

Obrada procjedne vode odlagališta otpada primjenom hibridnog procesa s nepomičnim slojem zeolita

Dodig, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:644081>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**OBRADA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA
PRIMJENOM HIBRIDNOG PROCESA S NEPOMIČNIM SLOJEM
ZEOLITA**

ZAVRŠNI RAD

**IVANA DODIG
Matični broj: 986**

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

OBRADA PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA OTPADA
PRIMJENOM HIBRIDNOG PROCESA S NEPOMIČNIM SLOJEM
ZEOLITA

ZAVRŠNI RAD

IVANA DODIG
Matični broj: 986

Split, srpanj 2018.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING**

**LANDFILL LEACHATE TREATMENT USING HYBRID
TREATMENT PROCESS WITH FIXED ZEOLITE BED**

BACHELOR THESIS

IVANA DODIG

Parent number: 986

Split, July 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 29.11.2017.

Mentor: Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović

Pomoć pri izradi: dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand

OBRADA PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA OTPADA PRIMJENOM HIBRIDNOG PROCESA S NEPOMIČNIM SLOJEM ZEOLITA

Ivana Dodig, broj indeksa 986

Sažetak:

Permeabilna reaktivna barijera na bazi zeolita je *in-situ* metoda uklanjanja štetnih tvari iz procjednih voda, postavljanjem zeolitne polupropusne barijere okomito na smjer toka, u kojoj se štetne tvari zadržavaju. Glavni nedostatak pri primjeni zeolita za obradu procjednih voda je ograničen kapacitet vezanja i selektivnost, stoga se sve više istražuju mogućnosti predobrade procjedne vode različitim fizikalnim, kemijskim ili biološkim procesima. U ovom radu analizirana je procjedna voda s RCGO Bikarac uzorkovana 16. i 17. ožujka 2018. godine. Izvorni uzorak obrađen je kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH na 12,68 te aeracijom tijekom 24 sata, nakon čega je slijedila obrada prirodnim zeolitom, porijeklom iz Vranjske Banje, postupkom u koloni. Rezultati su analizirani te su izvedeni zaključci o uspješnosti obrade procjedne vode odlagališta otpada primjenom hibridnog procesa s nepomičnim slojem zeolita.

Ključne riječi: procjedna voda s odlagališta otpada, hibridni procesi obrade, zeolit, metode predobrade

Rad sadrži: 42 stranice, 19 slika, 3 tablice, 16 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Marina Trgo	predsjednik
2. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član
3. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović	član, mentor

Datum obrane: 11. srpnja 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemical Technology: Chemical Engineering

Scientific area: Technical science

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no 3. at 29th November 2017.

Mentor: PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, full prof.

Technical assistance: PhD, Marin Ugrina, research associate

LANDFILL LEACHATE TREATMENT USING HYBRID TREATMENT PROCESS WITH FIXED BED ZEOLITE

Ivana Dodig, index number 986

Abstract:

Permeable reactive barrier based on zeolite is an *in-situ* method of removing harmful substances from landfill leachate by placing zeolite semi-permeable barrier, vertical to the flow direction, in which the harmful substances are retained. The main disadvantage in using zeolite for the treatment of landfill leachate is its limited binding capacity and selectivity, therefore, the possibility of pretreatment of landfill leachate is being investigated in various physical, chemical or biological processes. This paper analyzes landfill leachate from RCGO Bikarac sampled on March 16th and 17th, 2018. The original sample was processed by chemical precipitation with pH adjustment to 12,68 and aeration for 24 hours, followed by treatment with natural zeolite originating from Vranjska Banja, in fixed bed column. The results were analyzed and conclusions were drawn on the success of the treatment of landfill leachate using a hybrid process with fixed bed zeolite.

Keywords: Landfill leachate, hybrid treatment process, zeolite, pretreatment methods

Thesis contains: 42 pages, 19 figures, 3 tables, 16 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. PhD, Marina Trgo, full prof. | chair person |
| 2. PhD, Ladislav Vrsalović, full prof. | member |
| 3. PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, full prof. | supervisor |

Defence date: July 11 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Nediljke Vukojević Medvidović u razdoblju od ožujka do srpnja 2018. godine. Izvedba rada financirana je sredstvima projekta HRZZ-NAZELLT IP-11-2013-4981.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović na ustupljenom vremenu i strpljenju uz čiju pomoć i stručne savjete je izrađen ovaj rad.

Hvala doc. dr. sc. Ivoni Nuić, dr. sc. Marinu Ugrini i ing. Renati Dumanić na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Hvala direktoru Regionalnog centra za gospodarenje otpadom Bikarac, Robertu Podrugu, dipl. ing. te dr. sc. Sanji Slavici Matešić, pročelnici Upravnog odijela za zaštitu okoliša i komunalne poslove Šibenik, na susretljivosti i pomoći pri organizaciji uzorkovanja procjedne vode s odlagališta otpada.

Najviše hvala mojoj obitelji na potpori i podršci tijekom studiranja.

Ivana Dodig

ZADATAK

- a) Uzorkovati kompozitni uzorak procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac, tijekom 16. i 17. ožujka 2018.
- b) Provesti fizikalno – kemijsku karakterizaciju kompozitnog uzorka procjedne vode preko slijedećih parametara: pH, el. vodljivost, mutnoća, KPK, BPK₅ i dušik po Kjeldahlu.
- c) Polazni uzorak procjedne vode obraditi kombiniranim postupkom (kemijsko taloženje s vapnom uz podešavanje pH na 12,68 te 24 satna aeracija). Po završetku procesa provesti karakterizaciju procjedne vode preko slijedećih parametara: pH, mutnoća, el. vodljivost, KPK i dušik po Kjeldahlu.
- d) Dobiveni uzorak obraditi s zeolitom postupkom u koloni, a u izlaznom efluentu pratiti slijedeće parametre: pH, mutnoća, el. vodljivost, KPK i dušik po Kjeldahlu.
- e) Temeljem dobivenih rezultata, izvesti zaključke o učinkovitosti obrade procjedne vode s odlagališta otpada hibridnim postupkom (kombiniranim postupkom predobrade te postupkom u koloni na nepomičnom sloju zeolita).

SAŽETAK

Permeabilna reaktivna barijera na bazi zeolita je *in-situ* metoda uklanjanja štetnih tvari iz procjednih voda, postavljanjem zeolitne polupropusne barijere okomito na smjer toka, u kojoj se štetne tvari zadržavaju. Glavni nedostatak pri primjeni zeolita za obradu procjednih voda je ograničen kapacitet vezanja i selektivnost, stoga se sve više istražuju mogućnosti predobrade procjedne vode različitim fizikalnim, kemijskim ili biološkim procesima. U ovom radu analizirana je procjedna voda s RCGO Bikarac uzorkovana 16. i 17. ožujka 2018. godine. Izvorni uzorak obrađen je kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH na 12,68 te aeracijom tijekom 24 sata, nakon čega je slijedila obrada prirodnim zeolitom, porijeklom iz Vranjske Banje, postupkom u koloni. Rezultati su analizirani te su izvedeni zaključci o uspješnosti obrade procjedne vode odlagališta otpada primjenom hibridnog procesa s nepomičnim slojem zeolita.

Ključne riječi: procjedna voda s odlagališta otpada, hibridni procesi obrade, zeolit, metode predobrade

SUMMARY

Permeable reactive barrier based on zeolite is an *in-situ* method of removing harmful substances from landfill leachate by placing zeolite semi-permeable barrier, vertical to the flow direction, in which the harmful substances are retained. The main disadvantage in using zeolite for the treatment of landfill leachate is its limited binding capacity and selectivity, therefore, the possibility of pretreatment of landfill leachate is being investigated in various physical, chemical or biological processes. This paper analyzes landfill leachate from RCGO Bikarac sampled on March 16th and 17th, 2018. The original sample was processed by chemical precipitation with pH adjustment to 12,68 and aeration for 24 hours, followed by treatment with natural zeolite originating from Vranjska Banja, in fixed bed column. The results were analyzed and conclusions were drawn on the success of the treatment of landfill leachate using a hybrid process with fixed bed zeolite.

Keywords: Landfill leachate, hybrid, hybrid treatment process, zeolite, pretreatment methods

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA OTPADA.....	3
1.2. PREGLED METODA OBRADNE PROCJEDNIH VODA S ODLAGALIŠTA OTPADA.....	5
1.2.1. Konvencionalne metode.....	5
1.2.2. Napredne metode.....	7
1.3. ZEOLITI I NJIHOVA PRIMJENA U ZAŠTITI OKOLIŠA.....	9
1.3.1. Zeoliti.....	9
1.3.2. Primjena zeolita.....	10
1.4. PROVEDBA ISPITIVANJA PRIMJENE ZEOLITA U OBRADI PROCJEDNIH VODA.....	13
1.4.1. Šaržni postupak.....	13
1.4.2. Postupak u koloni.....	13
1.4.3. Hibridni proces.....	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO	17
2.1. UZORKOVANJE PROCJEDNE VODE.....	18
2.2. KARAKTERIZACIJA UZORKA PROCJEDNE VODE.....	18
2.3. OBRADA UZORKA PROCJEDNE VODE KOMBINIRANIM POSTUPKOM.....	25
2.3.1. Obrada procjedne vode kemijskim taloženjem uz podešavanje pH i aeraciju.....	25
2.3.2. Obrada procjedne vode s zeolitom postupkom u koloni.....	26
3. REZULTATI	27
3.1. REZULTATI ANALIZE UZORKA PROCJEDNE VODE.....	28
3.2. REZULTATI ANALIZE UZORKA OBRADENOG KOMBINIRANIM POSTUPKOM.....	28
3.3. REZULTATI ANALIZE UZORKA OBRADENOG PRIRODNIM ZEOLITOM U KOLONI.....	28
4. RASPRAVA	30

4.1.	ANALIZA REZULTATA OBRADNE PROCJEDNE VODE KOMBINIRANIM POSTUPKOM.....	31
4.2.	ANALIZA REZULTATA OBRADNE PROCJEDNE VODE S ZEOLITOM POSTUPKOM U KOLONI.....	31
	4.2.1. Analiza rezultata pH.....	32
	4.2.2. Analiza rezultata električne vodljivosti.....	32
	4.2.3. Analiza rezultata mutnoće.....	33
	4.2.4. Analiza rezultata KPK_{Cr}	34
	4.2.5. Analiza rezultata dušika po Kjeldahlu.....	35
4.3.	ANALIZA UČINKA UKLANJANJA ŠTETNIH TVARI IZ PROCJEDNIH VODA PRIMJENOM HIBRIDNOG PROCESA S NEPOMIČNIM SLOJEM ZEOLITA.....	35
5.	ZAKLJUČAK.....	38
6.	LITERATURA.....	40

