

# Hibridni proces obrade procjedne vode s odlagališta otpada korištenjem zeolita

---

**Petković, Marija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:167:615944>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

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

**HIBRIDNI PROCES OBRADJE PROCJEDNE VODE S**  
**ODLAGALIŠTA OTPADA KORIŠTENJEM ZEOLITA**

**DIPLOMSKI RAD**

**MARIJA PETKOVIĆ**

**Matični broj: 166**

**Split, srpanj 2017.**



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

**HIBRIDNI PROCES OBRADJE PROCJEDNE VODE S**  
**ODLAGALIŠTA OTPADA KORIŠTENJEM ZEOLITA**

**DIPLOMSKI RAD**

**MARIJA PETKOVIĆ**

**Matični broj: 166**

**Split, srpanj 2017.**

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

**HYBRID TREATMENT PROCESS OF LANDFILL LEACHATE**  
**USING ZEOLITE**

**DIPLOMA THESIS**

**MARIJA PETKOVIĆ**

**Parent number: 166**

**Split, July 2017.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta 2016. godine

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

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

### HIBRIDNI PROCES OBRADE PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA OTPADA KORIŠTENJEM ZEOLITA

Marija Petković, broj indeksa 166

#### Sažetak:

Iako zeoliti pokazuju visoki potencijal uklanjanja različitih onečišćenja iz otpadnih voda, zbog složenosti sastava procjedne vode s odlagališta otpada, prije njihove obrade sa zeolitom sugerira se provesti prethodnu predobradu različitim metodama, kako bi se postigla zadovoljavajuća kvaliteta efluenta. Takva kombinacija metoda obrade sa zeolitom, uz prethodnu predobradu, naziva se *hibridnim procesima obrade uz korištenje zeolita*. U ovom radu, za pročišćavanje procjedne vode s odlagališta otpada Regionalnog centra za gospodarenje otpadom Bikaš, primijenjene su četiri različite serije hibridnih procesa obrade, temeljene na kombinaciji metoda predobrade i obrade sa zeolitom, a koje uključuju filtraciju, aeraciju bez i s podešavanja pH vrijednosti na 9,5 pomoću NaOH ili  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  te obradu sa zeolitom. Rezultati pokazuju da primijenjeni hibridni procesi obrade uz korištenje zeolita opisani Serijom 4 pokazuju najveći pozitivan učinak na obradu procjednih voda s odlagališta otpada u smislu smanjenja električne vodljivosti, isparnog ostatka,  $\text{KPK}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{BPK}_5$ , dušika po Kjeldahl-u. Međutim, navedene metode obrade procjedne vode uzrokuju porast pH vrijednosti i mutnoće te je stoga nužna korekcija navedenih parametara prije ispusta procjedne vode u sustav javne odvodnje ili površinske vode.

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

**Rad sadrži:** 76 stranica, 28 slika, 13 tablica, 34 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

|                                                     |             |
|-----------------------------------------------------|-------------|
| 1. Prof. dr. sc. Marina Trgo                        | predsjednik |
| 2. Dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand           | član        |
| 3. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović | mentor      |

**Datum obrane:** 12. srpnja 2017.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

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

**Scientific area:** Technical science

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology 2016. year, session no 4.

**Mentor:** PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, associate prof.

**Technical assistance:** PhD, Marin Ugrina, research associate

### HYBRID TREATMENT PROCESS OF LANDFILL LEACHATE USING ZEOLITE

Marija Petković, index number 166

#### Abstract:

Even zeolites shows high potential of removal different pollutants from waste water, due to complexity of landfill leachate composition, combination of zeolite and other preprocessing methods, which are usually called *hybrid based zeolite treatment process*, are necessary to apply in order to increase the effluent quality. In this paper, four different sets of hybrid treatment process, based on combination of preprocessing methods and zeolite treatment, are engaged for purification of landfill leachate from Regional Waste Management Centre Bikarac, which include filtration, aeration without and with adjusting of pH value at 9.5 by NaOH or Ca(OH)<sub>2</sub>, and zeolite treatment. Results shows that the applied hybrid processes described in Series 4 have the greatest positive effect on the treatment of landfill leachate, in the sense of reducing the electrical conductivity, total solids (TS), KPK<sub>C</sub>, BPK<sub>5</sub>, nitrogen by Kjeldahl. However, these methods of treating leachate are causing a rise in pH and turbidity. Therefore, it is necessary to correct these parameters before discharging effluent into the public drainage or surface water system.

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

**Thesis contains:** 76 pages, 28 figures, 13 tables, 34 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee:

1. PhD, Marina Trgo, full prof.
2. PhD, Marin Ugrina, research associate
3. PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, associate prof.

chair person  
member  
supervisor

**Defence date:** July 12 2017.

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



*Rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nediljke Vukojević Medvidović u razdoblju od veljače do srpnja 2017. godine. Izvedba rada financirana je sredstvima projekta HRZZ-NAZELLT IP-11-2013-4981.*

*Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović koja je svojim stručnim savjetima oblikovala ideju te mi pomogla pri izradi ovog diplomskog rada.*

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

*Hvala dr. sc. Marinu Ugrini na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.*

*Hvala svim djelatnicima Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu koji su mi svojim radom pomogli u stjecanju znanja.*

*Najveća hvala mojoj obitelji na vjeri u mene i bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.*

*Marija Petković*

## ZADATAK

- a) Uzorkovati dvadesetčetverosatni kompozitni uzorak procjedne vode s odlagališta otpada Regionalnog centra za gospodarenje otpadom (RCGO) Bikarac, tijekom 26. i 27. travnja 2017.
- b) Provesti fizikalno–kemijsku karakterizaciju kompozitnog uzorka procjedne vode te usporediti fizikalno-kemijske pokazatelje s vrijednostima pokazatelja klasificiranim prema starosti odlagališta.
- c) Kompozitni uzorak procjedne vode obraditi primjenom četiri različite serije hibridnih procesa obrade korištenjem zeolita i to: Serija 1 (filtracija i obrada sa zeolitom); Serija 2 (filtracija, aeracija i obrada sa zeolitom); Serija 3 (filtracija, aeracija s podešavanjem pH vrijednosti na 9,5 pomoću NaOH i obrada sa zeolitom) i Serija 4 (filtracija, aeracija s podešavanjem pH vrijednosti na 9,5 pomoću  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i obrada sa zeolitom).
- d) Učinkovitost obrade procjedne vode pratiti preko sljedećih parametara: pH vrijednosti, električne vodljivosti, mutnoće, isparnog ostatka, kemijske potrošnje kisika ( $\text{KPK}_{\text{Cr}}$ ), petodnevne biokemijske potrošnje kisika ( $\text{BPK}_5$ ) te dušika po Kjeldahl-u.
- e) Temeljem dobivenih rezultata, izvesti zaključke o učinkovitosti pojedine serije hibridnog procesa obrade korištenjem zeolita.

## SAŽETAK

Iako zeoliti pokazuju visoki potencijal uklanjanja različitih onečišćenja iz otpadnih voda, zbog složenosti sastava procjedne vode s odlagališta otpada, prije njihove obrade sa zeolitom sugerira se provesti prethodnu predobradu različitim metodama, kako bi se postigla zadovoljavajuća kvaliteta efluenta. Takva kombinacija metoda obrade sa zeolitom, uz prethodnu predobradu, naziva se *hibridnim procesima obrade uz korištenje zeolita*. U ovom radu, za pročišćavanje procjedne vode s odlagališta otpada Regionalnog centra za gospodarenje otpadom Bikarac, primijenjene su četiri različite serije hibridnih procesa obrade, temeljene na kombinaciji metoda predobrade i obrade sa zeolitom, a koje uključuju filtraciju, aeraciju bez i s podešavanja pH vrijednosti na 9,5 pomoću NaOH ili  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  te obradu sa zeolitom. Rezultati pokazuju da primijenjeni hibridni procesi obrade uz korištenje zeolita opisani Serijom 4 pokazuju najveći pozitivan učinak na obradu procjednih voda s odlagališta otpada u smislu smanjenja električne vodljivosti, isparnog ostatka,  $\text{KPK}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{BPK}_5$ , dušika po Kjeldahl-u. Međutim, navedene metode obrade procjedne vode uzrokuju porast pH vrijednosti i mutnoće te je stoga nužna korekcija navedenih parametara prije ispusta procjedne vode u sustav javne odvodnje ili površinske vode.

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

## SUMMARY

Even zeolites shows high potential of removal different pollutants from waste water, due to complexity of landfill leachate composition, combination of zeolite and other preprocessing methods, which are usually called *hybrid based zeolite treatment process*, are necessary to apply in order to increase the effluent quality. In this paper, four different sets of hybrid treatment process, based on combination of preprocessing methods and zeolite treatment, are engaged for purification of landfill leachate from Regional Waste Management Centre Bikarac, which include filtration, aeration without and with adjusting of pH value at 9.5 by NaOH or Ca(OH)<sub>2</sub>, and zeolite treatment. Results shows that the applied hybrid processes described in Series 4 have the greatest positive effect on the treatment of landfill leachate, in the sense of reducing the electrical conductivity, total solids (TS), KPK<sub>Cr</sub>, BPK<sub>5</sub>, nitrogen by Kjeldahl. However, these methods of treating leachate are causing a rise in pH and turbidity. Therefore, it is necessary to correct these parameters before discharging effluent into the public drainage or surface water system.

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

# SADRŽAJ

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| UVOD.....                                                                             | 1  |
| 1. OPĆI DIO.....                                                                      | 3  |
| 1.1 ODLAGALIŠTA OTPADA .....                                                          | 4  |
| 1.2 PROCESI KOJI SE ODVIJAJU U ODLAGALIŠTU OTPADA .....                               | 7  |
| 1.2.1 Odlagališni plin.....                                                           | 7  |
| 1.2.1.1 Sustav za otplinjavanje .....                                                 | 11 |
| 1.2.2 Procjedne vode .....                                                            | 13 |
| 1.3 METODE OBRADJE PROCJEDNIH VODA .....                                              | 18 |
| 1.3.1 Fizikalno-kemijske metode.....                                                  | 20 |
| 1.3.2 Biološke metode .....                                                           | 22 |
| 1.3.3 Membranske metode.....                                                          | 24 |
| 1.3.4 Elektrokemijske metode .....                                                    | 26 |
| 1.4 PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA U OBRADI PROCJEDNIH VODA S<br>ODLAGALIŠTA OTPADA ..... | 26 |
| 1.4.1 Prirodni zeoliti .....                                                          | 26 |
| 1.4.2 Primjeri primjene prirodnih zeolita u obradi procjednih voda .....              | 29 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI .....                                              | 30 |
| 2.1 UZOROVANJE PROCJEDNE VODE.....                                                    | 31 |
| 2.2 ANALIZA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA .....                                   | 32 |
| 2.2.1 Analiza pH vrijednosti .....                                                    | 33 |
| 2.2.2 Analiza ukupno otopljene tvari .....                                            | 33 |
| 2.2.3 Petodnevna biokemijska potrošnja kisika, BPK <sub>5</sub> .....                 | 34 |
| 2.2.4 Kemijska potrošnja kisika, KPK <sub>Cr</sub> .....                              | 34 |
| 2.2.5 Kloridi.....                                                                    | 35 |
| 2.2.6 Dušik po Kjeldahl-u .....                                                       | 35 |
| 2.2.7 Amonijakalni dušik .....                                                        | 36 |
| 2.2.8 Ukupni fosfor .....                                                             | 36 |
| 2.2.9 Cijanidi .....                                                                  | 36 |
| 2.2.10 Fenoli .....                                                                   | 36 |
| 2.2.11 Arsen, ukupni krom, nikal, bakar i olovo .....                                 | 37 |

|                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.12 Živa .....                                                                                                                                                                     | 37 |
| 2.1.13 Cink.....                                                                                                                                                                      | 37 |
| 2.3 OBRADA PROCJEDNE VODE .....                                                                                                                                                       | 39 |
| 2.3.1. Priprema uzoraka zeolita.....                                                                                                                                                  | 39 |
| 3. RASPRAVA .....                                                                                                                                                                     | 51 |
| 3.1 FIZIKALNO–KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA UZORKA PROCJEDNE<br>VODE S ODLAGALIŠTA OTPADA RCGO 'BIKARAC' .....                                                                             | 52 |
| 3.1.1 Usporedba fizikalno–kemijskih pokazatelja procjednih voda s odlagališta<br>otpada RCGO 'Bikarac' s vrijednostima pokazatelja klasificiranim prema<br>starosti odlagališta ..... | 56 |
| 3.2 ANALIZA REZULTATA OBRADNE PROCJEDNE VODE .....                                                                                                                                    | 57 |
| 3.2.1 Učinkovitost obrade procjedne vode .....                                                                                                                                        | 68 |
| 4. ZAKLJUČAK .....                                                                                                                                                                    | 70 |
| 5. LITERATURA .....                                                                                                                                                                   | 73 |

