

# Analiza i obrada procjedne vode od kompostiranja biotpada

---

Jukić, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2021

*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:167:512213>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ANALIZA I OBRADA PROCJEDNE VODE OD**  
**KOMPOSTIRANJA BIOOTPADA**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVONA JUKIĆ**  
**Matični broj: 290**

**Split, travanj 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**ZAŠTITA OKOLIŠA**

**ANALIZA I OBRADA PROCJEDNE VODE OD**  
**KOMPOSTIRANJA BIOOTPADA**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVONA JUKIĆ**

**Matični broj: 290**

**Split, travanj 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**ANALYSIS AND TREATMENT OF BIOWASTE COMPOST**  
**LEACHATE**

**DIPLOMA THEISIS**

**IVONA JUKIĆ**  
**Parent number: 290**

**Split, April 2021**

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Sveučilišni diplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 6. elektronskoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020. godine

**Mentor:** prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović

### ANALIZA I OBRADA PROCJEDNE VODE OD KOMPOSTIRANJA BIOOTPADA

Ivona Jukić, 290

**Sažetak:** Kompostiranje je prepoznato kao ekološki prihvatljiv način zbrinjavanja biorazgradljivog otpada njegovim prevođenjem u kompost. Pri tome nastaju i procjedne vode koje mogu sadržavati različite opasne tvari s negativnim utjecajem na okoliš. Stoga je potrebna obrada procjedne vode prije ispuštanja u prirodni recipijent. U ovom radu praćena je količina i sastav procjedne vode nastale tijekom procesa kompostiranja biootpada u rotacijskom komposteru valjkastog oblika (zatvoreni sustav) i otvorenoj posudi (otvoreni sustav). U procjednim vodama praćeni su pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK, BPK te dušik po Kjeldahlu. Rezultati su pokazali da su procjedne vode karakterizirane visokim organskim opterećenjem, visokom koncentracijom amonijaka, niskim pH, visokom provodnošću i mutnoćom, a nastale količine pokazuju izraziti opadajući trend. U cilju obrade otpadne vode nastale tijekom kompostiranja biootpada, simulirana je procjedna voda iz kompostne mase uzorkovanenakon 21. dana kompostiranja. Simulirana procjedna voda obrađena je postupkom koagulacije i elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita. Učinkovitost postupaka obrade praćena je preko parametara pH, električne vodljivosti, mutnoće, KPK te dušika po Kjeldahlu. Također je praćena potrošnja aluminijevih elektroda tijekom elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita. Provedena je analiza operativnih troškova postupka elektrokoagulacije (utrošak električne energije, materijala elektroda te zeolita).

**Ključne riječi:** kompostiranje, procjedna voda, elektrokoagulacija, koagulacija, zeolit, operativni troškovi

**Rad sadrži:** 79 stranica, 33 slike, 16 tablica, 98 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
2. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović
3. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović

**Datum obrane:** 16. travnja 2021.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### DDIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Graduate study of Chemical Technology: Environmental Protection**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of the Faculty of Chemistry and Technology, electronic session no. 6 (December 15<sup>th</sup> and 16<sup>th</sup> 2019)

**Supervisor:** Ph.D. full prof. Nediljka Vukojević Medvidović

### ANALYSIS AND TREATMENT OF BIOWASTE COMPOST LEACHATE FROM COMPOSTING BIOWASTE

Ivona Jukić, 290

**Abstract:** Composting has been recognized as an environmentally friendly way of disposing of biodegradable waste by converting it into compost. Composting process also produce the leachate that contain various hazardous substances with a negative impact on the environment. Therefore, leachate treatment is required before discharge into the natural recipient. In this paper, the amount and composition of leachate generated during the biowaste composting process in a cylindrical rotary composter (closed system) and an open container (open system) were monitored. pH, electrical conductivity, turbidity, COD and Kjeldahl nitrogen were monitored in the leachate. The results showed that leachates are characterized with high organic load, high ammonia concentration, low pH, high conductivity and turbidity, while the resulting leachate amounts showing decreasing trend. In order to treat wastewater generated during composting of biowaste, leachate was simulated from the compost mass sampled on the 21st day of composting. The simulated leachate was treated by coagulation and electrocoagulation, without and with the addition of zeolite. The efficiency of the treatment process was monitored through the parameters of pH, electrical conductivity, turbidity, COD and Kjeldahl nitrogen. Consumption of aluminum electrodes during electrocoagulation with and without the addition of zeolite was also monitored. An analysis of the operating costs of the electrocoagulation procedure (consumption of electricity, electrode material and zeolite) was performed.

**Keywords:** composting, leachate, electrocoagulation, coagulation, zeolite, operating costs

**Thesis contains:** 79 pages, 33 figures, 16 tables, 98 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, full prof. - chairperson
2. Ph. D. Sandra Svilović, associate prof. - member
3. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, full prof. - supervisor

**Defence date:** April 16<sup>th</sup> 2021

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

*Prvi dio Eksperimenta ovog diplomskog rada proveden je u rotacijskom komposteru izrađenom u okviru projekta „PAZI! - Praktično-Aktivno-Zajedno-Interdisciplinarno! – program društveno-korisnog učenja za okoliš i održivi razvoj. Nositelj projekta je Udruga Sunce, a partnerske institucije su Kemijsko-tehnološki, Pravni, Filozofski i Ekonomski fakultet Sveučilišta u Splitu te Udruge ALUMNI KTF. Projekt je financirala Nacionalna zaklada za razvoj civilnog društva, 2018.-2020. U okviru spomenutog projekta, studenti Kemijsko-tehnološkog fakulteta, Zvonimir Jukić i Ante Čović-Stanić izradili su rotacijski komposter (studentski projekt UniCompoST).*

*Drugi dio Eksperimenta vezan uz praćenje procesa kompostiranja i procjedne vode, analize procjednih voda i njihova obrada procesima koagulacije i elektrokoagulacije te obrada rezultata i rasprava ovog diplomskog rada izrađena je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu u Zavodu za inženjerstvo okoliša, pod mentorstvom prof. dr. sc. Nediljke Vukojević, u razdoblju od veljače 2020. do travnja 2021.*



*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović na strpljenju i pruženoj pomoći pri osmišljavanju i izradi ovog Diplomskog rada.*

*Veliko hvala izvršnoj direktorici Udruge Sunce i voditeljici projekta PAZI! Gabrijeli Medunić Orlić te upravi Kemijsko-tehnološkog fakulteta na financiranju izrade rotacijskog kompostera.*

*Posebna zahvala studentima Kemijsko-tehnološkog fakulteta, Zvonimiru Jukiću i Anti Čoviću-Staniću koji su dali ideju i izradili uređaj rotacijskog kompostera u okviru studentskog projekta UniCompoST (<https://www.unicompost.com>).*

*Na kraju, najveća hvala mojoj obitelji, prijateljima i zaručniku na velikoj podršci tijekom studiranja.*

*Ivona*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Tijekom procesa kompostiranja prikupiti i provesti analizu procjedne vode iz rotacijskog kompostera (zatvoreni sustav) i usporediti je s procjednom vodom nastalom u otvorenoj posudi (otvoreni sustav). Nastaloj procjednoj vodi odrediti pH, električnu vodljivost, mutnoću, KPK, BPK<sub>5</sub> te dušik po Kjeldahlu.
2. Simulirati procjednu vodu iz kompostne mase uzorkovane 21. dan kompostiranja te provesti postupak koagulacije i elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita. Učinkovitost postupka koagulacije i elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita pratiti preko pokazatelja pH, električne vodljivosti, mutnoće, KPK i dušika po Kjeldahlu te izvesti zaključke.
3. Ispitati utrošak aluminijevih elektroda tijekom elektrokoagulacije te izvesti zaključke o mehanizmu elektrokoagulacije.
4. Analizirati operativne troškove postupka elektrokoagulacije bez i s dodatkom zeolita te izvesti zaključke o isplativosti navedenog postupka.

## SAŽETAK

Kompostiranje je prepoznato kao ekološki prihvatljiv način zbrinjavanja biorazgradljivog otpada njegovim prevođenjem u kompost. Pri tome nastaju i procjedne vode koje mogu sadržavati različite opasne tvari s negativnim utjecajem na okoliš. Stoga je potrebna obrada procjedne vode prije ispuštanja u prirodni recipient. U ovom radu praćena je količina i sastav procjedne vode nastale tijekom procesa kompostiranja biootpada u rotacijskom komposteru valjkastog oblika (zatvoreni sustav) i otvorenoj posudi (otvoreni sustav). U procjednim vodama praćeni su pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK, BPK te dušik po Kjeldahlu. Rezultati su pokazali da su procjedne vode karakterizirane visokim organskim opterećenjem, visokom koncentracijom amonijaka, niskim pH, visokom provodnošću i mutnoćom, a nastale količine pokazuju izraziti opadajući trend. U cilju obrade otpadne vode nastale tijekom kompostiranja biootpada, simulirana je procjedna voda iz kompostne mase uzorkovane nakon 21. dana kompostiranja. Simulirana procjedna voda obrađena je postupkom koagulacije i elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita. Učinkovitost postupaka obrade praćena je preko parametara pH, električne vodljivosti, mutnoće, KPK te dušika po Kjeldahlu. Također je praćena potrošnja aluminijskih elektroda tijekom elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita. Provedena je analiza operativnih troškova postupka elektrokoagulacije (utrošak električne energije, materijala elektroda te zeolita).

**Ključne riječi:** kompostiranje, procjedna voda, elektrokoagulacija, koagulacija, zeolit, operativni troškovi

## **SUMMARY**

Composting has been recognized as an environmentally friendly way of disposing of biodegradable waste by converting it into compost. Composting process also produce the leachate that contain various hazardous substances with a negative impact on the environment. Therefore, leachate treatment is required before discharge into the natural recipient. In this paper, the amount and composition of leachate generated during the biowaste composting process in a cylindrical rotary composter (closed system) and an open container (open system) were monitored. pH, electrical conductivity, turbidity, COD and Kjeldahl nitrogen were monitored in the leachate. The results showed that leachates are characterized with high organic load, high ammonia concentration, low pH, high conductivity and turbidity, while the resulting leachate amounts showing decreasing trend. In order to treat wastewater generated during composting of biowaste, leachate was simulated from the compost mass sampled on the 21st day of composting. The simulated leachate was treated by coagulation and electrocoagulation, without and with the addition of zeolite. The efficiency of the treatment process was monitored through the parameters of pH, electrical conductivity, turbidity, COD and Kjeldahl nitrogen. Consumption of aluminum electrodes during electrocoagulation with and without the addition of zeolite was also monitored. An analysis of the operating costs of the electrocoagulation procedure (consumption of electricity, electrode material and zeolite) was performed.

**Keywords:** composting, leachate, electrocoagulation, coagulation, zeolite, operating costs

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b>	1
<b>1. OPĆI DIO</b>	4
1.1. Kompostiranje biootpada i produkti koji nastaju	5
1.2. Karakterizacija procjednih voda iz procesa kompostiranja	5
1.3. Parametri koji utječu na sastav procjednih voda	6
1.3.1. Sirovina za dobivanje komposta	7
1.3.2. Tehnologija kompostiranja	7
1.4. Sastav procjednih voda iz procesa kompostiranja	8
1.5. Gospodarenje procjednim vodama i njihova obrada	11
1.5.1. Biološka obrada	12
1.5.2. Fizikalno-kemijska obrada	14
1.5.3. Napredne tehnologije	17
1.6. Uklanjanje onečišćenja iz procjednih voda metodom elektrokoagulacije	18
1.6.1. Anodni materijal	19
1.6.1.1. Reakcije na elektrodama	20
1.6.2. Faradayev zakon	21
1.6.3. Prednosti i nedostaci elektrokoagulacije	22
1.6.4. Upotreba zeolita pri uklanjanju teških metala iz otpadnih voda	24
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	25
2.1. Opis procesa kompostiranja	26
2.2. Obrada simulirane procjedne vode od kompostiranja biootpada	29
2.2.1. Priprema simulirane procjedne vode od kompostiranja biootpada	29
2.2.2. Obrada simulirane procjedne vode procesom elektrokoagulacije	30
2.2.3. Obrada simulirane procjedne vode procesom koagulacije	32
2.2.4. pH vrijednost	33
2.2.5. Električna vodljivost	34
2.2.6. Mutnoća	34
2.2.7. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)	35
2.2.8. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK)	39
2.2.9. Određivanje dušika po Kjeldahlu	41

<b>3. REZULTATI</b>	45
3.1. Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije procjedne vode nastale tijekom kompostiranja	46
3.2. Rezultati vaganja elektroda tijekom procesa elektrokoagulacije	46
3.3. Rezultati analize simulirane procjedne vode tijekom koagulacije i elektrokoagulacije	47
<b>4. RASPRAVA</b>	50
4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode nastale tijekom kompostiranja	51
4.2. Analiza obrade simulirane procjedne vode procesima koagulacije i elektrokoagulacije	55
4.2.1. Analiza rezultata pH vrijednosti	55
4.2.2. Analiza rezultata električne vodljivosti	57
4.2.3. Analiza rezultata određivanja mutnoće	59
4.2.4. Analiza rezultata određivanja kemijske potrošnje kisika (KPK)	60
4.2.5. Analiza rezultata određivanja dušika po Kjeldahlu	60
4.2.6. Analiza učinkovitosti postupka koagulacije i elektrokoagulacije	61
4.2.7. Analiza utroška Al elektroda	63
4.3. Analiza operativnih troškova	64
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	67
<b>6. LITERATURA</b>	70

## **UVOD**

Porast ljudske populacije doveo je do jednog od glavnih ekoloških izazova s kojima se danas susrećemo - gospodarenje otpadom. Nekontroliranim odbacivanjem otpada u okoliš dolazi do zagađenja tla, vodenih tokova te nepovoljnog utjecaja na floru i faunu, a u konačnici dolazi do ugrožavanja zdravlja ljudi. Prema statističkim podacima, svaki stanovnik Hrvatske godišnje proizvede oko 270 kg otpada, od čega je trećina biološki otpad (ostaci voća i povrća, trava, lišće, cvijeće i sl.) [1]. Ukupna količina bačenog otpada širom svijeta procijenjena je 2007. godine na 2,12 milijarde tona [2]. Stoga je danas naglasak na razvoju i primjeni različitih metoda ponovne uporabe i recikliranja otpada, kako bi se smanjile količine otpada koje se odlažu na odlagališta otpada.

Kompostiranje je jedan od najstarijih načina recikliranja otpada. Još od davne povijesti poljoprivrednici su biljne ostatke postavljali na hrpe te ih ostavljali da trule duži vremenski period radi poboljšanja tla. Prema USDA (The United States Department of Agriculture, USDA 2000.) kompostiranje je kontrolirano aerobno biološko raspadanje organske tvari u stabilan, humusan proizvod nazvan kompost. To je u osnovi isti proces kao i prirodna razgradnja, osim što se pojačava i ubrzava miješanjem organskih otpadaka s drugim sastojcima za optimizaciju mikrobiološkog rasta [3].

Tehnologije kompostiranja učinkovit su način gospodarenja organskim otpadom jer smanjuju volumen i masu početnog otpada za približno 50% [4-6]. Međutim, kompostiranje u industrijskim razmjerima stvara značajne količine procjedne vode. Iako se kompost može ponovno upotrijebiti kao koristan dodatak tlu, procjedne vode iz procesa kompostiranja sadrže razne opasne tvari koje mogu imati potencijalne štetne učinke na okoliš te ih je stoga potrebno tretirati prije odlaganja [7,8]. Za obradu procjednih voda nastalih tijekom kompostiranja promjenjuju se različite fizikalno-kemijske metode obrade (koagulacija/flokulacija, elektrokoagulacija, nanofiltracija, reverzna osmoza), biološke metode obrade (biofilteri, anaerobni bioreaktori, membranski bioreaktori MBR, lagune) te napredne oksidacijske tehnologije (Fenton, ozon, UV/TiO<sub>2</sub>, itd) [9]. Elektrokoagulacija (EK) je tehnologija pri kojoj se u reakcijskoj posudi pod utjecajem električnog polja iz žrtvujućih anoda, oslobađaju kationi potrebni za postupak koagulacije i flokulacije onečišćenih tvari prisutnih u vodi. Budući ne koristi kemikalije, zahtjeva jednostavnu opremu za provedbu procesa, manju površinu, manju potrošnju energije te nastaje manja količina taloga koji se brže taloži u odnosu na klasičnu koagulaciju/flokulaciju, EK se smatra „zelenom tehnologijom“. Radi postizanja bolje efikasnosti uklanjanja, pri provedbi EK najčešće se dodaje elektrolit NaCl radi postizanja



odgovarajuće vodljivosti [10]. Iako dodatak elektrolita otpadnoj vodi pridonosi smanjenju BPK i KPK, to bi trebalo izbjegavati posebno kod otpadnih voda koje imaju visoku razinu organskih spojeva ili otopljenog amonijaka, zbog stvaranja trihalogeniranih metana (THM) i drugih kloriranih organskih tvari [11]. Budući procjedne vode nastale tijekom kompostiranja karakterizira prisutnost visokih koncentracija umjereno biološki razgradivih organskih tvari i hranjivih tvari (dušikovih i fosforovih spojeva) te otrovnih onečišćujućih tvari poput teških metala i plastifikatora [9], novija istraživanja su usmjerena na kombinaciju EK s drugim metodama obrade kako bi se postigla bolja učinkovitost uklanjanja. U ovom radu ispitat će se EK potpomognuta sa prirodnim zeolitom, bez dodataka elektrolita [12]. Prirodni zeoliti su alumosilikatni materijali koji pokazuju izuzetnu selektivnost prema teškim metalima, amonijaku, radioaktivnim ionima, a njegovi modificirani oblici mogu uklanjati anorganske anione te mikroorganizme. Stoga nalaze široku primjenu u obradi otpadnih voda i remedijaciji okoliša kao ionski izmjenjivači i adsorbenti [13-15]. Analizirat će se procjedna voda nastala tijekom kompostiranja biootpada u pilot postrojenju rotacijskog kompostera izgrađenom na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu. Nastale procjedne vode obradit će se metodom elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita te usporediti s klasičnim procesom koagulacije s i bez dodatka zeolita. Temeljem dobivenih rezultata dati će se preporuke vezane uz rješavanje problema procjednih voda nastalih tijekom kompostiranja.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Kompostiranje biootpada i produkti koji nastaju

U posljednjih desetak godina doneseni su sve stroži zakoni vezani uz zaštitu okoliša, odnosno, sve više se stavlja naglasak na smanjenje intenziteta potrošnje prirodnih resursa, povećanje njihove iskoristivosti te ublažavanje nepovoljnih utjecaja na okoliš. Desetogodišnja razvojna strategija Europa 2020. predlaže održivi rast, tj. promicanje razvoja gospodarstva temeljenog na učinkovitijem iskorištavanju resursa. Središnji aspekt ove strategije je prelazak s postojećeg linearnog modela na kružni model razvoja [16]. Kružni model razvoja osigurava održivo gospodarenje resursima i produžavanje životnog vijeka materijala i proizvoda. Faze ovog modela međusobno su povezane, jer se materijali mogu koristiti više puta tijekom procesa, u industriji se razmjenjuju nusproizvodi, proizvodi se obnavljaju ili prerađuju, a potrošači mogu zamijeniti proizvode s uslugama korištenja tih proizvoda [17]. Kompostiranje je bitan segment u postizanju kružnog modela razvoja gospodarstva, jer se smatra ekološki prihvatljivim načinom zbrinjavanja biorazgradljivog otpada.

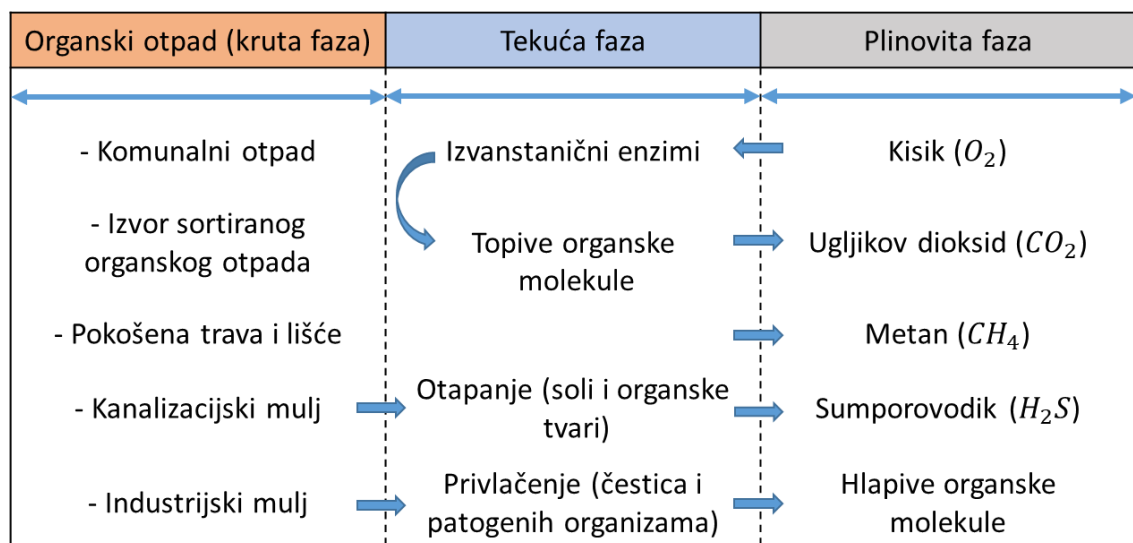
Kompostiranje dolazi od latinske riječi *compositum*, što u prijevodu znači mješavina, a odnosi se na raznolikost supstrata koji zajednice mikroorganizama u aerobnim uvjetima prevode u stabilan produkt - kompost uz oslobađanje plinova (ugljičkov dioksid, amonijak), topline i vode. Da bi došlo do uspješnog procesa kompostiranja, potrebno je zadovoljiti početne fizikalno-kemijske i mikrobiološke karakteristike, odnosno podesiti pH-vrijednost, vlagu, protok zraka, veličinu čestica, mikroorganizme, C/N omjer i dr. [18]. Osim komposta kao stabilnog produkta, procesom kompostiranja nastaje i procjedna voda koju je potrebno obraditi prije ispuštanja u prirodni recipijent.

## 1.2. Karakterizacija procjednih voda iz procesa kompostiranja

Procjedne vode iz procesa kompostiranja mogu potjecati iz samog sadržaja organskog otpada (približno 60-90%), vode koja nastaje tijekom biokemijskih reakcija kompostiranja, kišnice (ukoliko se radi o otvorenim objektima) te vode koja je dodana kako bi se povećao udio vlage u kompostu [19]. Nastanak procjednih voda povezan je s tehnologijom kompostiranja, vrstom kompostiranog otpada i klimatskim uvjetima. Mješoviti komunalni otpad stvara oko 75-100 L procjedne vode po toni otpada [20,21],

zeleni otpad stvara 5-50 L procjedne vode po toni otpada [22,23], a procesom kompostiranja nastaje približno 100 L/t otpada [24]. Općenito, postrojenja za kompostiranje imaju kapacitet za obradu 1000-1500 tona otpada dnevno uključujući procjedne vode u rasponu od 4 do 400 m<sup>3</sup>/dan [7,20,23].

