i BZT<sub>5</sub> (B) ścieków nieutlenionych i utlenionych w procesie  $H_2O_2/O_3$

Fig. 2. Influence of retention time of wastewater from a car wash in a biological filter on the average values of COD (A) and BOD<sub>5</sub> (B) of non-oxidized and oxidized wastewater in the  $H_2O_2/O_3$  process

988,5 mg  $O_2/dm^3$ . W przypadku ścieków bez utleniania w miarę wydłużania czasu oczyszczania biologicznego ChZT malało aż do wartości 669,0 mg  $O_2/dm^3$  w 24 h (o 43%). W przypadku ścieków utlenionych w procesie  $H_2O_2/O_3$  z dawką  $H_2O_2$  równą 27,5 mg/dm<sup>3</sup> ChZT ścieków sukcesywnie malało z czasem biologicznego oczyszczania aż do wartości 550,5 mg  $O_2/dm^3$  (spadek o 52%). W przypad-

mg/dm<sup>3</sup> ChZT ścieków zostało zredukowane o 28% w stosunku do ścieków przed biologicznym oczyszczaniem. Spośród wszystkich przypadków najniższe ChZT (550,5 mg  $O_2/dm^3$ ) zaobserwowano po 24 h czasu zatrzymania w bioreaktorze ścieków utlenionych w procesie  $H_2O_2/O_3$  z najniższą dawką nadtlenu wodoru.

Średnia wartość BZT<sub>5</sub> w ściekach surowych wynosiła 110,48 mg  $O_2/dm^3$ . Po

Tabela 1. Średnie stężenia podstawowych parametrów jakości ścieków w sekwencji proces  $H_2O_2/O_3 \rightarrow$  oczyszczanie biologiczne ścieków

Table 1. Average concentrations of basic wastewater quality parameters in the sequence  $H_2O_2/O_3$  process  $\rightarrow$  biological wastewater treatment