## UVOD

U drugoj polovici 20. stoljeća dolazi do eksponencijalnog porasta količine komunalnog krutog otpada, uglavnom zbog širenja industrijskih aktivnosti, rasta broja stanovništva i životnog standarda. Otpad tako postaje jedan od ključnih problema moderne civilizacije i neizbježna posljedica današnjeg načina života. Po definiciji, otpad su sve tvari ili predmeti koje je posjednik odbacio ili namjerava odbaciti. Ukoliko se otpad ponovno ne iskoristi za dobivanje sirovina ili energije već završi na odlagalištu otpada, on postaje smeće. Stoga je smeće proizvod neprimjerenog ljudskog postupanja s vlastitim otpadom<sup>1</sup>. U pogledu ekonomske isplativosti, odlaganje krutog otpada na odlagališta je najjednostavnija metoda zbrinjavanja otpada zahvaljujući jednostavnosti tehničke izvedivosti, minimalnoj potrebi za nadzorom i malim troškovima rada. Današnji trend je kontrolirano sanitarno odlaganje samo onog otpada koji se prethodno nije mogao reciklirati ili ponovno iskoristiti za dobivanje novog proizvoda ili energije. Sanitarna odlagališta otpada tako postaju vrlo složeni projektirani objekti, čiji je cilj ukloniti ili smanjiti štetne učinke razgradnje otpada (odlagališnih plinova i procjednih voda) na okoliš<sup>2</sup>. Procjedna voda odlagališta otpada nastaje procjeđivanjem oborina kroz tijelo odlagališta i 'tekućina' koje nastaju razgradnjom otpada unutar odlagališta. Smjesa je visoko koncentriranih organskih i anorganskih štetnih tvari, uključujući huminske kiseline, amonijakalni dušik, teške metale, ksenobiotike, itd. Zbog svog izrazito kompleksnog sastava i toksičnosti te nepovoljnog utjecaja na okoliš, procjedne vode odlagališta otpada trebaju biti obrađene odgovarajućim metodama obrade, na samom mjestu nastanka, kako bi zadovoljile standarde za ispuštanje u sustav javne odvodnje ili u površinske vode.

Odlagalište otpada Regionalnog centra za gospodarenje otpadom Bakarac služi kao odlagalište komunalnog otpada grada Šibenika i njegove okolice. Nalazi se jugoistočno od Šibenika, oko 7 km udaljenosti zračnom linijom. Odlagalište je u uporabi od 1971. godine i u vlasništvu je grada Šibenika<sup>1</sup>. Sanirano je krajem 2011. godine i danas djeluje kao Regionalni centar za gospodarenje otpadom Šibensko–kninske županije. Odlagalište je opremljeno sustavom sakupljanja procjednih voda i bakljom za spaljivanje odlagališnih plinova. Sakupljene procjedne vode se obrađuju primjenom SBR uređaja (*engl. Sequencing Batch Reactor*) s aktivnim muljem.

Budući da se sastav i količina procjednih voda, značajno mijenjaju u toku životnog vijeka odlagališta jer ovise o sastavu otpada i klimatskim uvjetima, odabir sustava za pročišćavanje procjednih voda ovisan je o željenom (traženom) učinku pročišćavanja.

Prirodni zeoliti su prepoznati kao materijali kojima se učinkovito, iz otpadnih voda, mogu ukloniti različite štetne tvari, posebno teški metali, amonijak i radioaktivni ioni. Također, prirodni zeoliti modificirani s površinski aktivnim tvarima mogu ukloniti anione i organske molekule. Stoga su novija znanstvena istraživanja usmjerena na primjenu zeolita i njihovih modificiranih oblika za obradu različitih otpadnih voda pa tako i procjednih voda s odlagališta otpada<sup>3,4</sup>. Zbog složenosti sastava procjedne vode, za njenu obradu sa zeolitom nužna je prethodna predobrada, kako bi se dobila željena čistoća efluenta. Takva kombinacija metoda obrade sa zeolitom uz prethodnu predobradu u literaturi je nazvana *hibridnim procesom obrade uz korištenje zeolita*<sup>5</sup>. U ovom radu ispitana je učinkovitost obrade procjedne vode s RCGO Bikarac primjenom četiri različite serije hibridnih procesa obrade korištenjem zeolita.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1 ODLAGALIŠTA OTPADA

Odlaganje otpada na odlagališta je najstariji i još uvijek, u velikoj mjeri, zastupljen način zbrinjavanja otpada. Odlagališta se definiraju kao građevine namijenjene za odlaganje otpada na površinu zemlje ili pod zemlju (podzemno odlagalište). Prema kvaliteti izgradnje, odlagališta dijelimo na sanitarna i nesanitarna odlagališta otpada.

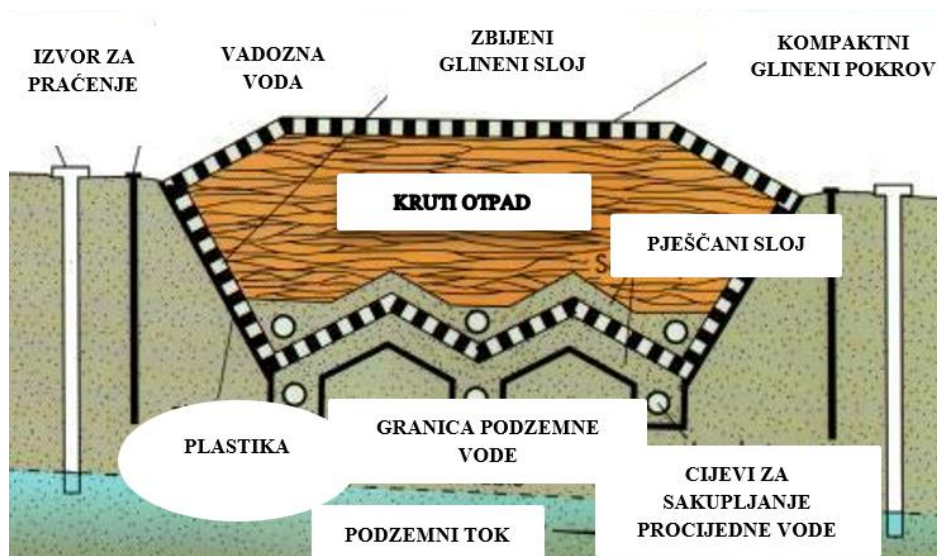
*Nesanitarna odlagališta* otpada su sva neuređena odnosno nekontrolirana odlagališta, koja ugrožavaju okoliš, nemaju svu potrebnu dokumentaciju i nisu izvedena prema važećim propisima i zakonskoj regulativi. U njih ubrajamo i odlagališta koja su započeta kao sanitarna, ali je u jednom trenutku došlo do nekakve havarije i zahtijevaju sanaciju.

*Sanitarna odlagališta* su ona koja su izvedena prema važećim propisima i zakonskoj regulativi, ne ugrožavaju okoliš i imaju svu potrebnu projektnu dokumentaciju. U njih ubrajamo i ispravno sanirana nesanitarna odlagališta. Sanitarno odlagalište je objekt koji je izgrađen i opremljen za trajno, kontrolirano, organizirano i sigurno odlaganje otpada, odnosno takav objekt mora osigurati da ne dođe do kontaminacije okolnog područja raznim zagađivalima iz otpada. Sustav sanitarnih odlagališta otpada sastoji se od tri komponente: *lokacije odlagališta, zaštitnih sustava i otpada*. Ove tri komponente moraju biti optimalno projektirane kako bi se spriječio prodor i širenje štetnih tvari tj. kako bi se ono smanjilo na okolišno prihvatljivu mjeru<sup>2</sup>.

Tijekom izgradnje sanitarnog odlagališta otpada treba voditi računa o:

- lokaciji: optimalna udaljenost od grada, izgrađene pristupne ceste, mogućnost korištenja nakon zatvaranja odlagališta
- dovoljnoj količini tla za dnevno prekrivanje
- dovoljno velikoj površini za prihvrat otpada u predviđenom roku
- dovoljno velikoj površini za osiguravanje prostora za "tvornicu za preradu otpada" (razvrstavanje, mehaničko–biološka obrada)
- topografiji: manji nagib terena osigurava manji utjecaj erozije, stoga su povoljne visoravni, blage padine, eventualno doline
- geologiji (litologiji) tla (područja): povoljnije je ukoliko tlo sadrži nepropusne stijene (gline, škriljevce, itd.)
- hidrologiji: povoljnija je što niža razina podzemne vode, sa što manje oscilacija. Ne preporučuje se vodoplavno područje. Također je važno je da se podzemne

vode oko odlagališta ne koriste za vodoopskrbu. Radi praćenja promjena kakvoće podzemne vode, potrebno je izraditi piezometre u okolini odlagališta minimalno šest metara dublje od dna odlagališta.



Slika 1.1 Poprečni presjek sanitarnog odlagališta otpada<sup>2</sup>.

Odlagališta imaju zadatak prije svega kontrolirano i trajno pohraniti otpad i sačuvati okoliš od njegovog štetnog utjecaja. Suvremeno odlagalište otpada je bioreaktor (Slika 1.1) u koji se odlaže otpad, a iz kojeg ništa ne može i ne smije nekontrolirano izaći. Osnovni problem kod odlaganja otpada je efikasno izoliranje tijela odlagališta od podzemnih i površinskih voda sustavom zaštitnih slojeva. Najvažniji dijelovi svakog uređenog odlagališta su brtveni slojevi, drenažni sustav za odvodnju procijedne tekućine te sustav za otplinjavanje. Sustav zaštitnih slojeva ima cilj:

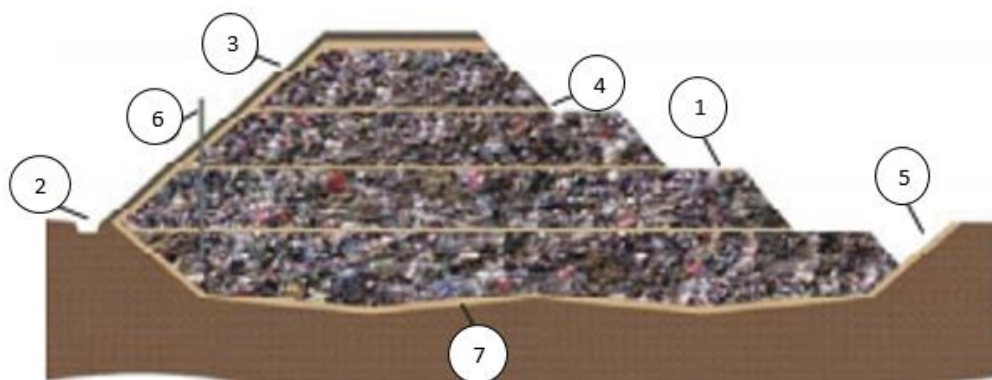
- smanjiti infiltraciju vode u otpad preko pokrova ili bočnih strana odlagališta (time i količine procijednih voda)
- sakupiti i odvesti plinove i procijedne vode
- onemogućiti kontakt procijednih voda i tla te voda u podzemlju
- osigurati stabilnost odloženog otpada odnosno odlagališta kao građevine
- omogućiti dugoročan monitoring odlagališta.

Sprječavanje nekontroliranog otjecanja procijednih voda u okoliš, kao i prikupljanje površinskih voda koje nisu bile u kontaktu s otpadom, osnovna je zadaća brtvenog sustava

(Slika 1.2). Brtveni sustavi su dijelovi odlagališta koji sprječavaju prodiranje oborinskih i drugih voda u tijelo odlagališta te širenje procjedne vode iz odlagališta u okoliš.

Dijele se na:

- temeljni brtveni sustav koji sačinjava barijeru između odlagališta i prirodnog tla u podlozi
- pokrovni brtveni sustav koji pokriva otpad i sprječava prodor oborinskih voda u tijelo odlagališta, sprječava izravan kontakt s otpadom te emisiju u atmosferu.