Procjedne vode se onečišćuju tijekom kompostiranja organskog otpada koji je glavni izvor biorazgradive organske tvari, teških metala i plastifikatora. Prisutnost visokog sadržaja organske tvari u procjednim vodama rezultat je razgradnje velikih i složenih organskih tvari na jednostavnije tvari od strane različitih mikroorganizama u aerobnim uvjetima. U početku mikroorganizmi, koji su već prisutni u tekućoj fazi koja okružuje organsku tvar, koriste lako dostupnu otopljenu biorazgradivu organsku tvar. Mikroorganizmi istovremeno proizvode enzime koji reagiraju s čvrstom organskom tvari kako bi oslobodili topive i lako dostupne molekule u biofilmu. Pored mikrobne aktivnosti, organske i anorganske tvari mogu se prenijeti u tekuću fazu [25] procesima hidrolize biogenog otpada enzimskim reakcijama, otapanjem organskih i anorganskih molekula te privlačenjem čestica [19].



Slika 1.1 Slikovit prikaz nastajanja procjednih voda tijekom procesa kompostiranja [9]

### 1.3. Parametri koji utječu na sastav procjednih voda

Nekoliko je parametara koji utječu na sastav procjednih voda, a najvažniji su sirovina (materijal koji se koristi za dobivanje komposta) te tehnologija samog procesa kompostiranja.

### 1.3.1. Sirovina za dobivanje komposta

Izvorni materijal koji se koristi za dobivanje komposta u velikoj mjeri određuje sastav procjednih voda. Kontrolom kvalitete sirovog organskog otpada koji se koristi u postupku kompostiranja može se ograničiti unos materijala kontaminiranog neželjenim tvarima, a koje bi se mogle naći u nastalim procjednim vodama. Prisutnost teških metala u procjednim vodama je povezana s kvalitetom kompostirane sirovine [26]. Međutim, njihova toksičnost, bioraspoloživost i transport ovise o njihovim fizikalno-kemijskim oblicima [27]. Koncentracije hranjivih tvari (organske i anorganske) u procjednim vodama za kompostiranje također utječu na sastav sirovine. Osim utjecaja na sastav procjednih voda, materijal za kompostiranje također može utjecati i na količinu nastalih procjednih voda.

### 1.3.2. Tehnologija kompostiranja

Tehnologija kompostiranja utječe na sastav procjednih voda na dva različita načina:

- kontrolom opskrbe vodom u procesu i
- utjecajem na uvjete u kompostiranom otpadu.

Tehnologijom kompostiranja u tunelima kompost je izoliran od bilo kakvih vanjskih utjecaja, a parametri poput sadržaja vlage, mirisa i prozračivanja dobro su kontrolirani [28]. Za razliku od zatvorenih i tunelskih postrojenja, na sastav procjednih voda u otvorenom postrojenju za kompostiranje utječu klimatski uvjeti.

Da bi se optimizirao postupak kompostiranja i ubrzala biorazgradnja organskog otpada, moraju se održavati aerobni uvjeti unutar otpada. U kompostiranju u tunelima aerobni se uvjeti održavaju učestalim mehaničkim miješanjem i ventilacijom. Međutim, u otvorenim objektima za kompostiranje aerobni uvjeti mogu se dobiti samo mehaničkim miješanjem. Dakle, otvorena postrojenja za kompostiranje rade naizmjenično u aerobnim i anaerobnim uvjetima, što rezultira padom pH vrijednosti procjednih voda zbog brze pretvorbe topljivih organskih molekula u hlapljive masne kiseline (*eng.* Volatile Fatty Acids, VFA) u anaerobnim uvjetima [29]. Niska pH vrijednost u procjednim vodama otvorenog postrojenja za kompostiranje može ubrzati proces biološke nitrifikacije i tako otežati održavanje konstantne učinkovitosti. Zatvorena postrojenja za kompostiranje daju

staljniji protok i sastav procjednih voda za kompostiranje zbog svog kontroliranog okoliša. Međutim, takva postrojenja koriste skupe instalacije te su ukupno gledajući skuplji za rad od otvorenih postrojenja za kompostiranje.

#### 1.4. Sastav procjednih voda iz procesa kompostiranja

Sastav procjednih voda prati se preko fizikalno-kemijskih pokazatelja, a tipične vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja procjednih voda iz procesa kompostiranja sistematizirane su u Tablici 1.1.

Tablica 1.1 Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja procjednih voda iz procesa kompostiranja [9]

Parametar	KPK, g O <sub>2</sub> /L	BPK <sub>5</sub> , g O <sub>2</sub> /L	BPK <sub>5</sub> /KPK	TKN, mg N/L	NH <sub>4</sub> , mg N- NH <sub>4</sub> /L	TP, mg/L	PO <sub>4</sub> , mg P- PO <sub>4</sub> /L
Mješoviti komunalni kruti otpad							
Kompostiranje u tunelima	8,5-9,0	-	-	350-400	250-300	-	30-50
	14,7- 15,7	-	-	1100	645-655	-	-
	22,9- 24,9	-	-	1445- 1545	705-805	-	-
	10,6- 12,6	1,22- 1,29	0,11	1445	730-800	-	81-85
	38,8- 42,8	0,67- 0,72	0,02	2853	2,250- 2275	-	80-84
	24,6- 25,6	7,59- 7,90	0,33	1612	950- 1015	-	87
	36,8- 38,3	5,70- 5,93	0,17	3213	1550- 1625	-	12
	-	-	-	1445- 1545	-	-	-
Zatvoreno postrojenje za kompostiranje	42,2- 107,2	40,1	-	758	520	0,52	-
	95,5	55,2	0,58	2,300	-	280	-
Otvoreno postrojenje za kompostiranje	1,97- 2,43	1,0-1,6	-	160-320	120-300	8,2-13,4	1,4-5,6
	169-185	85-89	0,49	-	-	-	-
	25,8- 45,5	-	-	-	-	-	-
	0,44- 0,48	-	-	43,6- 49,2	36-43	-	-
	22,3-45	-	-	-	-	-	-
	51-109	23-55	0,42-0,53	467- 1860	258- 1290	32-193	-
	23-40	-	-	-	-	-	-

nastavak tablice 1.1.

	102,8-107,9	67,0-71,6	-	5,820-6,660	275-360	-	-
	51,2-71,3	26,2-30,4	-	1,418-2,967	231-796	104-288	-
	100	-	-	-	-	-	-
	55,7	-	-	10,056	-	71	-
Dvorišni otpad							
Zatvoreno postrojenje za kompostiranje	2,43-31,8	0,008-11,6	-	-	98-558	-	-
Otvoreno postrojenje za kompostiranje	-	-	-	-	5,1-10,5	-	-
Kompostiranje u laboratorijskim razmjerima	0,08	0,03	0,22	7,2	1,3	-	-
Zeleni otpad							
Zatvoreno postrojenje za kompostiranje	-	-	-	240	-	28	-
	116	-	-	-	2720	485	-
Otvoreno postrojenje za kompostiranje	0,85-10	0,15-5,4	0,18-0,87	40-150	4-71	28-35	-
	-	-	-	420	-	16	-
	-	44,7-52,8	-	-	-	-	-
	0,53-1,15	0,02-0,26	0,03-0,25	-	6,5-24,1	1,5-2,4	-
	-	-	-	970-1105	887-980	46-372	15-119
	75,7	-	-	-	824	-	-
Kompostiranje u laboratorijskim razmjerima	0,29	0,06	0,26	250	107	-	-
	18-68	10-46	0,55-0,67	-	400-1,100	-	-
	0,98	0,1	0,11	-	-	-	-
Mulj nastao pročišćavanjem otpadnih voda							
Zatvoreno postrojenje za kompostiranje	1,46-43,4	0,36-17,4	0,2-0,59	345-18 570	218-21 180	7-88	-
Otvoreno postrojenje za kompostiranje	126-140	70-72	0,54	-	-	-	-
Digestat	1,88-4,40	-	-	470-1110	443-1091	-	-
Nedefinirano	83-107	-	0,2-0,3	-	-	-	-
	0,42-7,25	0,07-2,3	0,28-0,38	-	-	-	-
	0,085-5,36	0,1-0,5	-	-	-	-	-

Mješoviti komunalni kruti otpad sastoji se od svih otpadaka koji se preusmjeravaju na odlagalište otpada [30]. Dvorišni otpad uglavnom se sastoji od grana, trave, lišća, rezane

živice i sl., dok se zeleni otpad sastoji i od dvorišnog otpada i od ostataka hrane [19,31]. Digestat je materijal koji ostaje nakon anaerobne razgradnje biorazgradive sirovine.

Dušik i organska tvar općenito se smatraju kao dva glavna onečišćivača koja se nalaze u procjednim vodama iz procesa kompostiranja [20,30]. Kemijska potreba za kisikom (KPK) vrlo je promjenjiva, a dobivene vrijednosti variraju između 0,08 i 185 g O<sub>2</sub>/L. Stoga ispuštanje procjednih voda u prirodne recipijente može potencijalno iscrpiti razinu kisika uzrokujući ugibanje biljaka, riba i drugih vodenih organizama [32]. Prosječna koncentracija KPK je znatno veća u procjednim vodama od miješanog komunalnog otpada (48 g O<sub>2</sub>/L) nego u procjednim vodama dvorišnog otpada (29 g O<sub>2</sub>/L). Ova se razlika može objasniti manjom biorazgradivošću dvorišnog i zelenog otpada, što je uzrokovano velikim udjelom celulozne biomase. Da bi se procijenila biorazgradivost u procjednim vodama, mjeri se omjer BPK<sub>5</sub>/KPK. Omjer iznad 0,5 smatra se lako biorazgradivim, a omjer manji od 0,1 smatra se teško biorazgradivim [19]. Prosječni omjer BPK<sub>5</sub>/KPK procjednih voda za kompostiranje je 0,33 pa se takva voda smatra umjereno biorazgradivom otpadnom vodom [33]. Izluženi dušik tijekom mikrobiološkog raspadanja organske tvari uglavnom se nalazi kao otopljeni organski dušik koji se sastoji od bjelančevinastih spojeva i amina integriranih u fulvinske i humusne tvari te od amonijeve soli [7,34]. Iz tablice 1.1, ukupna koncentracija dušika po Kjeldahlu (*eng.* Total Kjeldahl Nitrogen, TKN) izmjerena u procjednim vodama od kompostiranja mulja iz uređaja za obradu otpadnih voda kreće se od 7,2 do 18 570 mg N/L . Udio organskog dušika koji se nalazi u obliku amonijaka (omjer NH<sub>4</sub>/TKN) iznosi 0,57 ± 0,19 mg N-NH<sub>4</sub>/mg N<sub>org</sub>. Preporučeni TKN kriteriji SAD-a za rijeke i potoke variraju između 0,12 i 2,18 mg N/L, što je 1000 puta niže od koncentracija pronađenih u procjednim vodama za kompostiranje. Iz tablice 1.1, ukupna koncentracija fosfora izmjenog iz različitih procjednih voda iznosi od 0,52 do 485 mg P/L. Ovaj fosfor uglavnom potječe od razgradnje lako biorazgradivog organskog otpada kao što je zeleni otpad. Najviša koncentracija fosfora izmjerena je u procjednoj vodi koja potječe od zelenog otpada, kompostiranog u zatvorenom prostoru (485 mg P/L) [26]. Iako fosfor ne predstavlja izravnu opasnost za vodeni život, povećana koncentracija fosfora u vodenom okolišu utječe na širenje algi i cijanobakterija, što zauzvrat ubrzava eutrofikaciju vodenog okoliša. Prema US-EPA (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) preporučena vrijednost ukupnog fosfora (*eng.* Total Phosphorus, TP) za rijeke i potoke varira između 0,01 i 0,128 mg P/L, što je također 1000 puta niže od prosječne koncentracije procjednih voda iz procesa kompostiranja.

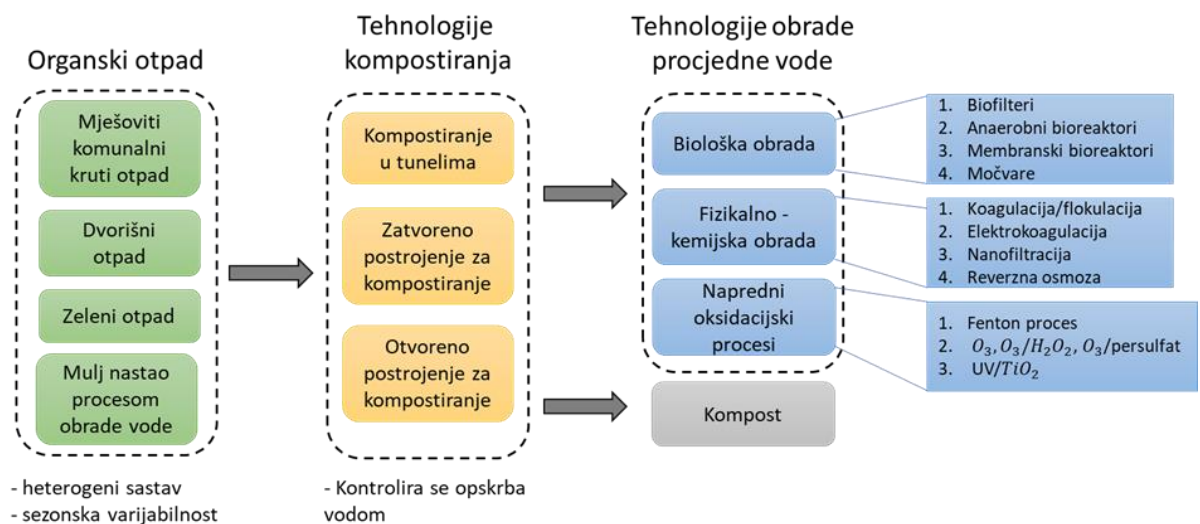


## 1.5. Gospodarenje procjednim vodama i njihova obrada

Najbolje rješenje za dobro gospodarenje procjednim vodama je dizajniranje postrojenja za kompostiranje na način da se nastanak procjedne vode svede na minimum, a nastala procjedna voda ponovno upotrijebi. Time je obrada procjedne vode potrebna samo u krajnjem slučaju. Kako bi se nastajanje procjednih voda svelo na minimum, postrojenje bi trebalo biti dizajnirano na način da se kišnica i otopljeni snijeg ne miješaju s organskim otpadom i kompostom. Pri tome se sugerira koristiti odgovarajuća smjesa sirovine za kompost, a koja ne uključuje upotrebu previše vlažnih materijala niti dodavanje puno vode u smjesu. Također, sadržaj vlage u kompostu ne bi trebao prelaziti 65% [35]. Procjedne vode nastale tijekom procesa kompostiranja mogu se ponovno uvesti u proces zajedno s kompostnom sirovinom, kako bi se osigurala kontrola vlažnosti i optimizacija procesa.

Višak procjednih voda koje se ne mogu ponovno koristiti mora se tretirati prema standardu koji ne utječe na okoliš. Razvijene su različite tehnologije obrade koje su posebno prilagođene za tretiranje procjednih voda iz komposta. Ove su tehnologije podijeljene u tri različite kategorije:

- biološka obrada
- fizikalno-kemijska obrada
- napredne tehnologije.



Slika 1.2 Slikovit prikaz vrsta organskog otpada, tehnologija kompostiranja te tehnologija za obradu procjednih voda nastalih tijekom kompostiranja [9]

U nastavku će se nešto više reći o tehnologijama obrade procjednih voda iz procesa kompostiranja.

#### 1.5.1. Biološka obrada

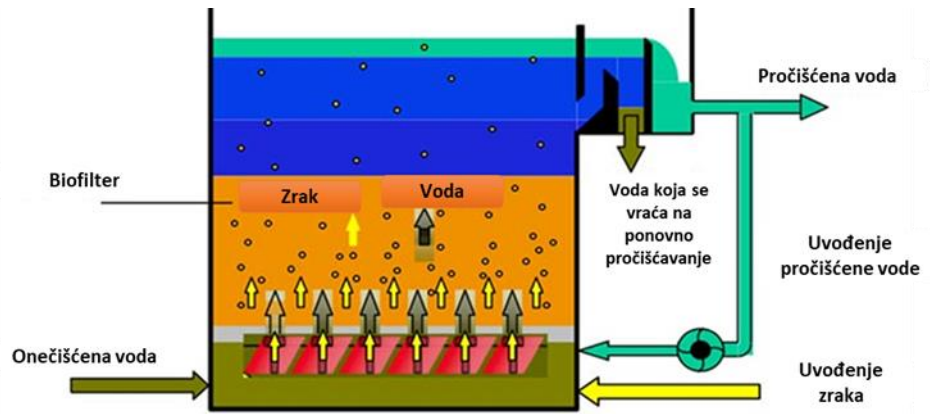
Sekundarna ili biološka obrada obuhvaća biološke postupke u kojima se djelovanjem mikroorganizama uklanjaju otopljeni organski i anorganski sastojci te suspendirane čestice preostale nakon primarne obrade. Primjenjuju se biološki aerobni i anaerobni postupci, a temeljeni su na različitom odnosu mikroorganizama prema otopljenom kisiku.

Niži operativni troškovi i jednostavan rad bioloških tehnologija pročišćavanja otpadnih voda, u usporedbi s fizikalno-kemijskim i naprednim tehnologijama pročišćavanja, čine tehnologije biološkog pročišćavanja atraktivnim za kompostišta kojima su potrebne jeftinije mogućnosti obrade procjednih voda. Međutim, unatoč tim prednostima, biološka obrada zahtijeva veliko hidrauličko vrijeme zadržavanja (*eng.* Hydraulic Retention Time, HRT > 48 h) te nastaje velika količina mulja koji se treba zbrinuti.

Izbor odgovarajuće biološke obrade temelji se na omjeru  $C_{BPK5}/N/P$ . Za omjer 100/5/1 preporučuje se aerobna biološka obrada [36], a za omjer 250 do 500/5/1, preporučuje se anaerobna obrada [37]. Učinkovitost biološke obrade procjednih voda iz procesa kompostiranja ovisi i o izvedbama bioloških procesa.

#### *Biofilteri*

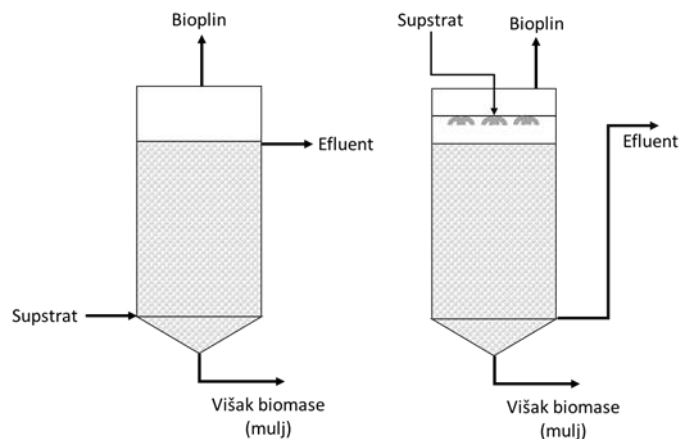
Biofilteri su reaktori sa slojem ispunjenim različitim medijima u kojima se filtrira procjedna voda iz komposta. Mediji pospješuju rast mikroba i povećavaju kontaktnu površinu između biofilma i procjednih voda. Sa smjesom treseta, zrelog komposta i vermikulita u omjeru 35/35/30 postiže se uklanjanje 95%  $BPK_5$ , 48% KPK i 57% amonijakalnog dušika [36]. Prednost ove tehnologije su prihvatljivi investicijski i operativni troškovi. Međutim, stope hidrauličkog punjenja su niske, što znači da bi veličina takvog sustava bila izuzetno velika za velike kompostane. Nadalje, uklanjanje KPK nije dovoljno, što znači da bi bila potrebna daljnja obrada. Na slici 1.3 prikazana je shema biofilitarskog postrojenja.



Slika 1.3 Shema izvedbe biofiltarskog postrojenja [38]

### Anaerobni bioreaktori

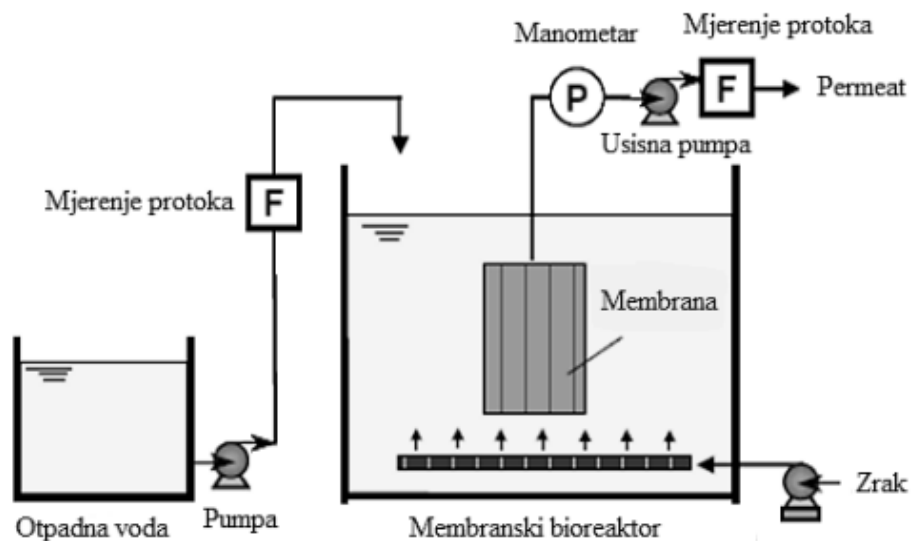
Anaerobni bioreaktori (AB) predstavljaju izvedbe biološke razgradnje organske tvari u anaerobnim uvjetima. Anaerobna digestija privlači sve veću pozornost budući se njome dobiva upotrebljivi bioplin, pokazuje visoku učinkovitost uklanjanja KPK te nastaju manje količine mulja [39]. U obradi procjednih voda koriste se dva jednostavna anaerobna sustava kao što je ACSTR (*engl.* Anaerobic Continuous Stirred Tank Reactor, ACSTR) [39] i šaržni reaktor za anaerobno sekvenciranje (*engl.* Anaerobic Sequencing Batch Reactor, ASBR) [40,41,42], te složeniji anaerobni sustavi kao što su: EGSB (*engl.* Expanded Granular Sludge Bed reactor, EGSB) [20], AMBR (*engl.* Anaerobic Migrating Blanket Reactor, AMBR) [42;43] i anaerobni bioreaktor s protokom uz nepokretni sloj [37]. Učinkovitost uklanjanja KPK kod jednostavnih anaerobnih sustava je u rasponu od 71-81% za ASBR [41] te 87% za ACSTR [30]. Kod složenijih izvedbi, kao što je AMBR, učinkovitost uklanjanja KPK je 97%, a BPK čak 99,4% [43].