UVOD

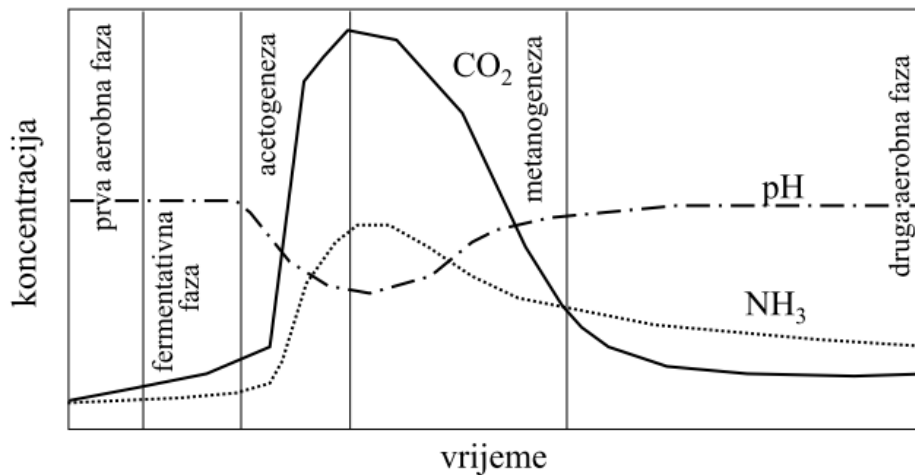
Pri sanaciji odlagališta otpada veliki problem predstavljaju procjedne vode zbog svog složenog kemijskog i mikrobiološkog sastava. Ove vode sadrže razne organske i anorganske štetne tvari koje otpuštene u okoliš bez prethodne obrade imaju štetan utjecaj po prirodu i živa bića. Stoga njihovo uklanjanje iz onečišćenih voda mora prethoditi ispuštanju u prirodni recipijent. Poznate su razne fizikalno – kemijske metode koje uklanjaju štetne tvari poput kemijske precipitacije, oksidacije i redukcije, itd. Međutim učinak ovih metoda je ograničen, stoga se u praksi nadopunjuju naprednim metodama obrade među kojima je, u novije vrijeme, od posebnog interesa permeabilna reaktivna barijera (PRB). Prednosti ove tehnologije prepoznate su sredinom devedesetih godina 20. stoljeća upotrebom tzv. „zero-valent“ željeza kao reagensa za pročišćavanje toka podzemne vode onečišćene kloriranim hlapljivim ugljikovodicima (*engl. Chlorinated Volatile Organic Compounds – CVOC*). U novije vrijeme se kao materijali za PRB ispituju različiti „low-cost“ sorbensi poput apatita, bentonita, zeolita, itd. Prirodni zeoliti su alumosilikatna skupina minerala nastala hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi, pri čemu se formira alumosilikatna lava. Bogati su silicijem te su u velikoj količini prisutni u prirodi, posebno u vulkanskim sedimentnim stijenama, slanim alkalnim jezerima i dubokim morskim sedimentima. Korištenjem prirodnih zeolita postižu se zadovoljavajući rezultati uklanjanja teških metala, radioaktivnih iona i amonijaka uz malu investiciju s obzirom da je sirovina dostupna u prirodi u dostatnim količinama te se lako eksploatira.¹⁻³ U ovom radu uzorak procjedne vode uzorkovane s RCGO Bikarac obrađen je kemijskom precipitacijom vapnom uz podešavanje pH=12,68 te 24 satnu aeraciju nakon čega je dobiveni uzorak obrađen s zeolitom postupkom u koloni.

1. OPĆI DIO

1.1. PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA OTPADA

Procjedne vode nastaju prolaskom oborinske vode kroz tijelo odlagališta te biokemijskim procesima u otpadu tijekom njegove razgradnje.¹ Pri tom otapaju velik broj anorganskih i organskih tvari, soli teških metala i plinova nastalih razgradnjom. Karakterizira ih visoka vodljivost, s visokim organskim opterećenjem i koncentracijom amonijaka koji nastaju razgradnjom proteina u tijelu odlagališta. Mogu sadržavati i koliformne i patogene bakterije koje su potencijalni uzročnici različitih bolesti. Zbog svog složenog sastava iznimno su opasne jer se kod nepropisno pripremljenih odlagališta mogu miješati s prirodnim podzemnim vodotocima, što dovodi do njihova onečišćenja. Kemizam i sastav otopljenih tvari u procjednim vodama ovise o kemijskom sastavu, topljivosti i razgradljivosti otpada te o pH vrijednosti vode. Starenjem otpada, a time i odlagališta, mijenja se sastav i kemizam procjednih voda zbog biokemijskih procesa koji se odvijaju pri razgradnji otpada.² Razlikujemo pet faza razgradnje otpada od početka odlaganja do stabilizacije (Slika 1.1.) :

- *prva aerobna faza razgradnje* u kojoj dovoljna količina kisika osigurava aerobne uvjete a karakterizirana je zakiseljavanjem do kojeg dolazi zbog velike količine nastalog ugljikovog(IV) oksida i njegovog otapanja u vodi
- *fermentativna faza razgradnje* nastupa kad se potroši sav kisik, a krajnji produkti su ugljik(IV) oksid, vodik, amonijak i organske kiseline. Procjedne vode u ovoj fazi imaju jak i neugodan miris zbog visoke koncentracije amonijaka, pH=5 – 6. Sadržaj željeza, mangana, cinka, kalcija i magnezija u vodi je visok
- *faza acetogeneze* je proces brze anaerobne razgradnje koji se odvija na mladim odlagalištima s visokim sadržajem biorazgradljive organske tvari a glavni produkt raspada (95%) su lako isparljive masne kiseline (*engl. Volatile Fatty Acids, VFC*)
- *faza metanogeneze* u kojoj metanogeni mikroorganizmi razgrađuju masne kiseline u bioplin (CH₄, CO₂). Amonijak je prisutan u visokim koncentracijama u procjednim vodama, a također se nastavlja izdvajanje željeza, natrija, kalija, klorida i sulfata
- *druga aerobna faza razgradnje* nastupa kad se potroše organske kiseline nastale u ranim fazama i završi metanogeneza, ponovno se uspostavljaju (mikro) aerobni uvjeti i ostatak metana se metabolizira u ugljikov(IV) oksid i vodu.¹



Slika 1.1. Prikaz ovisnosti pH procjedne vode i koncentracije plinova CO₂ i NH₃ o vremenu kroz pet faza razgradnje otpada.³

Najčešće određivani parametri u procjednim vodama su kemijska potrošnja kisika (KPK), petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK₅), omjer BPK₅/KPK-a, sadržaj teških metala, pH, raspršena tvar te dušikovi spojevi, ukupni dušik i dušik po Kjeldahlu. U praksi, vrijednosti KPK-a, BPK₅ i omjer BPK₅/KPK-a se statistički značajno smanjuju sa starošću odlagališta, dok koncentracija amonijaka ostaje manje-više konstantna tijekom životnog vijeka odlagališta. Ugljik tijekom faza razgradnje otpada odlazi iz tijela odlagališta kroz odlagališne plinove, dok sav dušik isključivo završava u procjednoj vodi. Iako je od dušikovitih oblika amonijak najvažniji i najčešće je prisutan u vrlo visokim koncentracijama, nitrati i nitriti također mogu biti prisutni u procjednim vodama. Procjedne vode su karakterizirane vrlo visokom vodljivošću koja najvećim dijelom potječe od visokih koncentracija klorida. Teški metali mogu također biti prisutni, a njihove koncentracije ovise kako o sastavu otpada tako i o fazi njegove razgradnje. Od ostalih tvari koje se mogu javiti u procjednim vodama svakako treba navesti policikličke aromatske ugljikovodike, halogenirane alifatske ugljikovodike, ostatke pesticida i farmaceutika. Iako su te tvari prisutne u relativno niskim koncentracijama, zbog svoje visoke biološke aktivnosti predstavljaju značajan rizik za okoliš, a posljedično i za ljudsko zdravlje.¹ Iz navedenih informacija možemo zaključiti da je procjedna voda po sastavu vrlo složen medij, koji može sadržavati tvari štetne po okoliš i živa bića, stoga da bi umanjili njen štetan utjecaj pristupamo metodama obrade.

1.2. PREGLED METODA OBRADE PROCJEDNIH VODA S ODLAGALIŠTA OTPADA

Konvencionalne metode za pročišćavanje procjednih voda obuhvaćaju biološku i fizikalno-kemijsku obradu. U zadnje vrijeme koriste se i napredni postupci među kojima ćemo spomenuti napredne oksidacijske procese, membranske procese, elektrokemijske metode i metode permeabilne reaktivne barijere. Izbor metoda obrade procjedne vode ovisi o nekoliko faktora poput: kvakvoće i količine filtrata, veličine i radnog vijeka odlagališta, zahtjevanoj kvakvoći efluenta te ekonomskoj isplativosti samog postupka obrade.¹

1.2.1. Konvencionalne metode

Biološka obrada

Biološka obrada vrši se uz pomoć mikroorganizama koji su sposobni razgraditi organski biorazgradljive štetne tvari u biomasu i plinove. Razgradnja se može odvijati u aerobnim ili anaerobnim uvjetima ovisno o prisustvu kisika. Primarno se koristi da bi se smanjio udio organske tvari i dušika u procjednoj vodi.

Aerobne metode

U aerobnim uvjetima odvija se biološki postupak u kojem mikroorganizmi uz prisustvo kisika koriste otopljene organske sastojke i nutrijente za rast i razmnožavanje, a kao produkt razgradnje izdvaja se nastala voda i ugljikov(IV) oksid. Aerobnom obradom procjednih voda dolazi do djelomičnog uklanjanja biorazgradljivih organskih tvari i nitrifikacije. Nitrifikacija je dvostupanjski aeroban postupak obrade u kojem se odvija oksidacija amonijaka u nitrat preko nitrita. Ugljikov(IV) oksid i amonijak nastaju u otpadnoj vodi hidrolizom složenih organskih sastojaka, kao što su bjelančevine ili aminokiseline otopljene u vodi. Neke od izvedbi aerobnih metoda su:

- postupak s aktivnim muljem - klasična izvedba aerobne biološke razgradnje organske biorazgradljive tvari s raspršenim mikroorganizmima u vodi, koja uključuje biobazen i sekundarni taložnik. Iz sekundarnog taložnika se dio istaloženog mulja (aktivni mulj) vraća u bioreaktor, a višak mulja ide na obradu

- aerirane lagune - vodonepropusni zemljani bazeni koje karakterizira simbioza algi i bakterija
- SBR (*engl. sequencing batch reactor*) - predstavlja diskontinuirani postupak obrade u kojem se u jednom bazenu-bioreaktoru sekvencijalno odvijaju stupnjevi obrade (punjenje – aeracija – taloženje – ispuštanje)
- biljni uređaji - rade na principu prirodnih eutrofnih vodenih ekosustava u kojima mikroorganizmi, biljke i ispune biljnog uređaja (pijesak, tucanik) sudjeluju u pročišćavanju vode. Od biljnih vrsta, najčešće se koristi trska (*engl. Reed Bed System*).⁴

Anaerobne metode

Anaerobne metode su biološke metode gdje se pomoću mikroorganizama bez prisustva kisika, otopljeni sastojci i netopljive tvari organskog podrijetla u vodi razgrađuju se u bioplin kojeg čine CH_4 i CO_2 .² Anaerobna razgradnja se odvija kroz tri faze: hidrolizu, kiselinu i metansku fermentaciju. Prednost anaerobne razgradnje u odnosu na aerobnu je dobivanje bioplina koji može poslužiti kao energent te manje količine stabiliziranog mulja za odlaganje. Proces se odvija u anaerobnim reaktorima, koji mogu biti slijedećih izvedbi: *AF* (*engl. Anaerobic Filters*) ili *UASB* (*engl. Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*).