Czas	ChZT [mg $O_2/dm^3$ ]	BZT <sub>5</sub> [mg $O_2/dm^3$ ]	Azot ogólny [mg/dm <sup>3</sup> ]	Fosfor ogólny [mg/dm <sup>3</sup> ]	Barwa [mgPt/dm <sup>3</sup> ]	Mętność [NTU]	pH [-]	PEW* [μS/cm]
<b>Bez utleniania</b>								
0 h	1166,5 ± 0,5	110,48 ± 0,41	19,66 ± 0,02	4,01 ± 0,01	133 ± 1	662 ± 2	6,45 ± 0,01	3129 ± 2
2 h	778,5 ± 0,5	206,77 ± 0,41	19,32 ± 0,02	2,64 ± 0,01	183 ± 1	294 ± 2	8,24 ± 0,01	2615 ± 1
6 h	741,5 ± 0,5	183,11 ± 0,41	17,50 ± 0,01	2,09 ± 0,00	97 ± 0	185 ± 1	8,36 ± 0,01	2580 ± 2
24 h	669,0 ± 1,0	115,38 ± 0,41	17,08 ± 0,01	1,34 ± 0,00	83 ± 1	37 ± 1	8,29 ± 0,02	2732 ± 2
<b><math>H_2O_2\_d1/O_3</math> (27,5 mg <math>H_2O_2/dm^3</math>, 100 mg <math>O_3/dm^3</math>)</b>								
0 h	1136,0 ± 1,0	232,48 ± 0,41	19,54 ± 0,02	3,72 ± 0,00	130 ± 2	644 ± 2	6,82 ± 0,01	3042 ± 1
2 h	831,0 ± 1,0	149,24 ± 0,41	19,43 ± 0,02	3,53 ± 0,01	107 ± 1	455 ± 2	8,08 ± 0,02	2581 ± 2
6 h	731,5 ± 0,5	55,40 ± 0,82	19,11 ± 0,01	2,15 ± 0,00	97 ± 1	276 ± 1	8,27 ± 0,01	2501 ± 2
24 h	550,5 ± 0,5	30,92 ± 0,82	12,95 ± 0,01	1,15 ± 0,00	83 ± 0	102 ± 1	8,21 ± 0,01	2673 ± 1
<b><math>H_2O_2\_d2/O_3</math> (82,5 mg <math>H_2O_2/dm^3</math>, 100 mg <math>O_3/dm^3</math>)</b>								
0 h	1123,5 ± 0,5	299,39 ± 0,41	19,39 ± 0,02	3,25 ± 0,00	127 ± 1	517 ± 1	6,87 ± 0,01	3054 ± 1
2 h	769,0 ± 1,0	150,06 ± 0,82	19,32 ± 0,01	2,56 ± 0,00	100 ± 1	347 ± 2	8,20 ± 0,01	2549 ± 2
6 h	700,0 ± 2,0	117,83 ± 0,41	17,43 ± 0,01	2,40 ± 0,00	93 ± 2	304 ± 2	8,34 ± 0,00	2575 ± 1
24 h	650,0 ± 1,0	108,04 ± 0,41	13,02 ± 0,02	1,08 ± 0,01	83 ± 0	91 ± 1	8,19 ± 0,01	2742 ± 2
<b><math>H_2O_2\_d3/O_3</math> (137,5 mg <math>H_2O_2/dm^3</math>, 100 mg <math>O_3/dm^3</math>)</b>								
0 h	988,5 ± 0,5	323,87 ± 0,82	19,25 ± 0,02	2,80 ± 0,01	103 ± 1	354 ± 2	6,97 ± 0,01	2999 ± 1
2 h	775,5 ± 0,5	210,85 ± 0,82	19,39 ± 0,02	2,59 ± 0,00	103 ± 1	346 ± 1	8,06 ± 0,00	2701 ± 1
6 h	728,0 ± 0,0	183,52 ± 0,82	19,32 ± 0,00	2,45 ± 0,00	100 ± 0	322 ± 0	8,34 ± 0,00	2616 ± 1
24 h	712,0 ± 1,0	114,97 ± 0,82	19,06 ± 0,01	0,92 ± 0,01	90 ± 2	66 ± 1	8,29 ± 0,02	2848 ± 2

\* PEW – przewodność elektryczna właściwa

Średnia wartość ChZT w ściekach surowych wynosiła 1166,5 mg  $O_2/dm^3$ . Po zastosowaniu procesu  $H_2O_2/O_3$  wartość ChZT w ściekach z dawką  $H_2O_2$  równą 27,5 mg/dm<sup>3</sup> spadła o 3% do wartości 1136,0 mg  $O_2/dm^3$ , przy dawce  $H_2O_2$  równej 82,5 mg/dm<sup>3</sup> o 4% do 1123,5 mg  $O_2/dm^3$ , natomiast przy dawce  $H_2O_2$  równej 137,5 mg/dm<sup>3</sup> o 15% w stosunku do ścieków surowych do

ku utlenienia ścieków w procesie  $H_2O_2/O_3$  z dawką  $H_2O_2$  równą 82,5 mg/dm<sup>3</sup> wartość ChZT również sukcesywnie zmniejszała się i po 24 h biologicznego oczyszczania była o 42% niższa niż w ściekach przed biologicznym oczyszczaniem i wynosiła 650,0 mg  $O_2/dm^3$ . W przypadku utlenienia ścieków w procesie  $H_2O_2/O_3$  przy pomocy największej rozpatrywanej dawki  $H_2O_2$ , równej 137,5

zastosowaniu w ściekach procesu  $H_2O_2/O_3$  wartość BZT<sub>5</sub> w ściekach z najmniejszą dawką  $H_2O_2$  (27,5 mg/dm<sup>3</sup>) wzrosła o 110% do wartości 232,48 mg  $O_2/dm^3$ , przy  $H_2O_2$  równej 82,5 mg/dm<sup>3</sup> BZT<sub>5</sub> wzrosło o 171% do 299,39 mg  $O_2/dm^3$ , natomiast przy zastosowaniu najwyższej dawki  $H_2O_2$  (137,5 mg/dm<sup>3</sup>) w procesie  $H_2O_2/O_3$  wartość BZT<sub>5</sub> wzrosła o 193% w stosunku do ścieków nieutlenionych do