Slika 1.4 Shematski prikaz izvedbe anaerobnog bioreaktora [44]

## Membranski bioreaktori

Alternativna tehnologija anaerobnim bioreaktorima, poznata po visokoj učinkovitosti uklanjanja KPK i mogućnosti obrade pročišćavanja otpadnih voda s nižom biorazgradljivošću je membranski bioreaktor (MBR). MBR (Slika 1.5) tehnologija temelji se na kombinaciji bioloških procesa pročišćavanja sa aktivnim muljem i odvajanjem biomase i drugih suspendiranih tvari membranskom filtracijom. Membrana služi za potpuno uklanjanje TSS-a (ukupno raspršenih tvari) i kao prepreka prolasku mikroorganizma [41].



Slika 1.5. Shematski prikaz rada membranskog bioreaktora [45]

Međutim, kod MBR postoji veliki operativni problem - obraštanje membrane [42,46]. Uporabom znatog aktivnog ugljena unutar MBR smanjuje se obraštanje membrane, a istovremeno se uklanja značajna razina organskih spojeva koji se nalaze u procjednim vodama iz procesa kompostiranja [42]. U primjeni su različite izvedbe MBR reaktora: sekvencijalni bioreaktori (SBR) [32,41,47] i aerobni spremnik (*eng.* Aerobic tank) [26,48] u kombinaciji s uronjenim membranama te aerobno-anaerobni bioreaktori u kombinaciji s vanjskim membranama [46].

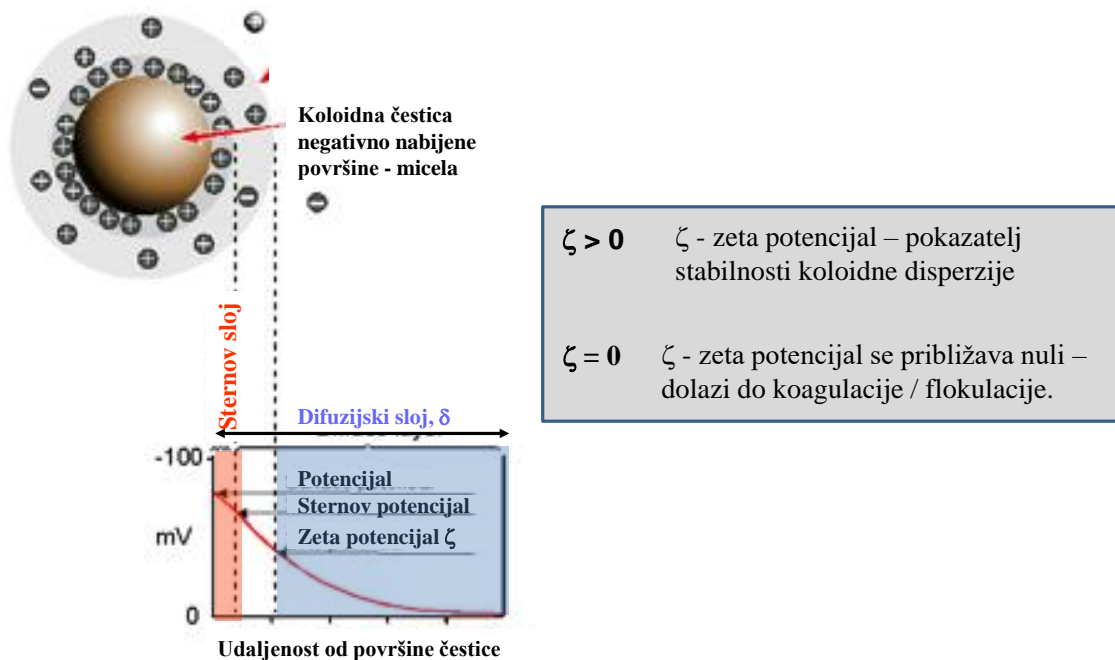
### 1.5.2. Fizikalno-kemijska obrada

Tehnologije koje se koriste u fizikalno-kemijskoj obradi procjednih voda iz procesa kompostiranja mogu se podijeliti u sljedeće kategorije:

- koagulacija-flokulacija
- elektrokoagulacija - flokulacija
- membranska filtracija.

### Koagulacija i flokulacija

Koagulacija je postupak destabilizacije koloida neutraliziranjem sila između čestica koje ih drže odvojeno, a flokulacija njihovo povezivanje u veće nakupine - flokule. Koloidna čestica predstavlja skup velikog broja molekula ili atoma neke komponente koji čini jezgru koloidne čestice, a jezgra je okružena dvostrukim električnim slojem iona. Procesima koagulacije stabilne koloidne čestice se destabiliziraju dodatkom anorganskih ili organskih kemikalija, koje utječu na električni dvostruki sloj, odnosno smanjuju energijsku barijeru između čestica. Radi povećanja veličine čestice, koagulacija je praćena flokulacijom (nakupljanjem) nestabilnih čestica u velike flokule. Stoga se koloidne čestice mogu lakše aglomerirati. Slikovit prikaz električnog dvostrukog sloja i nastajanja elektrokinetičkog (zeta) potencijala  $\zeta$  dat je na slici 1.6.



Slika 1.6 Slikovit prikaz električnog dvostrukog sloja i nastajanja elektrokinetičkog (zeta) potencijala  $\zeta$  [49]

Zeta potencijal je pokazatelj stabilnosti koloidne disperzije. Kad se zeta potencijal približava nuli, dolazi do koagulacije/flokulacije. Destabilizacija koloidnih čestica može se ostvariti smanjenjem površinskog potencijala preko četiri mehanizma:

- a) mehanizam smanjenja debljine difuznog dvosloja (kompresija dvosloja)
- b) mehanizam adsorpcije uz neutralizaciju naboja
- c) mehanizam inkorporiranja (ugradnje) koloidnih čestica u talog (*engl. Sweep-floc*)
- d) mehanizam adsorpcije i međučestičnog povezivanja (premošćivanja).

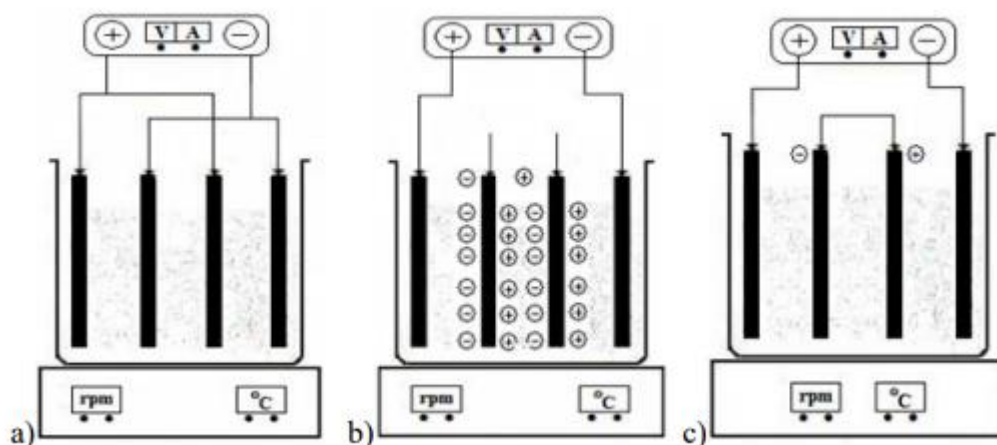
Kod procjednih voda vrlo često su prisutne koloidne suspenzije te se tehnološkim postupkom koagulacije i flokulacije nastoji uspostaviti ubrzano aglomeriranje te sedimentacija čestica, a postupak se izvodi u aparaturi JAR testa. Procesi koagulacije i flokulacije učinkoviti su za uklanjanje čestica iz procjednih voda, kao što su organske tvari velike molekulske mase (huminske kiseline, fulvinske kiseline), koloidi određenih tvari (glina), fosfor, itd.

Različiti koagulansi, kao što su željezov sulfat, željezov klorid, poli-željezov sulfat, stipsa i poli-aluminijev klorid, zajedno s dva komercijalna koagulansa K350CF i LT25, testirani su za uklanjanje KPK i TSS iz procjednih voda iz komposta. Upotrebom poli-željezovog sulfata pri vrijednosti pH = 11 i uz 2 g/L koagulansa, postignuto je uklanjanje KPK (49%) i TSS (51%) [50].

### *Elektrokoagulacija / flotacija*

Elektrokoagulacija – flotacija (ECF) je fizikalno-kemijska metoda obrade koja se temelji na provođenju istosmjerne struje preko elektroda (anode i katode) u onečišćenu otpadnu vodu, pri čemu dolazi do otapanja metalnih elektroda (spojenih monopolarnom ili bipolarnom vezom) koje uzrokuju koagulaciju štetnih tvari u otpadnoj vodi bez dodavanja kemijskih tvari (slika 1.7).

Dodatnom aeracijom kao i nastajanjem plinovitog vodika redukcijom vode na katodi dolazi do miješanja otopine i sprječavanja koncentracijske polarizacije. Prednosti ECF-a su: jednostavnost dizajna i rada, kraće vrijeme procesa, niska proizvodnja mulja, nema dodatka kemijskih reagensa (osim elektrolita) i brza sedimentacija. Međutim, primjena EFC-a za obradu procjednih voda nastalih tijekom procesa kompostiranja ograničena je na smanjenje KPK, uklanjanja fosfora i ukupne raspršene tvari (TSS).



Slika 1.7 Izvedbe EC reaktora: a) Monopolarne elektrode povezane paralelno (MP-P), b) Bipolarne elektrode povezane paralelno (BP-P), c) Monopolarne elektrode povezane serijski (MP-S) [51]

### Membranska filtracija

Membranska filtracija ima široku primjenu u industriji [52], uključujući obradu procjednih voda iz kompostiranja. Na kapacitet filtracije (protok i uklanjanje) membranskih tehnologija značajno utječu molekulska masa i proizvodni materijali membranskih slojeva [53]. Glavne prednosti membranske filtracije su komercijalna dostupnost membrana (*engl.* Molecular weight cut-off, MWCO) i proizvodnja pročišćene vode (permeata) konstantne kvalitete. Unatoč kontinuiranom poboljšanju membrana, visoki operativni troškovi u usporedbi s konvencionalnim biološkim tretmanima, kao i obraštanje membrana i dalje su glavni nedostaci tehnologija membranske filtracije. Nadalje, javlja se i problem zbrinjavanja zaostale koncentrirane otopine nakon obrade membranskom filtracijom.

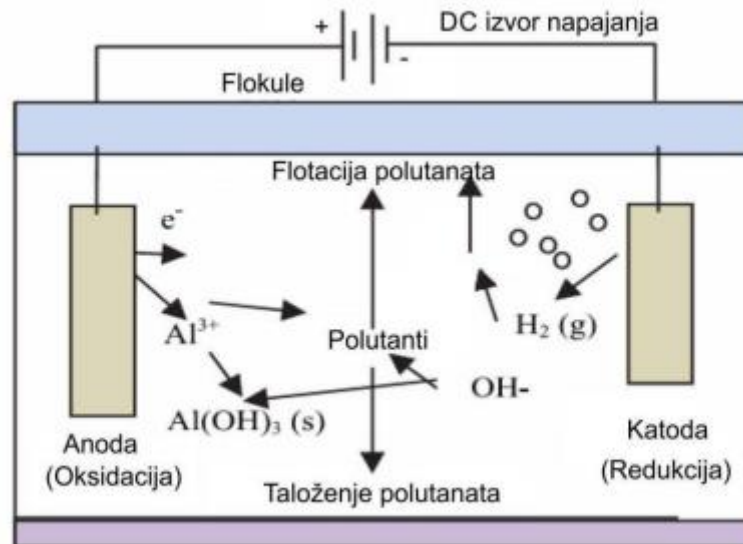
### 1.5.3. Napredne tehnologije

Napredni oksidacijski procesi (*eng.* Advanced Oxidation Processes AOP) razlikuju se od konvencionalnih oksidacijskih procesa po svojoj sposobnosti proizvodnje hidroksilnih radikala koji su vrlo reaktivno oksidacijsko sredstvo. Zbog svoje visoke reaktivnosti i neselektivnosti, hidroksilni radikali mogu učinkovito oksidirati organske tvari [54]. Stoga je tijekom posljednjih nekoliko desetljeća upotreba AOP-ova za obradu

složenih organskih onečišćenja u otpadnim vodama postala popularnija. Zbog visokog organskog sadržaja procjernih voda za kompostiranje, uporaba AOP-a kao primarne obrade nije korisna jer bi potrošnja oksidansa bila previsoka.

### 1.6. Uklanjanje onečišćenja iz procjernih voda metodom elektrokoagulacije

Elektrokoagulacija (EK) je tehnologija pri kojoj se u reaktoru pod utjecajem električnog polja iz žrtvovanih anoda, njihovim otapanjem oslobađaju kationi potrebni za postupak koagulacije i flokulacije onečišćenih tvari prisutnih u vodi (slika 1.8). Istovremeno na katodi dolazi do redukcije vode te nastaje vodik i  $\text{OH}^-$  ioni. Reakcijom  $\text{OH}^-$  iona i kationa nastaju stabilni hidroksidi. Također se zbog anodne reakcije, na površini katode stvaraju mjehurići plina, što potiče elektroflotaciju (EF). Učinkovitost postupka elektrokoagulacije ovisi o nekoliko osnovnih parametara kao što su: tip elektrode, gustoća struje, koncentracija elektrolita, pH, udaljenost elektrode, vrijeme reakcije i raspored elektrode. Međutim, kao najvažniji čimbenik koji utječe na ukupnu učinkovitost postupka elektrokoagulacije smatra se vrsta korištene elektrode [55]. Korištenje tzv. žrtvovanih anoda glavna je razlika između EK i svih drugih tehnologija za pročišćavanje vode temeljene na elektrolizi [56,57,58,59,60].



Slika 1.8. Shematski prikaz elektrokoagulacije i elektroflotacije [61]

Elektrokoagulacijom i elektroflotacijom se postiže uklanjanje visoko molekularnih huminskih kiselina i suspendirane tvari što se manifestira kroz značajno uklanjanje boje



i mutnoće. Na ovaj način, ovisno o vrsti elektroda, uklanjaju se i teški metali, fosfati i fluoridi [62].

### 1.6.1. Anodni materijal

Obično se kao materijali elektrode koriste Al, Fe i / ili SS (nehrđajući čelik) [56,63,64]. Razlog njihove učestalosti je dostupnost, niski troškovi nabave i održavanja, netoksičnost i dokazana učinkovitost [65,66]. Povremeno se koriste i drugi metali, kao što je primjerice Mg [67,68]. U nastavku će se reći nešto više o aluminiju i željezu kao elektrodnom materijalu.

#### *Al - elektroda*

Aluminij kao anoda se podvrgava elektrolizi pri čemu dolazi do otapanja aluminija i nastajanja aluminijskih trovalentnih iona. Primarna elektroliza je popraćena spontanom hidrolizom te se ovisno o pH vrijednosti otopine dobiju različite čestice. Anodne reakcije uzrokuju da je otopina blago kisela u blizini anode, dok je u blizini katode blago alkalna zbog izlučivanja vodika i proizvodnje  $\text{OH}^-$  iona. Kada je početna pH vrijednost otopine jako kisela ( $\text{pH} < 3$ ) ili jako alkalna ( $\text{pH} > 11$ ), ne dolazi do značajne promjene u početnoj pH vrijednosti. Međutim, kada je početna pH vrijednost kisela, očekuje se da će pH porasti tijekom cijelog EK postupka. Kada je početna pH vrijednost alkalna, očekuje se da će se pH smanjiti tijekom EK postupka. Stoga se EK pomoću aluminijske anode smatra neutralizatorom pH [56,69,70,71].

#### *Fe - elektroda*

Za razliku od aluminijskih anoda, željezo se može otopiti u obliku dvovalentnih ili trovalentnih kationa. Ovisno o pH otopine i potencijalu čestice, kationi procesom hidrolize tvore netopljive spojeve željeza. Tijekom EK, proizvodnjom  $\text{OH}^-$  iona, na katodi privremeno raste vrijednost pH, prije nego što ga  $\text{Fe}^{2+}$  koji je nastao na anodi potroši. Time se ubrzava proces oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$ , a pH se smanjuje proporcionalno potrošnji  $\text{OH}^-$  iona na anodi. U prijašnjim istraživanjima je dokazano da je pri niskom pH (6.5 - 7.5) brzina oksidacije i hidrolize  $\text{Fe}^{2+}$  spora, što dovodi do povećanja pH otopine i stvaranja čestica topivih iona željeza i netopljivog  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  /  $\text{FeOOH}(\text{s})$ . Nakon što

vrijednost pH postane lužnata (oko 8,5) te završi oksidacija željeznih iona, slijedi taloženje  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{FeOOH}(\text{s})$  [63,69,72,73,74,75,76,77].

#### 1.6.1.1. Reakcije na elektrodama

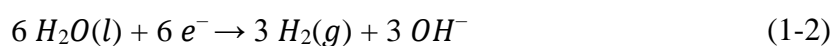
Glavne elektrolitske i elektrokemijske reakcije koje se odvijaju primjenom Al i Fe elektroda u elektrokoagulacijskom postupku prikazane su u jednadžbama (1-1) - (1-9) [56,63,79].

*Reakcijske faze na aluminijskoj elektrodi:*

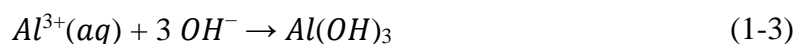
➤ Na anodi:



➤ Na katodi:

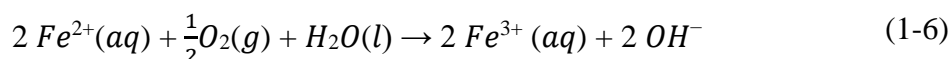


➤ Percipitacija/taloženje:



*Reakcijske faze na željeznoj elektrodi:*

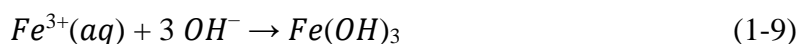
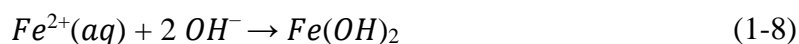
➤ Na anodi:



➤ Na katodi:

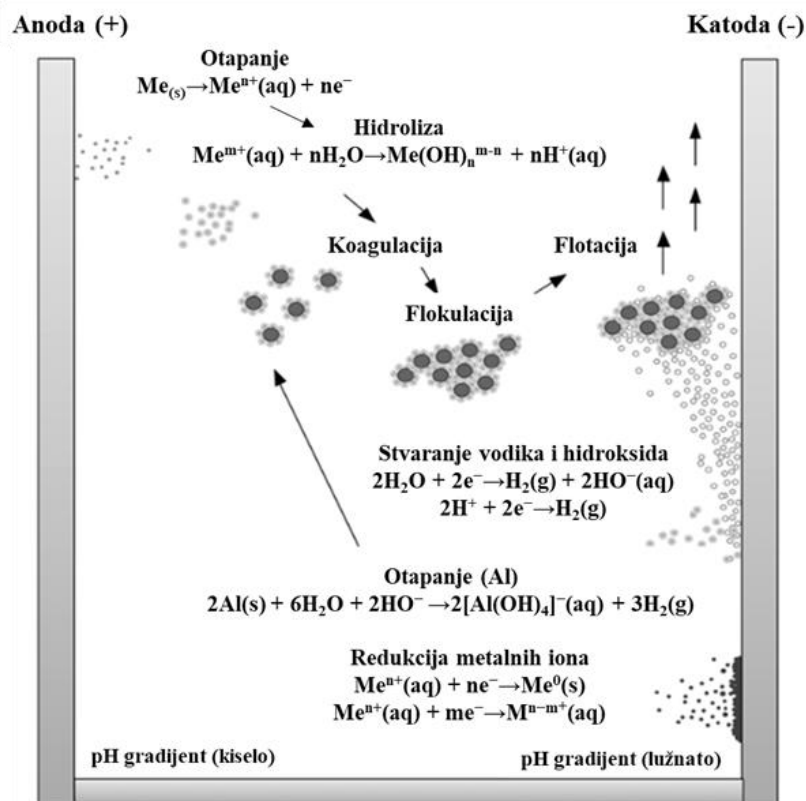


➤ Percipitacija/taloženje:



Iz jednadžbe (1-5) se vidi da željezo može oksidirati izravno u  $\text{Fe}^{3+}$  na anodi. Ta je reakcija ipak vrlo nepovoljna u usporedbi s oksidacijom do  $\text{Fe}^{2+}$ , kako je prikazano u jednadžbi (1-4). U zbroju reakcija, jednadžba (1-6), otopljeni kisik u otopini može uzrokovati oksidaciju elektrogeneriranog  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$  [69]. Osim gore navedenih glavnih

reakcija, može se dogoditi i niz sporednih reakcija, kao što je izravna redukcija metalnih iona na katodama u EK [70,78,79]. Zbog tih popratnih reakcija, posebno proizvodnje OH<sup>-</sup> iona, kao što je prikazano u jednadžbi (1-7), postupak EK može klasično neutralizirati tretiranu vodu. Promjena pH vrijednosti značajna je na početku eksperimenta EK, dok se pri njegovom kraju obično postiže stabilno stanje. Prethodnim istraživanjima utvrđen je veći porast pH otopine pri korištenju Fe anoda, u usporedbi s Al anodama. Smatra se da je smanjenje pH otopine posljedica stvaranja aluminata (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>), koji konzumira OH<sup>-</sup> ione [56,64,78,79,80,81].



Slika 1.9 Slikovit prikaz reakcija koje se odvijaju tijekom elektrokoagulacije. [82]

### 1.6.2. Faradayev zakon

Kako bi se postigao optimalan odnos između vremena trajanja procesa i stupnja uklanjanja potrošnje energije, potrebno je optimizirati značajne radne parametre:

- vrstu elektrode,
- ukupnu površinu elektrode,
- razmak elektroda,

- struju,
- trajanje procesa.

Teorijski, masa otopljenog metala anode [g] može se izračunati pomoću Faradayevog zakona, koji je prikazan jednadžbom (1-10):

$$m(\text{metal}) = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (1-10)$$

gdje je:

- m – masa metalnih iona generirana u elektrolitičkoj ćeliji, g
- I – struja, A
- t – trajanje procesa, s
- M – molekularna masa metala anoda, g/mol
- z – broj elektrona u reakciji na elektrodi
- F – Faradayeva konstanta, 96485 C/mol.

Kao što je prikazano u jednadžbi (1-10), količina otopljenog metala može se izravno prilagoditi promjenom primijenjene struje, što omogućuje i olakšava automatizaciju EK procesa [63,64,72].

### 1.6.3. Prednosti i nedostaci elektrokoagulacije

Prednosti EK su:

- Investicijski troškovi, troškovi energije i tretmana za EK sustave su niski zbog njihove male veličine. Obično nisu potrebni veliki bazeni za miješanje ili sedimentaciju.
- EK sustavi mogu biti automatizirani i hibridizirani s drugim metodama, a vrlo jednostavni u dizajnu te su stoga njihovi troškovi održavanja vrlo niski [83,63,72,84].
- Izbjegavanje kemijskih dodataka (osim dodataka elektrolita, npr. NaCl), što čini EK „zelenom tehnologijom“. Zapravo se elektron može smatrati jedinim korištenim kemijskim sredstvom, čime se sprječava sekundarno zagađenje [83,63,72].