Fizikalno – kemijska obrada

Fizikalno-kemijske metode mogu se koristiti kao metode predobrade ili završne obrade (u kombinaciji s biološkim metodama) ili kao specifične, zasebne metode obrade kako bi se omogućilo ponovno korištenje obrađene vode kao procesne vode u industriji. Ovim metodama mogu se učinkovito ukloniti različite štetne tvari prisutne u otpadnim vodama. Općenito, uključuju primjenu odgovarajućih kemijskih sredstava kako bi se potaklo taloženje ili omogućilo odvajanje onečišćenja slijedećim procesima:

- *flotacija* - postupak odjeljivanja hidrofobne čvrste tvari od hidrofilnih pomoću mjehurića zraka. Propuhivanjem zraka kroz suspenziju, u koju su dodane tvari za lakše stvaranje pjene, stvaraju se mjehurići zraka koji se hvataju na hidrofobnu tvar i iznose je na površinu⁵

- *koagulacija/flokulacija* - kemijski postupci kojima se iz vode uklanjaju koloidne štetne tvari. Kao koagulant, uobičajeno se koriste željezove ili aluminijske soli te organski i anorganski polielektroliti. Dodavanjem koagulanata dolazi do neutralizacije površinskog naboja i smanjenja zeta potencijala, a kod flokulacije dolazi do nakupljanja čestica u flokule koje se kao takve lakše talože na dnu
- *adsorpcija* - sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini fizičkim i/ili kemijskim silama veže molekule plina ili kapljevine (adsorbat). Najčešće se koristi za uklanjanje organskih štetnih tvari i teških metala na aktivnom ugljenu kao adsorbensu
- *stripiranje* - postupak kojim se uklanjaju plinovita (ili hlapljiva) onečišćivala iz pročišćene vode. Proces se provodi pri visokim temperaturama (oko 400 °C) u lužnatom pH području (pH = 14). Stripiranje se temelji na protustrujnom cirkuliranju zraka i onečišćene vode uz povećanje međufazne površine pomoću punila te se najčešće koristi za uklanjanje hlapljivih organskih (*engl. Volatile Organic Compounds – VOC*) i amonijevih spojeva. Izlazna plinska faza se mora dodatno obraditi kako bi se spriječio negativan utjecaj na okoliš zbog emisije plinova u atmosferu
- *kemijsko taloženje* - procesi nastajanja teško topljive soli iz vodenih, najčešće elektrolitnih otopina, do kojeg dolazi kada su u otopini ioni teško topljive soli u koncentraciji većoj nego što odgovara njezinoj topljivosti pri danim uvjetima
- *kemijska oksidacija/redukcija* - proces oksidacije ili redukcije štetnih tvari do manje štetnih oblika. Kao oksidansi se koriste klor, ozon, kalijev permanganat, kalcijev hipoklorit, a što rezultira smanjenjem KPK za 20–50 %. Kao reducensi se koriste sumporov(IV)oksid, natrijev disulfit, itd.^{2, 3}

1.2.2. Napredne metode

Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (*engl. Advanced Oxidation Process, AOP*) oksidiraju organske tvari do završnih produkata (CO₂ i H₂O) pod utjecajem kemijske, električne energije ili energije zračenja, pri čemu dolazi do stvaranja visoko reaktivnih radikalnih čestica (hidroksil radikala) s visokim oksidacijskim potencijalom koje su zbog svoje

visoke reaktivnosti pogodne za ovu svrhu.¹ Kao oksidacijska sredstva koriste se ozon, kombinacija ozona i vodikovog peroksida, Fenton, UV/Fenton, itd.

Membranski procesi

Membranskim procesima se iz vode uklanjaju otopljene, emulgirane i raspršene tvari do iznimno niskih koncentracija, a otpadne tvari se mogu iskoristiti kao vrijedne sekundarne sirovine. Prijenos kroz membranu se odvija djelovanjem pokretačke sile (razlika tlaka, razlika koncentracije/aktiviteta, razlika električnog potencijala). *MBR postupak (engl. Membrane Bio Reactor)* je nova generacija metoda obrade otpadnih voda koja kombinira biološke procese s aktivnim muljem i sustav membranske filtracije. MBR zahtijeva mali ugradbeni prostor, zbog toga često je rješenje kod rekonstrukcije postrojenja gdje povećanje prostora za ugradnju nije moguće. Za opskrbu kisikom koriste se puhala, koja dodatno vrše mješanje vode i čišćenje membrana.⁶

Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda s ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita, u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Ovisno o koncepciji sustava razlikujemo elektrokoagulaciju, elektroflotaciju, elektrooksidaciju te elektrodijalizu. Elektrokoagulacijom i elektroflotacijom se postiže uklanjanje visokomolekularnih huminskih kiselina i raspršenih tvari što rezultira značajnim uklanjanjem boje i mutnoće. Ovisno o vrsti elektroda ovom metodom uklanjanju se i teški metali, fosfati i fluoridi. Elektrooksidacija se primjenjuje za razgradnju teško razgradljive organske tvari male molekulske mase te oksidaciju amonijaka, dok se elektrodukcija koristi za uklanjanje nitrata, nitrita i kromata. Svi navedeni procesi mogu se odvijati istovremeno u elektrokemijskoj ćeliji.¹

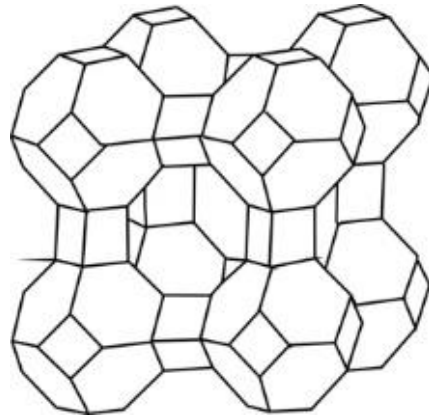
Permeabilna reaktivna barijera

Metoda pročišćavanja ugradnjom permeabilne reaktivne barijere (PRB) je nova generacija kombiniranih tehnologija u različitim izvedbama, koja se sve češće koristi za pročišćavanje podzemnih i procjednih otpadnih voda. Riječ je o poroznoj „barijeri“ koja je smještena okomito na tok procjedne vode u tlu. Spada u *in-situ* metode koje podrazumijevaju uklanjanje štetnih tvari na samom izvoru onečišćenja vode. Barijera je ispunjena slojem reaktivnog materijala koji uklanja štetne tvari iz onečišćenog toka vode i time smanjuje štetan utjecaj na tlo i podzemne vode. Glavna prednost PRB-a je njen pasivan samostalan rad što dugoročno rezultira ekonomskom isplativošću, dok je njen primarni nedostatak dugotrajnost procesa u odnosu na druge metode remedijacije i potreba za zamjenom ili regeneracijom materijala u barijeri nakon zasićivanja štetnom tvari. Prednosti ove tehnologije prepoznate su sredinom devedesetih godina 20. stoljeća upotrebom tzv. „zero-valent“ željeza kao reagensa za pročišćavanje toka podzemne vode onečišćene kloriranim hlapljivim ugljikovodicima (*engl. Chlorinated Volatile Organic Compounds – CVOC*) kao što su trikloroetilen (TCE) i perkloroetilen (PCE).⁷ Danas se kao materijali za PRB koriste: elementarno željezo (*engl. ZVI – Zero-Valent Iron*), spojevi koji otpuštaju kisik (*engl. ORC - Oxygen Release Compound*), gline, zeoliti, itd.

1.3. ZEOLITI I NJIHOVA PRIMJENA U ZAŠTITI OKOLIŠA

1.3.1. Zeoliti

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati, jedinstvene trodimenzionalne strukture, sastavljeni od primarnih i sekundarnih jedinica SiO_4 i AlO_4 tetraedara međusobno spojenih kisikovim atomima. Za strukturu zeolita karakteristična je specifična umrežena struktura sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine (Slika 1.2.). Šupljine i kanali su ispunjeni vodom koja čini četvrtinu njihove mase. Površinski negativni naboj alumosilikatne strukture uzorkovan je izomorfnom zamjenom Si^{4+} sa Al^{3+} , a kompenziran je hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima koji se mogu izmjeniti s kationima iz otopine u konatktu s zeolitom.⁸



Slika 1.2. Struktura zeolita.⁹

Karakteriziraju ih svojstva ionske izmjene te adsorpcijska i katalitička svojstva. To je dovelo do velike potražnje za ovim materijalima, a time i do razvoja sintetičkih zeolita (zeoliti dobiveni kemijskom sintezom hidrotermalno pri određenim tlakovima i temperaturama). Međutim s obzirom na visoku cijenu ovih proizvoda, u obradi otpadnih voda primjenjuju se prirodni zeoliti. Oni nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija, i talože se kao vulkanske nakupine i stijene. U velikim zalihama može ih se pronaći u oceanima.¹⁰ Ležišta prirodnih zeolita nalaze se širom svijeta (Amerika, Italija, Grčka, Kuba, itd.). U Hrvatskoj postoje dva ležišta: Maceljska gora i sjeverni dio planine Papuk.

1.3.2. Primjena zeolita

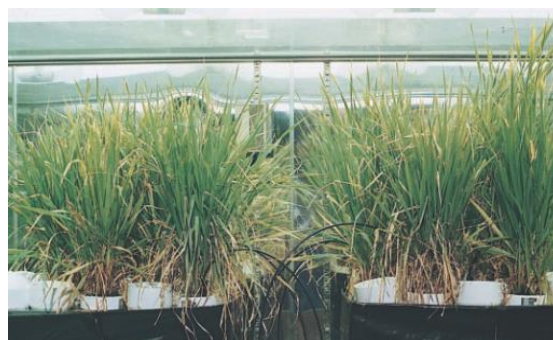
Uporaba zeolita se temelji se na njihovim svojstvima te ih možemo naći u slijedećim primjenama:

- *kationski izmjenjivači* - proces ionske izmjene u sustavu zeolit/otopina karakterističan je za uklanjanje teških metala i radioaktivnih tvari, a vrlo korisna primjena je u procesima mekšanja vode, gdje se ioni Na^+ , K^+ iz zeolita zamjenjuju sa Ca^{2+} i Mg^{2+} ionima koji uzrokuju tvrdoću vode
- *katalizatori* - kao katalizatori upotrebljavaju se kod krekiranja sirove nafte, izomerizacije i sinteze goriva, te u sintezi visoko vrijednih kemikalija, npr. farmaceutici