323,87 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. W przypadku ścieków bez utleniania w miarę wydłużania czasu oczyszczania biologicznego obserwowano zmienne BZT<sub>5</sub>, natomiast w 24 h czasu zatrzymania BZT<sub>5</sub> wynosiło 115,38 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i było o 4% wyższe niż przed biologicznym oczyszczaniem. W przypadku ścieków utlenionych w procesie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> BZT<sub>5</sub> ścieków silnie malało w miarę wydłużania czasu biologicznego oczyszczania. Spośród wszystkich przypadków najniższe BZT<sub>5</sub> (30,92 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) zaobserwowano po 24 h czasu zatrzymania w złożu biologicznym ścieków utlenionych w procesie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> z najmniejszą testowaną dawką nadtlenu wodoru. Wyniosło ono 30,92 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. W pozostałych przypadkach BZT<sub>5</sub> spadło do wartości 108,04 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i 114,97 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> odpowiednio dla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-d2/O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-d3/O<sub>3</sub>. Analizując stosunek ChZT/BZT<sub>5</sub> w ściekach podczas biologicznego oczyszczania (rys. 3) można zauważyć, że tylko w przypadku zastosowania najmniejszej analizowanej dawki nadtlenu wodoru w procesie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> biodegradowalna materia organiczna w procesie biologicznego oczyszczania jest skutecznie asymilowana przez mikroorganizmy. Stosunek ChZT/BZT<sub>5</sub> wynosił 5 przed oczyszczaniem i 18 po 24 h oczyszczania biologicznego. Wskazuje to na efektywne wykorzystanie biodegradowalnych form materii organicznej. W pozostałych przypadkach pomimo niższych początkowych wartości ChZT i wyższych BZT<sub>5</sub> nie obserwowano tak znacznych redukcji poszczególnych frakcji materii organicznej, chociaż początkowy udział ogólnej materii organicznej do jej biodegradowalnych frakcji był mniejszy, a więc materia ta teoretycznie była bardziej podatna na biologiczny rozkład. Stosunek ChZT/BZT<sub>5</sub> wynosił 3 dla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-d2/O<sub>3</sub> i 4 dla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-d3/O<sub>3</sub>. Po 24 h pracy bioreaktorów biologicznych z tymi parametrami procesy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ChZT/BZT<sub>5</sub> wynosiło 6 dla obydwu wyżej wymienionych przypadków.

Może to wskazywać na toksyczne działanie na mikroorganizmy tak wysokich dawek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w zastosowanym procesie zaawansowanego utleniania.