- U odnosu na kemijsku koagulaciju, primjenom EK je moguće ukloniti znatno sitnije čestice jer električno polje izaziva njihovo brže gibanje i sudaranje, čime se povećava učinkovitost procesa njihove agregacije [83,63,72,84]
- Mjehurići nastali u procesu EK nose prisutne tvari na površinu, gdje su one koncentrirane te se lakše koaguliraju i uklanjaju [83,63,72,84].
- EK značajno smanjuje volumen proizvedenog mulja. Osim praktičnosti donosi i ekonomske uštede, budući se nastali mulj mora dodatno obraditi [83,63,72,84].
- Dobiveni mulj je bolje kvalitete: manjeg vodenog sadržaja, mnogo većih i stabilnijih nakupina (flokula) s boljim karakteristikama taloženja [83,63,72].

*Nedostaci EK:*

- Troškovi obrade podložni su promjeni ako se cijene električne energije i metala značajno promijene [83,63,72,84].
- Potreba da se povremeno zamijene elektrode jer se oksidiraju i troše pri EK [83,63,72].
- Neujednačeno otapanje anoda može ometati učinkovitost EK. Sklonost pasivaciji, posebno kod Al elektrode, može dovesti do stvaranja oksidnog filma na površinama elektroda [86]. Time se sprječava razmjena elektrona i otapanje metala, što rezultira povećanjem potrošnje električne energije. Iako još uvijek ne postoji univerzalno rješenje ovog problema, periodičnim čišćenjem elektroda može se spriječiti inertnost te korištenjem alternativne pulsne struje (APC) [73,63,72,85,87,88]
- Potreba za adekvatnom vodljivošću vode postiže se dodatkom elektrolita [83]. Industrijske otpadne vode često imaju visoku vodljivost zbog visokih koncentracija iona. Međutim, prirodnim vodama i slabo zagađenim otpadnim vodama se vodljivost mora podići dodatkom elektrolita. Zbog svoje niske cijene, dostupnosti i netoksičnosti, NaCl je najčešći korišteni potporni elektrolit, a uz njega  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [75].

#### 1.6.4. Uporaba zeolita pri uklanjanju teških metala iz otpadnih voda

Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani mikroporozni alumosilikati s otvorenom trodimenzionalnom kristalnom strukturom sačinjenom od aluminijevih i silicijevih atoma spojenih preko zajedničkih kisikovih atoma. Prirodni zeoliti nastajali su milijunima godina hidrotermalnom kristalizacijom te djelovanjem vulkanskog pepela i slane i slatke vode. Iako prirodni zeoliti imaju manju primjenu od sintetskih, pronalaženje velikih prirodnih depozita širom svijeta čini ih vrlo interesantnim za komercijalnu primjenu zbog jednostavne i ekonomski prihvatljive eksploatacije budući da se radi o površinskim kopovima.



Slika 1.10. Zeolitni minerali zastupljeni u prirodi [89]

Prirodni zeoliti imaju niz prednosti pred drugim materijalima u uklanjanju kationa teških metala iz otpadnih voda jer su lako dostupni, imaju veliki kapacitet izmjene iona te pokazuju izvrsnu selektivnost za različite katione pri niskim temperaturama što je popraćeno otpuštanjem netoksičnih izmjenjivih kationa (K, Na, Ca, Mg) u okoliš. Učinkovitost uklanjanja iona metala iz otpadnih voda ovisi o mnogim čimbenicima kao što su: koncentracija iona metala u otpadnim vodama, pH vrijednost sustava, prethodna kemijska ili toplinska modifikacija zeolita i količina vode koju treba pročistiti [89]. U ovom radu zeolit se dodaje da potpomogne elektrokoagulaciju te da ukloni amonijak iz procjednih voda.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

U ovom radu ispitivana je procijedna vode nastala tijekom procesa kompostiranja biootpada. U prvom dijelu rada su ispitivane količine te karakterizacija nastale procijedne vode, a u drugom dijelu rada je provedena obrada simulirane procijedne vode procesom elektrokoagulacije i koagulacije s i bez dodatka zeolita.

## 2.1. Opis procesa kompostiranja

Za proces kompostiranja korišten je biootpad prikupljen u studentskoj menzi Kampus u okviru Studentskog centra Sveučilišta u Splitu. Biootpad se sastojao od: kore luka, zelene salate, krastavca, rajčice, naranče i taloga kave (slika 2.1.a). Ukupna masa biootpada bila je 23 kg. Biootpad je samljeven pomoću sjeckalice (slika 2.1.b), izmiješan te raspodjeljen na dva uzorka jednake mase.



a)



b)

Slika 2.1. a) Biootpad, b) sjeckalica Hurricane HMH-E 2440

Jedan dio uzorka smješten je u otvorenu posudu pravokutnog oblika (30x45x35cm) i izmiješan sa slamom kao strukturnim materijalom (uzorak A), dok je drugi uzorak izmiješan s piljevinom kao strukturnim materijalom te smješten u rotirajući bubanj kompostera ručne izrade (uzorak B). Dimenzije konstrukcije su: 95x108x50cm, a dimenzije bubnja su: D (duljina) = 80 cm, R (promjer) = 48 cm, V (volumen) = 150 L.



Izgled otvorene posude, u kojoj je bio kompost A i kompostera s rotirajućim bubnjem su dani na slici 2.2.



a)



b)

Slika 2.2 Izvedbe procesa kompostiranja: a) otvorena posuda, b) rotacijski komposter

Tijekom kompostiranja dodavana je piljevina zbog bolje regulacije vlažnosti te organsko gnojivo „Biogarden“ u cilju podešavanja C/N omjera. Vlažnost kompostne mase svakodnevno je određivana testom gnječnja. Test gnječnja jednostavna je metoda za približno određivanje stanja vlažnosti kompostne mase:

- ako se stiskom šake može ocijediti voda iz kompostne mase, kompostna masa je previše vlažna
- ako se nakon otpuštanja šake kompostna masa zadržava oblik šake, stupanj vlažnosti je dobar
- ako se prilikom stiska ne osjeti vlažnost, a nakon otpuštanja šake se mrvi, vlage je premalo.

Proces kompostiranja je trajao 26 dana tijekom kojih se svakodnevno vršilo ručno miješanje 2-3 puta dnevno uz dodavanje vode po potrebi. Tijekom procesa kompostiranja sakupljeni su uzorci kompostne mase i procjedne vode. Oznake uzoraka i vrijeme uzorkovanja kompostne mase naznačeni su u tablici 2.1, a njihova analiza i obrada rezultata je obrađena u literaturi br. [16]. Također u tablici su naznačeni i volumeni nastale procjedne vode.

Tablica 2.1. Oznake uzoraka i vrijeme uzorkovanja kompostne mase

Vrijeme kompostiranja	Datum	Oznaka uzorka kompostne mase	$w(\text{H}_2\text{O}) / \%^*$	Volumen nastale procjedne vode, mL
1. dan	18. 6. 2020.	A <sub>0</sub>	72,84	-
	18. 6. 2020.	B <sub>0</sub>	75,52	-
2. dan	19. 6. 2020.	-		1130
	19. 6. 2020.	-		1100
3. dan	20. 6. 2020.	-		440
	20. 6. 2020.	-		530
4. dan	21. 6. 2020.	-		100
	21. 6. 2020.	-		0
5. dan	22. 6. 2020.	-		0
	22. 6. 2020.	-		0
6. dan	23. 6. 2020.	A <sub>1</sub>	73,25	0
	23. 6. 2020.	B <sub>1</sub>	74,66	0
9. dan	26. 6. 2020.	A <sub>2</sub>	75,31	0
	26. 6. 2020.	B <sub>2</sub>	73,56	0
12. dan	29. 6. 2020.	A <sub>3</sub>	72,88	0
	29. 6. 2020.	B <sub>3</sub>	72,33	0
15. dan	02. 7. 2020.	A <sub>4</sub>	72,60	0
	02. 7. 2020.	B <sub>4</sub>	72,11	0
20. dan	07. 7. 2020.	A <sub>5</sub>	72,07	0
	07. 7. 2020.	B <sub>5</sub>	72,14	0
26. dan	13. 7. 2020.	A <sub>6</sub>	69,08	0
	13. 7. 2020.	B <sub>6</sub>	69,25	0
Napomena: nakon 4 dana nije uočeno nastajanje novih količina procjedne vode				
Napomena: podaci preuzeti iz literature br. [16]				

U uzorcima procjedne vode nastale tijekom drugog i trećeg dana određivani su sljedeći parametri: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK) te dušik po Kjeldahlu, a rezultati su dati u Tablici 3.1.

## 2.2. Obrada simulirane procjedne vode od kompostiranja biootpada

Budući da nastajanja procjedne vode tijekom procesa kompostiranja već od četvrtog dana pa na dalje nije bilo, u cilju ispitivanja obrade procjedne vode iz procesa kompostiranja, simulirana je procjedna voda od kompostne mase oznake A<sub>5</sub> i B<sub>5</sub>. Simulirana procjedna voda obrađena je postupkom koagulacije i elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita te su određivani sljedeći pokazatelji kakvoće vode: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK) te dušik po Kjeldahlu.

### 2.2.1. Priprema simulirane procjedne vode od kompostiranja biootpada

Uzorci komposta su uzeti iz kompostnih masa u otvorenoj posudi (A<sub>5</sub>) te u rotacijskom komposteru (B<sub>5</sub>). Masa svakog uzorka komposta bila je 100 g. Simulirana procjedna voda dobivena je protjecanjem destilirane vode kroz uzorke protokom od 3,33 mL/min (slika 2.3). Protjecanje vode trajalo je 480 min, a dobiveni volumen procjedne vode iznosio je 1600 mL. Dobivena procjedna voda bila je mutna zbog koloidnih čestica te smeđe boje.



Slika 2.3 Prikaz simulacije procjedne vode

U simuliranoj procjednoj vodi određeni su sljedeći pokazatelji kakvoće vode: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK) te dušik po Kjeldahlu. Rezultati su prikazani u tablici 3.1.

### 2.2.2. Obrada simulirane procjedne vode procesom elektrokoagulacije

Simulirana procjedna voda obrađena je postupkom elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita. Korišten je zeolit iz depozita Vranjska Banja, Srbija, veličine čestica 0,1-0,5 mm. Karakterizacija zeolita je prethodno objavljena u literaturi br. [90].

#### ***Postupak:***

Elektrokoagulacija je provedena u staklenoj čaši u koju je dodano 250 ml otopine simulirane procjedne vode te su uronjene elektrode od aluminijske legure koja se koristi za izradu žrtvovanih anoda. Dimenzije elektroda su:

- visina 5,9 cm
- širina 1,9cm
- debljina 0,6 cm

Elektrode su uronjene u otopinu do visine od 4,9 cm. Aktivna površina elektroda je:

$$4,9 \cdot 1,9 \cdot 2 + 4,9 \cdot 0,6 \cdot 2 + 1,9 \cdot 0,6 = 25,64 \text{ cm}^2$$

Razmak između elektroda je 3 cm. Prije uranjanja i nakon vađenja elektrode se važu na analitičkoj vagi. Rezultati vaganja elektroda su prikazani u tablici 3.2. Između svakog eksperimenta elektrode su isprane destiliranom vodom te uronjene u 0,1 mol/L otopinu HCl radi uklanjanja nečistoća.

Elektrokemijska obrada je provedena pri uvjetima:  $I = 0,1 \text{ A}$ ,  $U = 29,9 \text{ V}$ , kontaktno vrijeme  $t = 30 \text{ min}$ , uz lagano miješanje magnetnom miješalicom (slika 2.4). U eksperimentima sa zeolitom, masa dodanog zeolita iznosila je 5 g na 250 mL efluenta.



a)



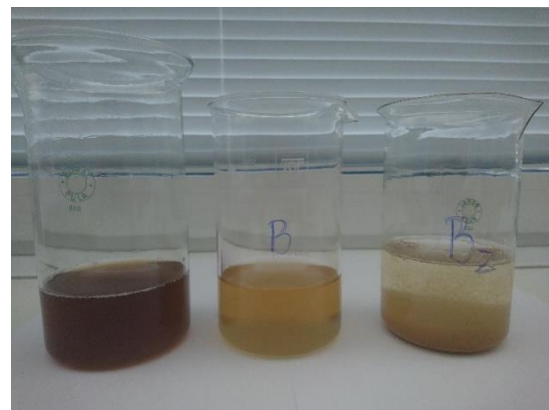
b)

Slika 2.4 Prikaz elektrokoagulacije bez (a) i s dodatkom zeolita (b)

Tijekom procesa elektrokoagulacije praćena je pH vrijednost i električna vodljivost, a nakon provedbe eksperimenta u efluentu su određivani sljedeći pokazatelji kakvoće vode: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK) te dušik po Kjeldahlu.



a)

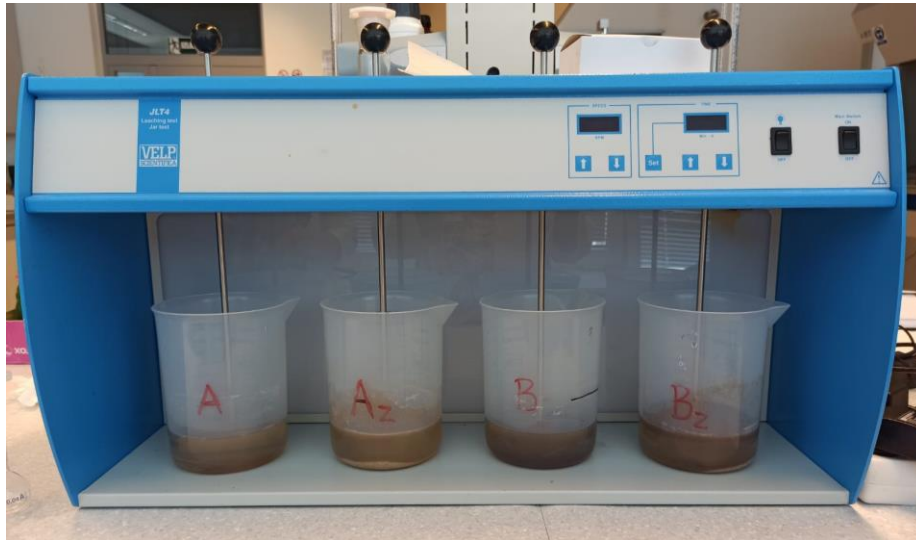


b)

Slika 2.5 Prikaz početnih uzoraka i uzoraka nakon provedene elektrokoagulacije bez i s dodatkom zeolita za: a) uzorak A, b) uzorak B

### 2.2.3. Obrada simulirane procjedne vode procesom koagulacije

Simulirana procjedna voda obrađena je postupkom koagulacije bez i s dodatkom zeolita. Koagulacija je provedena dodatkom koagulansa  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  korištenjem JAR uređaja (slika 2.6).



Slika 2.6 Prikaz procesa koagulacije u JAR uređaju

Kako bi se usporedila efikasnost koagulacije i elektrokoagulacije s i bez dodanog zeolita, masa dodanog koagulansa  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  izračunata je prema jednadžbi:

$$c(\text{Al}_{\text{sp}}) = \frac{I \cdot t \cdot M(\text{Al})}{F \cdot n \cdot V_{\text{otopine}}} \quad (2-1)$$

gdje je:

$I$  – gustoća struje, A

$t$  – vrijeme elektrokoagulacije, s

$M(\text{Al})$  – molarna masa aluminija, 26,98 g/mol

$F$  – Faradeyeva konstanta, 96 485,33 C/mol

$n$  – broj elektrona

$V_{\text{otopine}}$  – volumen otopine simulirane procjedne vode, 250 mL

$M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g/mol}$

$M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}) = 666,15 \text{ g/mol}$



$$c(\text{Al}_{\text{sp}}) = \frac{0,1\text{A} \cdot 3600\text{s} \cdot 26,98 \text{ g/mol}}{96485,33 \text{ C/mol} \cdot 3 \cdot 0,25\text{L}} = 0,1342 \text{ g/L}$$

a što odgovara množini aluminija od 4,9748 mmol/L.

Uzimajući u obzir stehiometriju te za volumen otopine od 0,4 L, masa dodanog koagulansa  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$  iznosi 0,9950 g.

### **Postupak:**

U četiri staklene čaše odmjere se volumeni od 400 mL procjedne vode od kompostne mase oznake A<sub>5</sub> i B<sub>5</sub> te se doda izračunata masa  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Zatim se postave u JAR uređaj na lagano miješanje. Radi usporedbe utjecaja dodataka zeolita, u dvije čase s oznakom A<sub>z</sub> i B<sub>z</sub> je dodano 5 g zeolita.

Analogno kao i kod procesa elektrokoagulacije, tijekom procesa koagulacije praćena je pH vrijednost i električna vodljivost, a nakon provedbe eksperimenta u efluentu su određivani sljedeći pokazatelji kakvoće vode: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK) te dušik po Kjeldahlu. U nastavku je opisan postupak određivanja navedenih parametara.

### 2.2.4. pH vrijednost

pH vrijednost je mjera kiselosti ili lužnatosti vodenih otopina. Ispitivanje pH vrijednosti provedeno je laboratorijskim pH metrom koji je prikazan na slici 2.6. Elektroda pH- metra se ispere destiliranom vodom, osuši te se uroni u uzorak. Nakon što se mjerenje stabilizira, očitava se vrijednost pH.



Slika 2.7 pH-metar tipa Mettler Toledo

Rezultati određivanja pH vrijednosti uzoraka tijekom koagulacije i elektrokoagulacije, bez i sa prisustvom zeolita, prikazani su u tablicima 3.3 i 3.4.

#### 2.2.5. Električna vodljivost

Recipročna je vrijednost električne otpornosti i izražava se u S/m ili  $\mu\text{S}/\text{m}$ . Električna vodljivost čiste vode je vrlo niska, ali ako voda sadrži ione otopljenih soli koji provode struju, električna vodljivost je znatno veća. Zbog toga ona može poslužiti kao pokazatelj ukupne koncentracije soli u vodi. Na vrijednost električne vodljivosti utječe temperatura. Standardna temperatura za određivanje je  $25^{\circ}\text{C}$ . Određivanje treba biti pri navedenoj ili što bližoj temperaturi. Na slici 2.7 prikazan je konduktometar korišten u navedenim mjerenjima.



Slika 2.8 Konduktometar tipa Mettler Toledo

Rezultati određivanja električne vodljivosti uzoraka nakon koagulacije i elektrokoagulacije, bez i sa prisustvom zeolita, prikazani su u tablicima 3.5 i 3.6.

#### 2.2.6. Mutnoća

Predstavlja mjeru koncentracije raspršenih (suspendiranih) organskih i anorganskih tvari, posebice čestica koloidnih veličina, zatim mikroorganizama, mjehurića plina, itd. Utječe na mogućnost prodiranja svjetlosti u stupcu vode. Mutnoća se određuje turbidimetrom koji mjeri intenzitet svjetlosti koju raspršene čestice prisutne u uzorku vode adsorbiraju,



a zatim raspršuju u svim smjerovima. Mutnoća se izražava u jedinicama NTU (engl. Nephelometric Turbidity Units). Na Slici 2.8 prikazan je turbidimetar korišten u navedenim mjerenjima.



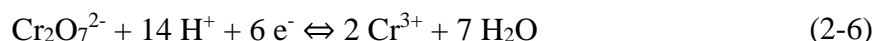
Slika 2.9 Turbidimetar

Rezultati određivanja mutnoće početnog uzorka, uzorka nakon koagulacije i elektrokoagulacije, bez i sa prisustvom zeolita, prikazani su u tablici 3.7.

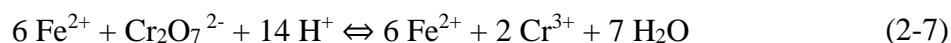
#### 2.2.7. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika je mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja razgradljivih i nerazgradljivih organskih tvari te anorganskih tvari u uzorku otpadne vode koje se mogu oksidirati jakim oksidacijskim sredstvom (bikromat ili permanganat). Izražava se kao masa potrošenog kisika (mg) po litri uzorka.

Za određivanje kemijske potrošnje kisika korištena je bikromatna metoda. Oksidacija s  $K_2Cr_2O_7$  provodi se uz  $H_2SO_4$  ključanjem uzorka uz refluks, uz  $Ag_2SO_4$  kao katalizator koji potpomaže oksidaciji organskih tvari i  $HgSO_4$  koji služi za uklanjanje interferencija klorida. Oksidacija tvari sa  $K_2Cr_2O_7$ , uz njegovu redukciju se odvija prema reakciji:



Višak bikromata se titrira s otopinom amonij željezo(II)sulfat heksahidrata,  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  uz indikator feroin prema reakciji:



***Potrebne kemikalije:***

- 0,0417 mol/L otopine  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- nekoliko zrnaca  $\text{HgSO}_4$
- koncentrirana  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$
- indikator feroin
- 0,025 mol/L otopina Mohrove soli.

***Potrebni uređaji i pribor:***

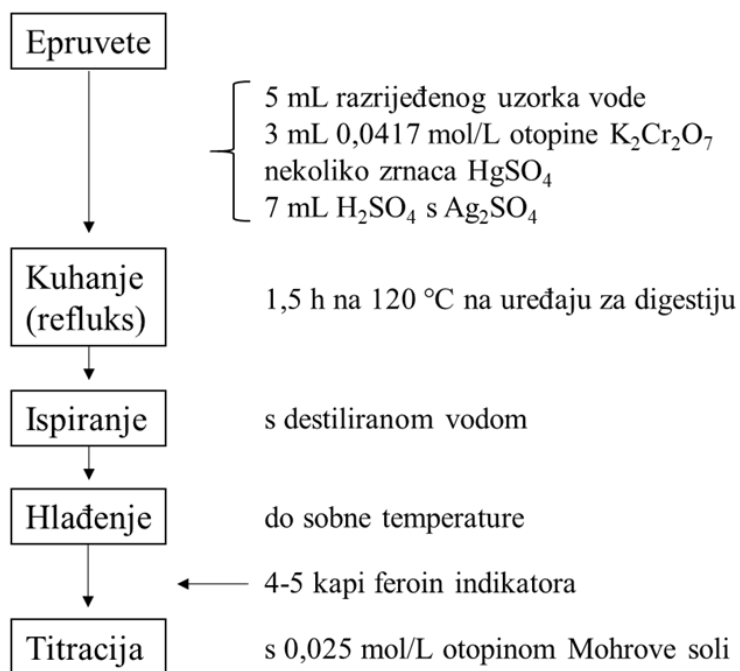
- odmjerna tikvica, 100 mL
- digestor
- 6 staklenih epruveta
- Erlenmayerove tikvice
- pipeta
- bireta
- kapaljka

***Postupak rada:***

10 mL uzorka se razrijedi u odmjerne tikvici od 100 mL, a zatim se u epruvete doda po 5 mL razrijeđenog uzorka, 3 mL otopine  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , nekoliko zrnaca  $\text{HgSO}_4$  te lagano uz stijenku 7 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Za pripremu slijepe probe se umjesto uzorka dodaje destilirana voda. Na epruvete se stavi povratno hladilo te se zatim kuha u digestoru 1,5 h na temperaturi od 120 °C što je prikazano na slici 2.4. Nakon što je završeno kuhanje, smjesa se ispere destiliranom vodom, a zatim se hladi do sobne temperature i titrira s Mohrovom soli uz feroin kao indikator do promjene boje iz žute u crvenu. Shema postupka određivanja KPK prikazana je na slici 2.10.