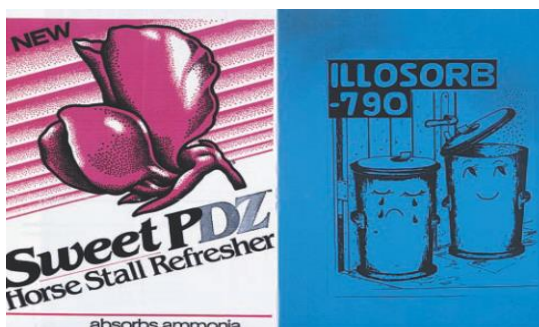
- *sorbensi* - selektivno sorbiraju plinove, pare i tekućine i kao takve često ih nazivamo molekularna sita - izdvajanje istovrsnih molekula iz smjese različitih⁸
- *primjena u građevini* - visok udio silicijeva dioksida u zeolitima neutralizira vapno nastalo postavljanjem betona, također kalciniranjem pri visokim temperaturama, zeoliti mogu poslužiti kao agregat za beton
- *primjena kod nuklearnog otpada i radioaktivnih padalina* - prirodni zeoliti su pokazali izuzetnu selektivnost za određene radionuklide i otpornost na nuklearnu degradaciju, posebice kod cezija i stroncija. Također je dokazano da se dodatkom prirodnog zeolita u tlo kontaminirano nuklearnim padalinama smanjuje akumulaciju radioaktivnih čestica u biljkama
- *primjena u agrikulturi, agronomiji i hortikulturi* - prirodni zeoliti mogu biti korišteni kao dodatak prehrani domaćih životinja. Dolazi do izmjene NH_4^+ iona s Na^+ ionom. Zeolit služi kao rezervoar amonijaka u probavi dopuštajući time životinjama učinkovitije iskorištenje probavljenog dušika. Također služi kao gnojivo za lošija tla koje hrani biljke nutrijentima
- *uklanjanje neugodnih mirisa* - zahvaljujući apsorpcijskim svojstvima, zeoliti se koriste kao sredstva za uklanjanje neugodnih mirisa. U tu svrhu su najčešće korišteni pri obradi životinjskog otpada
- *uporaba u medicini* - filipsit i neki sintetski zeoliti su se pokazali kao efektivni filtri za uklanjanje NH_4^+ iona kod bubrežnih bolesnika prilikom hemodijalize. Na Kubi se razmatra djelovanje prirodnih zeolita kao pufera za ublažavanje želučane kiseline i liječenje čireva na želucu. Dokazano je da eksterna upotreba praškastog zeolita može smanjiti razdoblje zacjeljenja rana i kirurških rezova.¹¹



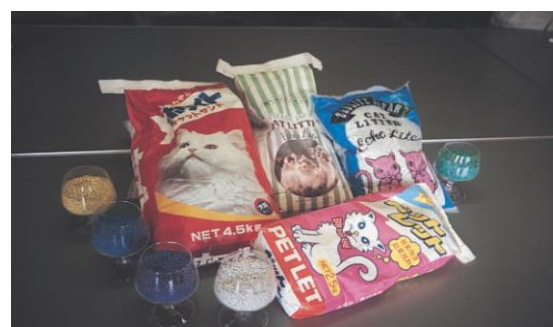
a)



b)



c)



d)

Slika 1.3. Slikoviti prikaz primjene zeolita u a) građevini, b) agronomiji i c), d) industriji.¹¹

Kada zeolit koristimo kao ionski izmjenjivač potrebno je još definirati i njegov kapacitet, afinitet izmjene i selektivnost.

- *Kapacitet izmjene* je kvantitativno mjerilo sposobnosti izmjene iona, a označava količinu protuiona koju zeolit može izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena (mmol/g). Razlikujemo ukupni (teorijski) i radni (korisni) kapacitet. Ukupni kapacitet označava ukupnu količinu iona koja se teorijski može izmijeniti po jedinici mase ili volumena zeolit, a radni kapacitet je dio ukupnog kapaciteta i označava mjeru stvarno iskoristivog kapaciteta u provedbi izmjene
- *Afinitet izmjene* je sposobnost zeolita da izmjenjuje ione, a ovisi o njegovoj kristalnoj strukturi, smještaju i jakosti veze hidratiziranih izmjenjivih kationa, odnosno njihovoj pokretljivosti
- *Selektivnost* je svojstvo prema kojem zeolit iz otopine veže različitom jačinom različite ione, a ovisi o vrsti zeolita, prirodi izmjenjivih kationa (valenciji, veličini, naboju, koncentraciji), omjeru Si/Al i temperaturi.²

S obzirom da zeoliti imaju veliki kationski izmjenjivački kapacitet s posebnim afinitetom prema amonijevim ionima (NH_4^+) mogu uspješno ukloniti amonijakalni dušik iz procjednih voda s odlagališta otpada. Također se postiže zadovoljavajuće uklanjanje željeza i drugih kationa (osobito Na^+ , Ca^{2+} i K^+) te iona teških metala.¹² Obzirom na raspoloživost materijala u prirodi i pristupačne cijene njegove eksploatacije, istraživanja prirodnih zeolita su i dalje od velikog znanstvenog interesa.

1.4. PROVEDBA ISPITIVANJA PRIMJENE ZEOLITA U OBRADI PROCJEDNIH VODA

Ispitivanje primjene zeolita u obradi procjednih voda se provodi šaržno (diskontinuirano), u koloni (kontinuirano), ili hibridno (kombinacijom više različitih fizikalnih, kemijskih i/ili bioloških metoda).

1.4.1. Šaržni postupak

U šaržnom postupku određena masa zeolita miješa se s određenim volumenom otopine štetne tvari do uspostave ravnoteže. Šaržni postupak efikasan je za uklanjanje visokih koncentracija metalnih iona te u slučajevima obrade manje količine otpadne vode. Ako je zeolit u obliku granula potrebno je dulje vrijeme kontakta s otopinom metalnih iona. Radi bolje učinkovitosti procesa zeolit se koristi u praškastom obliku a to može uzrokovati dodatne probleme prilikom odjeljivanja zeolita od vodene faze filtracijom. Nakon što se zeolit zasiti, provodi se regeneracija s otopinom soli alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala.¹³

1.4.2. Postupak u koloni

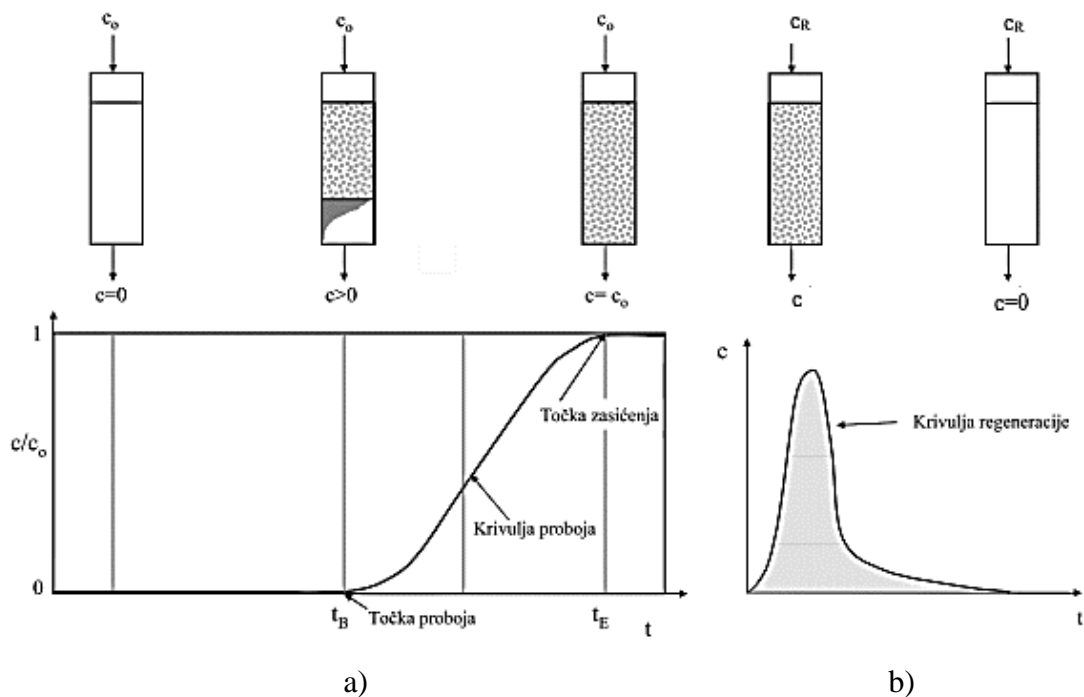
Postupak u koloni je kontinuirani postupak koji se sastoji od radnog ciklusa i ciklusa regeneracije.

Radni ciklus

Provodi se propuštanjem otopine štetne tvari kroz nepomični sloj zeolita u koloni. Propuštanje otopine kroz sloj se provodi sve dok se koncentracija štetne tvari u izlaznoj otopini ne izjednači s koncentracijom istih na ulazu što ukazuje da je zeolit zasićen. Proces uklanjanja štetnih tvari iz otpadne vode prati se vremenski, a rezultati se prikazuju *krivuljom proboja* tj. grafičkom ovisnošću mjerene i početne koncentracije (c/c_0) o vremenu (t) ili proteklom volumenu otopine izraženom preko broja volumena sloja (BV). Krivulju proboja karakteriziraju točka proboja i točka zasićenja. Točka proboja se postiže kad se MTZ (*engl. mass transfer zone*) spusti na dno kolone i u efluentu pojave štetne tvari (Slika 1.4. a). Točka zasićenja postiže se kad se koncentracija štetne tvari na ulazu i izlazu izjednače. Po završetku radnog ciklusa provodi se ciklus regeneracije.

Ciklus regeneracije

Provodi se propuštanjem koncentrirane otopine alkalijskih ili zemnoalkalijskih soli, najčešće istim protokom i u istom smjeru kao i radni ciklus. Regeneracijom se provodi obnavljanje zeolita za novi radni ciklus, a regenerirana otopina sadrži visoku koncentraciju štetne tvari. Proces se prikazuje *krivuljom regeneracije* tj. grafičkim prikazom koncentracije o vremenu, volumenu ili broju volumena sloja (Slika 1.4. b). Potpunu regeneraciju u praksi nije moguće postići, ali prilagođavanjem procesnih parametara nastoji se postići što veći stupanj regeneracije. Postupak u koloni zahtjeva manje investicijske troškove, što čini proces ekonomski isplativijim u odnosu na šaržni postupak. Stoga se ova izvedba primjenjuje za obradu većih volumena otpadnih voda. Treba voditi računa o veličini čestica zeolita. Manjom veličinom čestica raste kompaktnost i smanjuje se poroznost sloja, zbog čega može doći do porasta hidrauličkog otpora i stvaranja kanalića u sloju. Pri većoj veličini čestica dolazi do brzog protjecanja otopine kroz sloj zeolita čime se smanjuje vrijeme kontakta zeolit-otopina, a što se može odraziti na smanjenje efikasnosti uklanjanja štetne tvari. Iz istog tog razloga treba uravnotežiti i protok otopine kroz kolonu.¹³



gdje je:

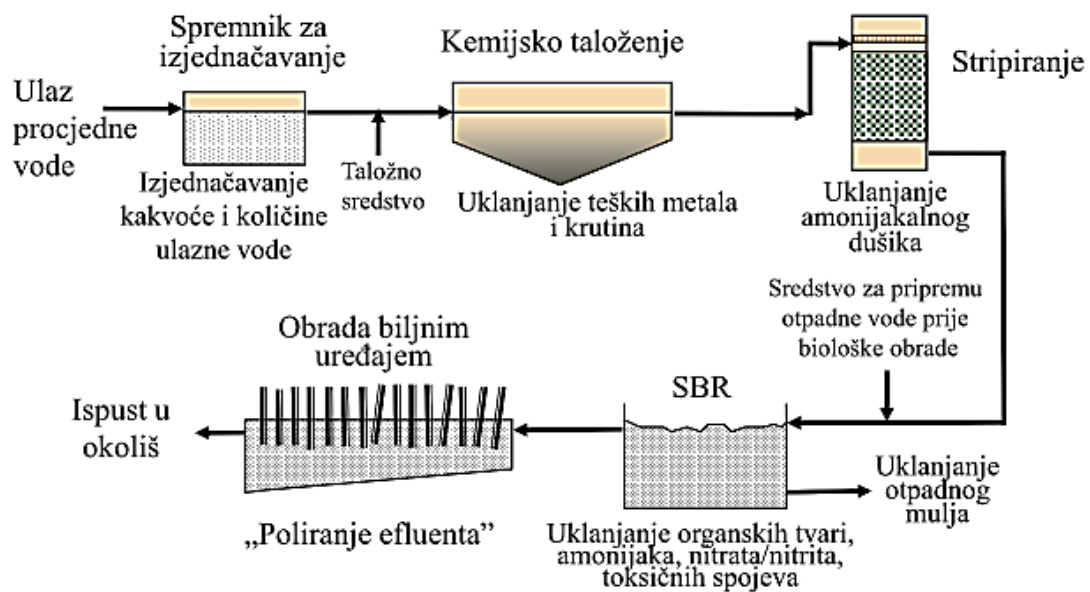
- c – koncentracija štetne tvari, mol/L
- c_0 – početna koncentracija štetne tvari, mol/L
- c_R – koncentracija sredstva za regeneraciju, mol/L
- t – vrijeme rada kolone
- t_B – vrijeme rada kolone u točki proboja
- t_E – vrijeme rada kolone u točki zasićenja