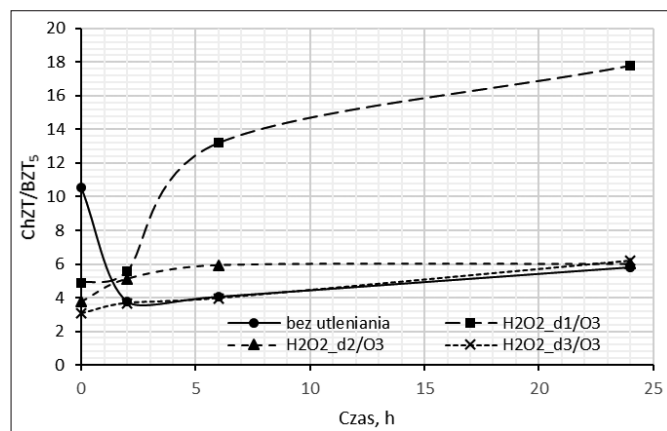
Poza materią organiczną analizowano również inne parametry jakości ścieków poddanych sekwencji procesów H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> → oczyszczanie biologiczne. Średnie stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych wynosiło 19,66 mg/dm<sup>3</sup>. Po zastosowaniu w ściekach procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> stężenie azotu w ściekach z najmniejszą dawką H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> spadło o niespełna 1% do wartości 19,54 mg/dm<sup>3</sup>, przy zastosowaniu dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> równej 82,5 mg/dm<sup>3</sup> o ponad 1% do wartości 19,39 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast przy zastosowaniu dawki nadtlenu wodoru równej 137,5 mg/dm<sup>3</sup> stężenie azotu obniżyło się o prawie 3% (do wartości 19,25 mg/dm<sup>3</sup>). W przypadku ścieków bez utleniania w miarę wydłużania czasu oczyszczania biologicznego stężenie azotu malało aż do wartości 17,08 mg/dm<sup>3</sup> w 24 h (o 3%). Stężenie azotu po 24 h biologicznego oczyszczania spadło o 34% (do 12,95 mg/dm<sup>3</sup>) dla najmniejszej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obniżyło się o 33% (do 13,02 mg/dm<sup>3</sup>) dla dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> równej 82,5 mg/dm<sup>3</sup> i właściwie nie zmieniło się (spadek do 19,06 mg/dm<sup>3</sup>) dla najwyższej dawki nadtlenu wodoru. Najmniejsze stężenie azotu ogólnego uzyskano po 24 h oczyszczania ścieków w złożu biologicznym ścieków utlenionych najmniejszą dawką H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> równą 27,5 mg/dm<sup>3</sup> (12,95 mg/dm<sup>3</sup>). Wartość ta była niższa o 34% od stężenia azotu ogólnego w ściekach surowych nieutlenionych.

Średnie stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych wynosiło 4,01 mg/dm<sup>3</sup>. Po zastosowaniu w ściekach procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> stężenie fosforu w ściekach z najmniejszą dawką H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (dawka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> równa 27,5 mg/dm<sup>3</sup>) spadło o 7% do wartości 3,72 mg/dm<sup>3</sup>, przy dawce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> równej 82,5 mg/dm<sup>3</sup> stężenie fosforu spadło o 19% do wartości 3,25 mg/dm<sup>3</sup>,

natomiast przy najwyższej dawce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (137,5 mg/dm<sup>3</sup>) stężenie fosforu ogólnego spadło o 30% do 2,80 mg/dm<sup>3</sup>. We wszystkich przypadkach stężenie fosforu w ściekach oczyszczanych biologicznie silnie malało wraz ze wzrostem czasu zatrzymania ścieków w złożu. W przypadku ścieków bez utleniania w miarę wydłużania czasu oczyszczania biologicznego stężenie fosforu malało aż do wartości 1,34 mg/dm<sup>3</sup> w 24 h (o 66%). Stężenie fosforu po 24 h biologicznego oczyszczania spadło o 69% (do 1,15 mg/dm<sup>3</sup>) dla najmniejszej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o 67% (do 1,08 mg/dm<sup>3</sup>) dla średniej i o 67% (do 0,92 mg/dm<sup>3</sup>) dla najwyższej dawki nadtlenu wodoru w procesie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>. Najmniejsze stężenie fosforu ogólnego uzyskano po 24 h oczyszczania ścieków w złożu biologicznym ścieków utlenionych największą dawką H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> równą 27,5 mg/dm<sup>3</sup> (0,92 mg/dm<sup>3</sup>). Wartość ta była niższa o 77% od stężenia fosforu ogólnego w ściekach surowych nieutlenionych.