Slika 2.10 Kuhanje smjese u digestoru uz refluks



Slika 2.11 Shema postupka određivanja KPK

### ***Izračunavanje KPK:***

Kemijska potrošnja kisika izračunava se prema navedenoj formuli:

$$\text{KPK}_{\text{Cr}} = \frac{(b - a) \cdot c_{\text{Fe(II)}} \cdot f_{\text{Fe(II)}} \cdot \frac{1}{4} \cdot M(\text{O}_2) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-8)$$

gdje je:

b – volumen otopine Fe(II) utrošen za titraciju slijepa probe, mL

a – volumen otopine Fe(II) utrošen za titraciju uzorka, mL

$c_{\text{Fe(II)}}$  – koncentracija otopine Fe(II), 0,025 mol/L

$f_{\text{Fe(II)}}$  – faktor otopine Fe(II), 0,995

$M(\text{O}_2)$  – 32 g/mol

R – faktor razrijeđenja

$V_{\text{uzorka}}$  – volumen uzorka, 5 mL.

### ***Primjer proračuna KPK vrijednosti početnog uzorka simulirane procjedne vode A<sub>5</sub>(poč):***

$$b = 32,95 \text{ mL}$$

$$a = 30,15 \text{ mL}$$

$$c = 0,025 \text{ mol/L}$$

$$f = 0,995$$

$$R = 5$$

$$\underline{V_{\text{uzorka}} = 5 \text{ mL}}$$

$$\text{KPK} = ?$$

$$\text{KPK}_{\text{Cr}} = \frac{(32,95 - 30,15) \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,995 \cdot \frac{1}{4} \cdot 32 \text{ g/mol} \cdot 5 \cdot 1000}{5 \text{ mL}}$$

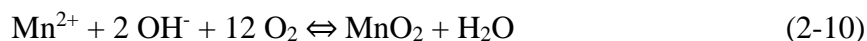
$$\text{KPK}_{\text{Cr}} = 557,20 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Rezultati određivanja KPK početnog uzorka simulirane procjedne vode, te uzoraka nakon koagulacije i elektrokoagulacije, sa i bez dodatka zeolita, prikazani su u tablici 3.8.

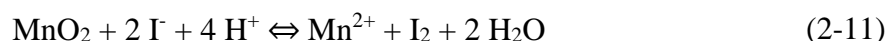
### 2.2.8. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK)

Organske tvari se u vodi mogu nalaziti u otopljenom i raspršenom obliku, a dijele se na razgradive (bjelančevine, ugljikohidrati, masnoće) i nerazgradive (organske kemikalije, naftni proizvodi, pesticidi). Razgradive organske tvari predstavljaju opasnost za prirodne vode jer se procesima oksidacije troši kisik otopljen u vodi. Stoga je potrebno odrediti količinu biorazgradive organske tvari, a to je moguće korištenjem kisikovog ekvivalenta organske tvari koji je određen preko biokemijske potrošnje kisika. Biokemijska potrošnja kisika je pokazatelj razgradive organske tvari, a predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20 °C u trajanju od pet dana. Izražava se kao masa potrošenog kisika (mg) po litri uzorka.

Za određivanje BPK<sub>5</sub> koristi se metoda po Winkleru. Naime u lužnatoj sredini kisik oksidira mangan(II) hidroksid do mangan(IV) oksida prema reakcijama:



Kada se otopina zakiseli, u prisutstvu KI se oslobađa ekvivalentna količina joda, koji se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz škrob kao indikator prema reakcijama:



#### **Potrebne kemikalije:**

- otopina  $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- lužnata otopina KI
- koncentrirana  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- pufer otopina
- otopina  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- otopina  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- otopina  $\text{CaCl}_2$
- otopina 0,025 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- indikator škrob

**Potreban pribor:**

- Winklerova boca
- pipeta
- bireta
- graduirana tikvica
- čaša.

**Postupak rada:**

Bakteriološki rast zahtjeva određenu količinu hranjivih tvari kao što su dušik, fosfor i tragovi metala te se u graduiranu tikvicu od 1 L, dodaje po 1 mL svake od sljedećih otopina hranjivih soli – pufer,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ . Nakon toga se mikropipetom doda uzorak uz zadano razrijeđenje i do oznake nadopuni destiliranom vodom koja je zasićena kisikom propuhivanjem zrakom.

Winkler-ove boce, koje imaju točno određeni volumen, pune se preko cijevi koja mora biti uronjena do dna. Cijev se izvadi u trenutku kada u bocama više ne bude mjehurića zraka. Prva boca se ostavi stajati pet dana u mraku na 20 °C, a u drugu se pomoću pipete doda 2 mL lužnate otopine kalijevog jodida i 2 mL otopine manganovog sulfata. Kalijev jodid i manganov sulfat je potrebno dodavati ispod površine vode. Boca se odmah zatvori i dobro promiješa okretanjem boce nekoliko puta te se ostavi stajati u mraku 5 minuta. Pri zatvaranju boce potrebno je paziti da ne zaostanu mjehurići zraka. Prilikom stajanja u mraku stvara se pahuljasti talog koji poprima smeđu boju. Kada se talog slegne, doda se 2 mL koncentrirane sulfatne kiseline, boca se zatvori i promiješa kako bi se talog otopio. Zatim se sadržaj prebaci u čašu, ispere s malo destilirane vode, doda se škrob kao indikator te se titrira natrijevim tiosulfatom do obezbojenja. Količina kisika nakon pet dana se odredi na isti način.

**Izračunavanje  $\text{BPK}_5$ :**

$\text{BPK}_5$  se računa prema navedenoj formuli:

$$\text{BPK}_5 = (\text{B}_2 - \text{B}_1) \cdot \text{R} \quad (2-13)$$

gdje je:

$\text{B}_2$  – mg  $\text{O}_2/\text{L}$  na početku (nulto vrijeme)

$\text{B}_1$  – mg  $\text{O}_2/\text{L}$  nakon pet dana

R – faktor razrjeđenja.

Vrijednosti  $B_2$  i  $B_1$  se računaju iz izraza:

$$O_2(\text{mg/L}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f \cdot \frac{1}{4} \cdot M(\text{O}_2)}{V_{\text{vode}} - V_{\text{reagensa}}} \cdot 1000$$

gdje je:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – utrošak natrijeva tiosulfata za titraciju uzorka, mL

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – koncentracija otopine natrijeva tiosulfata, 0,025 mol/L

$f$  – faktor otopine natrijeva tiosulfata, 0,9980

$V_{\text{vode}}$  – volumen Winklerove boce, mL

$V_{\text{reagensa}}$  – volumen dodanih reagensa, 4 mL

$M(\text{O}_2)$  – 32 g/mol.

**Primjer proračuna  $BPK_5$  za uzorak A:**

$$B_2 = \frac{11,4\text{mL} \cdot 0,025\text{mol/L} \cdot 0,9980 \cdot \frac{1}{4} \cdot 32\text{g/mol}}{(291,88 - 4)\text{mL}} \cdot 1000$$

$$B_2 = 7,904 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$B_1 = \frac{7,35\text{mL} \cdot 0,025\text{mol/L} \cdot 0,9980 \cdot \frac{1}{4} \cdot 32\text{g/mol}}{(291,19 - 4)\text{mL}} \cdot 1000$$

$$B_1 = 5,108 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$BPK_5(A) = \frac{7,904 - 5,108}{1} \cdot 100 = 279,6 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Rezultati određivanja  $BPK_5$  za uzorke A i B simulirane procjedne vode prikazani su u tablici 3.9.

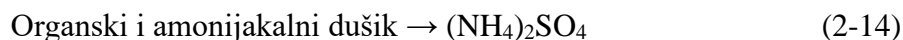
### 2.2.9. Određivanje dušika po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu predstavlja organski i amonijakalni dušik, a određuje se metodom po Kjeldahlu koja se temelji na prethodnoj mineralizaciji/oksidaciji uzorka s jakim oksidansom pri 420 °C. Kao katalizator se koristi  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , pri čemu nastaje

amonijev sulfat iz kojeg se destilacijom oslobađa amonijak koji se određuje volumetrijski, kiselo – baznom titracijom s NaOH do prijelaza boje iz ružičaste u žutu.

***Opis reakcija:***

1) Mineralizacija



2) Alkalizacija s NaOH u suvišku



3) Destilacija uz kloridnu kiselinu u suvišku



4) Titracija viška neizreagirane kloridne kiseline s otopinom NaOH



***Potreban pribor:***

- uređaj za digestiju
- uređaj za destilaciju
- 6 staklenih epruveta
- 6 Erlenmayerovih tikvica
- bireta.

***Potrebne kemikalije:***

- koncentrirana sulfatna kiselina
- katalizator,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 1:9
- 0,1 mol/L HCl
- 0,1 mol/L NaOH



- 40 % otopina NaOH
- indikator metilcrveno.

***Postupak razgradnje:***

U dvije staklene epruvete se ulije po 25 mL destilirane vode, a u ostale 4 po 25 mL ispitivanog uzorka te se doda katalizator u omjeru 1:9 i po 10 mL koncentrirane sulfatne kiseline. Staklene kivete se prenesu u uređaj za digestiju i zagrijavaju 20 minuta na 150 °C, 30 minuta na 250 °C i 1 sat na 420 °C. Nakon mineralizacije tekućina u epruvetama je zelene boje, a nakon hlađenja sadržaj poprima svijetlo plavu boju. Nakon što otopina poprimi svijetlo plavu boju, u svaku epruvetu se doda po 75 mL destilirane vode. Na slici 2.9 prikazan je uređaj za digestiju uzorka.



Slika 2.12 Uređaj za digestiju uzorka

***Postupak destilacije:***

Ohlađena epruveta s ispitivanim uzorkom se stavi u uređaj za destilaciju po Kjeldahlu. U prihvatnu Erlenmayerovu tikvicu koja služi za sakupljanje amonijaka, otpipetira se 20 mL 0,1 mol/L kloridne kiseline i stavi par kapi indikatora metilcrveno. Uređaj za destilaciju podese se tako da je vrijeme trajanja destilacije 5 minuta, a zadani volumen 40% - tne NaOH 50 mL. Nakon destilacije se provodi titracija neizreagirane HCl s 0,1 mol/L NaOH do promjene boje iz ružičaste u žutu. Na slici 2.10 prikazan je uređaj za destilaciju.



Slika 2.13 Uređaj za destilaciju

***Izračunavanje dušika po Kjeldahlu:***

$$\gamma(\text{N, mg/L}) = \frac{(V_{\text{NaOH,SP}} - V_{\text{NaOH,uzorak}}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N}) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-18)$$

gdje je:

$V_{\text{NaOH, SP}}$  – volumen 0,1 mol/L NaOH za titraciju slijepa probe

$V_{\text{NaOH, uzorak}}$  – volumen 0,1 mol/L NaOH za titraciju uzorka

$c(\text{NaOH})$  – koncentracija otopine NaOH, 0,1 mol/L

$f(\text{NaOH})$  – faktor otopine NaOH, 1,0000

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

$V_{\text{uzorka}}$  – volumen uzorka ili slijepa probe

***Primjer proračuna dušika po Kjeldahlu za uzorak  $A_{5,\text{poč}}$ :***

$$\gamma(\text{N, mg/L}) = \frac{(19,8 - 18,95)\text{mL} \cdot 0,1\text{mol/L} \cdot 1 \cdot 14,007\text{g/mol} \cdot 1000}{25\text{mL}}$$

$$\gamma(\text{N, mg/L}) = 47,6238 \text{ mg/L}$$

Rezultati određivanja dušika po Kjeldahlu u uzorcima na početku, nakon koagulacije te nakon elektrokoagulacije, bez i sa prisustvom zeolita, prikazani su u tablici 3.10.

### **3. REZULTATI**

### 3.1. Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije procjedne vode nastale tijekom kompostiranja

Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije procjedne vode nastale tijekom drugog i trećeg dana procesa kompostiranja biootpada u otvorenoj posudi i rotacijskom komposteru te simulirane procjedne vode od kompostne mase oznake A<sub>5</sub> i B<sub>5</sub> prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije procjedne vode nastale tijekom drugog i trećeg dana simulirane procjedne vode kompostne mase A<sub>5</sub> i B<sub>5</sub>

Pokazatelj	Procjedna voda nakon 2. dana kompostiranja		Procjedna voda nakon 3. dana kompostiranja		Simulirana procjedna voda od kompostne mase A <sub>5</sub> i B <sub>5</sub>	
	izvedba A	izvedba B	izvedba A	izvedba B	A <sub>5</sub>	B <sub>5</sub>
pH	4,62	4,59	5,08	5,10	8,66	8,58
Električna vodljivost	9,23 mS/cm	5,61 mS/cm	7,80 mS/cm	9,51 mS/cm	838 μS/cm	759 μS/cm
Mutnoća, NTU	917	377	981	891	87,5	48,5
KPK, mg O <sub>2</sub> /L	34 313	27 410	24 460	25 380	557,20	606,95
BPK <sub>5</sub> , mg O <sub>2</sub> /L	-	-	-	-	279,60	115,20
Dušik po Kjeldahlu, mg/L	288,54	182,09	1048,04	732,20	47,62	44,82

Napomena: izvedba A – označava kompostiranje u otvorenoj posudi, a izvedba B u rotacijskom komposteru

### 3.2. Rezultati vaganja elektroda tijekom procesa elektrokoagulacije

Rezultati vaganja elektroda su prikazani u Tablici 3.2.

Tablica 3.2 Mase elektroda korištenih u procesu elektrokoagulacije

Uzorak	Masa m (g)					
	Prije uranjanja		Nakon elektrokoagulacije		Razlika	
	Anoda	Katoda	Anoda	Katoda	Anoda	Katoda
A	16,9071	17,6964	16,8729	17,6888	0,0342	0,0076
A <sub>z</sub>	17,5922	17,0755	17,5403	17,0672	0,0519	0,0083
B	16,8729	17,6888	16,8332	17,6844	0,0397	0,0044
B <sub>z</sub>	17,5403	17,0672	17,5008	17,0624	0,0395	0,0048

### 3.3. Rezultati analize simulirane procjedne vode tijekom koagulacije i elektrokoagulacije

Rezultati mjerenja pH vrijednosti tijekom koagulacije i elektrokoagulacije, bez i s prisustvom zeolita, prikazani su u tablicama 3.3 i 3.4.

Tablica 3.3 Rezultati određivanja pH vrijednosti tijekom koagulacije, bez (A,B) i sa zeolitom (A<sub>z</sub>, B<sub>z</sub>)

Uzorak	Vrijeme t, min					
	0	2	15	30	45	60
A	8,66	4,06	4,05	4,05	4,05	4,03
A <sub>z</sub>	8,66	4,07	4,04	4,04	4,02	4,01
B	8,58	4,01	4,01	4,01	4,00	3,99
B <sub>z</sub>	8,58	4,02	4,01	4,00	4,00	3,98

Tablica 3.4 Rezultati određivanja pH vrijednosti tijekom elektrokoagulacije, bez (A<sub>e</sub>, B<sub>e</sub>) i s zeolitom (A<sub>ez</sub>, B<sub>ez</sub>)

Uzorak	Vrijeme t, min								
	0	2	5	10	20	30	40	50	60
A <sub>e</sub>	8,66	6,00	5,68	-	9,67	9,69	9,79	10,08	10,27
A <sub>ez</sub>	8,66	8,70	8,69	8,73	8,99	9,02	9,02	9,08	9,16
B <sub>e</sub>	8,58	8,88	9,11	9,42	9,73	10,03	10,21	10,46	10,7
B <sub>ez</sub>	8,58	8,72	8,80	9,05	9,26	9,15	9,12	9,15	9,21

Rezultati mjerenja električne vodljivosti tijekom koagulacije i elektrokoagulacije, bez i s prisustvom zeolita, prikazani su u tablicama 3.5 i 3.6.

Tablica 3.5 Rezultati određivanja električne vodljivosti  $G$ ,  $\mu\text{S cm}^{-1}$  tijekom koagulacije, bez (A,B) i sa zeolitom ( $A_z$ ,  $B_z$ )

Uzorak	Vrijeme t, min					
	0	2	15	30	45	60
A	838	1993	2000	1978	2020	2060
$A_z$	838	1986	1957	1987	1920	1966
B	759	2000	1996	1957	2000	2020
$B_z$	759	1998	1969	1968	1970	2020

Tablica 3.6 Rezultati određivanja električne vodljivosti  $G$ ,  $\mu\text{S cm}^{-1}$  tijekom elektrokoagulacije, bez ( $A_e, B_e$ ) i sa zeolitom ( $A_{ez}$ ,  $B_{ez}$ )

Uzorak	Vrijeme t, min								
	0	2	5	10	20	30	40	50	60
$A_e$	838	848	562	550	865	754	781	845	830
$A_{ez}$	838	723	765	753	720	680	587	583	547
$B_e$	759	757	754	747	719	722	725	679	767
$B_{ez}$	759	783	741	680	655	594	490	516	496

Rezultati određivanja mutnoće (NTU) uzoraka simulirane procjedne vode turbidimetrom na početku, nakon koagulacije te nakon elektrokoagulacije prikazani su u tablici 3.7.

Tablica 3.7 Rezultati određivanja mutnoće uzoraka

Na početku		Nakon koagulacije		Nakon elektrokoagulacije	
Uzorak	Mutnoća, NTU	Uzorak	Mutnoća, NTU	Uzorak	Mutnoća, NTU
A	87,5	A	6,66	$A_e$	18,80
		$A_z$	6,17	$A_{ez}$	0,23
B	48,5	B	1,00	$B_e$	13,03
		$B_z$	3,22	$B_{ez}$	0,31

Rezultati određivanja KPK vrijednosti početnog uzorka simulirane procjedne vode, uzorka nakon koagulacije te nakon elektrokoagulacije prikazani su u tablici 3.8.

Tablica 3.8 Rezultati određivanja KPK

Na početku		Nakon koagulacije		Nakon elektrokoagulacije	
Uzorak	KPK, mg O <sub>2</sub> /L	Uzorak	KPK, mg O <sub>2</sub> /L	Uzorak	KPK, mg O <sub>2</sub> /L
A	557,20	A	71,64	A <sub>e</sub>	133,33
		A <sub>z</sub>	67,66	A <sub>ez</sub>	85,57
B	606,95	B	95,52	B <sub>e</sub>	137,31
		B <sub>z</sub>	85,57	B <sub>ez</sub>	69,65

Rezultati određivanja dušika po Kjeldahlu početnog uzorka simulirane procjedne vode, uzorka nakon koagulacije te nakon elektrokoagulacije prikazani su u tablici 3.9.

Tablica 3.9 Rezultati određivanja dušika po Kjeldahlu

Na početku		Nakon koagulacije		Nakon elektrokoagulacije	
Uzorak	$\gamma$ (N, mg/L)	Uzorak	$\gamma$ (N, mg/L)	Uzorak	$\gamma$ (N, mg/L)
A	47,62	A	7,00	A <sub>e</sub>	28,01
		A <sub>z</sub>	1,40	A <sub>ez</sub>	8,40
B	44,82	B	29,41	B <sub>e</sub>	30,82
		B <sub>z</sub>	21,01	B <sub>ez</sub>	8,40

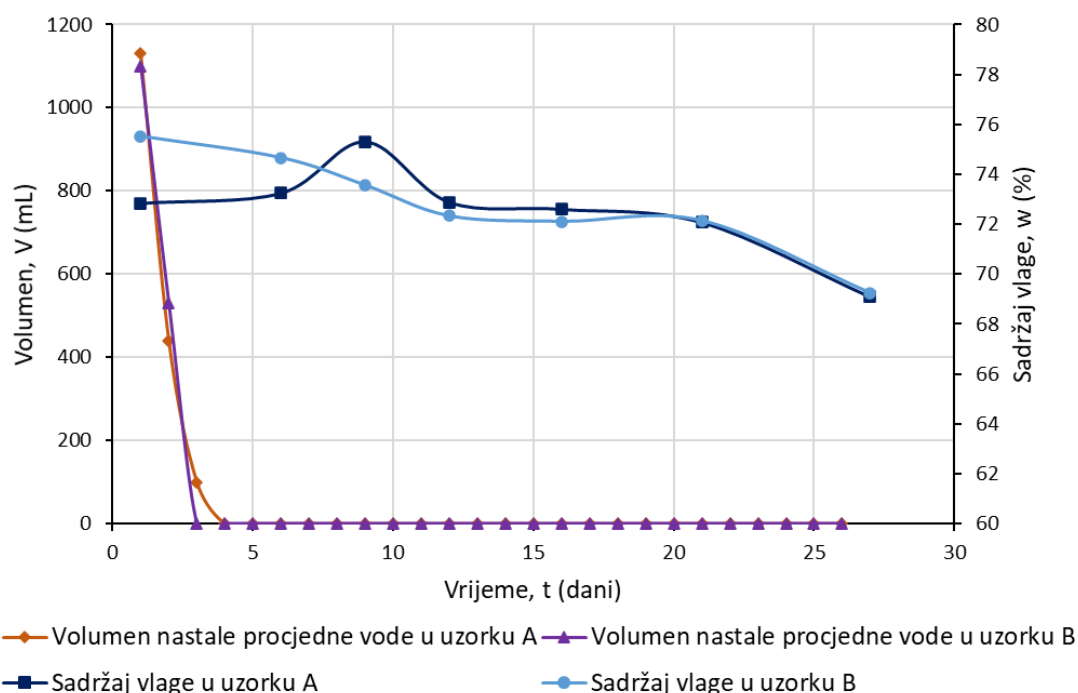
## **4. RASPRAVA**



#### 4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode nastale tijekom kompostiranja

Fizikalno-kemijske karakteristike procjedne vode nastale tijekom kompostiranja ovise prvenstveno o sastavu otpada koji se kompostira, klimatskim ili radnim uvjetima te izvedbi procesa kompostiranja (zatvoreno ili tunelsko postrojenje te otvoreni sustav).

Volumeni nastale procjedne vode tijekom procesa kompostiranja prikazani u Tablici 2.1., grafički su prikazani na slici 4.1. te uspoređeni s podacima sadržaja vlage u uzorcima kompostne mase.



Slika 4.1 Grafički prikaz usporedbe volumena nastale procjedne vode i sadržaja vlage u uzorcima kompostne mase.

Procjedne vode nastale tijekom kompostiranja potječu od: (1) vode sadržane u organskom otpadu (što predstavlja približno 60–90% masenog udjela), (2) vode koja nastaje tijekom kompostiranja biokemijskim reakcijama, (3) kišnice (kod otvorenih izvedbi objekata za kompostiranje) te (4) dodane vode radi podešavanja sadržaja vlage [9]. Vidljivo je da su najveće količine procjedne vode nastale tijekom prva tri dana (u uzorku A nastalo je ukupno 1670 ml, a u uzorku B 1630 ml), nakon čega nije zabilježeno nastajanje procjednih voda. To se pripisuje izvedbi procesa kompostiranja u laboratorijskim uvjetima u kojima je kontroliran sadržaj vlage, sastavu supstrata ali i dodatku piljevine.