Legenda:

1 – otpad

2 – temeljni brtveni sustav

3 – pokrovni brtveni sustav

4 – međuetražni sloj

5 – bočni (temeljni) brtveni sustav

6 – cijev za evakuaciju plina

7 – odvodni jarak

Slika 1.2 Presjek suvremenog odlagališta otpada s naglaskom na brtvene sustave<sup>2</sup>.

## 1.2 PROCESI KOJI SE ODVIJAJU U ODLAGALIŠTU OTPADA

Odlagalište otpada je bioreaktor u kojem se odvijaju fizički, kemijski i biološki procesi, a pritom nastaje *odlagališni plin* i *procjedna voda*. Početak razgradnje otpada je aeroban proces, a nastavak anaeroban (počinje acetogenom fazom, a nastavlja se metanogenom fazom). Sastav bioplina i procjedne vode mijenja se s vremenom. U početku ima više plina, čije ekonomski isplativo korištenje traje 5-10 godina. Procjedne vode se stvaraju preko 100 godina.

Spontane promjene odvijaju se unutar tijela odlagališta otpada, kroz duže vremensko razdoblje i obično nisu stimulirane od strane ljudi. Spontano starenje odloženog otpada i nastajanje odlagališnih plinova odvija se u četiri faze, a detaljnije će se objasniti u poglavlju 1.2.1.

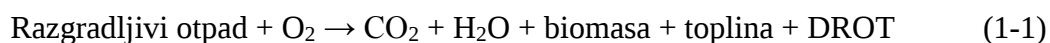
### 1.2.1 Odlagališni plin

*Odlagališni plin* predstavlja smjesu plinova nastalih biokemijskim procesima u tijelu odlagališta. Otpad koji stvara plin obično je organskog porijekla, a ovisno o agresivnosti i sastavu procjedne vode, plin može nastajati i razgradnjom anorganskog otpada. Sastav i kemizam odlagališnog plina najviše ovisi o sastavu i vrsti otpadnog materijala, o starosti odlagališta, odnosno o fazi razgradnje organske tvari u otpadu<sup>6</sup>. Odlagališni plin, osim što je agresivan, može biti i otrovan te zapaljiv, pa čak i eksplozivan. Količina i sastav odlagališnog plina mijenjaju se s vremenom, odnosno, kvalitativne i kvantitativne karakteristike odlagališnog plina ovise o: vrsti i gustoći otpada, protoku procjedne vode (stupnju vlažnosti), starosti otpada, klimi, temperaturi, kemijskoj aktivnosti, itd. Navedeni uvjeti, unutar odlagališta, određuju biološku aktivnost čija je izravna posljedica nastajanje odlagališnog plina.

Starenjem otpada sastav plina se, naravno, mijenja ovisno o fazama:

1. faza: aerobna razgradnja

Odvija se uz prisustvo kisika tijekom ugradnje materijala otpada u tijelo odlagališta dok je kisik još na raspolaganju. Aerobni mikroorganizmi troše kisik i razgrađuju organsku tvar na ugljikov(IV)oksid, vodu, djelomično raspadnutu organsku tvar (DROT) i značajnu količinu topline:



gdje je:

DROT – *djelomično raspadnuta organska tvar*.

2. faza: kisela faza anaerobne razgradnje (acetogena)



Nastanak ugljikovog(IV)oksida i velike količine organskih kiselina smanjuju pH vrijednost filtrata na oko 6,5 - 5,5 što uzrokuje razgradnju drugih organskih i anorganskih tvari. Kao rezultat se dobiva kemijski agresivan filtrat s visokom specifičnom vodljivošću.

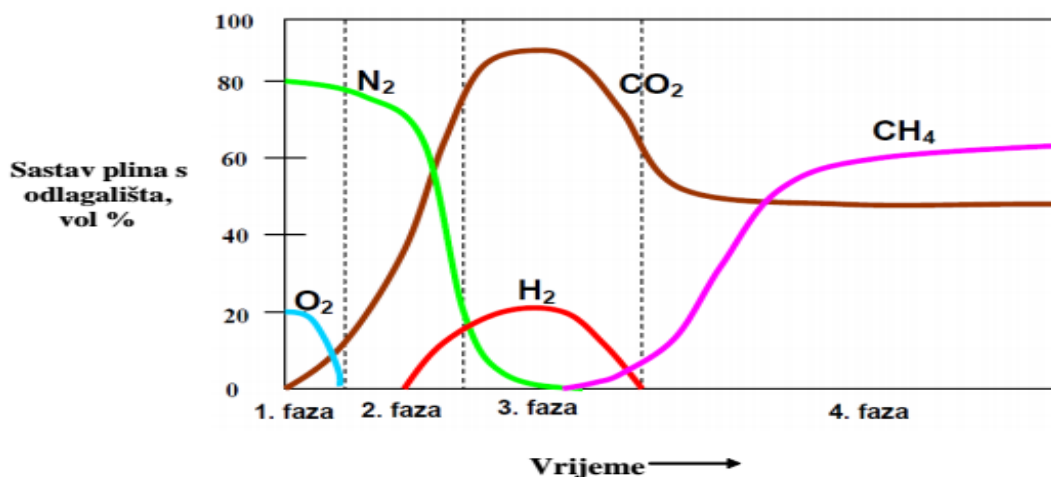
3. faza: anaerobna razgradnja (metanogena)

Napredovanjem biorazgradnje otpadnog materijala, kisik postaje nedostupan (potrošen je u prvoj fazi razgradnje), redoks potencijal se smanjuje i počinje rad metanogenih bakterija. Ovi mikroorganizmi stvaraju ugljikov(IV)oksid, metan i vodu, a kao nusprodukt i nešto topline:



#### 4. faza: ustaljena anaerobna razgradnja (metanogena)

Za ovu fazu karakterističan je polagan, ali učinkovit rad metanogenih mikroorganizama koji kroz više godina razgrade gotovo svu organsku tvar. Razgradnja organskih kiselina uzrokuje rast pH vrijednosti na 7 do 8. Ovdje je moguća i proizvodnja dušika i sumporovodika. Na rad mikroorganizama ne utječe samo pH već i temperatura pa tako na temperaturama ispod 100 - 150°C gotovo nema nastajanja metana. Slikovit prikaz sastava odlagališnog plina u ovisnosti o vremenu prikazan je na Slici 1.3.



gdje je:

1. faza: aerobna razgradnja
2. faza: kisela faza anerobne razgradnje (acetogena)
3. faza: anaerobna razgradnja (metanogena)
4. faza: ustaljena anaerobna razgradnja (metanogena).

Slika 1.3 Nastajanje odlagališnih plinova po fazama starenja otpada na odlagalištu<sup>1</sup>.

Po svom osnovnom sastavu odlagališni plin sastoji se uglavnom od metana, ugljikovog(IV)oksida, dušika i kisika. Međutim, ovisno o sastavu otpada koji se odlaže, odlagališni plin može sadržavati u vrlo niskim koncentracijama sumporovodik, amonijak, merkaptane, disulfide, BTX-spojeve (*engl. Benzene, Toluene and Xylene*) te druge nemetanske ugljikovodike. Kontinuirana razgradnja organske tvari i nastajanje plina može trajati od 30 do 100 godina, ali ekonomski isplativo korištenje je mnogo kraćeg vijeka i ovisi o konkretnim prilikama na određenoj lokaciji. Približne vrijednosti sastava odlagališnog plina prikazane su u Tablici 1.1.

Tablica 1.1 Približan kemijski sastav odlagališnog plina<sup>2</sup>.

| Komponente                           | Volumni udio, % |
|--------------------------------------|-----------------|
| Metan (CH <sub>4</sub> )             | ≈54             |
| Ugljikov(IV)oksid (CO <sub>2</sub> ) | ≈40             |
| Dušik (N <sub>2</sub> )              | ≈4              |
| Kisik (O <sub>2</sub> )              | ≈1              |
| Vodena para (H <sub>2</sub> O)       | ≈1              |
| Ostalo (većinom štetne tvari)        | u tragovima     |

*Metan* je plin manje gustoće od zraka pa ima tendenciju nakupljanja u gornjim slojevima otpada. Goriv je, zapaljiv i eksplozivan u koncentracijama između 5 i 15 %.

*Ugljikov(IV)oksid* je teži od zraka pa ima tendenciju nakupljanja u nižim slojevima odlagališta, na dnu. Ne gori pa ne predstavlja poseban problem na odlagalištima.

*Vodik* je gorivi plin, lakši od zraka. Eksplozivan je pri koncentracijama od 4-75,6 %.

*Sumporovodik* je također eksplozivan pri koncentracijama 4,3-45,5 %. Teži je od zraka, otrovan i lako ga je identificirati budući da ima izrazito neugodan miris.

*Ugljikov(II)oksid* nije čest u odlagalištima, ali zna biti prisutan. Lakši je od zraka, goriv i eksplozivan pri koncentraciji 12,5-75 %.

*Dušik* je lakši od zraka i nije zapaljiv. Početne koncentracije dušika u odlagalištu znaju biti do 80 %, a do naglog pada njegove koncentracije dolazi u kiseloj fazi razgradnje organskih komponenata otpada<sup>2</sup>.

Odlagališni plin predstavlja veoma ozbiljan problem jer su su neke njegove komponente zapaljive pa mogu izazvati požare i eksploziju. Izloženost radnika odlagališnom plinu može uzrokovati trovanje, a također uništava vegetaciju na rekultivirajućem sloju pokrovnog sustava. Postoji li na odlagalištu oprema s metalnim dijelovima, plin će, povišenjem kiselosti, izazvati koroziju. Plinovi mogu migrirati u svim smjerovima pa na taj način može doći do zagađivanja okolnog tla. Negativne posljedice migriranja plina posebno su izražene pri nailasku plina na nepropusne brtvene slojeve, a u slučaju kada drenaže nema ili nije dobro izvedena, tada plin sebi probija put kroz brtveni sloj, čineći ga propusnim za, npr. oborinsku vodu.

Da bi se iz gore navedenih razloga spriječilo slobodno i nekontrolirano izlaženje odlagališnih plinova u atmosferu, zakonska obveza je osigurati njegovo sakupljanje i

obradu. Također, zakonska obaveza upravitelja odlagališta neopasnog otpada je da osigura praćenje emisija odlagališnog plina što predstavlja jedan od oblika kontrole rada odlagališta otpada.

Problematika glede procjednih voda i odlagališnog plina vezana je uz:

- nastanak
- cirkulaciju kroz tijelo odlagališta
- utjecaj na odloženi otpadni materijal i materijal slojeva zaštitnih sustava
- izdvajanje i tretman.

Procjedne vode odlagališta otpada mogu utjecati na:

- stabilnost odlagališta - slijeganje pri razaranju materijala od strane agresivne procjedne vode, klizanje kosina i sl.
- sigurnost zaštitnih sustava - razaranje istih
- okoliš - zagađivanje tla, podzemne i nadzemne vode te zraka
- ljude zaposlene na odlagalištu - bolesti, oštećivanje tkiva nagrizanjem, trovanje, požari, eksplozije, i sl.

Procjedne vode s odlagališta otpada moraju se kontrolirano izdvajati i proći odgovarajući tretman pa u tu svrhu postoje sustavi za njihovu drenažu i postrojenja za tretman (obradu).

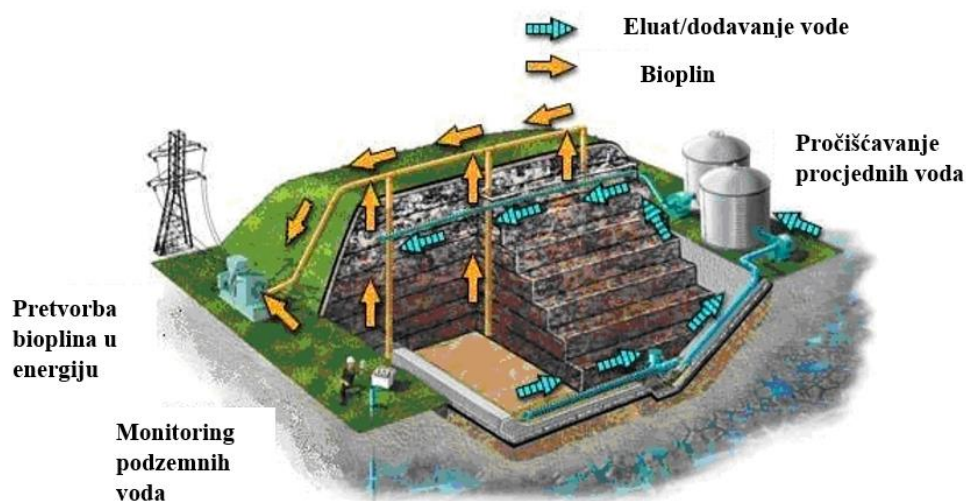
#### 1.2.1.1 Sustav za otplinjavanje

Sustav za otplinjavanje tijela odlagališta (Slika 1.4) sastoji se od sustava horizontalnih drenažnih cijevi i vertikalnih plinskih bunara te spojnog cjevovoda i postrojenja za iskorištavanje proizvedenog bioplina<sup>6</sup>.