Slika 1.4. a) Shematski prikaz radnog ciklusa i tipična krivulja proboja

b) Shematski prikaz ciklusa regeneracije i tipična krivulja regeneracije.¹³

1.4.3. Hibridni proces

Pojam hibridnog procesa obrade procjedne vode korištenjem zeolita kao osnovnog sredstva za pročišćavanje odnosi se na kombinaciju metoda obrade u svrhu postizanja bolje kvalitete efluenta. Ovaj postupak se preporučuje, zbog složenosti sastava procjedne vode s odlagališta otpada, prije njihove obrade sa zeolitom. Metode koje prethode obradi sa zeolitom mogu biti kemijske, fizikalne ili biološke. Primjer hibridnog procesa obrade procjedne vode prikazan je Slikom 1.5.



Slika 1.5. Shematski prikaz hibridnog procesa obrade procjedne vode.³

U ovom eksperimentu, korištena je kemijska precipitacija uz vapno kao taložno sredstvo te aeracija kao postupak koji prethodi obradi zeolitom postupkom u koloni.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je karakterizacija i obrada procjedne vode uzorkovane s odlagališta otpada Regionalnog centra za gospodarenje otpadom (RCGO) Bikarac. Riječ je o uređenom odlagalištu otpada kojemu je namjena prihvata, obrada i odlaganje neiskoristivog dijela neopasnog komunalnog otpada i otpada sličnog komunalnom. Vršiti se mehaničko-biološka obrada komunalnog otpada s primarnim ciljem proizvodnje biostabiliziranog materijala pogodnog za konačno odlaganje. Osim proizvodnje biostabilizirane frakcije iz otpada se izdvajaju reciklabilni materijali (metali, staklo, papir, plastika) i kruto gorivo (*engl. SRF - Solid Recovered Fuel*).

2.1. UZORKOVANJE PROCJEDNE VODE

Uzorkovano je oko 30 litara procjedne vode ručno kao pojedinačni uzorci, dana 16. i 17. ožujka 2018. godine, od kojih su pripremljeni kompozitni uzorci. Uzorci su čuvani u frižideru na +4 °C. Polazni uzorci su imali tamno smeđe do crno obojenje i veliku mutnoću što ukazuje na visok stupanj zagađenosti štetnom tvari.

2.2. KARAKTERIZACIJA UZORKA PROCJEDNE VODE

U polaznom uzorku procjedne vode određeni su slijedeći parametri: pH, vodljivost, mutnoća, KPK, BPK, dušik po Kjeldahlu.

Postupak određivanja pH

pH vrijednost određena je potenciometrijskom metodom primjenom pH-metra i pH elektrode. Na Slici 2.1. prikazan je pH metar korišten pri izradi eksperimenta. Rezultat pH u izvornom uzorku procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.



Slika 2.1. pH metar tipa Mettler Toledo korišten u ovom eksperimentu.

Postupak određivanja električne vodljivosti

Ovaj parametar je pokazatelj ukupne koncentracije soli u vodi s obzirom da su otopljeni ioni soli vodiči elektriciteta. Izražava se u mS/cm ili $\mu\text{S/cm}$, a mjeri se konduktometrom. Slikom 2.2. prikazan je tip laboratorijskog konduktometra korištenog u eksperimentu. Rezultat električne vodljivosti u izvornom uzorku procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.



Slika 2.2. Konduktometar tipa Schott korišten u ovom eksperimentu.

Postupak određivanja mutnoće

Mutnoća je pokazatelj skretanja određenog dijela zraka svjetlosti prolaskom kroz otopinu zbog štetnih tvari koje se nalaze u njoj. Čimbenici koji utječu na proces zamućenja vode su koncentracija čestica u vodi, veličina i oblik čestica te valna duljina ulaznog zračenja. Mutnoća ukazuje na prisustvo sitnih raspršenih čestica gline, pijeska, organske i anorganske tvari, planktona i drugih mikroorganizama.¹⁴ Mutnoća se određuje turbidimetrom koji mjeri intenzitet svjetlosti koju raspršene čestice prisutne u uzorku vode adsorbiraju pa zatim raspršuju u svim smjerovima. Izražava se u jedinicama NTU (engl. *Nephelometric Turbidity Units*). Na slici 2.3. prikazan je laboratorijski turbidimetar korišten u eksperimentu. Rezultat mutnoće u izvornom uzorku procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.



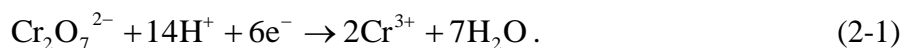
Slika 2.3. Turbidimetar tipa VELP Scientifica korišten u ovom eksperimentu.

Postupak određivanja KPK

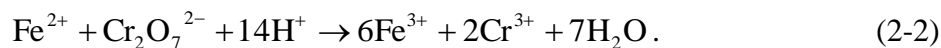
Kemijska potrošnja kisika je mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja organskih i anorganskih tvari u uzorku otpadne vode koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom, u ovom slučaju bikromatom. Uzorak se razgrađuje sa sulfatnom kiselinom i kalijevim bikromatom u prisutnosti srebrova sulfata kao katalizatora i živinog(II) sulfata kao sredstva za uklanjanje klorida. Višak bikromata se titrira amonij željezo(II) sulfat heksahidratom (Morova sol) uz indikator feroin do prijelaza iz žute u crvenu boju.

Proces se može prikazati jednadžbama:

Oksidacija tvari sa $K_2Cr_2O_7$, uz njegovu redukciju do Cr^{3+} :



Titracija neizregiranog bikromata s $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$:



Izraz za izračunavanje vrijednosti KPK glasi:

$$KPK \text{ (mg } O_2/L) = \frac{(b - a) \cdot c_{Fe(II)} \cdot f_{Fe(II)} \cdot 1/4 \cdot M(O_2) \cdot R \cdot 1000}{V_{uzorka}}$$

gdje je:

a – mL otopine Fe(II) soli utrošeni za titraciju uzorka

b – mL otopine Fe(II) soli utrošeni za titraciju slijepa probe

f – faktor otopine Fe(II) soli

c – koncentracija otopine Fe(II) soli

V – volumen uzorka, mL

R – faktor razrijeđenja

$M(O_2)$ - molarna masa kisika, 32 g/mol.¹⁵

Primjer proračuna za polazni uzorak procjedne vode:

$$KPK \text{ (mg } O_2/L) = \frac{(31,5 - 25,2) \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9950 \cdot 1/4 \cdot 32 \text{ g/mol} \cdot 5 \cdot 1000}{5 \text{ mL}}$$

$$KPK = 1253,70 \text{ mg } O_2/L .$$

Rezultat KPK u izvornom uzorku procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.

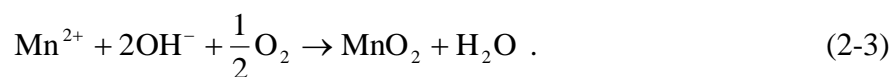


Slika 2.4. Aparatura za određivanje KPK.

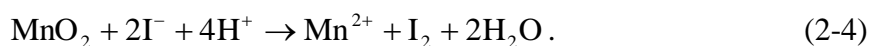
Postupak određivanja BPK₅

Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20 °C u trajanju od pet dana i izražava se u mg O₂ po 1 L vode. Za obradu uzoraka korištena je Winklerova metoda određivanja BPK₅. Vrijednost se izračunava iz razlike sadržaja kisika određenog u nultom vremenu i kisika određenog nakon pet dana inkubacije. Pri karakterizaciji uzorka procjedne vode korištene u ovom eksperimentu radilo se s razrjeđenjem R = 1%. Određivanje BPK po Winklerovoj metodi se vrši na slijedeći način: dvije Winklerove boce određenog volumena pune se do vrha razrjeđenim uzorkom. U obje boce dodaje se pažljivo po 1 mL hranjivih soli FeCl₃ · 6 H₂O, MgSO₄ · 7H₂O te CaCl₂. Jedna boca ostavlja se 5 dana u mraku pri sobnoj temperaturi dok se drugoj dodaje 2 mL MnSO₄ · H₂O i KJ te se određuje BPK u nultom vremenu (BPK₀). Boca se drži u mraku pri sobnoj temperaturi 15 minuta, potom se dodaje 2 mL koncentrirane sulfatne kiseline da se otopi talog skupljen na dnu boce. Sadržaj boce prebaci se u čašu i titrira s natrijevim tiosulfatom uz indikator škrob do obezbojenja. Na isti način određuje se BPK u prvoj boci.¹⁵ Proces se može prikazati jednadžbama:

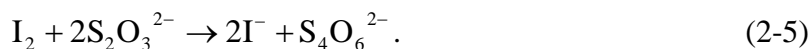
Kisik iz vode oksidira Mn²⁺ u Mn⁴⁺ u lužnatoj sredini:



Kada otopinu zakiselimo u prisustvu KI oslobađa se ekvivalentna količina joda:



Jod se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz škrob kao indikator:



Izraz za izračunavanje BPK₅:

$$\text{BPK}_5 = (\text{B}_2 - \text{B}_1) \cdot \text{R}$$

gdje je:

B₂ – mg O₂/L na početku (nulto vrijeme)

B₁ – mg O₂/L nakon 5 dana

R – faktor razrjeđenja.

Vrijednosti B₂ i B₁ izračunaju se iz izraza:

$$\text{O}_2 (\text{mg/L}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f \cdot 1/4 \cdot M(\text{O}_2)}{V_{\text{vode}} - V_{\text{reagensa}}} \cdot 1000$$

gdje je:

V (Na₂S₂O₃) – utrošak natrijeva tiosulfata za titraciju uzorka, mL

c (Na₂S₂O₃) – koncentracija otopine natrijeva tiosulfata (0,025 ili 0,01 mol/L)

f – faktor otopine natrijeva tiosulfata

V_{vode} – obujam Winklerove boce, mL

V_{reagensa} - volumen dodanih reagensa, 4 mL.¹⁵

Primjer proračuna za B₂ polaznog uzorka:

$$\text{B}_2 (\text{mgO}_2/\text{L}) = \frac{12,4\text{mL} \cdot 0,025\text{mol/L} \cdot 0,9985 \cdot 1/4 \cdot 32\text{g/mol}}{(292,42 - 4)\text{mL}} \cdot 1000$$

$$\text{B}_2 = 8,59 \text{ mgO}_2/\text{L} .$$

Rezultat BPK₅ u izvornom uzorku procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.