U svom radu, Yousefi i suradnici [91] ispitivali su kompostiranje komunalnog krutog otpada sa piljevinom te su uočili da su učinci piljevine važni iz dva razloga; prvo, kapacitet zadržavanja vode s piljevinom je veći nego u komunalnom otpadu, a drugo, poboljšana je razgradivost materijala koji se mogu razgraditi.

Onečišćenje procjednih voda tijekom kompostiranja zbiva se uslijed prolaska vode kroz kompostnu masu, pri čemu dolazi do ispiranja organskih tvari i nutrijenta, ali i ostalih onečišćenja prisustnih u otpadu [92]. Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije uzoraka procjedne vode nastale tijekom drugog i trećeg dana procesa kompostiranja biootpada u otvorenoj posudi i rotacijskom komposteru te simulirane procjedne vode od kompostne mase oznake A<sub>5</sub> i B<sub>5</sub> prikazani su u tablici 3.1. uspoređene su s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 26/20 (u daljnjem tekstu Pravilnik) [93] za ispušt u površinske vode i u sustav javne odvodnje. Usporedba je prikazana u tablici 4.1.

Uzorci procjedne vode nakon 2. i 3. dana kompostiranja su bili mutni (rezultati mutnoće su izrazito visoki i kreću se u rasponu 377 – 917 NTU), tamno-zelenkaste boje što zajedno s rezultatima povećane elektrovodljivosti ukazuje na opće onečišćenje organskim tvarima te povećanu prisutnost soli, aniona i kationa koji povećavaju električnu vodljivost uzorka (rezultati el. vodljivosti se kreću se u rasponu 5610-9510  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Vrijednosti mutnoće i el. vodljivosti u uzorku simulirane procjedne vode od kompostne mase A<sub>5</sub> i B<sub>5</sub> su značajno manje (rezultati mutnoće su u rasponu 48,5-87,5 NTU, a rezultati el. vodljivosti u rasponu 759 – 838  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), a što je i očekivano jer se simulacija provela na manjoj masi uzorka.

Rezultati dalje pokazuju da se vrijednosti pH u uzorku procjedne vode nakon 2. i 3. dana kompostiranja kreću u rasponu 4,62 - 5,10 pH jedinica te se može zaključiti da su procjedne vode blago kisele. To se pripisuje brzom pretvorbi topljivih organskih tvari u hlapljive masne kiseline (VFA)[94]. Nizak pH zabilježen u procjednim vodama može ubrzati proces biološke nitrifikacije i tako otežati održavanje konstantne učinkovitosti [9]. Vrijednosti pH u uzorku simulirane procjedne vode kreću se u rasponu 8,58-8,66, a što je u skladu s graničnim vrijednostima propisanim Pravilnikom.

Vrijednost KPK u procjednim vodama nakon 2. i 3. dana kompostiranja su vrlo visoke i kreću se u rasponu od 24460–34313 mg O<sub>2</sub>/L, što ukazuje na prisutnost i organskih i anorganskih tvari podložnih oksidaciji s bikromatom. Vrijednosti su značajno iznad granične vrijednosti propisane Pravilnikom, što ukazuje na potrebu obrade nastalih

procjednih voda. Vrijednosti KPK u uzorku simulirane procjedne vode su značajno manje i kreću se u rasponu 557,20-606,95 mg O<sub>2</sub>/L. Vrijednosti zadovoljavaju uvjete za ispušt u sustav javne odvodnje, ali su iznad granične vrijednosti propisane Pravilnikom za ispušt u površinske vode.

Tablica 4.1. Usporedba rezultata fizikalno-kemijske karakterizacije procjedne vode nastale tijekom drugog i trećeg dana te simulirane procjedne vode kompostne mase A<sub>5</sub> i B<sub>5</sub> s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 26/20 (u daljnjem tekstu Pravilnik) [93] za ispušt u površinske vode i u sustav javne odvodnje.

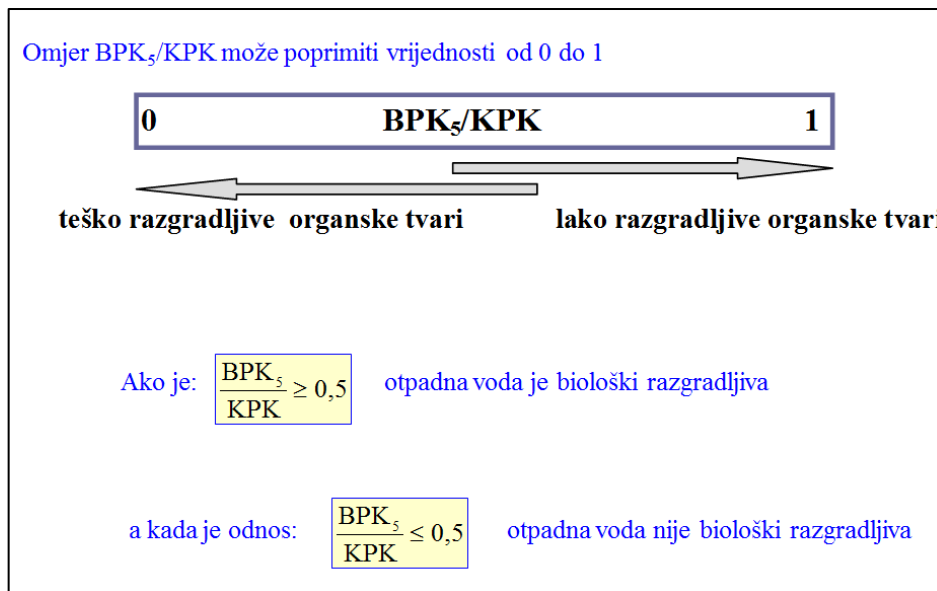
Pokazatelj	Procjedna voda nakon 2. dana kompostiranja		Procjedna voda nakon 3. dana kompostiranja		Simulirana procjedna voda od kompostne mase A <sub>5</sub> i B <sub>5</sub>		Površinske vode	Sustav javne odvodnje
	izvedba A	izvedba B	izvedba A	izvedba B	A <sub>5</sub>	B <sub>5</sub>		
pH	4,62	4,59	5,08	5,10	8,66	8,58	6,5-9,5	6,5 – 9,5
El. vodljivost, μS/cm	9230	5610	7800	9510	838	759	-	-
Mutnoća, NTU	917	377	981	891	87,5	48,5	-	-
KPK, mg O <sub>2</sub> /L	34313	27410	24460	25380	557,20	606,95	125	700
BPK <sub>5</sub> , mg O <sub>2</sub> /L		-	-	-	279,60	115,18	25	250
Dušik po Kjeldahlu, mg/L	288,54	182,09	1048,04	732,20	47,62	44,82	15*	50*

Napomena: izvedba A – označava kompostiranje u otvorenoj posudi, a izvedba B u rotacijskom komposteru;  
 Napomena \* - navedeni su podaci za ukupni dušik budući podaci za dušik po Kjeldahlu nisu naznačeni u Pravilniku

Petodnevna biološka potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>) je mjera potrošnje kisika tijekom biološke razgradnje organskih spojeva pomoću mikroorganizama. Vrijednost BPK<sub>5</sub> određena je u uzorcima simulirane procjedne vode i kreće se u rasponu od 115,18 – 279,60 mg O<sub>2</sub>/L. Vrijednosti prelaze graničnu vrijednost prema Pravilniku za ispušt u površinske vode (25 mg O<sub>2</sub>/L), a za ispušt u sustav javne odvodnje zadovoljava vrijednost

simulirane procjedne vode kod uzorka A<sub>5</sub> (granična vrijednost je 250 mg O<sub>2</sub>/L). Rezultati ukazuju na potrebu obrade procjednih voda radi smanjenja sadržaja organskih tvari.

Vrijednost omjera BPK<sub>5</sub>/KPK ukazuje na biorazgradljivost procjednih voda nastalih tijekom kompostiranja (Slika 4.2.).



Slika 4.2. Odabir metode obrade otpadnih voda temeljem omjera BPK<sub>5</sub>/KPK [49]

Vrijednosti omjera BPK<sub>5</sub>/KPK izračunati su za uzorke simulirane procjedne vode i iznose za uzorak A<sub>5</sub> = 0,502 a za uzorak B<sub>5</sub> = 0,190. Vrijednosti kod uzorka A<sub>5</sub> ukazuju na biorazgradljivost procjednih voda, dok je kod uzorka B<sub>5</sub> ta vrijednost značajno manja i ukazuje na prisutnost teže biorazgradljivih organskih komponenti u uzorku. Stoga biološka obrada ne bi trebala biti prvi izbor, već se mora odabrati neki od fizikalno-kemijskih procesa obrade procjedne vode.

Amonijakalni dušik je toksičan za mikroorganizame. Povećana koncentracija amonijaka ukazuje na biorazgradnju složenih organskih molekula i organskog dušika, pri čemu redukcijom nastaju amonijevi ioni. Upravo zato je ovdje analiziran dušik po Kjeldahlu budući uključuje organski i amonijakalni dušik. Dobivena vrijednost je uspoređena sa podacima za ukupni dušik budući podaci za dušik po Kjeldahlu nisu naznačeni u Pravilniku. Vidljivo je da vrijednosti prelaze granične vrijednosti propisane Pravilnikom za ispust u površinske vode za uzorke nakon 2. i 3. dana kompostiranja. Za uzorak simulirane procjedne vode vrijednosti su veće od granične vrijednosti propisane Pravilnikom za ispust u površinske vode, ali zadovoljavaju za ispust u kanalizaciju. To ukazuje da se prikladna metoda obrade mora odabrati da se smanji koncentracija amonijakalnog dušika u procjednim vodama nastalim tijekom kompostiranja.

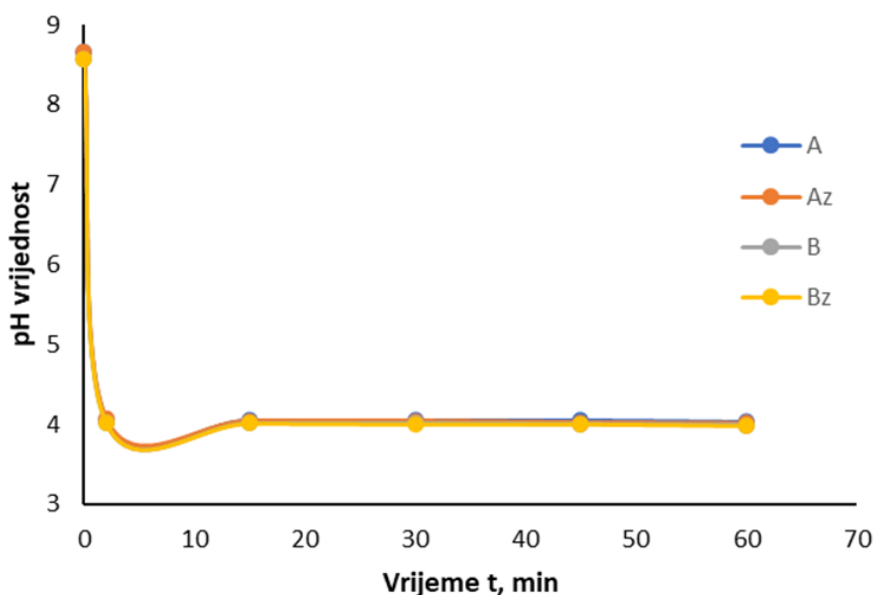
U procjednim vodama nakon kompostiranja nisu određivane koncentracije fosfata, teških metala i plastifikatora, iako je u literaturi [9] dokazana njihova prisutnost.

#### 4.2. Analiza obrade simulirane procjedne vode procesima koagulacije i elektrokoagulacije

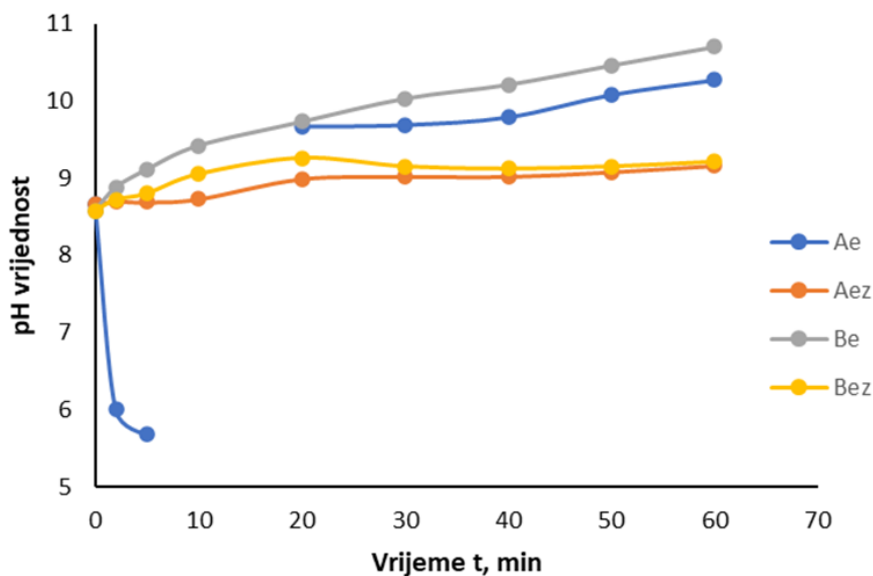
Simulirana procjedna voda obrađena je postupkom koagulacije i elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita te su određivani sljedeći pokazatelji kakvoće vode: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, kemijska potrošnja kisika (KPK) te dušik po Kjeldahlu.

##### 4.2.1. Analiza rezultata pH vrijednosti

Rezultati praćenja pH vrijednosti tijekom procesa koagulacije i elektrokoagulacije prikazani su u tablicama 3.3 i 3.4, a grafički su prikazani na slikama 4.3 i 4.4.

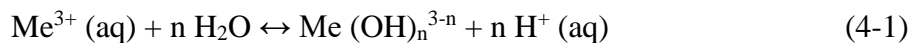


Slika 4.3 pH vrijednost tijekom koagulacije

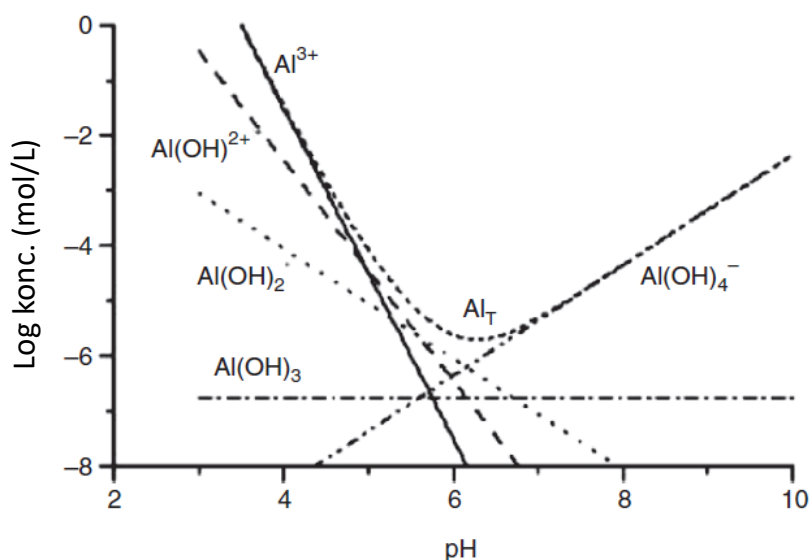


Slika 4.4 pH vrijednost tijekom elektrokoagulacije

Kod procesa koagulacije, pH vrijednost pokazuje nagli pad od početne pH=8,58 za uzorak A i Az te 8,66 za uzorak B i Bz na vrijednosti oko pH~4, nakon čega zadržava istu vrijednost pH tijekom 60 min. Razlog tako naglom padu pH pripisuje se dodatku koagulantu  $Al_2(SO_4)_3$  i hidrolizi  $Al^{3+}$  prema općenitoj reakciji:



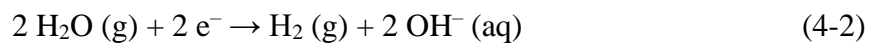
Metalni kationi prolaze kroz niz hidrolitičkih reakcija, ovisno o pH otopine, i pri čemu nastaju mononuklearni i polinuklearni hidrokso kompleksi. Nastajanje specija vidljivo je iz dijagrama raspodjele specija (Slika 4.5).



Slika 4.5. Dijagram raspodjele specija nastalih tijekom hidrolize  $Al^{3+}$  u ravnoteži s amorfnim hidroksidom pri uvjetima nulte jakosti otopine i 25°C [82].

Na slici 4.3 može se vidjeti da krivulje promjene pH vrijednosti tijekom koagulacije svih uzoraka (A, A<sub>z</sub>, B, B<sub>z</sub>) pokazuju sličan trend tj. krivulje se poklapaju. Budući je pH vrijednost nakon završetka procesa koagulacije oko 4, dodatna obrada u smislu podešavanja pH vrijednosti prije ispusta u okoliš ili prirodni recipijent će biti potrebna.

Kod elektrokoagulacije krivulje promjene pH vrijednosti pokazuju blagi i kontinuirani porast pH s početne pH=8,58 - 8,66 na vrijednosti oko pH=10,27-10,70 za uzorke A i B. Za uzorke s dodatkom zeolita, porast pH je manji i dostiže pH= 9,16-9,21. Blagi porast pH tijekom elektrokoagulacije je zbog procesa hidrolize vode na katodi pri čemu nastaju OH<sup>-</sup> ioni i plinoviti vodik [95].

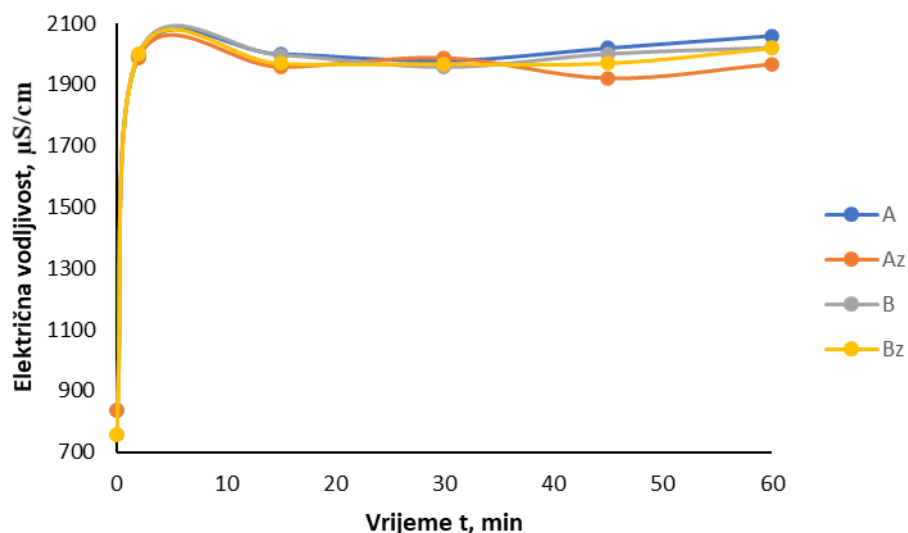


Porast je manje izražen kod uzoraka sa zeolitom, a što se pripisuje sposobnosti zeolita da neutralizira otopine [12].

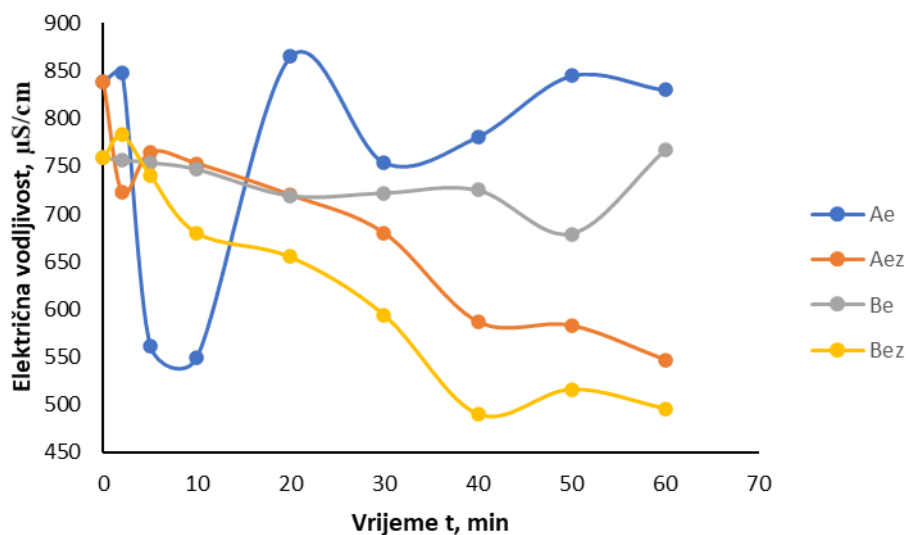
Na slici 4.4 kod uzorku A<sub>e</sub> vidljivo je da pH vrijednost na samom početku (do 5. min) znatno opada, a razlog tome je stvaranje sloja na elektrodi koji uzrokuje pasivaciju. U uzorcima s dodatkom zeolita takav efekt nije uočen. Štoviše, dodatak zeolita je omogućavao kontinuirano odvijanje procesa elektrokoagulacije. Očito su čestice zeolita djelovale abrazivno na elektrode i pridonijele smanjenju pasivacije.

#### 4.2.2. Analiza rezultata električne vodljivosti

Rezultati praćenja električne vodljivosti tijekom procesa koagulacije i elektrokoagulacije prikazani su u tablicama 3.5 i 3.6, a grafički su prikazani na slikama 4.6 i 4.7.



Slika 4.6 Električna vodljivost tijekom koagulacije



Slika 4.7 Električna vodljivost tijekom elektrokoagulacije

Kod koagulacije, vidljivo je da električna vodljivost raste naglo s početne vrijednosti približno 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na 2030  $\mu\text{S}/\text{cm}$  nakon čega zadržava konstantnu vrijednost. Razlog naglom porastu električne vodljivosti pripisuje se dodatku koagulansa  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$ , nakon čega se vrijednost značajno ne mijenja.