Otplinjavanje odlagališta mora ispuniti slijedeće zahtjeve:

- osigurati pouzdano dosisavanje s dovoljnim podtlakom radi uspješnog odvoda odlagališnog plina
- osigurati konstantnu dobavu odlagališnog plina za potrebe izgaranja
- osigurati pouzdan sustav u pogledu protueksplozijske i požarne zaštite.

Propisano je skupljanje odlagališnog plina sa svih odlagališta koja primaju biorazgradljivi otpad koji se treba obraditi i koristiti<sup>7</sup>. Spaljivanje na baklji koristi se u slučajevima kada je koncentracija metana toliko niska da se ne može iskoristiti za proizvodnju energije. Učinkovitost spaljivanja na bakljama, koje mogu biti 'otvorene' ili 'zatvorene', može dostići vrijednost i do 99 %, a ovisi o temperaturi, vremenu zadržavanja, sadržaju kisika i dr. Spaljivanjem metana najvećim dijelom nastaje ugljikov(IV)oksid, a u manjim količinama ugljikov(II)oksid, dušikovi oksidi, formaldehid te još neke organske komponente u tragovima.



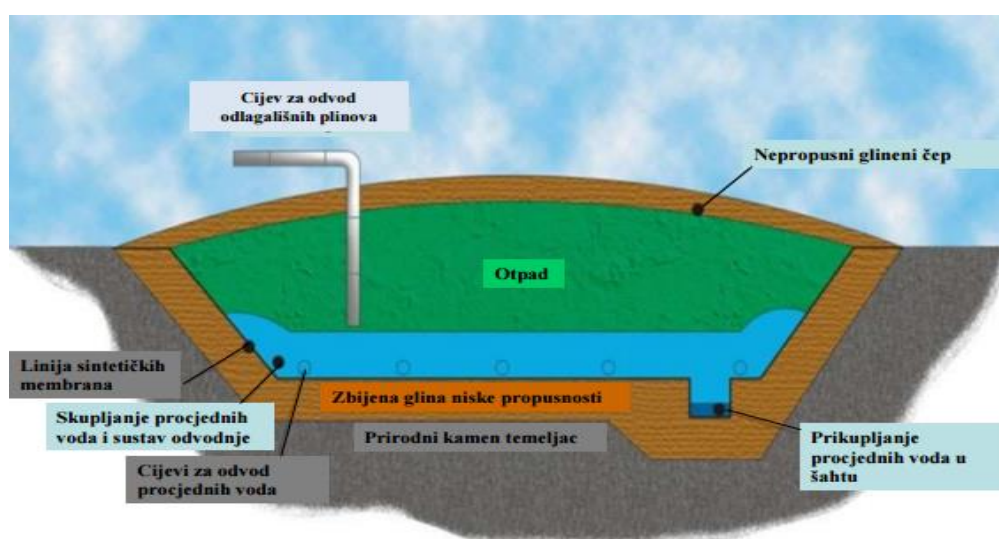
Slika 1.4 Odlagalište otpada sa sustavom za otplinjavanje<sup>8</sup>.

Sustav horizontalnih drenažnih cijevi i vertikalnih plinskih bunara ima dvojaku funkciju. Osim što služi za otplinjavanje, također služi i za dodavanje dodatnih količina tekućine. Naime, nakon što se postignu završni kapaciteti polja za odlaganje i prekine se s odlaganjem biorazgradljive tvari, u tijelo odlagališta se po potrebi ubrizgavaju dodatne količine vode za ubrzavanje nastajanja odlagališnog plina koji se zatim kontrolirano odvodi iz tijela odlagališta na energetska postrojenja gdje se iz odlagališnog plina proizvodi električna energija.

Horizontalne drenažne cijevi se postavljaju paralelno s odlaganjem biorazgradljive tvari. Vertikalni plinski bunari izvode se paralelno s odlaganjem otpada.

### 1.2.2 Procjedne vode

*Procjedna voda* ili *eluat* je visokozagađena tekućina odlagališta otpada koja je prošla kroz slojeve odloženog otpada pri tome apsorbirajući velike količine otopljenih i raspršenih (suspendiranih) tvari, uključujući i produkte biokemijskih reakcija. Svi otpaci stvaraju eluat, ovisno o svom sastavu (organski, anorganski) i količini tekućine koja izvana prodire u tijelo odlagališta (oborinska voda, podzemna voda, i sl.).



Slika 1.5 Prikupljanje procjednih voda na uređenom odlagalištu otpada<sup>1</sup>.

Kemizam i sastav otopljenih tvari u eluatu ovise o kemijskom sastavu, topljivosti i razgradljivosti otpada te o pH vrijednosti vezane vode. Eluat može sadržavati koliformne i patogene bakterije (uzrokujući tifus, paratifus, crni prišt, tetanus, tuberkuloza, dizenterija, itd.), a česta je i pojava onečišćenja eluata cijanidima i solima teških metala. Starenjem otpada mijenja se sastav i kemizam procjednih voda zbog, već spomenutih, biokemijskih procesa.

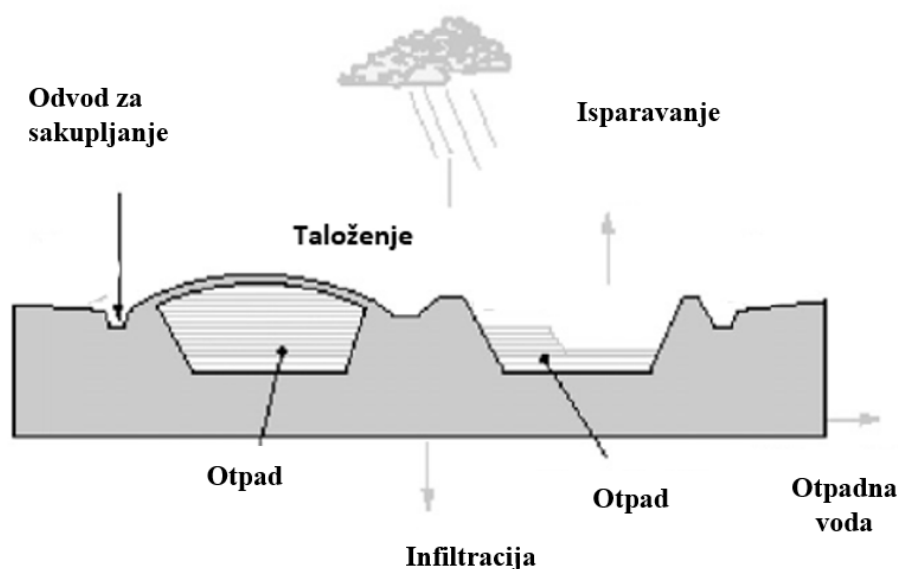
Procjedne vode, u tijelu odlagališta otpada, sakupljaju se odgovarajućim drenažnim sustavom, koji leži na nepropusnoj, prirodnoj ili umjetno formiranoj, podlozi, a ispuštaju u se procjednu jamu najčešće tipa lagune koja je locirana izvan tijela odlagališta (Slika 1.5). Procjedne vode iz lagune se obavezno podvrgavaju procesu pročišćavanja prije ispuštanja u odgovarajući recipijent<sup>9</sup>.

Protjecanjem vode kroz tijelo odlagališta otpada dolazi do brojnih kemijskih i biokemijskih reakcija, što kao rezultat ima izdvajanje organskih i anorganskih tvari iz otpada, odnosno nastanak procjednih voda.

Postoje dva izvora vode u odlagalištu od kojih nastaju procjedne vode (Slika 1.6):

- voda prisutna u otpadu dok se ugrađuje u tijelo odlagališta (i voda koja kao takva ulazi u odlagalište)
- voda nastala biokemijskim reakcijama, koja je količinski zanemariva.

Voda dodana odlagalištu može se javiti u obliku vode procjeđene s površine odlagališta i vode koja u tijelo odlagališta prodire kroz bokove, odnosno s donje strane. S površine dolazi oborinska voda, odnosno površinske vode pri većim vodostajima i sl., a kroz bokove i dno moguć je prodor podzemne vode. Kod dobro projektiranog i izgrađenog odlagališta, prodor podzemne i ulijevanje površinske vode u tijelo odlagališta prvenstveno je onemogućeno njegovim smještajem u prostoru. Tako jedina voda koja zapravo biva dodana odlagalištu je oborinska voda.



Slika 1.6 Nastajanje otpadnih voda u sanitarnom odlagalištu otpada<sup>10</sup>.

Karakteristike procjednih voda mijenjaju se s vremenom, odnosno starenjem otpada kroz četiri faze:

- *procjedne vode aerobne razgradnje otpada* – karakterizirane su zakiseljavanjem do kojeg dolazi zbog velike količine nastalog ugljikovog(IV)oksida i njegovog otapanja u vodi
- *procjedne vode anaerobne razgradnje otada (acetogena)* – karakterizirane su daljnjim zakiseljavanjem na  $\text{pH}=5-6$  te jakim i neugodnim mirisom zbog visoke koncentracije amonijaka, od 500 do 1000 mg/L. Za ovu fazu karakteristične su visoke vrijednosti  $\text{BPK}_5 > 10000$  mg/L i visok omjer  $\text{BPK}_5/\text{KPK} > 0,3$  što znači da je velik dio topljivih organskih tvari biorazgradljiv. Sadržaj željeza, mangana, cinka, kalcija i magnezija u procjednim voda je visok
- *procjedne vode metanogene faze* - često se nazivaju 'stabiliziranim procjednim vodama', premda je odlagalište u biološkom smislu najaktivnije. Vrijednosti  $\text{BPK}_5$  su niske, a nizak je i omjer  $\text{BPK}_5/\text{KPK}$ . Amonijak je prisutan u visokim koncentracijama, a također se nastavlja izdvajanje željeza, natrija, kalija, sulfata i klorida
- U četvrtoj fazi, *stabilnom dijelu metanogene faze*, nema nekih značajnijih promjena u odnosu na metanogenu fazu<sup>9</sup>.

Procjedne vode koje dolaze iz istog odlagališta mogu jako varirati tijekom vremena po sastavu i karakteristikama, a daleko veće razlike nalazimo među procjednim vodama s različitih lokacija i to ne samo na različitim odlagalištima već i na različitim dijelovima istog odlagališta. Slojevi za dnevno prekrivanje otpada, i neki slojevi samog otpadnog materijala, mogu biti u tolikoj mjeri nepropusni da procjedne vode ne cirkuliraju i da nema kontakta među procjednim vodama različitih nivoa. S obzirom na način izgradnje drenažnog sustava, moguće je da se procjedne vode odvede iz istog tijela odlagališta na nekoliko različitih strana i načina pa možda neće biti kontakata procjednih voda s različitim krajevima odlagališta. Pri omogućenom kontaktu, eluat s dna odlagališta redovito će, u određenoj mjeri, biti rezultat procesa koji su se odvijali u slojevima otpada iznad njega<sup>2</sup>.

Faktori koji utječu na sastav procjednih voda su:

- *sastav otpadnog materijala*: jednostavni organski spojevi (šećeri, škrob, masti i bjelančevine) brzo se razgrađuju, dok se složeniji (npr. celuloza) sporije razgrađuju; moguće prisustvo pesticida i herbicida
- *starost otpada*
- *dubina na kojoj se otpad nalazi* - što je veća dubina (sloj) otpada, to će eluat prije dostići svoju granicu zasićenosti pa će otapanje tvari u nižim slojevima otpada biti manje intenzivno
- *radovi na odlagalištu*
- *klima, količina oborina*
- *hidrogeološki uvjeti u blizini lokacije odlagališta*
- *uvjeti unutar odlagališta* - sadržaj vlage, pH, stupanj stabilizacije, kemijska i biološka aktivnost i temperatura.