Postupak određivanja dušika po Kjeldahlu

Metoda određivanja dušika po Kjeldahlu (organski i amonijakalni dušik, ne uključuje nitrate i nitrite) temelji se na mineralizaciji organskih komponenti u uzorku. Reakcija se odvija u kiselom mediju (sumporna kiselina), uz prisutnost katalizatora (bakrov sulfat i kalijev sulfat) pri temperaturi većoj od 330°C u uređaju za digestiju. Dušik se veže u amonijev sulfat iz kojeg se kuhanjem s natrijevim hidroksidom oslobađa amonijak. Oslobođeni amonijak se odvoji destilacijom i skuplja u točno određenom volumenu standardne kiseline. Sadržaj dušika odredi se retitracijom viška kiseline s natrijevim hidroksidom do prijelaza iz ružičaste u žutu boju.

Izraz za izračunavanje dušika po Kjeldahlu:

$$\gamma(\text{mg N/L}) = \frac{(V_{\text{NaOHs.p.}} - V_{\text{NaOHuz.}}) \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{NaOH}} \cdot M(\text{N}) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}}$$

gdje je:

$V_{\text{NaOHs.p.}}$ – utrošak natrijevog hidroksida za titraciju slijepa probe, mL

$V_{\text{NaOHuz.}}$ – utrošak natrijevog hidroksida za titraciju uzorka, mL

c_{NaOH} – koncentracija natrijevog hidroksida, 0,1 mol/L

f_{NaOH} - faktor otopine natrijeva hidroksida

$M(\text{N})$ – atomska masa dušika, 14,007 g/mol

R – faktor razrijeđenja

V_{uzorka} - volumen uzorka, mL.¹⁶

Primjer proračuna dušika po Kjeldahlu za polazni uzorak:

$$\gamma(\text{mg N/L}) = \frac{(19,875 - 15,063)\text{mL} \cdot 0,1\text{mol/L} \cdot 1 \cdot 14,007 \cdot 1000}{25\text{mL}}$$

$$\gamma = 269,63 \text{ mg N/L} .$$

Rezultat dušika po Kjeldahlu u izvornom uzorku procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.

2.3. OBRADA UZORKA PROCJEDNE VODE KOMBINIRANIM POSTUPKOM

Uzorak procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac obrađen je kombiniranim postupkom koji se sastoji od:

- kemijskog taloženja uz dodatak vapna ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) i podešavanje $\text{pH} = 12,68$
- aeracija tijekom 24 sata
- obrada procjedne vode na zeolitu postupkom u koloni.

2.3.1. Obrada procjedne vode kemijskim taloženjem uz podešavanje pH i aeraciju

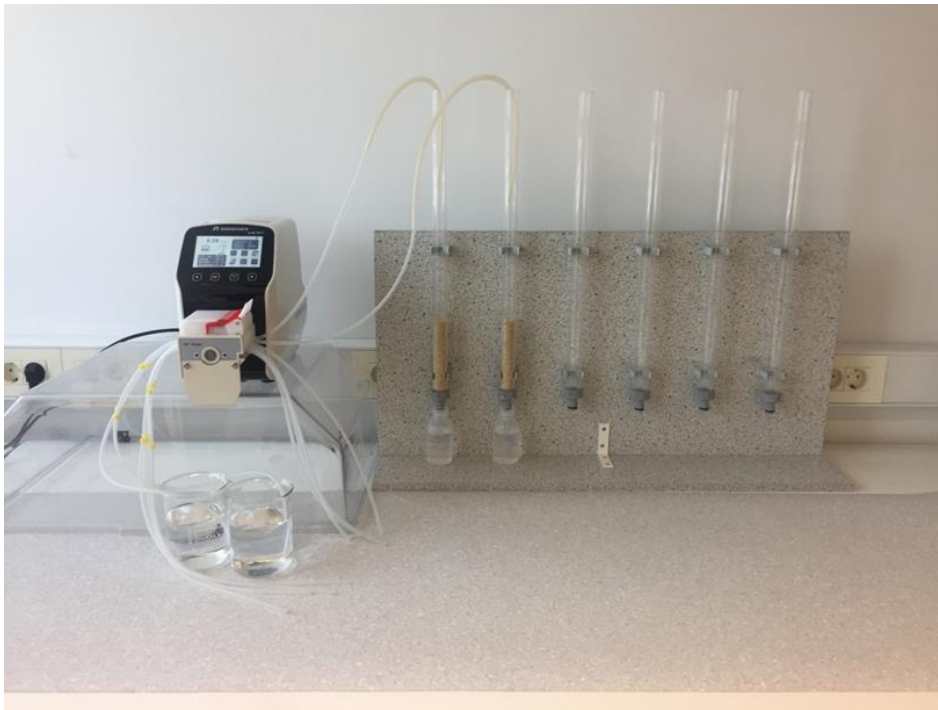
Kemijsko taloženje je provedeno dodavanjem vapna kao taložnog sredstva s ciljem uklanjanja štetnih tvari taloženjem. Vapno je dodavano u obrocima uz konstantno miješanje do $\text{pH} = 12,68$, a potom je uzorak stavljen na 24 satnu aeraciju. Obradeno je 15 litara procjedne vode. Po završetku postupka obrade tretirani uzorak filtriran je preko Büchnerovog lijevka kao što je prikazano slikom 2.5. U filtratu su se određivali parametri: pH, mutnoća, električna vodljivost, KPK i dušik po Kjeldahlu. BPK_5 nije određivan s obzirom da je vrijednost u polaznom uzorku mala, a dodatkom vapna smo stvorili agresivne uvjete koji su biorazgradljivu tvar sveli na minimum. Rezultati su prikazani u Tablici 3.2.



Slika 2.5. Aparatura za filtraciju.

2.3.2. Obrada procjedne vode s zeolitom postupkom u koloni

Nakon obrade vapnom tretirani uzorak procjedne vode propušan je kroz sloj prirodnog zeolita, porijeklom iz Vranjske Banje, veličine čestica 0,6 – 0,8 mm, od vrha prema dnu uz srednji protok 0,28 mL/min. Sloj zeolita je smješten u staklenoj koloni visine 50 cm i promjera 1,2 cm (Slika 2.6.). Visina sloja zeolita u koloni je 8 cm. Postupak se vršio kontinuirano u staklenoj koloni prikazanoj slikom 2.6. Pratilo se zasićivanje i sposobnost vezanja na zeolitu u ovisnosti o vremenu i volumenu proteklog efluenta. U efluentu su određeni parametri: pH, mutnoća, vodljivost, KPK i dušik po Kjeldahlu. Rezultati su prikazani u Tablici 3.3.



Slika 2.6. Laboratorijska kolona u kojoj je vršen eksperiment.

3. REZULTATI

3.1. REZULTATI ANALIZE UZORKA PROCJEDNE VODE

U Tablici 3.1. prikazani su rezultati karakterizacije polaznog uzorka procjedne vode.

Tablica 3.1. Karakterizacija polaznog uzorka procjedne vode.

Parametar	Vrijednost
pH	8,31
el. vodljivost, mS/cm	8,84
mutnoća, NTU	40,60
KPK, mg O ₂ /L	1253,70
BPK ₅ , mg O ₂ /L	76,12
dušik po Kjeldahlu, mg N/L	269,63

3.2. REZULTATI ANALIZE UZORKA OBRAĐENOG KOMBINIRANIM POSTUPKOM

U Tablici 3.2. prikazani su rezultati karakterizacije uzorka procjedne vode nakon obrade kombiniranim postupkom (kemijsko taloženje vapnom uz podešavanje pH na 12,68 i 24 satna aeracija).

Tablica 3.2. Karakterizacija uzorka procjedne vode obrađene kombiniranim postupkom.

Parametar	Vrijednost
pH	12,68
el. vodljivost, mS/cm	9,25
mutnoća, NTU	2,34
KPK, mg O ₂ /L	394,21
dušik po Kjeldahlu, mg N/L	72,84

3.3. REZULTATI ANALIZE UZORKA OBRAĐENOG PRIRODNIM ZEOLITOM U KOLONI

U Tablici 3.3. prikazani su rezultati karakterizacije uzorka nakon obrade s zeolitom postupkom u koloni.

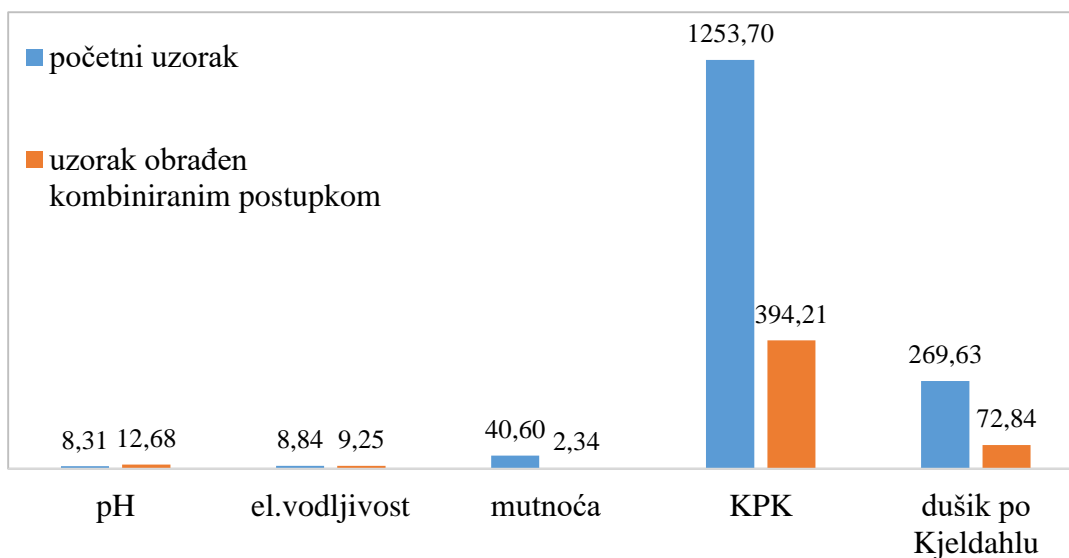
Tablica 3.3. Karakterizacija uzorka procjedne vode obrađene prirodnim zeolitom postupkom u koloni.

Uzorak	V, mL	t, min	pH	el. vodljivost, mS/cm	mutnoća, NTU	KPK, mg O ₂ /L	dušik po Kjeldahlu, mg N/L
0	0	0	12,68	9,85	2,34	394,21	72,84
1	115	450	9,63	5,09	2,06	231,15	51,83
2	246	950	10,47	5,60	0,72	341,70	43,42
3	356	1325	10,20	5,59	1,96	562,80	46,22
4	454	1670	10,35	5,58	2,09	552,75	42,02
5	554	2050	10,30	7,12	1,55	608,03	36,42
6	651	2320	10,29	7,07	0,99	603,00	33,62

4. RASPRAVA

4.1. ANALIZA REZULTATA OBRADNE PROCJEDNE VODE KOMBINIRANIM POSTUPKOM

Na Slici 4.1. uspoređeni su rezultati karakterizacije polaznog uzorka procjedne vode i uzorka obrađenog kombiniranim postupkom (kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH = 12,68 i 24-satnu aeraciju).



Slika 4.1. Usporedba parametara određivanih u polaznom uzorku procjedne vode i uzorku obrađenom kombiniranim postupkom (kemijsko taloženje s vapnom uz podešavanje pH = 12,68 te aeraciju).