Średnia wartość barwy w ściekach surowych wynosiła 133 mg Pt/dm<sup>3</sup>. Po zastosowaniu procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> wartość barwy w ściekach z najmniejszą dawką H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (27,5 mg/dm<sup>3</sup>) zmniejszyła się o 3% do wartości 130 mg Pt/dm<sup>3</sup>, przy dawce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> równej 82,5 mg/dm<sup>3</sup> barwa zmniejszyła się o 5% do wartości 127 mg Pt/dm<sup>3</sup>, natomiast przy najwyższej dawce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (137,5 mg/dm<sup>3</sup>) wartość barwy zmalała o 23% do 103 mg Pt/dm<sup>3</sup>. We wszystkich przypadkach zaobserwowano zmniejszenie barwy ścieków wraz ze wzrostem czasu zatrzymania ścieków w złożu. W przypadku ścieków bez utleniania w miarę wydłużania czasu oczyszczania biologicznego wartość barwy malała aż do 83 mg Pt/dm<sup>3</sup> w 24 h (o 38%). Wartość barwy po 24 h biologicznego oczyszczania zmniejszyła się o 36% (do 83 mg Pt/dm<sup>3</sup>) dla najmniejszej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w procesie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, o 34% (do 83 mg Pt/dm<sup>3</sup>) dla dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> równej 82,5 mg/dm<sup>3</sup> i o 13% (do 90 mg Pt/dm<sup>3</sup>) dla najwyższej dawki nadtlenu wodoru. Najmniejszą wartość barwy uzyskano po 24 h oczyszczania biologicznego ścieków nieutlenionych i utlenionych dawką nadtlenu wodoru równą 27,5 mg/dm<sup>3</sup> i 82,5 mg/dm<sup>3</sup> (83 mg Pt/dm<sup>3</sup>).

Średnia wartość mętności ścieków surowych wynosiła 662 NTU. Po zastosowaniu w ściekach procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> mętność ścieków z najmniejszą dawką H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (27,5 mg/dm<sup>3</sup>) spadła o 3% do wartości 644 NTU, przy dawce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> równej 82,5 mg/dm<sup>3</sup> o 22% do wartości 517 NTU, natomiast przy najwyższej dawce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (137,5 mg/dm<sup>3</sup>) wartość mętności spadła



Rys. 3. Zmiana stosunku ChZT/BZT<sub>5</sub> w ściekach nieutlenionych i utlenionych w procesie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> w czasie biologicznego oczyszczania

Fig. 3. Change of COD/BOD<sub>5</sub> ratio in non-oxidized and oxidized wastewater in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process during biological treatment

o 47% do 354 NTU. Podobnie jak inne omawiane parametry mętność ścieków wraz z upływem czasu zatrzymania w bioreaktorze malała. W ściekach bez utleniania po 24 h mętność spadła o prawie 94% (do 37 NTU), w ściekach utlenionych w procesie  $H_2O_2/O_3$  z dawką  $H_2O_2$  równą  $27,5 \text{ mg/dm}^3$  o 84% (do 102 NTU), dla dawki  $H_2O_2$  równej  $82,5 \text{ mg/dm}^3$  o 82% (do 91 NTU) i dla dawki  $H_2O_2$  równej  $137,5 \text{ mg/dm}^3$  o 81% (do 66 NTU). Najniższą wartość mętności odnotowano w ściekach bez utleniania w 24 h biologicznego oczyszczania (37 NTU). Wartość mętności ścieków silnie malała wraz z wydłużaniem czasu zatrzymania ścieków w złożu biologicznym.

Odczyn ścieków surowych wynosił 6,45. W procesie biologicznego oczyszczania wraz ze zwiększaniem czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorach wartość odczynu wzrosła. Odczyn ścieków rósł od 6,45 przed oczyszczaniem biologicznym do 8,29 w 24 h tego procesu w przypadku ścieków nieutlenionych. Dla ścieków utlenionych w procesie zaawansowanego utleniania  $H_2O_2-d1/O_3$  ( $27,5 \text{ mg } H_2O_2/\text{dm}^3$ ,  $100 \text{ mg } O_3/\text{dm}^3$ ) obserwowano wahania odczynu od 6,82 do 8,21 w czasie 0 h i 24 h biologicznego oczyszczania. Dla pozostałych przypadków odczyn wynosił od 6,87 do 8,19 i od 6,97 do 8,29 na początku i w 24 h pracy bioreaktorów odpowiednio dla ścieków utlenionych w procesie  $H_2O_2-d2/O_3$  ( $82,5 \text{ mg } H_2O_2/\text{dm}^3$ ,  $100 \text{ mg } O_3/\text{dm}^3$ ) i  $H_2O_2-d3/O_3$  ( $137,5 \text{ mg } H_2O_2/\text{dm}^3$ ,  $100 \text{ mg } O_3/\text{dm}^3$ ).