Već je prije spomenuto da sastav procjednih voda ovisi o starosti odlagališta. Mlađa odlagališta sadrže velike količine biorazgradljive organske tvari, anaerobna fermentacija se odvija brzo, rezultira hlapljivim masnim kiselinama, kao glavnim fermentacijskim produktom. Kiselinsko vrenje je pojačano visokim sadržajem vlage ili sadržajem vode u krutom otpadu. Kako odlagalište sazrijeva, u otpadu se razvijaju metanogeni mikroorganizmi i stvara se bioplin ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ). Karakteristike procjednih voda s odlagališta obično se opisuju preko osnovnih fizikalno-kemijskih pokazatelja, poput: kemijske potrošnje kisika ( $\text{KPK}_{\text{Cr}}$ ), biokemijske potrošnje kisika (BPK), omjer  $\text{BPK/KPK}$ , pH, suspendirane tvari, amonijakalni dušik i teški metali<sup>9</sup>.

Obzirom da se karakteristike procjednih voda mijenjaju starenjem otpada, u literaturi se mogu pronaći vrijednosti odabranih fizikalno – kemijskih pokazatelja u procjednim vodama ovisno o starosti odlagališta. Primjer karakterizacije procjednih voda prema starosti odlagališta prikazan je u Tablici 1.2.

Tablica 1.2 Vrijednost odabranih fizikalno–kemijskih pokazatelja na temelju kojih se provodi klasifikacija procjednih voda prema starosti odlagališta<sup>1</sup>.

| Starost odlagališta<br>Parametri | Mlado                                       | Srednje                                            | Stabilizirano                    |
|----------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------|
| Dob (godine)                     | <5                                          | 5 - 10                                             | >10                              |
| pH                               | <6,5                                        | 6,5 – 7,5                                          | >7,5                             |
| KPK (mg/L)                       | >10 000                                     | 4 000 – 10 000                                     | <4 000                           |
| BPK <sub>5</sub> /KPK            | 0,5 – 1,0                                   | 0,1 – 0,5                                          | <0,1                             |
| Organski spojevi                 | 80 % hlapljivih<br>masnih kiselina<br>(HMK) | 5 – 30 %<br>HMK + huminska i<br>fulvinska kiselina | Huminska i fulvinska<br>kiselina |
| Amonijakalni dušik<br>(mg/L)     | <400                                        | -                                                  | >400                             |
| TOC/KPK                          | <0,3                                        | 0,3 – 0,5                                          | >0,5                             |
| Teški metali                     | nisko do srednje                            | nisko                                              | nisko                            |
| Biorazgradljivost                | važna                                       | srednje                                            | nisko                            |

HMK - hlapljive masne kiseline

TOC - ukupni organski ugljik (*engl. Total Organic Carbon*)

Osim spomenutih tvari, u procjednim vodama se također mogu nalaziti policiklički aromatski ugljikovodici, halogenirani alifatski ugljikovodici, ostaci pesticida i farmaceutika. Iako su te tvari prisutne u relativno niskim koncentracijama, zbog svoje visoke biološke aktivnosti predstavljaju značajan rizik za okoliš, a time i za ljudsko zdravlje.

Iako je udio bolničkog otpada u ukupnoj količini komunalnog otpada vrlo mali, svega nekoliko postotaka, on je glavni izvor ostataka farmaceutskih preparata karakteriziranih visokom biološkom aktivnosti u niskim koncentracijama. Tako se u procjednoj vodi mogu naći ostaci lijekova, hormonalnih preparata, kao i drugih farmaceutskih pripravaka.

Iz svega navedenog moguće je zaključiti da je procjedna voda po svom sastavu vrlo složeni medij u kojem se, zbog velike heterogenosti otpada, ali i složenosti biokemijskih procesa, može naći veliki broj različitih tvari koje mogu imati potencijalno štetan učinak na okoliš i ljudsko zdravlje.

### 1.3 METODE OBRADE PROCJEDNIH VODA

Za obradu ili pročišćavanje procjednih voda s odlagališta otpada koriste se različite metode, najčešće kombinacija više njih, a mogu se podijeliti u nekoliko kategorija<sup>9</sup>:

- Fizikalne: sedimentacija, isparavanje
- Fizikalno-kemijske: flotacija, koagulacija/flokulacija, kemijsko taloženje, kemijska oksidacija, stripiranje, adsorpcija
- Kemijske metode: mokra oksidacija
- Biološke metode: aerobne i anaerobne metode
- Membranske metode: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza
- Elektrokemijske metode: elektrokemijska oksidacija, elektrokoagulacija, elektoredukcija.

Međutim, odabir metoda za pročišćavanje procjednih voda nije jednostavan postupak. Karakteristike procjedne vode, a posebno promjene u sastavu i količini tijekom radnog vijeka odlagališta, značajno utječu na izbor procesa njihovog pročišćavanja. U Tablici 1.3 su uspoređene karakteristike procjednih voda s odlagališta otpada, kućanskih otpadnih voda i mulja.

Tablica 1.3 Karakteristike procjednih voda s odlagališta otpada, kućanskih otpadnih voda i mulja<sup>11</sup>.

|    | Parametar                                   | Prosječna<br>vrijednost<br>procjednih<br>voda | Prosječna<br>vrijednost<br>otpadnih<br>voda | Prosječna<br>vrijednost<br>aktivnog<br>mulja | Standardno<br>ograničenje<br>ispusta |
|----|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1  | Temperatura (°C)                            | 28,70                                         | 28,60                                       | 28,60                                        | 40                                   |
| 2  | pH                                          | 8,25                                          | 6,87                                        | 6,60                                         | 6-9                                  |
| 3  | Električna<br>vodljivost<br>(mS/cm)         | 3,94                                          | 1,00                                        | 1,09                                         | -                                    |
| 4  | Salinitet (g/L)                             | 2,10                                          | 0,02                                        | 0,03                                         | -                                    |
| 5  | Ukupne krute tvari<br>(mg/L)                | 5723                                          | -                                           | 10711                                        | -                                    |
| 6  | Suspendirane tvari<br>(mg/L)                | 710                                           | -                                           | 9234                                         | 50                                   |
| 7  | Ukupna tvrdoća<br>(mg/L CaCO <sub>3</sub> ) | 1912                                          | -                                           | -                                            | -                                    |
| 8  | Boja (Pt. Co)                               | 1690                                          | 6,00                                        | -                                            | 100                                  |
| 9  | BPK <sub>5</sub> (mg/L)                     | 269,00                                        | 64,20                                       | 87,50                                        | 20                                   |
| 10 | KPK (mg/L)                                  | 1301                                          | 156                                         | 218                                          | 400                                  |
| 11 | TDS (%)                                     | 5,72                                          | 1,03                                        | 1,44                                         | -                                    |
| 12 | ORP (mV)                                    | 11,60                                         | -                                           | 126,00                                       | -                                    |
| 13 | MLVSS/MLSS                                  | -                                             | -                                           | 0,82                                         |                                      |
| 14 | Ukupno željezo<br>(mg/L)                    | 6,03                                          | 1,21                                        | 1,95                                         | 5,00                                 |
| 15 | Ukupni mangan<br>(mg/L)                     | 1,98                                          | 0,67                                        | 0,91                                         | 0,20                                 |
| 16 | Ukupni nikal<br>(mg/L)                      | 4,94                                          | 0,51                                        | 0,78                                         | 0,20                                 |
| 17 | Ukupni kadmij<br>(mg/L)                     | 2,71                                          | 0,39                                        | 0,39                                         | 0,01                                 |

TDS – Total Dissolved Solids, ORP - Oxidation-Reduction Potential, MLVSS/MLSS – Mixed Liquor Volatile Suspended Solids/Mixed Liquor Suspended Solids.

Osnovni elementi koji definiraju izbor metoda obrade ovih otpadnih voda su:

- kakvoća i količina filtrata
- veličina i radni vijek odlagališta
- zahtjevana kakvoća efuenta
- ekonomska isplativost.

Recirkulacija je najjednostavniji način za obradu procjednih voda, primjenjiv i tijekom eksploatacije odlagališta. Princip recirkulacije zasniva se na činjenici da se procjedna voda crpi iz šahtova (okana) za izdvajanje i raspršuje po radnoj kosini odlagališta, pri čemu dolazi do isparavanja vode, odnosno djelomičnog vezanja procjedne vode na materijal dnevnog pokrovnog sloja i otpada. Loša strana ovog postupka je povećanje sadržaja nekih štetnih tvari u procjednim vodama (npr. teški metal), pojava neugodnih mirisa te mogućnost zaraze ljudi koji rade na odlagalištu. Stoga ovaj postupak, iako ekonomski najdostupniji, nije najsretnije rješenje<sup>4</sup>.

### **1.3.1 Fizikalno-kemijske metode**

Fizikalne i kemijske metode uključuju redukciju raspršenih (suspendiranih) tvari, koloidnih čestica, boje i toksičnih spojeva, flotacijom, kombinacijom koagulacija/flotacija, adsorpcijom, kemijskom oksidacijom i aeracijom<sup>12</sup>. Fizikalno-kemijske metode za obradu procjednih voda s odlagališta otpada se koriste kao dodatak procesu obrade (predobrada ili posljednje pročišćavanje) ili za obradu specifičnih zagađenja (uklanjanje amonijaka).

#### *Flotacija*

Flotacija je postupak odjeljivanja hidrofobne čvrste tvari od hidrofilnih pomoću mjehurića zraka. Propuhivanjem zraka kroz suspenziju, u koju su dodane tvari za lakše stvaranje pjene, stvaraju se mjehurići zraka koji se hvataju na hidrofobnu tvar i iznose je na površinu<sup>13</sup>. Dugi niz godina, flotacija je primjenjivana za smanjenje sadržaja koloida, iona, makromolekula, mikroorganizama i vlakna iz otpadnih voda. Do danas, vrlo mali broj studija je posvećen istraživanju primjene flotacije za obradu procjednih voda s odlagališta otpada. Istraživanjem primjene flotacije u koloni kao naknadni korak obrade, za uklanjanje ostataka huminske kiseline iz simulirane procjedne vode s odlagališta, pod optimiziranim uvjetima, postignuto je gotovo 60 % -tno uklanjanje huminske kiseline.

### *Koagulacija/flokulacija*

Koagulacija/flokulacija su kemijski postupci kojima se iz vode uklanjaju koloidne tvari. Temelji se na električnim svojstvima koloidnih suspenzija, odnosno narušavanju dvostrukog sloja i zeta potencijala između površinske flokule i okolne tekuće faze<sup>13</sup>. Koagulacija je destabilizacija naboja koloidne čestice. Flokulacija je proces u kojem se čestice međusobno privlače slabim silama ili pak povezuju u flokule preko adsorbiranih molekula flokulanta makromolekularne prirode<sup>14</sup>. Koagulacija i flokulacija su poznate kao jedne od starijih metoda obrade procjednih voda s odlagališta. Uspješno su korištene u obradi stabilizirane i stare procjedne vode s odlagališta. Imaju široku primjenu kao metode predobrade, kao korak prije biološke obrade ili reverzne osmoze, ili kao finalni korak obrade kako bi se uklonile nebiorazgradljive organske tvari.

### *Kemijsko taloženje*

Kemijsko taloženje je pojam koji obuhvaća procese nastajanja teško topljivih soli iz vodenih, najčešće elektrolitnih otopina. Reakcija kemijskog taloženja se zbiva kada su u otopini ioni teško topljive soli u koncentraciji većoj nego što odgovara njezinoj topljivosti pri danim uvjetima. U slučaju obrade procjednih voda s odlagališta otpada, kemijsko taloženje je primjenjivano kao metoda predobrade kako bi se uklonile visoke koncentracije amonijakalnog dušika<sup>15</sup>.

### *Kemijska oksidacija*

Oksidacija je gubitak elektrona u reakciji s molekulom, atom ili ionom. Oksidacija se događa kada se povećava oksidacijsko stanje molekule, atoma ili iona<sup>16</sup>. Kemijska oksidacije je potrebna za obradu otpadnih voda koje sadrže topljive organske tvari (koje se ne mogu odstraniti fizičkim odvajanjem), nebiorazgradljive i/ili toksične tvari. Za obradu procjednih voda s odlagališta otpada, obično se koriste oksidansi poput klora, ozona, kalijevog permanganata, kalcijeva hipoklorita što rezultira smanjenjem KPK za 20–50 %. Većina procesa se temelji na izravnoj reakcije oksidansa s onečišćenjem ili putem generiranih hidroksilnih radikala ( $\cdot\text{OH}$ ). Hidroksilni radikal je drugi najjači oksidans (iza fluora) te je nespecifični oksidans (u odnosu na  $\text{O}_3$ ), stoga može brzo oksidirati veliki broj molekula<sup>17</sup>.