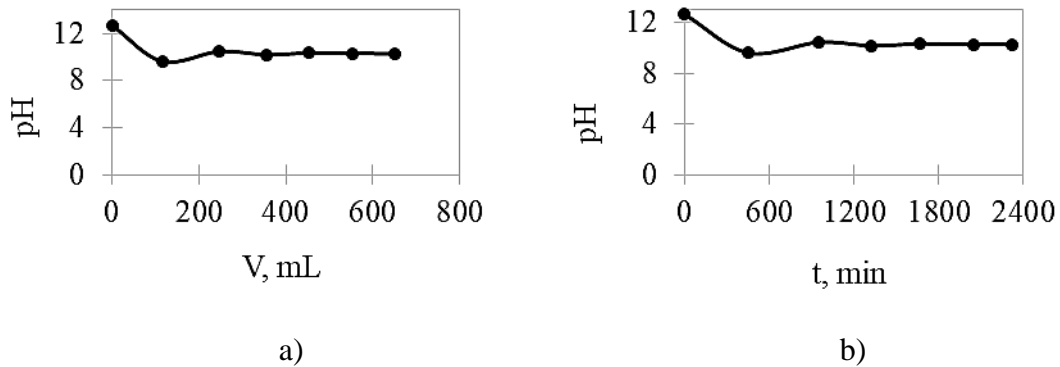
Rezultati pokazuju da je postignut pH u lužnatom području. Električna vodljivost je porasla dodatkom vodljivih iona u sustav dok se mutnoća značajno smanjila zahvaljujući koagulaciji i sedimentaciji koloida te naknadnoj filtraciji otopine. Vrijednost KPK smanjila se za 69%, a dušik po Kjeldahlu za 73%.

4.2. ANALIZA REZULTATA OBRADNE PROCJEDNE VODE S ZEOLITOM POSTUPKOM U KOLONI

Nakon obrade kombiniranim postupkom procjedna voda je propuštana kroz sloj zeolita u koloni. Na izlazu su sakupljeni uzorci efluenta u kojima su određeni: pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK i dušik po Kjeldahlu.

4.2.1. Analiza rezultata pH

Rezultati praćenja pH vrijednosti navedeni u Tablici 3.3. prikazani su grafički Slikom 4.2.

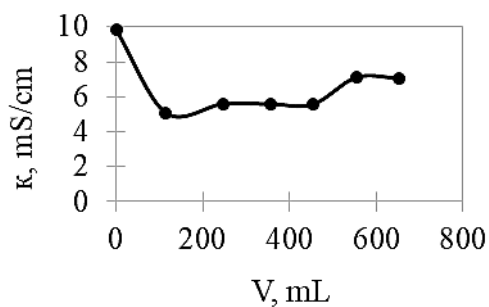


Slika 4.2. Grafički prikaz ovisnosti pH o: a) volumenu efluenta proteklog kroz kolonu i b) vremenu rada kolone.

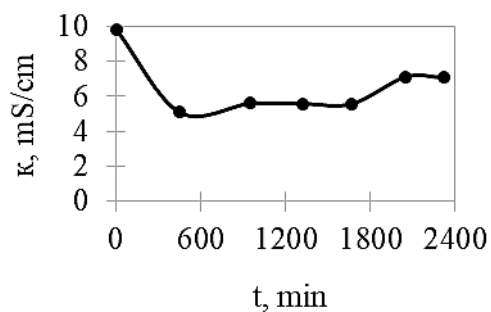
Iz rezultata prikazanih na Slici 4.2. vidljivo je da pH vrijednost pokazuje početni nagli pad s 12,68 na 9,63 nakon čega se ta vrijednost ustalila, a što se vidi iz gotovo linearnog karaktera drugog dijela grafa. Međutim izlazna vrijednost pH efluenta je još uvijek iznad vrijednosti određenih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada (6,5 – 9,0) što je čini nepogodnom za ispušt u prirodni recipijent ili sustav javne odvodnje.

4.2.2. Analiza rezultata električne vodljivosti

Električna vodljivost je pokazatelj koncentracije vodljivih iona u otopini. Važan je parametar jer daje sliku o približnoj količini iona prisutnih u otopini premda neznamo o kojim ionima je riječ. Rezultati praćenja električne vodljivosti navedeni u Tablici 3.3. prikazani su grafički Slikom 4.3.



a)



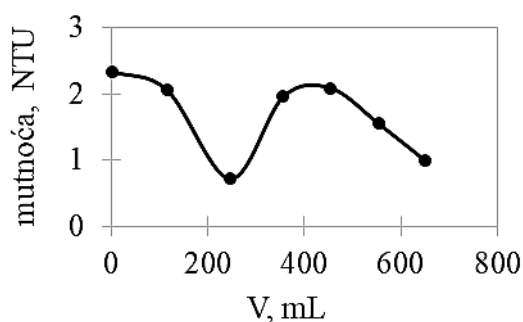
b)

Slika 4.3. Grafički prikaz ovisnosti električne vodljivosti o: a) volumenu efluenta proteklog kroz kolonu i b) vremenu rada kolone.

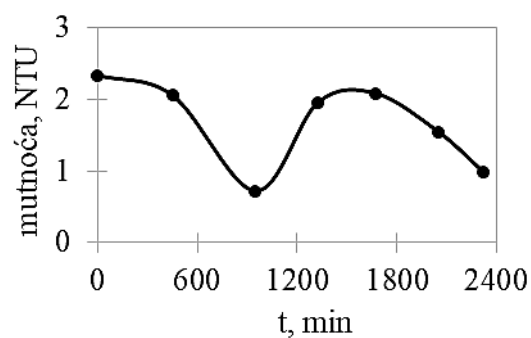
Vidljiv je nagli pad električne vodljivosti s 9,85 na 5,09 mS/cm za protekli volumen efluenta od 115 mL, odnosno 450 minuta rada kolone, a što ukazuje da je zeolitni sloj na sebe vezao značajnu količinu vodljivih ionskih vrsta. Nakon toga se vrijednost ponovno povećava što ukazuje na zasićenost zeolitnog sloja.

4.2.3. Analiza rezultata mutnoće

Mutnoća je pokazatelj skretanja zraka svjetlosti prolaskom kroz otopinu uslijed loma o čestice štetnih tvari prisutnih u otopini. Rezultati praćenja mutnoće navedeni u Tablici 3.3. prikazani su grafički Slikom 4.4.



a)



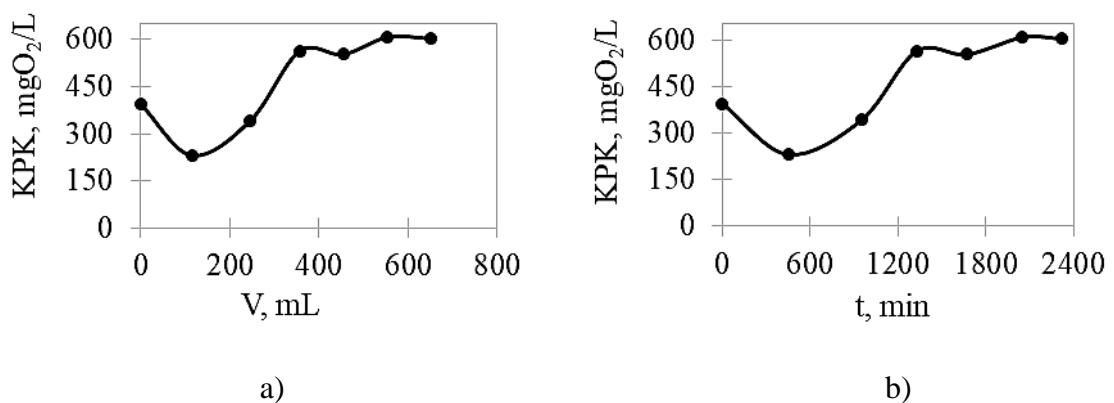
b)

Slika 4.4. Grafički prikaz ovisnosti mutnoće o: a) volumenu efluenta proteklog kroz kolonu i b) vremenu rada kolone.

Rezultati mutnoće u ovisnosti o volumenu proteklog efluenta, odnosno o vremenu rada kolone, osciliraju tj. isprva pokazuju nagli pad, praćen naglim porastom kojeg slijedi nagli pad. Ako se izuzme uzorak 3 u kojem je vidljiv nagli pad mutnoće, graf bi imao lagani linearan pad. Razlog oscilacije rezultata je dodatak vapna u prethodnom stupnju što je povećalo mutnoću koju zeolitni sloj nije mogao ukloniti s obzirom da je riječ o jako onečišćenju vodi.

4.2.4. Analiza rezultata KPK

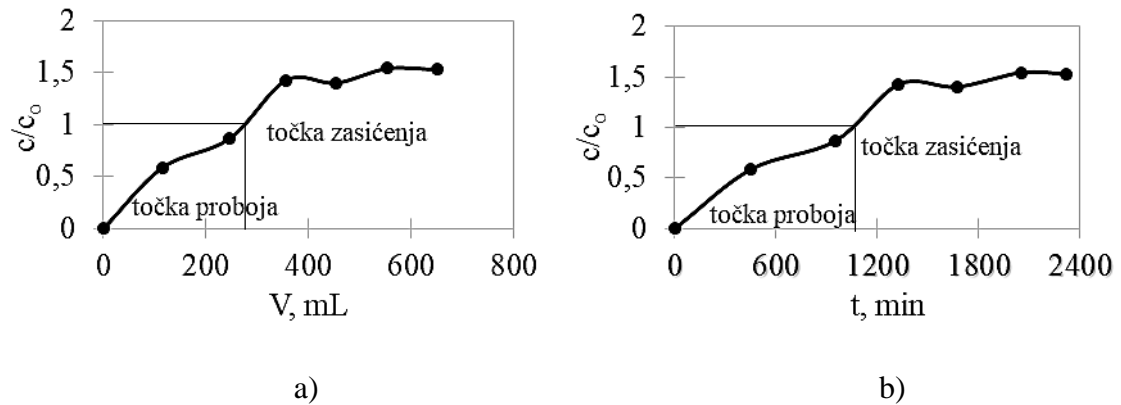
Kemijska potrošnja kisika je parametar koji ukazuje na sadržaj organskih i anorganskih tvari u uzorku otpadne vode koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom. Rezultati praćenja KPK navedeni u Tablici 3.3. prikazani su grafički Slikom 4.5.



Slika 4.5. Grafički prikaz ovisnosti KPK o: a) volumenu efluenta proteklog kroz kolonu i b) vremenu rada kolone.

Vidljivo je da dobivena krivulja proboja nema karakterističan S-oblik što ukazuje da se sloj zeolita u koloni nemože nositi s jako onečišćenom procjednom vodom. Stoga već u prvom uzorku KPK iznosi 231,15 što je oko 60% početne vrijednosti. Kao što je vidljivo iz grafa, vrijednosti kontinuirano rastu i prelaze početnu vrijednost. Iznos dozvoljenog KPK u efluentu za ispušt u površinske vode propisanog Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada je 100 mgO₂/L, što rezultati dobiveni eksperimentom višestruko premašuju. To ukazuje da buduća

istraživanja obrade procjernih voda kombinacijom metoda treba provesti ili uz veće količine zeolita u koloni ili uz razrijeđenje ulazog efluenta. Na slijedećem grafu (Slika 4.6.) prikazane su ovisnosti c/c_0 o vremenu odnosno o volumenu proteklog efluenta.