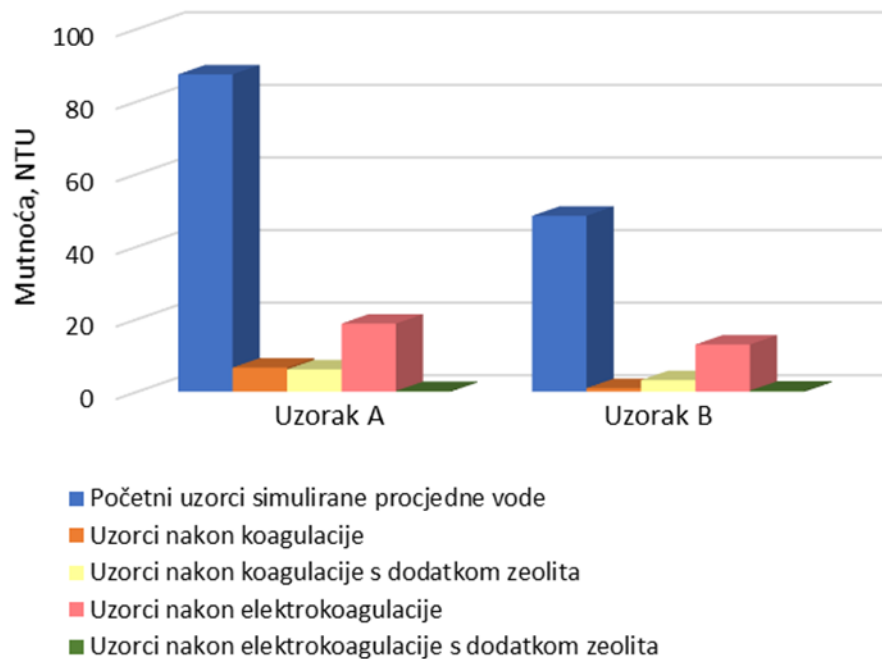
Kod elektrokoagulacije, električna vodljivost oscilira tijekom procesa s blagim trendom pada. Pad električne vodljivosti je izraženiji kod uzoraka s dodatkom zeolita što ukazuje da zeolit na sebe veže dio onečišćenja koji pridonose porastu električne vodljivosti.

Kod uzorka Ae na samom početku (do 5. min) električna vodljivost znatno opada, a razlog tome je vjerojatno stvaranje sloja na elektrodi koji uzrokuje pasivaciju.



#### 4.2.3. Analiza rezultata određivanja mutnoće

Rezultati određivanja mutnoće nakon procesa koagulacije i elektrokoagulacije prikazani su u tablici 3.7, a grafički su prikazani na slici 4.8.



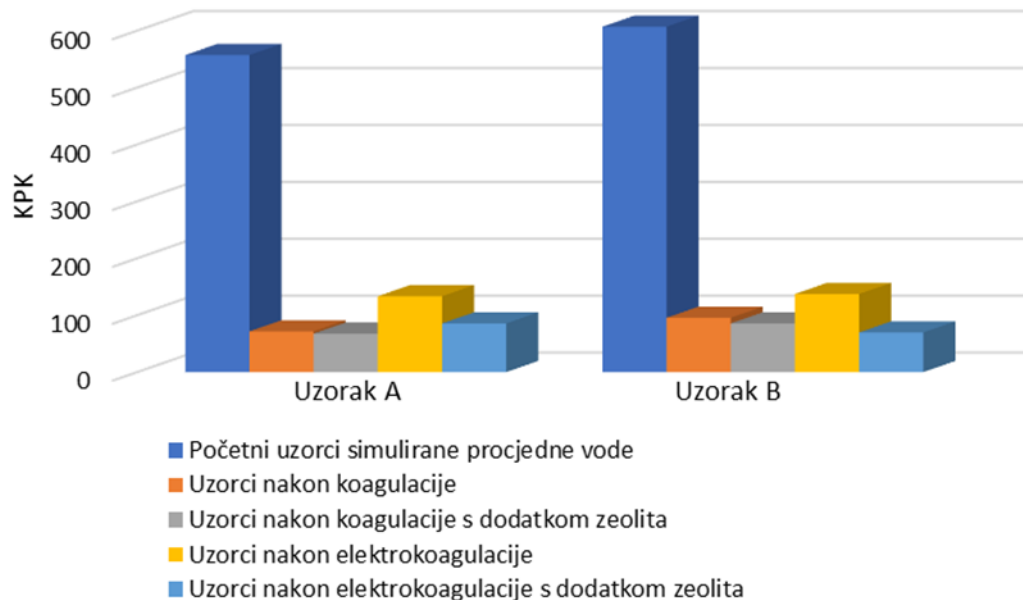
Slika 4.8 Prikaz određivanja mutnoće početnih uzoraka te uzoraka nakon koagulacije i elektrokoagulacije bez i s dodatkom zeolita

Nakon provedene koagulacije mutnoća početnog uzorka A smanjila se sa 87 NTU jedinica na ~6 NTU jedinica, a u uzorku B sa 48,5 na ~3 NTU jedinice. Razlog smanjenja mutnoće je dodatak koagulansa  $Al_2(SO_4)_2$  koji pospješuje ubrzanu aglomeraciju te sedimentaciju čestica.

Procesom elektrokoagulacije mutnoća je smanjena sa 87 na ~18 NTU jedinica, a u uzorku s dodatkom zeolita na čak 0,23 NTU jedinice. Razlog tome je što zeolit ima veliki kapacitet izmjene iona i samim time dodatno potpomaže elektrokoagulaciju i uklanjanje mutnoće.

#### 4.2.4. Analiza rezultata određivanja KPK

Rezultati određivanja KPK nakon procesa koagulacije i elektrokoagulacije prikazani su u tablici 3.8, a grafički su prikazani na slici 4.9.

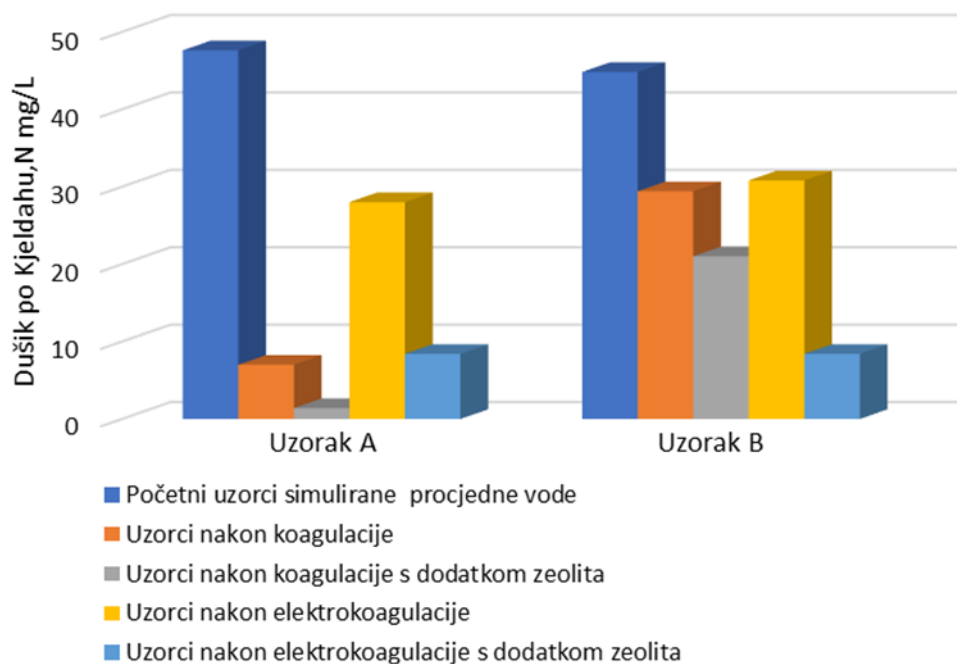


Slika 4.9 Prikaz određivanja KPK početnih uzoraka, te uzoraka nakon koagulacije i elektrokoagulacije bez i s dodatkom zeolita

Na slici 4.9 možemo uočiti da su se vrijednosti KPK znatno smanjile u odnosu na početne vrijednosti i kreću se u rasponu 71,64-95,52 mg O<sub>2</sub>/L nakon koagulacije te 133,33-137,31 mg O<sub>2</sub>/L nakon elektrokoagulacije. Dodatak zeolita dodatno smanjuje KPK vrijednosti te iznose 67,66-85,57 mg O<sub>2</sub>/L nakon koagulacije te 69,96-85,57 mg O<sub>2</sub>/L nakon elektrokoagulacije. Vrijednosti zadovoljavaju uvjete za ispust u sustav javne odvodnje ali su iznad granične vrijednosti propisane Pravilnikom za ispust u površinske vode. Najveće uklanjanje je kod uzorka B nakon elektrokoagulacije s dodatkom zeolita.

#### 4.2.5. Analiza rezultata određivanja dušika po Kjeldahlu

Rezultati određivanja dušika po Kjeldahlu nakon procesa koagulacije i elektrokoagulacije prikazani su u tablici 3.10, a grafički su prikazani na slici 4.10.



Slika 4.10 Prikaz određivanja dušika po Kjeldahlu početnih uzoraka, te uzoraka nakon koagulacije i elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita

Na slici 4.10 može se uočiti smanjenje koncentracije dušika nakon procesa koagulacije i to sa početne vrijednosti 44,82-47,62 mg N/L na 1,40-7,00 mg N/L za uzorak A i 21,01-29,41 mg N/L za uzorak B.

Nakon elektrokoagulacije vrijednosti su smanjene na 8,40-28,01 mg N/L za uzorak A i 8,40-30,82 mg N/L za uzorak B. Vrijednosti su ispod graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom za ispust u površinske vode za ukupni dušik (podaci za dušik po Kjeldahlu nisu naznačeni u Pravilniku) za uzorak A nakon koagulacije s i bez dodatka zeolita te za oba uzorka nakon elektrokoagulacije s dodatkom zeolita. Dodatak zeolita pridonosi smanjenju dušika po Kjeldahlu kod oba postupka.

#### 4.2.6. Analiza učinkovitosti postupka koagulacije i elektrokoagulacije

Učinkovitost postupka koagulacije i elektrokoagulacije praćena je preko stupnja uklanjanja  $\alpha$  (%) pojedinih parametara, izračunat prema jednadžbi (4-3)

$$\alpha = \frac{\text{Poč. vr.} - \text{Kon. vr.}}{\text{Poč. vr.}} \cdot 100 \quad (4-3)$$

pri čemu početne vrijednosti odgovaraju početnim vrijednostima određenog parametra dobivenih u početnoj otopini, dok konačne vrijednosti odgovaraju vrijednostima određenih parametara dobivenih u otopini nakon primjene koagulacije i elektrokoagulacije s i bez dodatka zeolita.

Rezultati izračuna stupnja uklanjanja su prikazani u tablicama 4.2 i 4.3.

Tablica 4.2 Efikasnost uklanjanja za pojedini parametar nakon koagulacije

Pokazatelj	Efikasnost uklanjanja $\alpha$ (%)			
	Uzorak A	Uzorak B	Uzorak A <sub>z</sub>	Uzorak B <sub>z</sub>
Električna vodljivost	-145,82	-166,14	-134,61	-166,14
Mutnoća	92,39	97,94	92,95	93,36
KPK	87,14	84,26	87,86	85,90
Dušik po Kjeldahlu	85,29	34,38	97,06	53,13

Tablica 4.3 Efikasnost uklanjanja za pojedini parametar nakon elektrokoagulacije

Pokazatelj	Efikasnost uklanjanja $\alpha$ (%)			
	Uzorak A <sub>e</sub>	Uzorak B <sub>e</sub>	Uzorak A <sub>ez</sub>	Uzorak B <sub>ez</sub>
Električna vodljivost	0,95	-1,05	34,73	34,65
Mutnoća	78,51	73,13	99,74	99,36
KPK	76,07	77,38	84,64	88,52
Dušik po Kjeldahlu	41,18	31,25	82,35	81,25

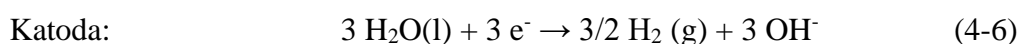
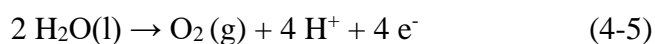
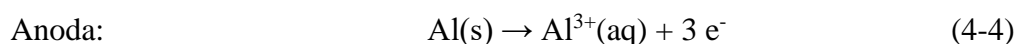
Rezultati u tablicama 4.2 i 4.3 pokazuju da se bolji rezultati uklanjanja postižu primjenom elektrokoagulacije potpomognute sa zeolitom. Dobivene vrijednosti el. vodljivosti se smanjuju za > 34%, mutnoća za > 99%, KPK za > 84% i ukupni dušik po Kjeldahlu za > 81%, za oba uzorka.

Negativne vrijednosti stupnja uklanjanja kod električne vodljivosti kod koagulacije pokazuju da dodatak koagulansa značajno uječe na ovaj parametar. Kod

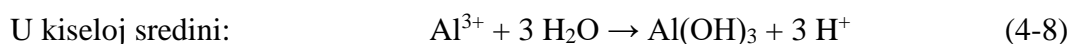
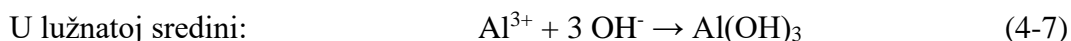
elektrokoagulacije bez dodatka zeolita su promjene el. vodljivosti zanemarive, dok pri elektrokoagulaciji uz dodatak zeolita se el. vodljivost smanjuje za oko 34%.

#### 4.2.7. Analiza utroška Al elektroda

Prema literaturi [96], reakcije na aluminijskim elektrodama prikazane su u jednadžbama (4-4) – (4-8):



Nastajanje  $\text{Al(OH)}_3$ :



Elektroliza vode na katodi generira hidroksidne ione koji zajedno s otopljenim aluminijem iz anode tvori talog hidroksida pri prikladnom pH, te dolazi do uklanjanja onečišćujućih tvari. Razvoj  $\text{H}_2$  uslijed elektrolize vode na katodi može pospješiti flotaciju određenog dijela koaguliranih onečišćujućih tvari na površinu.

Prije i nakon uranjanja elektrode su vagane na analitičkoj vagi, a rezultati su dati u tablici 3.2. Rezultati potvrđuju da je aluminij otopljen, ne samo iz anode, već i iz katode. Ovi se rezultati slažu s referencom [96] da tijekom elektrokoagulacije dolazi do otapanja aluminijske anode prema reakciji (4-9):



Dakle, otapanjem aluminijske anode (4-4) i katode (4-9) nastaju  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$ . U otopini,  $\text{Al}^{3+}$  reagira s  $\text{OH}^-$  i stvara  $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ , ali također doprinosi s  $\text{Al(OH)}_4^-$  da bi proizveo flok  $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ , u skladu s reakcijom (4-7) i (4-10):



### 4.3. Analiza operativnih troškova

Učinak električnih procesa kao što je elektrokoagulacija ovisi o potrošnji električne energije, što direktno utječe na operativne troškove procesa. U operativne troškove ubrajaju se: materijal (elektrode), troškovi električne energije, rad, održavanje te zbrinjavanje mulja nastalog procesom elektrokoagulacije [97]. Stoga je izrađena analiza operativnih troškova ( $\text{kn/m}^3$ ), pri čemu su kao trošak obuhvaćeni troškovi električne energije, materijala elektroda te potrošnje zeolita, a prema izrazu:

$$\text{Operativni troškovi} = a C_{\text{energija}} + b C_{\text{elektroda}} + c C_{\text{zeolit}} \quad (4-11)$$

gdje je:

$C_{\text{energija}}$  – troškovi električne energije izraženi po  $1 \text{ m}^3$  volumena reaktora,  $\text{kWh/m}^3$

$C_{\text{elektroda}}$  – troškovi potrošenog materijala elektroda izraženi po  $1 \text{ m}^3$  volumena reaktora,  $\text{kg Al/m}^3$

$C_{\text{zeolit}}$  – troškovi potrošenog zeolita izraženi po  $1 \text{ m}^3$  volumena reaktora,  $\text{kg/m}^3$

$a$  – pretpostavljeni prosječni iznos cijene električne energije prema važećim HEP tarifnim modelima za poduzetništvo ( $0,95 \text{ kn kWh}$ ) [97]

$b$  – prosječna tržišna cijena aluminija ( $11,6 \text{ kn/kg}$ ). [97]

$c$  – prosječna cijena prirodnog zeolita ( $0,5 \text{ kn/kg}$ ) [98]

Trošak električne energije ( $\text{kWh/m}^3$ ) računa se prema sljedećem izrazu:

$$C_{\text{energija}} = \frac{U \cdot I \cdot t_{\text{EC}}}{V} \quad (4-12)$$

gdje je:

$U$  – napon izvora struje,  $V$

$I$  – jakost struje,  $A$

$t_{\text{EC}}$  – trajanje procesa,  $h$

$V$  – efektivni volumen reaktora,  $\text{m}^3$

Utrošak materijala elektrode ( $\text{kg Al/m}^3$ ) računa se prema Faradayevom zakonu:

$$C_{\text{elektroda}} = \frac{I \cdot t \cdot M_w}{z \cdot F \cdot v} \quad (4-13)$$

gdje je:

$M_w$  – molekularna masa aluminija (26,98 g/mol)

$z$  – broj prenesenih elektrona ( $z = 3$ )

$F$  – Faradayeva konstanta (96 487 C/mol)

Potrošnja električne energije, materijala aluminijских elektroda, zeolita te ukupna potrošnja procesa izračunata iz mase elektroda, prikazana je u tablici 4.4., a potrošnja aluminijских elektroda izračunata preko Faradayevog zakona, kao i ukupna potrošnja prikazana je u tablici 4.5.

Tablica 4.4. Operativni troškovi izračunati iz mase elektroda

<b>Eksperiment</b>	<b><math>C_{\text{elektroda}} \cdot a</math>, (kn/kg)</b>	<b><math>C_{\text{energija}} \cdot b</math>, (kn/kWh)</b>	<b><math>C_{\text{zeolit}}</math>, (kn/kg)</b>	<b>Ukupno (kn/m<sup>3</sup>)</b>
$A_e$	1,94	11,36	-	13,30
$A_{ez}$	2,79		10	24,15
$B_e$	2,05		-	13,41
$B_{ez}$	2,06		10	23,42

gdje je:  $C_{\text{elektroda}}$  – troškovi potrošenog materijala elektroda izraženi po 1 m<sup>3</sup> volumena reaktora, (kg Al/m<sup>3</sup>);  $C_{\text{energija}}$  – troškovi električne energije izraženi po 1 m<sup>3</sup> volumena reaktora, kWh/m<sup>3</sup>;  $C_{\text{zeolit}}$  – troškovi potrošenog zeolita (0,5 kn/kg); a – pretpostavljeni prosječni iznos cijene električne energije prema važećim HEP tarifnim modelima za poduzetništvo (0,95 kn kWh); b – prosječna tržišna cijena aluminija (11,6 kn/kg)

Tablica 4.5. Operativni troškovi izračunati preko Faradayevog zakona

<b>Eksperiment</b>	<b><math>C_{\text{elektroda}}</math>, (kn/kg)</b>	<b><math>C_{\text{energija}}</math>, (kn/kWh)</b>	<b><math>C_{\text{zeolit}}</math>, (kn/kg)</b>	<b>Ukupno (kn/m<sup>3</sup>)</b>
$A_e$	1,56	11,36	-	12,92
$A_{ez}$			10	22,92
$B_e$			-	12,92
$B_{ez}$			10	22,92

gdje je:  $C_{\text{elektroda}}$  – troškovi potrošenog materijala elektroda izraženi po 1 m<sup>3</sup> volumena reaktora, (kg Al/m<sup>3</sup>);  $C_{\text{energija}}$  – troškovi električne energije izraženi po 1 m<sup>3</sup> volumena reaktora, kWh/m<sup>3</sup>;  $C_{\text{zeolit}}$  – troškovi potrošenog zeolita (0,5 kn/kg); a – pretpostavljeni prosječni iznos cijene električne energije prema važećim HEP tarifnim modelima za poduzetništvo (0,95 kn kWh); b – prosječna tržišna cijena aluminija (11,6 kn/kg)

Obzirom na korištene vrijednosti radnih parametara ( $U = 29,9 \text{ V}$ ,  $I = 0,1 \text{ A}$ ,  $t = 3600 \text{ s}$ ,  $V = 0,25 \text{ m}^3$ , potrošnja aluminijskih elektroda (i anode i katode),  $C_{\text{elektroda}}$  izračunata prema jednadžbi (4-13), ovisno o postupku, se kreće  $0,1672\text{-}0,2408 \text{ kg/m}^3$ , a što uz prosječnu tržišnu cijenu aluminija od  $11,6 \text{ kn/kg}$  daje trošak materijala od  $1,94\text{-}2,79 \text{ kn/kg}$  (Tablica 4.4.)

Potrošnja elektroda prema Faradayevu zakonu iznosi  $0,1342 \text{ kg/m}^3$ , a što uz prosječnu tržišnu cijenu aluminija od  $11,6 \text{ kn/kg}$  daje trošak materijala od  $1,56 \text{ kn/kg}$  (Tablica 4.5.)

Potrošnja električne energije,  $C_{\text{energije}}$  izračunata prema jednadžbi (4-12) iznosi  $11,96 \text{ kWh/m}^3$ , a što uz cijenu električne energije prema važećim HEP tarifnim modelima za poduzetništvo od  $0,95 \text{ kn kWh}$  daje trošak od  $11,36 \text{ kn/m}^3$ .

Potrošnja zeolita iznosi  $20 \text{ kg/m}^3$ , a što uz cijenu prirodnog zeolita od  $0,5 \text{ kn/kg}$  daje trošak materijala je  $10 \text{ kn/m}^3$ .

Prema rezultatima prikazanim u Tablici 4.4. vidljivo je da ukupni operativni trošak za postupak elektrokoagulacije iznosi  $13,30\text{-}13,41 \text{ kn/m}^3$ , dok za postupak elektrokoagulacije uz dodatak zeolita iznosi  $23,42\text{-}24,15 \text{ kn/m}^3$ . Iako se dodavanjem zeolita povećavaju operativni troškovi, uz prednosti kao što su neutralizacija konačnog pH, značajno smanjenje el. vodljivosti, mutnoće, KPK, dušika po Kjeldahlu te utjecaj na smanjenje učinka pasivizacije, postupak elektrokoagulacije s dodatkom zeolita se može smatrati isplativim za obradu procjednih voda iz procesa kompostiranja biootpada. Međutim, potrebna su daljnja ispitivanja utjecaja ostalih procesnih parametara (pH, dodatak elektrolita, dodatak zeolita, itd), a koja će omogućiti bolji uvid u učinkovitost procesa, ukupne operativne troškove te općenito isplativost postupka elektrokoagulacije sa zeolitom za obradu procjednih voda iz procesa kompostiranja biootpada.