### *Stripiranje*

Stripiranje je trenutno najčešća metoda koja se koristi za uklanjanje visoke koncentracije amonijakalnog dušika iz otpadnih voda. Temelji se na protustrujnom cirkuliranju zraka i onečišćene vode uz povećanje međufazne površine pomoću punila te se najčešće koristi za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva (*engl. Volatile Organic Compounds - VOC*) i amonijevih spojeva. Visoka koncentracija amonijakalnog dušika se obično nalazi u procjednim vodama s odlagališta otpada, a stripiranje može biti uspješna metoda za uklanjanje ovog onečišćenja koje povećava toksičnost otpadne vode<sup>18</sup>. Nedostatak stripiranja je provođenje procesa u lužnatom pH području i relativno visokoj temperaturi.

### *Adsorpcija*

Adsorpcija je tehnološka operacija kod koje se na graničnoj površini između krute ili tekuće faze te plinovite ili tekuće faze nakuplja neka tvar iz plinske ili tekuće faze u koncentraciji većoj od koncentracije te tvari u plinskoj ili tekućoj smjesi. Proces adsorpcije se koristiti kao faza integriranog kemijsko-fizikalno-biološkog procesa za obradu procjednih voda s odlagališta otpada ili istovremeno s biološkim postupkom. Najčešće korišteni adsorbent je aktivni ugljen, granulirani ili praškasti. Adsorpcija na aktivnom ugljenu omogućava smanjenje KPK i amonijakalnog dušika za 50–70 %. Adsorpcija na aktivnom ugljenu ima za cilj osigurati konačnu razinu uklanjanja otrovnih teških metala ili organskih tvari te mikroorganizama. Drugi materijali, testirani kao adsorbenti pokazali su sličnu učinkovitost kao i aktivni ugljen. Ti adsorbenti su: zeoliti, vermikulit, ilit, kaolint, aktivna glinica ili pepeo od spaljivanja komunalnog otpada<sup>19</sup>.

### **1.3.2 Biološke metode**

Biološka obrada se primarno koristi da bi se smanjio sadržaj organske tvari i dušika u procjednoj vodi. Metode biološke obrade koriste prednosti mikroorganizama koji su sposobni razgraditi neželjene tvari i spojeve u biomasu i plinove. Zbog svoje pouzdanosti, jednostavnosti i visoke ekonomičnosti, biološka obrada je obično korištena za obradu procjednih voda koje imaju velike vrijednosti BPK pokazatelja. Biološke metode obrade dijele se na aerobne i anaerobne metode. Bez obzira na vrstu otpadnih voda, postupak biološke obrade sastoji se od kontrole okoline potrebne za optimalan rast mikroorganizama. Mikroorganizmi se koriste za razgradnju koloidne, otopljene ugljikove organske tvari i anorganskih elementa, kao što su N, P, S, K, Ca i Mg u stanična tkiva i/ili

u različite plinove. Većina bioloških procesa obrade se sastoji od složene, međusobno povezane, mješovite biološke populacije prilagođene uklanjanju pojedinih onečišćivala<sup>12</sup>.

#### *Anaerobne metode*

Anaerobne metode su biološke metode u kojima se pomoću mikroorganizama bez prisustva kisika, otopljeni sastojci i netopljive čestice organskog podrijetla u vodi ili mulju (primarni ili višak aktivnog mulja dobiven postupkom aerobne obrade procjednih voda) razgrađuju u bioplin kojeg čine metan i ugljikov(IV)oksid. Obrada procjednih voda procesom anaerobne digestije predstavlja završetak biokemijskih procesa započetih na odlagalištu te je posebno pogodna za procjedne vode s novijih odlagališta otpada i druge otpadne vode opterećene organskim spojevima. Eluat je karakteriziran vrijednostima BPK koje se kreću do nekoliko tisuća miligrama po litri. Mogu se koristiti drugačiji reaktori, poput AF (*engl. Anaerobic Filters*), SBR uređaj (*engl. Sequencing Batch Reactor*) ili UASB (*engl. Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*). Prednost primjene anaerobne digestije je iskorištavanje nastalog metana za zagrijavanje<sup>20</sup>. Suprotno aerobnim procesima, anaerobna digestija je niskoenergetski proces i proizvodi vrlo malo čvrstih nusprodukata. Jedan je od najstarijih procesa obrade otpadnih voda (koristi se još od kraja 19. st.).

#### *Aerobne metode*

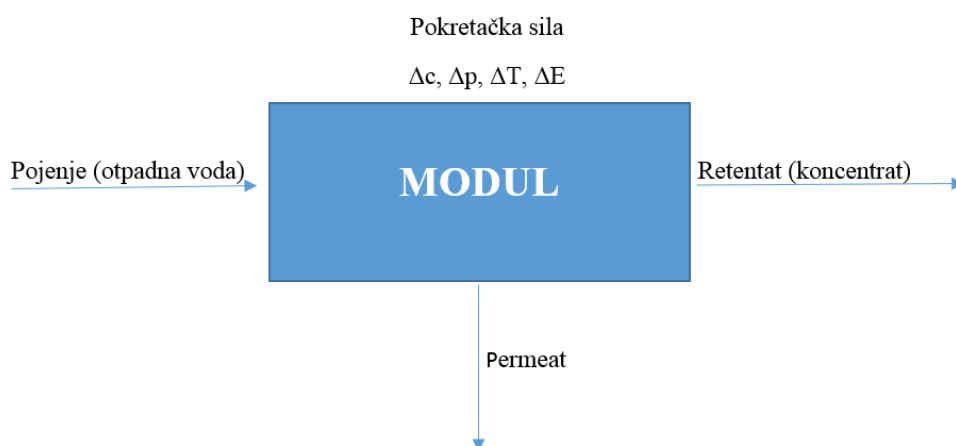
Aerobnom obradom procjednih voda postiže se djelomično uklanjanje biorazgradljivih organskih tvari pri čemu dolazi do nitrifikacije amonijaka. Aerobni biološki procesi temeljeni na suspendiranom rastu biomase kao što su aerirane lagune, konvencionalni procesi za dobivanje aktivnog mulja i SBR postupak često su istraživani i primjenjivani procesi za obradu procjednih voda. Proces s aktivnim muljem najrasprostranjenija su metoda obrade komunalnih otpadnih voda pa tako i za kombiniranu obradu procjednih i komunalnih otpadnih voda. Unatoč ekonomičnosti i jednostavnosti ova metoda nije se pokazala adekvatnom za obradu procjednih voda odlagališta otpada. Obradom procjedne vode procesom s aktivnim muljem postiže se zadovoljavajuće uklanjanje organskog opterećenja hranjivim tvarima i amonijevim spojevima. Međutim, postoje nedostaci koji umanjuju njezinu učinkovitost, kao što su osjetljivost na visoke koncentracije amonijakalnog dušika i teških metala te na niske vrijednosti BPK/KPK, dugo vrijeme aeracije i vrlo sporo taloženje nastalog mulja.

Od sustava s imobiliziranom biomasom ističu se prokapnici (*engl. Trickling filters*) i reaktor s pokretnim slojem nosača s biofilmom (*engl. Moving-bed biofilm reactor*

(*MBBR*)). Kombinacija tehnologije odvajanja pomoću membrana i aerobnih bioreaktora, najčešće zvanih membranski bioreaktori (*engl. Membrane Bio Reactor (MBR)*) također predstavlja novitet u obradi procjednih voda<sup>20</sup>.

### 1.3.3 Membranske metode

Membranske metode se definiraju se kao metode gdje se pomoću membrane otpadna voda dijeli na dvije struje (pojna kapljevina) dijeli na dvije struje: permeat – dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda) i retentat – dio ulazne struje koji je membrana zadržala (koncentrat, koncentrirana otopina). Modul je najmanja jedinica koja sadrži jednu ili više membrana i potporne elemente kao što su razdjelnici membrana, porozni potporni slojevi za skupljanje i izvod permeata, ulazni i izlazni priključci<sup>20</sup>.



Slika 1.7 Shematski prikaz provedbe membranske filtracije.

Membranskim metodama se iz vode uklanjaju otopljene, emulgirane i raspršene tvari do iznimno niskih koncentracija, a otpadne tvari se mogu iskoristiti kao vrijedne sekundarne sirovine.

Svaka membranska metoda je karakterizirana prirodom membrane i pokretačkom silom procesa. Membrana ima sposobnost propustiti jednu komponentu puno lakše od drugih zbog razlika u fizičkim i/ili kemijskim svojstvima. Prijenos kroz membranu se odvija djelovanjem pokretačke sile (razlika tlaka, razlika koncentracije/aktiviteta, razlika električnog potencijala).

Mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO) su glavne membranske metode koje se primjenjuju za obradu procjednih voda s odlagališta otpada.

#### *Mikrofiltracija*

Mikrofiltracija je učinkovita metoda potrebna za uklanjanje koloida i suspendiranih tvari, npr. kao prethodna obrada za druge membranske procese ili u kombinaciji s kemijskom obradom, ali se ne može koristiti samostalno.

#### *Ultrafiltracija*

Ultrafiltracija je učinkovita metoda za uklanjanje makromolekula i čestica, ali iznimno ovisi o vrsti materijala od kojeg je konstruirana membrana. Može se koristiti za razdvajanje organskih tvari kao i ocijenu dominantne molekulske mase organskih onečišćujućih tvari u procjednoj vodi. Također, testovi s permeatom mogu dati informacije o njegovoj toksičnosti.

#### *Nanofiltracija*

Nanofiltracijske metode nude svestran pristup zadovoljenja više ciljeva kakvoće vode, kao što su kontrola organske i anorganske tvari te mikrobiološkog onečišćenja. Nanofiltracijske membrane su obično izrađene od polimernih filmova. U studijama koje su koristile nanofiltraciju kao metodu obrade procjednih voda, koncentracija amonijaka se smanjila za 50 %, a KPK 60-70 % bez obzira na materijal i geometriju membrane.

#### *Reverzna osmoza*

Reverzna osmoza se čini jednom od najperspektivnijih te najučinkovitijih metoda među novim postupcima obrade procjednih voda. U prošlosti je nekoliko studija izvođenih u laboratorijskim i industrijskim mjerilima već pokazalo učinak RO na uklanjanju nečistoća iz procjednih voda s odlagališta otpada. Glavni nedostatak provedbe membranskih procesa, a posebno RO, za obradu procjednih voda s odlagališta je onečišćenje membrana i stvaranje velikog volumena koncentrata.

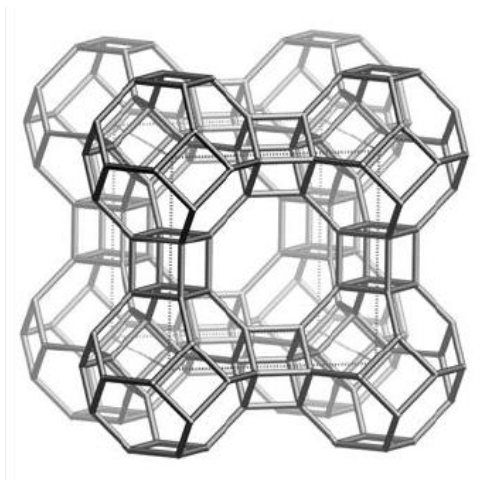
### 1.3.4 Elektrokemijske metode

U posljednjih desetak godina intenziviraju se istraživanja temeljena na primjeni elektrokemijskih metoda u pročišćavanju voda koje se koriste za piće te otpadnih voda. Elektrokemijske metode podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita, u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Ovisno o koncepciji sustava, razlikujemo elektrokoagulaciju, elektroflotaciju, elektrooksidaciju te elektrodijalizu. Spomenute elektrokemijske metode ne razlikuju se od klasične koagulacije, flotacije i oksidacije po mehanizmu pročišćavanja, nego po tome što se potrebne tvari za provođenje postupka nastaju *in situ*, u reakcijskoj posudi dizajniranoj kao elektrokemijska ćelija<sup>21</sup>.