Przewodność elektryczna właściwa ścieków surowych wynosiła  $3124 \mu\text{S/cm}$ . Po procesie utleniania wartość przewodności zmniejszyła się o 3% (do  $3042 \mu\text{S/cm}$ ) dla ścieków utlenionych w procesie  $H_2O_2/O_3$  dla najmniejszej dawki nadtlenu wodoru, o 2% (do  $3054 \mu\text{S/cm}$ ) dla przypadku gdy zastosowano dawkę nadtlenu wodoru równą  $82,5 \text{ mg/dm}^3$  i zmniejszyła się o 4% (do  $2999 \mu\text{S/cm}$ ) w przypadku gdy dawka  $H_2O_2$  wynosiła  $137,5 \text{ mg/dm}^3$  w procesie  $H_2O_2/O_3$ . W przypadku zastosowania biologicznego oczyszczania ścieków wartość tego parametru generalnie malała. W 24 godzinie pracy bioreaktorów przewodność ścieków spadła do  $2732 \mu\text{S/cm}$  w przypadku ścieków bez utleniania, do  $2673 \mu\text{S/cm}$  w przypadku ścieków utlenionych w procesie  $H_2O_2/O_3$  z dawką  $H_2O_2$  równą  $27 \text{ mg/dm}^3$ , do  $2742 \mu\text{S/cm}$  dla dawki  $H_2O_2$  równej  $82,5 \text{ mg/dm}^3$  oraz do  $2848 \mu\text{S/cm}$  dla największej dawki nadtlenu wodoru w procesie zaawansowanego utleniania  $H_2O_2/O_3$ .

## Podsumowanie/wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie procesu zaawansowanego utleniania  $H_2O_2/O_3$  w sekwencji z biologicznym oczyszczaniem ścieków z myjni samochodowej może zwiększyć efektywność pracy reaktorów biologicznych. Wykazano, że zastosowanie dawki nadtlenu wodoru równej  $27,5 \text{ mg/dm}^3$  i ozonu  $100 \text{ mg/dm}^3$  w procesie  $H_2O_2/O_3$  przed biologicznym oczyszczaniem może wpłynąć na zwiększenie usuwania materii organicznej w procesie biologicznego oczyszczania ścieków. Zastosowanie analizowanego procesu zaawansowanego utleniania w sekwencji z biologicznym oczyszczaniem może również wpłynąć na poprawę usuwania azotu i fosforu ze ścieków. Zastosowanie procesu  $H_2O_2/O_3$  przed oczyszczaniem biologicznym nie wpływa istotnie na poprawę barwy, mętności, odczynu i przewodności elektrycznej właściwej ścieków. Zaobserwowano, że zastosowanie wyższych dawek nadtlenu wodoru w procesie  $H_2O_2/O_3$  powodowało mniejszą skuteczność pracy bioreaktorów. Spowodowane to było najprawdopodobniej przez toksyczność  $H_2O_2$  dla mikroorganizmów.