## **5. ZAKLJUČAK**

Prema dobivenim rezultatima ispitivanja procjedne vode nastale tijekom procesa kompostiranja te nakon obrade simulirane procjedne vode procesima koagulacije i elektrokoagulacije, bez i uz dodatak prirodnog zeolita, može se zaključiti sljedeće:

1. Tijekom procesa kompostiranja biootpada nastaje približno 1650 mL procjedne vode tijekom prva tri dana kompostiranja, a od četvrtog dana kompostiranja nije uočeno nastajanje procjedne vode.
2. Procjedna voda iz procesa kompostiranja karakterizirana je visokim organskim opterećenjem (KPK vrijednost nakon 2. dana kompostiranja za izvedbu A iznosila je 34313 mg O<sub>2</sub>/L, a za izvedbu B 27410 mg O<sub>2</sub>/L), visokom koncentracijom amonijaka (nakon 3. dana kompostiranja 1048,04 mg N/L za izvedbu A te 732,20 mg N/L za izvedbu B), niskim pH (približno 4,6 do 5,1), visokom provodnošću (nakon 2. dana kompostiranja 9230 μS/cm za izvedbu A i 5610 μS/cm za izvedbu B) i mutnoćom (nakon 2. dana kompostiranja 917 NTU za izvedbu A te 377 NTU za izvedbu B). Vrijednosti su značajno iznad graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom.
3. Tijekom procesa obrade simulirane procjedne vode iz kompostiranja biootpada postupkom koagulacije i elektrokoagulacije, bez i s dodatkom zeolita uočeno je da pH vrijednost na početku koagulacije naglo opada s početne vrijednosti 8,58 na vrijednosti pH~4 te zadržava istu vrijednost, a tijekom elektrokoagulacije zabilježen je blagi porast pH vrijednosti s pH~8,6 na pH~10,4. Kod koagulacije električna vodljivost raste naglo s početne vrijednosti približno 800 μS/cm na 2030 μS/cm nakon čega zadržava konstantnu vrijednost, dok kod elektrokoagulacije el. vodljivost oscilira s blagim trendom pada.
4. Rezultati mutnoće pokazuju da se nakon provedene koagulacije vrijednost smanjila s 87 na ~6 NTU jedinica za izvedbu A, a za izvedbu B s 48,5 na ~3 NTU jedinice. Tijekom elektrokoagulacije mutnoća je smanjena s 87 na ~18 NTU jedinica, a u uzorku s dodatkom zeolita na čak 0,23 NTU jedinice.
5. Rezultati određivanja kemijske potrošnje kisika tijekom koagulacije i elektrokoagulacije pokazuju da su se početne vrijednosti KPK znatno smanjile u

odnosu na početne vrijednosti i kreću se u rasponu 71,64-95,52 mg O<sub>2</sub>/L nakon koagulacije te 133,33-137,31 mg O<sub>2</sub>/L nakon elektrokoagulacije. Dodatak zeolita dodatno smanjuje KPK vrijednosti te iznose 67,66-85,57 mg O<sub>2</sub>/L nakon koagulacije te 69,96-85,57mg O<sub>2</sub>/L nakon elektrokoagulacije.

6. Rezultati određivanja dušika po Kjeldahlu pokazuju da tijekom koagulacije dolazi do smanjenja koncentracije dušika s početne vrijednosti od 44,82-47,62 mg N/L na 1,40-7,00 mg N/L za uzorak A i 21,01-29,41 mg N/L za uzorak B, a tijekom elektrokoagulacije vrijednosti su smanjene na 8,40-28,01 mg N/L za uzorak A i 8,40-30,82 mg N/L za uzorak B. Vrijednosti su ispod graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom za ispušt u površinske vode za ukupni dušik (podaci za dušik po Kjeldahlu nisu naznačeni u Pravilniku) za uzorak A nakon koagulacije s i bez dodatka zeolita te za oba uzorka nakon elektrokoagulacije s dodatkom zeolita.
7. Rezultati učinkovitosti pokazuju da se bolji rezultati uklanjanja postižu primjenom elektrokoagulacije potpomognute sa zeolitom. Dobivene vrijednosti el. vodljivosti se smanjuju za > 34%, mutnoća za > 99%, KPK za > 84% i ukupni dušik po Kjeldahlu za > 81%, za oba uzorka.
8. Rezultati potrošnje elektroda pokazuju da se, ovisno o postupku, potrošnja kreće od 0,1672-0,2408 kg/m<sup>3</sup>, a što uz prosječnu tržišnu cijenu aluminijske od 11,6 kn/kg daje trošak materijala od 1,94-2,79 kn/kg. Potrošnja elektroda prema Faradayevu zakonu iznosi 0,1342 kg/m<sup>3</sup>, a što uz prosječnu tržišnu cijenu aluminijske od 11,6 kn/kg daje trošak materijala od 1,56 kn/kg.
9. Izračun operativnih troškova pokazuje da ukupni trošak za postupak elektrokoagulacije iznosi 13,30-13,41 kn/m<sup>3</sup>, dok za postupak elektrokoagulacije uz dodatak zeolita iznosi 23,42-24,15 kn/m<sup>3</sup>. Iako se dodavanjem zeolita povećavaju operativni troškovi, uz prednosti kao što su neutralizacija konačnog pH, značajno smanjenje el. vodljivosti, mutnoće, KPK, dušika po Kjeldahlu te utjecaj na smanjenje učinka pasivizacije, postupak elektrokoagulacije s dodatkom zeolita se može smatrati isplativim za obradu procjednih voda iz procesa kompostiranja biootpada.

## **6. LITERATURA**

1. Mihaljević, I., *Kompostiranje kao mjera ublažavanja klimatskih promjena*, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 2016.
2. United Nations Environment Programme (UNEP), 2009.
3. Periša, J., *Uloga i značaj kompostiranja u održivoj poljoprivredi*, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, 2019.
4. Haug, T.R., *The practical handbook of composting engineering*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1993.
5. He, X., Xi, B., Wei, Z., Guo, X., Li, M., An, D., Liu, H., *Spectroscopic characterization of water extractable organic matter during composting of municipal solid waste*, Chemosphere 82(4) (2011) 541-548.
6. Gutiérrez-Miceli, F.A., Garcíá-Gómez, R.C., Oliva-Llaven, M.A., Montes-Molina, J.A., Dendooven, L., *Vermicomposting leachate as liquid fertilizer for the cultivation of sugarcane (Saccharum sp.)*, Journal of Plant Nutrition 40(1) (2017) 40-49.
7. He, X-S., Xi, B-D., Zhang, Z-Y., Gao, R-T., Tan, W-B., Cui, D-Y., Yuan, Y., *Composition, removal, redox and metal complexation properties of dissolved organic nitrogen in composting leachates*, Journal of Hazardous Materials 283 (2015) 227-233.
8. Mokhtarani, N., Yasrobi, S.Y., Ganjidoust, H., *Optimization of Ozonation Process for a Composting leachate-contaminated soils treatment using response surface method*, The Journal of the International Ozone Association, 37(3) (2015) 279-286.
9. Roy, D., Azaïs, A., Benkaraache, S., Drogui, P., Tyagi, R.D., *Composting leachate: characterization, treatment and future perspectives*, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 17 (2018) 323-349.
10. Sutanto, S., Rohadi N., Hidjan, H., *Impact of adding sodium chloride to change of turbidity and iron concentration on treatment waste water using electrocoagulation process*, J. Phys. 1364 (2019) 1-8
11. <https://www.wikiwand.com/en/Electrocoagulation> (1.2.2021.)
12. Mohd Azhar Abd, H., Hamidi Abdul, A., Mohd Suffian, Y., Abdul, R., *Optimization and analysis of zeolite augmented electrocoagulation process in the*

- reduction of high-strength ammonia in saline landfill leachate*, Journal Water, 12(247) (2020).
13. Margeta, K., Zabukovec Logar, N., Šiljeg, M., Farkas, A., *Natural zeolites in water treatment – how effective is their use*, IntechOpen, (2013).
  14. Widiastuti, N., Wu, H., Ang, M., Zhang, D., *The potential application of natural zeolite for greywater treatment*, Desalination 218(1-3), (2008) 271-280.
  15. Vukojević Medvidović, N., Nuić, I., Ugrina, M., Trgo, M., *Evaluation of natural zeolite as a material for permeable reactive barrier for remediation of zinc contaminated groundwater based on column study*, Water, air and soil pollution, 229, 367 (2018).
  16. Šunjić, A-M., *Analiza procesa kompostiranja biootpada*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2020.
  17. Andabaka, A., *Potencijali i ograničenja primjene kružne ekonomije u kontekstu održivoga razvoja Hrvatske*, Sveučilište u Zagrebu, Ekonomski fakultet, Zagreb, 2018.
  18. Kučić Grgić, D., Briški, F., Očelić Bulatović, V., Vuković Domanovac, M., Domanovac, T., Šabić Runjavec, M., Miloloža, M., Cvetnić, M., *Kompostiranje agroindustrijskog otpada, biootpada i biorazgradljivog komunalnog otpada u adijabatskom reaktoru*, Kem. Ind. 68 (9-10) (2019) 381-388.
  19. Krogmann, U., Woyczehowski, H., *Selected characteristics of leachate, condensate and runoff released during composting of biogenic waste*, Waste Management & Research 18(3) (2000) 235-248.
  20. Liu, J., Zhong, J., Wang, Y., Liu, Q., Qian, G., Zhong, L., Guo, R., Zhang, P., Xu, Z.P., *Effective bio-treatment of fresh leachate from pretreated municipal solid waste in an expanded granular sludge bed bioreactor*, Bioresource Technology 101(5) (2010) 1447-1452.
  21. Hashemi, H., Zad, T.J., Derakhshan, Z., Ebrahimi, A.A., *Determination of sequencing batch reactor (SBR) performance in treatment of composting plant leachate*, Health Scope 6(3) e13356 (2017) <https://doi.org/10.5812/jhealthscope.13356>
  22. Cakmakci, M., Ozyaka, V.S., *Aerobic composting leachate treatment by the combination of membrane processes*, Waste Management & Research 31(2) (2013) 187-193.

23. Bakhshoodeh, R., Alavi, N., Majlesi, M., Paydary, P., *Compost leachate treatment by a pilot-scale subsurface horizontal flow constructed wetland*, Ecol. Eng. 105 (2017) 7-14.
24. Rajabi, S., Vafajoo, L., *Investigating the treatability of a compost leachate in a hybrid anaerobic reactor: an experimental study*, Int. J. Environ. Chem. Ecol. Geol. Geophys. Eng. 6(1) (2012) 42-45.
25. De Guardia, A., Brunet, S., Rogeau, D., Matejka, G., *Fractionation and characterization of dissolved organic matter from composting green wastes*, Biores. Technol. 83(3) (2002) 181-187.
26. Brown, K., Ghoshdastidar, A.J., Hanmore, J., Frazee, J., Tong, A.Z., *Membrane bioreactor technology: a novel approach to the treatment of compost leachate*, Waste Management 33(11) (2013) 2188-2194.
27. Bolea, E., Laborda, F., Castillo, J.R., *Metal associations to microparticles, nanocolloids and macromolecules in compost leachates: size characterization by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS*, Anal. Chim. Acta. 661(2) (2010) 206-214.
28. Kim, J-D., Park, J-S., In, B-H., Kim, D., Namkoong, W., *Evaluation of pilot-scale in-vessel composting for food waste treatment*, J. Hazard. Mater. 154(1) (2008) 272-277.
29. Cho, J.K., Park, S.C., Chang, H.N., *Biochemical methane potential and solidstate anaerobic digestion of Korean food wastes*, Biores. Technol. 52(3) (1995) 245-253.
30. Romero, C., Ramos, P., Costa, C., Márquez, M.C., *Raw and digested municipal waste compost leachate as potential fertilizer: comparison with a commercial fertilizer*, J. Clean. Prod. 59 (2013) 115-122.
31. Tyrrel, S.F., Seymour, I., Harris, J.A., *Bioremediation of leachate from a green waste composting facility using waste-derived filter media*, Biores. Technol. 99(16) (2008) 7657-7664.
32. Hashemi, H., Khodabakhshi, A., *Complete treatment of compost leachate using integrated biological and membrane filtration processes*, 35(4) (2016) 81-87.
33. Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J., Arvin, E., *Wastewater treatment: biological and chemical processes*, Springer. Berlin Heidelberg, 2002.
34. Popa, R., Green, T.R., *Using black soldier fly larvae for processing organic leachates*, J. Ecol. Entomol. 105(2) (2012) 374-378.

35. Forgie, D.J.L., Sasser, L.W., Neger, M.K., *Compost facility requirements guideline, how to comply with part 5 of the organic matter recycling regulation*, Ministry of water, land and air protection, (2004).
36. Lafrance, C., Lessard, P., Buelna, G., *Évaluation de la filtration sur tourbe et compost pour le traitement de l'effluent d'une usine de compostage de résidus verts*, Can. J. Civ. Eng. 23(5) (1996) 1041-1050.
37. Mokhtarani, N., Bayatfard, A., Mokhtarani, N., *Full scale performance of compost's leachate treatment by biological anaerobic reactors*, Waste Manag. Res. 30(5) (2012) 524-529.
38. <https://www.pulpandpaper-technology.com/products/aquabiotec-engineering-sarl/biofiltration-advanced-treatment> (1.2.2021.)
39. Elyasi, S., Amani, T., Dastyar, W., *A comprehensive evaluation of parameters affecting treating high-strength compost leachate in anaerobic baffled reactor followed by electrocoagulation-flotation process*, Water Air Soil Pollut. 226(4) (2015a) 116.
40. Amani, T., Veysi, K., Elyasi, S., Dastyar, W., *A precise experimental study of various affecting operational parameters in electrocoagulation-flotation process of highload compost leachate in a batch reactor*, Water Sci. Technol. 70(8) (2014) 1314-1321.
41. Hashemi, H., Safari, M.A., Ebrahimi, A.S., Khodabakhshi, A.B., *Increasing of leachate quality using an integrated aerobic membrane bioreactor*, J. Adv. Environ. Health Res. 3(1) (2015).
42. Hashemi, H., Ebrahimi, A., Mokhtari, M., Jasemizad, T., *Removal of PAHs and heavy metals in composting leachate using the anaerobic migrating blanket reactor (AMBR) process*, Desalin. Water Treat. 57(52) (2016) 24960-24969.
43. Eslami, H., Hashemi, H., Fallahzadeh, R.A., Khosravi, R., Fard, R.F., Ebrahimi, A.A., *Effect of organic loading rates on biogas production and anaerobic biodegradation of composting leachate in the anaerobic series bioreactors*, Ecol. Eng. 110 (2108) 165-171.
44. Khanal, S.K., Giri, B., Nitayavardhana, S., Gadhamshetty, V., *Anaerobic Bioreactors/Digesters: Design and Development*, Current Devel. in Biotechn. and Bioeng., (2017) 261-279.



45. Janton, N., *Bioremedijacijski potencijal aktivnog mulja u obradi farmaceutske otpadne vode*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017.
46. Zuriaga-Agustí, E., Mendoza-Roca, J.A., Bes-Pía, A., Alonso-Molina, J.L., Fernández-Giménez, E., Álvarez-Requena, C., Muñagorri-Mañueco, F., Ortiz-Villalobes, G., *Comparison between mixed liquors of two side-stream membrane bioreactors treating wastewaters from waste management plants with high and low solids anaerobic digestion*, *Water. Res.* 100 (2016) 517-525.
47. Laitinen, N., Luonsi, A., Vilen, J., *Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor*, *Desalination* 191 (2006) 86-91.
48. García-López, J., Rad, C., Navarro, M., *Strategies of management for the whole treatment of leachates generated in a landfill and in a composting plant*, *J. Environ. Health, Part A* 49(13) (2014) 1520-1530.
49. Perić, J., Vukojević Medvidović, N., *Inženjerstvo otpadnih voda-recenzirani nastavni materijal za predavanja i seminar*, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, rujan 2015. (<https://www.ktf.unist.hr/index.php/knjiznica-3/repozitorij-265?start=40>).
50. Mahvi, A.H., Feizabadi, G.K., Dehghani, M.H., Mazloomi, S., *Efficiency of different coagulants in pretreatment of composting plant leachate*, *J. Biodivers. Environ. Sci.* 6(6) (2015) 21-28.
51. Demirci, Y., Pekel, L.C., Alpbaz, M., *Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10(2015) 2685-2693.
52. Roy, D., Gherrou, A., Pierre, P., Landry, D., Yargeau, V., *Reverse osmosis applied to soil remediation wastewater: comparison between bench-scale and pilot-scale results*, *J. Water. Process Eng.* 16 (2017) 115-122.
53. Simonič, M., *Compost leachate treatment using polyaluminium chloride and nanofiltration*, *Open. Chem.* 15 (2017) 123-128.
54. Matilainen, A., Sillanpää, M., *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes*, *Chemosphere* 80(4) (2010) 351-365.
55. Song, P., Yang, Z., Zeng, G., Yang, X., Xu, H., Wang, L., Xu, R., Xiong, W., Ahmad, K., *Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review*, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 707-725.

56. Chen, G., *Electrochemical technologies in wastewater treatment*, Separation and Purification Technology 38(1) (2004) 11-41.
57. Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M.A., *Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry*, Chemical Reviews 109(12) (2009) 6570-6631.
58. Chang, J., Ellis, A.V., Yan, C. & Tung, C., *The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electro-deposition and ultrasound*, Separation and Purification Technology 68(2) (2009) 216-221.
59. Sadrzadeh, M., Razmi, A. & Mohammadi, T., *Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis*, Separation and Purification Technology 54(2) (2007) 147-156.
60. Yang, G.C.C. & Li, C., *Electrofiltration of silica nanoparticle-containing wastewater using tubular ceramic membranes*. Separation and Purification Technology 58(1) (2007) 159-165.
61. Petković, I., *Primjena elektrokemijskih procesa u pročišćavanju vode od pranja ruku*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2019.
62. Buzdovačić, A., *Obrada procjedne vode odlagališta otpada primjenom šaržnog hibridnog procesa korištenjem prirodnog zeolita*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
63. Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. & Cocke, D.L., *Electrocoagulation (EC) -science and applications*, Journal of Hazardous Materials 84(1) (2001) 29-41.
64. Sillanpää, M., *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*, Oxford, Butterworth-Heinemann 83 (2014) 84-85.
65. Chen, X., Chen, G. & Yue, P.L., *Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation*, Separation and Purification Technology 19(1-2) (2000) 65-76.
66. Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K.C. & Mahajan, S.P., *Removal of arsenic from water by electrocoagulation*, Chemosphere 55(9) (2004) 1245-1252.
67. Vasudevan, S., Lakshmi, J. & Sozhan, G., *Studies on the removal of iron from drinking water by electrocoagulation - A clean process*, Clean - Soil, Air, Water 37(1) (2009) 45-51.
68. Vasudevan, S., Sheela, S.M., Lakshmi, J. & Sozhan, G., *Optimization of the process parameters for the removal of boron from drinking water by*

- electrocoagulation - A clean technology*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 85(7) (2010) 926-933.
69. Linares-Hernandez, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B., Ureña-Núñez, F., *Influence of the anodic material on electrocoagulation performance*, Chem. Eng. J. 148(1) (2009) 97-105.
70. Mouedhen, G., Feki, M., Wery, M.D.P., Ayedi, H.F., *Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process*, J. Hazard. Mater. 150(1) (2008) 124-135.
71. Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Avila-Cordoba, L., Pavon-Silva, T., Bilyeu, B., *Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (1) (2006) 34-38.
72. Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J. & Cocke, D.L., *Fundamentals, present and future perspectives of electro-coagulation*. Journal of Hazardous Materials 114(1-3) (2004) 199-210.
73. Moreno, C.H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E., Garcia, C., *Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes*, Ind. Eng. Chem. Res. 48(4), (2009) 2275-2282.
74. Lakshmanan, D., Clifford, D.A., Samanta, G., *Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation*, Environ. Sci. Technol. 43(10), (2009) 3853-3859.
75. Cañizares, P., Jimenez, C., Martínez, F., Saez, C., Rodrigo, M.A., *Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes*. Ind. Eng. Chem. Res. 46(19) (2007) 6189-6195.
76. Xu, X., Zhu, X., *Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process*, Chemosphere 56(10) (2004) 889-894.
77. Parga, J.R., Cocke, D.L., Valverde, V., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Moreno, H., Weir, M., Mencer, D., *Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic*, Chem. Eng. Technol. 28(5) (2005) 605-612.
78. Publication, V., Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J. & Lassi, U., *Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances*, Water Research 79 (2015) 79-87.
79. Zongo, I., Leclerc, J., Maïga, H.A., Wéthé, J. & Lapique, F., *Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A*

- comprehensive comparison of aluminum and iron electrodes*, Separation and Purification Technology 66(1) (2009) 159-166.
80. Katal, R. & Pahlavanzadeh, H., *Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater*, Desalination 265(1-3) (2011) 199-205.
81. Publication II, Karhu, M., Kuokkanen, V., Kuokkanen, T. & Rämö, J., *Bench scale electrocoagulation studies of biooil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions*, Separation and Purification Technology 96 (2012) 296-305.
82. Naje, A.S., Chelliapan, S., Zakaria, Z., Ajeel, M.A., Alaba, P.A., *A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater*, Rev. Chem. Eng. 33(3) (2017) 263-292.
83. Holt, P.K., Barton, G.W. & Mitchell, C.A., *The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology*, Chemosphere 59(3) (2005) 355-367.
84. Bazrafshan, E., Mohammadi, L., Ansari-Moghaddam, A., Mahvi, A.H., *Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation processes a systematic review*, J. Environ. Health Sci. Eng. 13(1) (2015) 1-16.
85. Rebhun, M. & Lurie, M., *Control of organic matter by coagulation and floc separation*, Water Science and Technology 27(11) (1993) 1-20.
86. Vasudevan, S., Lakshmi, J. & Sozhan, G., *Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water*, Journal of Hazardous Materials 192(1) (2011) 26-34.
87. Eyvaz, M., Kirlaroglu, M., Aktas, T.S. & Yuksel, E., *The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions*, Chemical Engineering Journal 153(1-3) (2009) 16-22.
88. Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton I., Ölmez-Hancı T. & Tünay, O., *Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review*, Environmental Technology Reviews, 1(1) (2012) 2-45.
89. Jukić, I., *Ispitivanje remedijacije živom onečišćenog okoliša primjenom prirodnog zeolita klinoptilolita*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
90. Vukojević Medvidović, N., *Uklanjanje Pb<sup>2+</sup> na prirodnom zeolitu klinoptilolitu – modeliranje procesa u koloni*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2007.

91. Yousefi, J., Younesi, H., Ghasempoury, S.M., *Co-composting of municipal solid waste with sawdust: Improving compost quality*, Clean soil air water, 41(2), (2013) 185-194.
92. Chatterjee, N., Flury, M., Hinman, C., Cogger, C.G., *Chemical and psysical characteristics of compost leachates*, Report prepared for the Washington State Department of transportation, (2013).
93. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 26/20, Tablica 1, [https://narodne-novine.nm.hr/clanci/sluzbeni/2020\\_03\\_26\\_622.html](https://narodne-novine.nm.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html)
94. Nasri, B. & Brun, F., Fouché O., *Evaluation of the quality and quantity of compost and leachate from household waterless toilets in France*, Environ. Sci. and Pollution Research, Springer Verlag in Press., (2018).
95. Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., Talha Gonullu, M., *Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes*, Journal of Hazardous Materials, 154(1-3) (2008) 381-389.
96. Ghernaouta, D., Ghernaoutb, B., Boucherita, A., Naceura, M.W., Khelifaa, A., Kelli, A., *Study on mechanism of electrocoagulation with iron electrodes in idealised conditions and electrocoagulation of humic acids solution in batch using aluminium electrodes*, Desalination and Water treatment 8 (2009) 91-99.
97. Lončar, G., Halkijević, I., Posavčić, H., Ban, I., *Primjena elektrokoagulacijskog uređaja s ciljem smanjenja koncentracije amonijaka*, Hrvatske vode 27 (2019) 108, 129-142.
98. Edith M. Flanigen, Robert W. Broach and Stephen T. Wilson, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley Online Library, Chapter 1, 2010.