## 1.4 PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA U OBRADI PROCJEDNIH VODA S ODLAGALIŠTA OTPADA

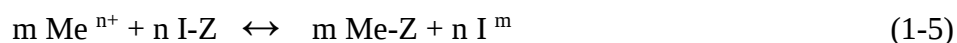
### 1.4.1 Prirodni zeoliti

Zeoliti su alumosilikatni minerali jedinstvene prostorno-mrežne strukture sastavljene od  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika. Primarne strukturne jedinice,  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedri, mogu se posložiti u pravilne strukture u neograničenom broju kombinacija, povezivanjem preko zajedničkih kisikovih atoma u veće strukturne jedinice, čijim prostornim povezivanjem nastaju poliedri, a njihovom kombinacijom nastaju prostorno-mrežaste strukture zeolita. Na slici 1.8 shematski je prikazana prostorna struktura zeolita<sup>22</sup>.



Slika 1.8 Prostorna mrežna struktura zeolita<sup>23</sup>.

Struktura zeolita se razlikuje od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine. Za razliku od drugih poroznih materijala, zeoliti su karakterizirani određenom raspodjelom, oblikom i veličinom pora, šupljina i kanala. Njihovi međusobni odnosi su konstantni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita. Kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj zbog izomorfne zamjene četverovalentnog silicija sa trovalentnim aluminijem. Nastali negativni naboj kompenzira se prisutnošću izmjenjivih kationa  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  koji omogućuju primjenu zeolita kao ionskih izmjenjivača. Ionska izmjena je proces međusobne izmjene iona između zeolitne strukture, kao krute faze i otopine elektrolita, kao tekuće faze. Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati sljedećom jednačbom:



gdje je:

$\text{Me}^{n+}$  - metalni kation valencije  $n$

$\text{I}^{m+}$  - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture valencije  $m$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )

$\text{Z}$  - matrica zeolita.

Zeoliti imaju opću formulu oblika:



gdje je:

n - valencija kationa M

x, y, z - vrijednosti koje ovise o tipu zeolita.

Proces ionske izmjene je reverzibilan i praćen je stvaranjem slabih van der Waalsovih veza između zeolita i metalnog iona. Kada kao ionski izmjenjivač koristimo prirodni zeolit, potrebno je još poznavati i njegov kapacitet, afinitet izmjene i selektivnost.

Kapacitet izmjene je kvantitativno mjerilo sposobnosti izmjene iona, a označava količinu protuiona koju izmjenjivač može izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena (mmol/g). Razlikujemo *ukupni (teorijski)* i *radni (korisni)* kapacitet. *Ukupni kapacitet* označava ukupnu količinu iona koja se teorijski može izmijeniti po jedinici mase ili volumena izmjenjivača, a *radni kapacitet* je dio ukupnog kapaciteta i označava mjeru stvarno iskoristivog kapaciteta u provedbi izmjene.

Afinitet izmjene je sposobnost zeolita da izmjenjuje ione, a ovisi o njegovoj kristalnoj strukturi, smještaju i jakosti veze hidratiziranih izmjenjivih kationa, odnosno njihovoj pokretljivosti.

Selektivnost je svojstvo prema kojem zeolit iz otopine veže različitom jačinom, različite ione, a ovisi o vrsti zeolita, prirodi izmjenjivih kationa (valencija, veličina, naboj, koncentracija), omjeru Si/Al i temperaturi.

Kristalna struktura zeolita, veličina i udio pora razlog su da prirodni zeolitni minerali imaju sposobnost adsorpcije i ionske izmjene. U novije vrijeme se sve više provodi modifikacija zeolita u cilju poboljšanja njihovih adsorpcijskih i ionoizmjenjivačkih svojstava. Do danas su razvijena dva osnovna načina modifikacije zeolita: tribomehanička aktivacija i kemijska modifikacija. Tribomehanička aktivacija zeolita je postupak usitnjavanja u mikro i nano čestice. Uslijed tribomehaničke obrade dolazi do termofizičkih i energetske promjene svojstava materijala, kao i do promjene granulometrijskog sastava materijala. Kemijska modifikacija zeolita provodi se u cilju poboljšanja sorpcijskih svojstava (adsorpcija, ionska izmjena) i proširenja njihove primjene. Modifikacije se izvode s površinski aktivnim tvarima, kao i anorganskim solima<sup>24</sup>.

Zeoliti se upotrebljavaju kao<sup>25</sup>:

Kationski izmjenjivači - za uklanjanje teških metala i amonijaka iz otpadnih voda, radioaktivnih kationa iz otpadnih radioaktivnih tekućina.

Adsorbenti vlage i molekulska sita – koja služe za izdvajanje istovrsnih molekula iz smjese različitih, itd.

#### **1.4.2 Primjeri primjene prirodnih zeolita u obradi procjednih voda**

Zeoliti su najčešće korišteni prirodni ionski izmjenjivači za uklanjanje teških metala (bakra, kadmija, olova i cinka)<sup>26</sup>.

Poznato je da zeoliti imaju veliki kationski izmjenjivački kapacitet s posebnim afinitetom prema amonijevim ionima ( $\text{NH}_4^+$ ), stoga zeoliti mogu uspješno ukloniti amonijakalni dušik iz procjednih voda s odlagališta otpada. Željezo i drugi kationi (osobito natrijevi, kalcijevi i kalijeви) također se mogu ukloniti iz procjednih voda u različitim stupnjevima<sup>27</sup>. Kako bi se povećala učinkovitost obrade procjednih vode sa zeolitom, u novije vrijeme se sve više ispituju kombinacije metoda obrade koje uključuju obradu sa zeolitom i različite metode predobrade. Takvi procesi u literaturi su poznati kao hibridni procesi obrade korištenjem zeolita<sup>3,4,26</sup>.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI**

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je karakterizacija dvadesetčetverosatnog kompozitnog uzorka procjedne vode uzorkovane s odlagališta otpada Regionalnog centra za gospodarenje otpadom (RCGO) Bikarac, dana 26. i 27. travnja 2017. Potom je na izvornom kompozitnom uzorku ispitana učinkovitost obrade procjedne vode primjenom odabranih tehnika i metoda za obradu procjednih voda u kombinaciji s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom, tzv. hibridni procesi obrade uz korištenje zeolita.

## 2.1 UZOROVANJE PROCJEDNE VODE

Uzorci procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac uzorkovani su ručno, posudom za uzorkovanje vode, iz egalizacijskog bazena (Slika 2.1.). Uzorkovanje procjedne vode se provodilo na način da su uzorkovani uzorci svaka dva sata, u volumenu od 0,5 L (Slika 2.2). Na temelju dvosatnih trenutnih uzoraka pripravljen je kompozitni dvadesetčetvrosatni uzorak za laboratorijska ispitivanja.



Slika 2.1 Egalizacijski bazen odlagališta otpada RCGO Bikarac.

Kompozitni uzorak je spremljen u plastičnu bocu od 6 L. Volumen uzorka od 1 L dostavljen je na analizu u Nastavni zavod za javno zdravstvo splitsko–dalmatinske županije. Ostatak uzorka, volumena 5 L, analizirao se na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu.



Slika 2.2 Uzorkovanje procjedne vode iz egalizacijskog bazena.

## 2.2 ANALIZA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA

U dvadesetčetverosatnom kompozitnom uzorku otpadne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac, u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Splitsko–dalmatinske županije, ispitani su sljedeći parametri:

- pH
- temperatura uzorka pri kojoj je izmjeren pH
- ukupne otopljene tvari
- $BPK_5$
- $KPK_{Cr}$
- kloridi
- dušik po Kjeldahl-u
- amonijakalni dušik
- ukupni fosfor
- cijanidi
- fenoli
- arsen
- ukupni krom

- živa
- nikal
- bakar
- cink
- olovo.

### **2.2.1 Analiza pH vrijednosti**

pH vrijednost određena je metodom HRN ISO 10523:2012. Metoda podrazumijeva određivanje pH vrijednosti potenciometrijski primjenom pH-metra i pH elektrode. Rezultat pH vrijednosti prikazan je u Tablici 2.1.

### **2.2.2 Analiza ukupno otopljene tvari**

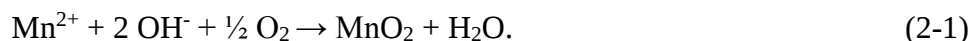
Ukupno otopljene tvari određene su metodom HRN EN 872:2008. Metoda se sastoji od filtriranja uzorka kroz filter od staklenih vlakana. Ukupne otopljene tvari u vodi određuju se isparavanjem profiltriranog uzorka na 180°C i vaganjem osušenog taloga. Rezultat ukupno otopljenih tvari prikazan je u Tablici 2.1.

### 2.2.3 Petodnevna biokemijska potrošnja kisika, BPK<sub>5</sub>

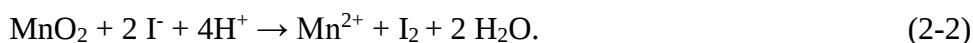
BPK<sub>5</sub> je određen metodom HRN EN 1899-1:2004/HRN EN25813:2003. Pod biokemijskom potrošnjom kisika smatra se količina kisika koja je potrebna da se u vodi razgrade organske tvari pod utjecajem mikroorganizama u prisustvu kisika, i to pri 20°C u trajanju od 5 dana i izražava se u mg O<sub>2</sub>/L. Određivanje BPK<sub>5</sub> u trenutnom uzorku procjedne vode provedeno je korištenjem metode po Winkleru, a BPK<sub>5</sub> se izračunava iz razlike koncentracije O<sub>2</sub> određenog u trenutku pripreme uzorka i koncentracije O<sub>2</sub> određenog nakon pet dana inkubacije.

*Princip određivanja:*

Kisik iz vode oksidira Mn<sup>2+</sup> u Mn<sup>4+</sup> u lužnatoj sredini



Kada otopinu zakiselimo u prisustvu KI oslobađa se ekvivalentna količina joda



Jod se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz škrob kao indikator



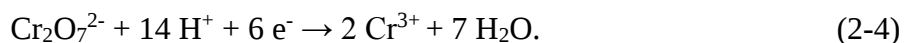
Rezultat BPK<sub>5</sub> prikazan je u Tablici 2.1.

### 2.2.4 Kemijska potrošnja kisika, KPK<sub>Cr</sub>

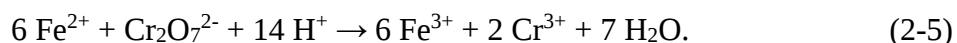
Kemijska potrošnja kisika određena je metodom HRN EN 15705:2003. Metoda podrazumijeva određivanje indeksa kemijske potrošnje kisika u malim zatvorenim epruvetama. Metoda je primjenjiva za nerazrijeđene uzorke s KPK vrijednostima do 1000 mg O<sub>2</sub>/L i koncentracijom klorida do 1000 mg/L. Kemijska potrošnja kisika (KPK) je masena koncentracija kisika ekvivalentna količini bikromata koju potroši otopljena i raspršena tvar kad se uzorak vode obrađuje s tim oksidansom u definiranim uvjetima. Određivanje KPK zasniva se na principu razgradnje uzorka sa sulfatnom kiselinom i kalijevim bikromatom u prisutnosti srebrova(III)sulfata i živinog(II)sulfata. Srebro je katalizator za oksidaciju teže razgradljive organske tvari, a živa smanjuje smetnje uzrokovane prisutnošću kloridnih iona.

Proces se može prikazati jednačinama:

Oksidacija tvari sa K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, uz njegovu redukciju do Cr<sup>3+</sup>:



Titracija neizregiranog bikromata s  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ :



Količina bikromata koja se utroši za oksidaciju uzorka određuje se mjerenjem apsorbanije nastalog  $\text{Cr}(\text{III})$  pri valnoj duljini od  $600 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ . Rezultat KPK prikazan je u Tablici 2.1.

### 2.2.5 Kloridi

Kloridi su određeni metodom HRN ISO 9297:1998. Radi se o volumetrijskoj metodi sa srebrnim nitratom uz kromatni indikator (Mohrova metoda). Metoda po Mohru je taložna argentometrijska titracija. Iz analitičkih podataka i za titraciju utrošenog volumena otopine  $\text{AgNO}_3$ , izračunava se maseni udio klorida, izražen u % u ispitivanom uzorku. Rezultati klorida nalaze se u Tablici 2.1.