## LITERATURA

- [1] Gönder Z., Balçioğlu G., Vergili I., Kaya Y., Electrochemical treatment of carwash wastewater using Fe and Al electrode: Techno-economic analysis and sludge characterization. *J. Environ. Manage.* 2017; 200:380-390.
- [2] Pinto A., de Barros G., de Melo R., Carwash wastewater treatment by micro and ultrafiltration membranes: effects of geometry, pore size, pressure difference and feed flow rate in transport properties. *J. Water Proc. Eng.* 2017; 17:143-148.
- [3] Qamar Z., Khan S., Khan A., Aamir M., Nawab J., Waqas M., Appraisal, source apportionment and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in vehicle-wash wastewater. *Pakistan. Sci. Total Environ.* 2017; 605-606:106-113.
- [4] Tekere M., Sibanda T., Maphangwa K., An assessment of the physicochemical properties and toxicity potential of carwash effluents from professional carwash outlets in Gauteng Province. *South Africa. Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016; 23:11876-84.
- [5] Durna E., Genç N., Application of a multiple criteria analysis for the selection of appropriate radical based processes in treatment of car wash wastewater. *Environ. Eng. Res.* 2021; 26 (2): 200115.
- [6] Bhatti Z., Mahmood Q., Raja I., Malik A., Khan M., Wu D., Chemical oxidation of carwash industry wastewater as an effort to decrease water pollution. *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C.* 2011; 36: 465-469.
- [7] Zaneti R., Etchepare R., Rubio J., More environmentally friendly vehicle washes: water reclamation. *Journal of Cleaner Production* 2012; 37: 115-124.
- [8] Włodyka-Bergier A., Kowalewski Z., Mazur R., Wpływ temperatury i rygoru napowietrzania

na efektywność oczyszczania ścieków z myjni samochodowej w bioreaktorach ze złożem ruchomym. *Instal* 10/2023; DOI 10.36119/15.2023.10.6

- [9] Arslan A., Topkaya E., Bingöl D., Veli, S., Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by  $O_3/UV/H_2O_2$  advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach. *Sustainable Environment Research* 2018; 28 (2): 65-71.
- [10] Ikehata K., El-Din M. G., Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science & Engineering* 2004; 26 (4): 327-343.
- [11] Jain B., Singh A., Kim H., Lichtfouse E., Sharma, V., Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters* 2018; 16 (3): 947-967.
- [12] Mousavi S., Mahvi A., Mesdaghinia A., Nasser S., Honari H., Fenton oxidation efficiency in removal of detergents from water. *J. of Water and Wastewater* 2010; 72: 16-23.
- [13] Amor C., Marchão L., Lucas M., Peres J., Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. *Water* 2019; 11/205: 1-29.
- [14] Włodyka-Bergier A., Bergier T., Mazur R., Kowalewski Z., Procesy utleniania i zaawansowanego utleniania w oczyszczaniu ścieków z myjni samochodowej. *Przemysł Chemiczny* 2022; 101/9: 470-474.
- [15] Agyen K., Monney I., Antwi-Agyei P., Contemporary Carwash Wastewater Recycling Technologies: A Systematic Literature Review. *World Environment* 2021, 11(2): 83-98.
- [16] Włodyka-Bergier A., Bergier T., Mazur R., Kowalewski Z., Ocena możliwości zastosowania procesu Fentona w oczyszczaniu ścieków z myjni samochodowej. *Przemysł Chemiczny* 2022, 101(9): 704-708.
- [17] Włodyka-Bergier A., Bergier T., Mazur R., Kowalewski Z., Procesy utleniania i zaawansowanego utleniania do oczyszczenia ścieków z myjni samochodowej. *Przemysł Chemiczny* 2022, 101(9): 699-703.

## Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach projektu „Opracowanie technologii autonomicznej modułowej myjni bezdotykowej, z wykorzystaniem dedykowanej technologii oczyszczania ścieków oraz niskoemisyjnych technik myjących i odnawialnych źródeł energii” (POIR.01.01.01-00-0636/21).

Temat zaprezentowany podczas II Konferencji Naukowo-Technicznej „Nauka-Technologia-Środowisko” w dniach 27-29 września 2023 r. w Wiśle. Konferencja finansowana przez Ministra Edukacji i Nauki w ramach programu „Doskonała nauka” – moduł „Wsparcie konferencji naukowych” (projekt nr DNK/SP/546599/2022).