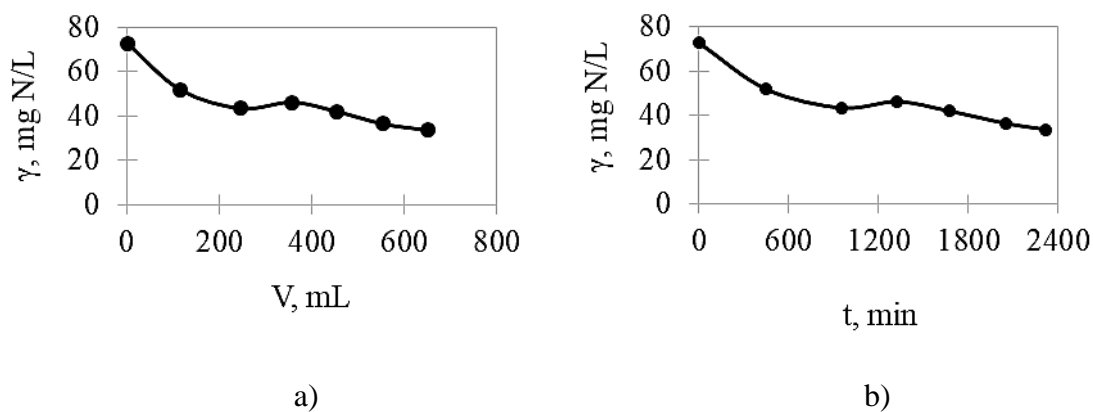


Slika 4.6. Grafički prikaz ovisnosti c/c_0 o: a) volumenu efluenta proteklog kroz kolonu i b) vremenu rada kolone.

Već prva točka predstavlja točku proboja što ukazuje da ova visina zeolitnog sloja nije bila dovoljna za adsorpciju veće količine štetne tvari iz uzorka, štoviše zeolitni sloj je ubrzo počeo otpuštati vezane tvari što je uvelike utjecalo na KPK. Točka zasićenja postignuta je pri volumenu efluenta od 283,8 mL, a što odgovara 1096 minuta rada kolone.

4.2.5. Analiza rezultata dušika po Kjeldahlu

Vrijednost dušika po Kjeldahlu ukazuje nam na količinu prisutnog organskog i amonijakalnog dušika u promatranom uzorku. Rezultati praćenja dušika po Kjeldahlu navedeni u Tablici 3.3. prikazani su grafički Slikom 4.7.

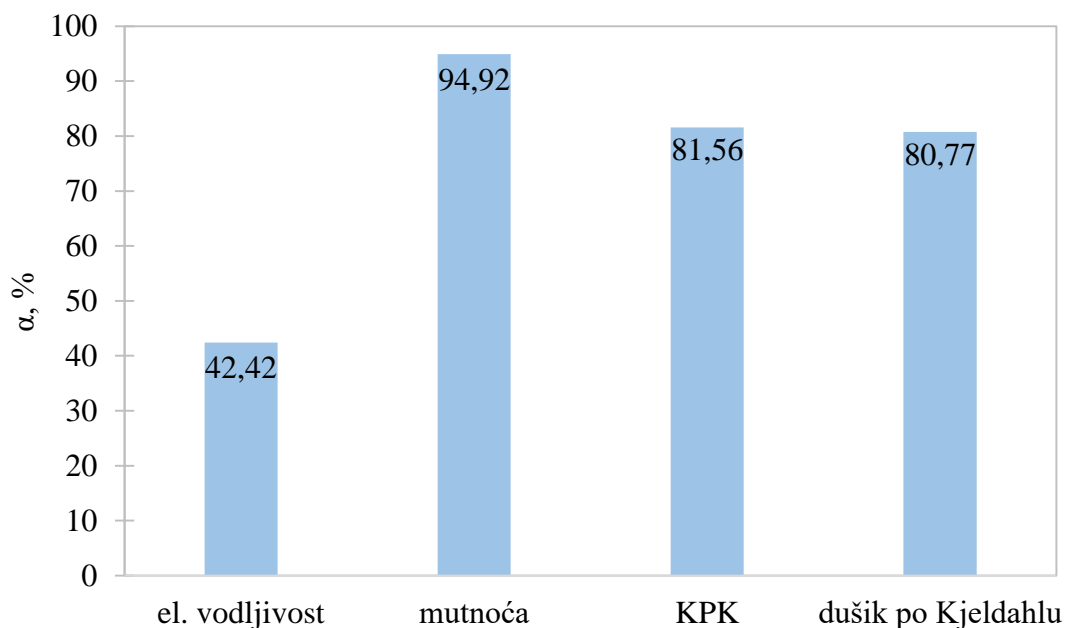


Slika 4.7. Grafički prikaz ovisnosti dušika po Kjeldahlu o: a) volumenu efluenta proteklog kroz kolonu i b) vremenu rada kolone.

Rezultati prikazani Slikom 4.7. pokazuju da je zeolitni sloj u prvom uzorku (nakon proteklog volumena efluenta od 115 ml, odnosno vremena rada kolone od 450 minuta) vezao 29% dušika po Kjeldahlu u odnosu na polazni uzorak. Daljnji trend padajuće krivulje ukazuje na daljnji porast vezanja Kjeldahlova dušika na zeolit, a što za uzorak 6 iznosi 50% od vrijednosti polaznog uzorka za volumen efluenta od 651 ml, odnosno 2320 minuta rada kolone. Obzirom na činjenicu da dušik po Kjeldahlu čine organski i amonijakalni dušik, a zeolit je sklon vezanju amonijakalnog dušika, pretpostavlja se da je tijekom obrade postupkom u koloni (koji je dugotrajan) došlo do razgradnje organskih spojeva dušika koji su se potom vezali na zeolit.

4.3. ANALIZA UČINKA UKLANJANJA ŠTETNIH TVARI IZ PROCJEDNIH VODA PRIMJENOM HIBRIDNOG PROCESA S NEPOMIČNIM SLOJEM ZEOLITA

Na Slici 4.8. prikazana je učinkovitost uklanjanja štetnih tvari iz procjednih voda, izraženih preko fizikalno – kemijskih pokazatelja (el. vodljivosti, mutnoće, KPK i dušika po Kjeldahlu), primjenom hibridnog procesa obrade.



Slika 4.8. Stupanj uklanjanja (α) štetnih tvari iz procjednih voda izraženih preko fizikalno – kemijskih pokazatelja primjenom hibridnog procesa s nepomičnim slojem zeolita.

Rezultati pokazuju da se obradom polaznog uzorka procjedne vode hibridnim procesom, a koji uključuje predobradu kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH=12,68 i 24-satnu aeraciju te obradu s zeolitom postupkom u koloni nakon 115 mL proteklog efluenta, odnosno 450 minuta rada kolone dobiju slijedeći rezultati fizikalno – kemijskih pokazatelja:

- smanjenje el. vodljivosti za 42,42 %
- smanjenje mutnoće za 94,92 %
- smanjenje KPK za 81,56 %
- smanjenje dušika po Kjeldahlu za 80,77 %

Konačna vrijednost pH efluenta je 9,63. Iako su rezultati obrade procjedne vode hibridnim procesom s nepomičnim slojem zeolita pokazali zadovoljavajuće smanjenje ispitivanih parametara, dobivene vrijednosti su još uvijek iznad graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju eksperimentalnih rezultata dobivenih obradom kompozitnog uzorka procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac, uzorkovanog 16. i 17. ožujka 2018. godine mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Procjedna voda s odlagališta otpada RCGO Bikarac karakterizirana je blago lužnatom pH vrijednošću, visokom mutnoćom i intenzivnom tamnom bojom. Povećan je sadržaj organskih i anorganskih tvari podložnih oksidaciji s bikromatom kao i koncentracija amonijakalnog dušika i dušika po Kjeldal-u. Sadržaj biorazgradljive organske tvari relativno je nizak.
- Nakon obrade vapnom uz podešavanje pH na 12,68 i aeracije uzorka rezultati su pokazali porast pH vrijednosti i električne vodljivosti te značajan pad mutnoće, KPK (za 69%) i dušika po Kjeldahlu (za 73%) što ukazuje na uklanjanje velikog dijela štetne tvari.
- Rezultati pokazuju da zeolit porijeklom iz Vranjske Banje, s visinom sloja od 8cm, već nakon 115 ml volumena proteklog efluenta predobrađenog uzorka procjedne vode s odlagališta otpada, odnosno nakon 450 minuta rada kolone, uz protok 0,28 ml/min ima potencijal da:
 - neutralizira pH vrijednost sa 12,68 na 9,63
 - smanji el. vodljivost s 9,85 na 5,09 mS/cm
 - neznatno smanji mutnoću
 - smanji vrijednost KPK za 40%
 - smanji vrijednost Kjeldahlova dušika za 29% .
- Korištena kombinacija hibridnog procesa obrade s nepomičnim slojem zeolita nije dala rezultate koji bi bili u skladu s Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada, stoga je potrebno provesti daljnja istraživanja kojima bi se vrijednosti određivanih parametara spustile u dopuštene intervale.

6. LITERATURA

1. *V. Oreščanin*, Procjedne vode odlagališta otpada - kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, Hrvatske vode **22** (2014) 1-12.
2. *M. Petković*, Hibridni proces obrade otpadne vode s odlagališta otpada korištenjem zeolita, diplomski rad, Kemijsko - tehnološki fakultet Split, 2017.
3. *J. K. Park*, Leachate treatment, Power point presentation, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin, Madison, 2018.
4. *Z. Stančić, L. Baić, V. Kraš*, Mogućnost uporabe samoniklih vodenih i močvarnih biljnih vrsta u biljnim uređajima za pročišćavanje otpadnih voda, Inženjerstvo okoliša **3** (2016) 47-62.
5. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=flotacija> (5.4.2018.)
6. URL: <https://www.azuvoda.hr/sekundarni-tretman/membranski-bioreaktor-mbr> (16.4.2018.)
7. *Member Agencies of the Federal Remediation Technologies Roundtable*, Evaluation of Permeable Reactive Barrier Performance, Tri-Agency Permeable Reactive Barrier SAD, 2002. (<https://nepis.epa.gov/>)
8. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (2013) 209-218.
9. URL: <https://www.ifj.edu.pl/dept/no3/nz32/dynam.php?lang=pl>. (23.4.2018.)
10. *I. Anić*, Zeoliti - čudo koje dolazi iz prirode, Power point predavanja, Prehrambeno - biotehnološki fakultet Zagreb, 2008. (www.pbf.unizg.hr)
11. *F. A. Mumpton*, La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry Proceedings of the National Academy of Sciences **96** (1999) 3463 - 3470.
12. *G. Redvers, R. Timm, G. Peters, C. Mowatt*, Treatment of landfill leachate using zeolite, City Design LTD Auckland. (www.wasteminz.org.nz)
13. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, doktorski rad, Kemijsko - tehnološki fakultet Split, 2014.
14. *O. Bonacci*, Hidrološka analiza pojave mutnoće na izvorima u kršu: interpretacija podataka mjerenih na izvoru Omble, Hrvatske Vode **24** (2016) 47-57.

15. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić*, Inženjerstvo otpadnih voda - Priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko - tehnološki fakultet Split, 2012.

16. *Velp Scientifica*, Operating Manual for UKT Destillation Units, Kjeldahl method to determine total nitrogen on water, p.p. 70.