### 2.2.6 Dušik po Kjeldahl-u

Dušik po Kjeldahl-u (organski i amonijakalni dušik, ne uključujući nitrata i nitrite) je određen metodom HRN EN 25663:2008. Metoda se temelji na mineralizaciji organskih komponenti u uzorku. Reakcija se odvija u kiselom mediju (sumporna kiselina), uz prisutnost katalizatora (bakrov sulfat, titanov oksid, stearinska kiselina i kalijev sulfat) pri temperaturi većoj od  $330^\circ\text{C}$ . Nakon što se završi konverzija dušika u amonijak, on se kondenzira na uređaju za destilaciju. Količina prisutnog amonijaka, a samim tim i dušika određuje se titrimetrijski, tako što otopini dodamo 2 %-tnu bornu kiselinu uz prisutnost indikatora te titriramo s klorovodičnom kiselinom poznate koncentracije<sup>20</sup>. Rezultat dušika po Kjeldahl-u nalazi se u Tablici 2.1.

### **2.2.7 Amonijakalni dušik**

Amonijakalni dušik je određen metodom HRN EN 7150-1:1998. Metoda podrazumjeva određivanje amonijaka spektrometrijskom metodom. Spektrofotometrijsko određivanje amonijaka zasniva se na mjerenju apsorbanije plavog spoja pri 655 nm koji nastaje u reakciji amonijaka sa salicilatnim i hipokloritnim ionima u prisustvu natrij-nitrozopentacijanoferata(III) (natrijevnitroprusid). Rezultat amonijakalnog dušika prikazan je u Tablici 2.1.

### **2.2.8 Ukupni fosfor**

Ukupni fosfor je određen metodom HRN EN ISO 6878:2008. Riječ je o spektrofotometrijskoj metodi s amonijskim molbidadom. Rezultat ukupnog fosfora prikazan je u Tablici 2.1.

### **2.2.9 Cijanidi**

Cijanidi su određeni metodom HACH LANGE LCK 315. Rezultat za cijanide prikazan je u Tablici 2.1.

### **2.2.10 Fenoli**

Fenoli su određeni metodom HRN ISO 6439:1998. Metoda podrazumijeva određivanje fenolonog indeksa spektrometrijskom metodom s 4-aminoantipirinom nakon destilacije. Spektrofotometrijsko određivanje fenolnih spojeva u vodama temelji se na reakciji između fenola i pirazolona pri pH  $10 \pm 0,2$  u prisutnosti kalijevog heksacijanoferata s kojim tvore obojani kompleks. Nastali spoj se ekstrahira iz vode s kloroformom te se odredi koncentracija ukupnih fenolnih spojeva na temelju inteziteta boje kompleksa koja je proporcionalna koncentraciji fenolnih spojeva u uzorcima mjerenjem apsorbancije pri 460 nm. Rezultat fenola prikazan je u Tablici 2.1.

### **2.2.11 Arsen, ukupni krom, nikal, bakar i olovo**

Arsen, ukupni krom, nikal, bakar i olovo su određeni metodom HRN EN ISO 15586:2008. Metoda se temelji na određivanju elemenata u tragovima atomskom apsorpcijskom spektrometrijom s grafitnom kivetom.

Rezultati za arsen, ukupni krom, nikal, bakar i olovo nalaze se u Tablici 2.1.

### **2.1.12 Živa**

Živa je određena vlastitom metodom Nastavnog zavoda za javno zdravstvo splitsko-dalmatinske županije. Rezultat za živu se nalazi u Tablici 2.1.

### **2.1.13 Cink**

Cink je određen metodom HRN ISO 8288:1998. Metoda se temelji na plamenoj atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji. Rezultat za cink prikazan je u Tablici 2.1.

Tablica 2.1 Rezultati fizikalno-kemijskih pokazatelja u trenutnom uzorku procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac.

| Parametar              | Mjerna jedinica | Rezultat analize | Mjerna nesigurnost |
|------------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| pH/T, °C               | 1/°C            | 8,5/19,2         | ±0,090000          |
| Ukupne otopljene tvari | mg/L            | 9294             | ±1,200000          |
| BPK <sub>5</sub>       | mg/L            | 28               | ±4,000000          |
| KPK                    | mg/L            | 2060             | ±2,860000          |
| Kloridi                | mg/L            | 866              | ±2,100000          |
| Dušik po Kjeldahl-u    | mg/L            | 627,29000        | ±1,600000          |
| Amonijakalni dušik     | mg/L            | 508,80000        | ±0,010000          |
| Ukupni fosfor          | mg/L            | 6,16000          | ±0,006000          |
| Cijanidi               | mg/L            | 0,18200          | -                  |
| Fenoli                 | mg/L            | 0,02150          | ±0,000700          |
| Arsen                  | mg/L            | 0,08504          | ±0,000850          |
| Ukupni krom            | mg/L            | 0,28360          | ±0,000460          |
| Živa                   | mg/L            | <0,00030         | -                  |
| Nikal                  | mg/L            | 0,09960          | ±0,00092           |
| Bakar                  | mg/L            | 0,10876          | ±0,000853          |
| Cink                   | mg/L            | 0,04600          | ±0,004000          |
| Olovo                  | mg/L            | 0,00482          | ±0,000600          |

## 2.3 OBRADA PROCJEDNE VODE

U izvornom kompozitnom uzorku je ispitana učinkovitost obrade procjedne vode s RCGO Bikarac primjenom odabranih tehnika i metoda za obradu procjernih vode u kombinaciji sa prirodnim i Fe(III)modificiranim zeolitom (tzv. hibridni procesi uz korištenje zeolita), označene nazivima Serija 1 do Serija 4. Slikovit prikaz metoda i postupaka obrade primijenjenih u pojedinoj seriji u kombinaciji sa zeolitom prikazan je na Slici 2.3.

| 1.SERIJA                | 2. SERIJA              | 3. SERIJA                  | 4. SERIJA                  |
|-------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| FILTRACIJA,<br>Ø 45 mm  | AERACIJA,<br>24 h      | AERACIJA, 24 h<br>pH = 9,5 | AERACIJA, 24 h<br>pH = 9,5 |
| KONTAKT<br>ZEOLIT, 24 h | FILTRACIJA,<br>Ø 45 mm | NaOH                       | Ca(OH) <sub>2</sub>        |
|                         | KONTAKT<br>ZEOLIT, 24h | FILTRACIJA,<br>Ø 45 mm     | FILTRACIJA,<br>Ø 45 mm     |
|                         |                        | KONTAKT<br>ZEOLIT, 24 h    | KONTAKT<br>ZEOLIT, 24 h    |

Slika 2.3 Slikovit prikaz metoda i postupaka obrade kompozitnog uzorka procjedne vode s RCGO Bikarac u kombinaciji sa zeolitom (tzv. hibridni procesi obrade uz korištenje zeolita)

### 2.3.1. Priprema uzoraka zeolita

#### *Priprema uzorka prirodnog zeolita*

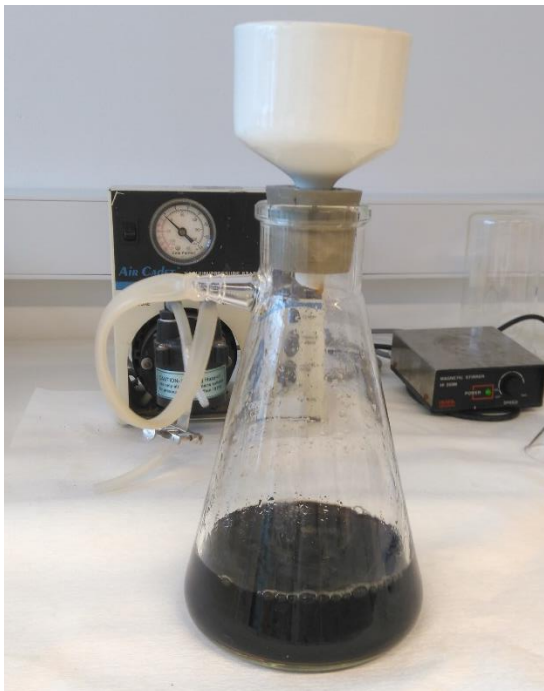
Uzorak prirodnog zeolita klinoptilolita porijeklom je iz rudnika Vranjska Banja (Srbija). Usitnjavanjem u kugličnom mlinu i prosijavanjem pripravljena je frakcija veličine čestica 0,6 – 0,8 mm. Ovako pripremljen uzorak označen je s PZ i spremljen u eksikator.

#### *Priprema Fe(III) modificiranog zeolita*

Dio pripremljenog uzorka prirodnog zeolita je modificiran s vodenom otopinom soli Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9 H<sub>2</sub>O te s NaOH pri 25°C i NaNO<sub>3</sub> pri 50°C, prema prethodno opisanom postupku. Tako dobiven uzorak FeZ je filtriran, osušen na 40°C te pohranjen u eksikator<sup>28,29</sup>.

### ***Hibridni proces obrade uz korištenje zeolita – Serija 1***

Seriya 1 obuhvaća filtraciju uzorka kroz filter papir  $\phi$  45 mm radi uklanjanja ukupnih raspršenih tvari (Slika 2.4). Tako filtrirani kompozitni uzorak je tretiran sa prirodnim (PZ) i Fe(III) modificiranim zeolitom (FeZ).



Slika 2.4 Sustav za filtraciju procjedne vode s RCGO Bikarac.

#### **Aparatura:**

- laboratorijska tresilica tipa HEIDOLPH Unimax 1010
- sustav za filtraciju
- pH – metar tipa Mettler Toledo s kombiniranom pH elektroda Mettler Toledo pH 0-14.

#### **Postupak**

U staklene posudice s čepom odvaže se na analitičkoj vagi po 1,0000 g PZ ili FeZ. Nakon toga se u svaku od posudica otpipetira volumen od 100 mL kompozitnog uzorka (u kojem su prethodno određene: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, isparni ostatak, kemijska potrošnja kisika, petodnevna biokemijska potrošnja kisika te ukupni dušik po Kjeldahl-u) te stavi miješati na laboratorijskoj tresilici (Slika 2.5.) pri 25°C, uz brzinu vrtnje od 230-250 okr/min. Nakon 24 h sadržaj posudica se filtrira korištenjem filtera

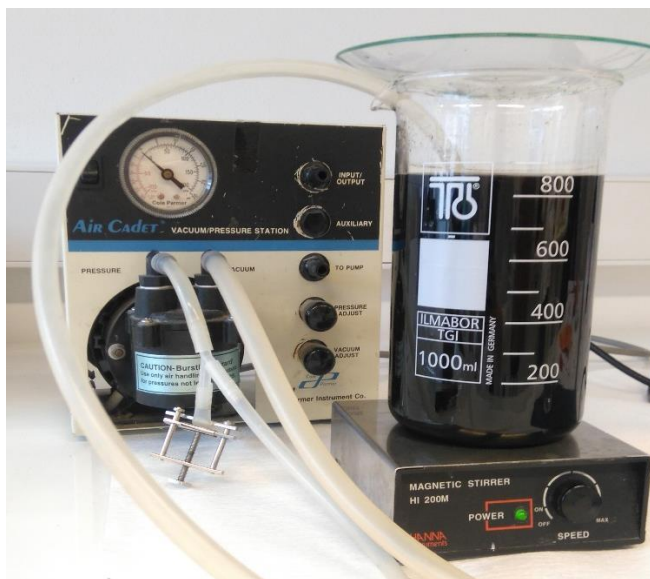
papira,  $\phi = 45$  mm, plava vrpca. Filtrat se sprema u polietilenske posudice. U filtratu su određene: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, isparni ostatak, kemijska potrošnja kisika, petodnevna biokemijska potrošnja kisika te dušik po Kjeldahl-u. Istovremeno su provedena tri paralelna eksperimenta obrade kompozitnog uzorka procjedne vode s PZ i FeZ.



Slika 2.5. Provedba obrade kompozitnog uzorka procjedne vode sa zeolitom šaržnim postupkom.

### ***Hibridni proces obrade uz korištenje zeolita – Serija 2***

Serija 2 obuhvaća prethodnu aeraciju kompozitnog uzorka procjedne vode u trajanju od 24 sata, bez namještanja početne pH vrijednosti. Provedba aeracije je prikazana na Slici 2.6.



Slika 2.6 Aeracija procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac.

Nakon aeracije provedena je filtracija uzorka kroz filter papir  $\phi$  45 mm te tretiranje uzorka sa PZ i FeZ, prema proceduri opisanoj prethodno za Seriju 1.

### ***Hibridni proces obrade uz korištenje zeolita – Serija 3***

Serija 3 obuhvaća prethodnu aeraciju kompozitnog uzorka procjedne vode u trajanju od 24 sata, s namještanjem početne pH vrijednosti na pH=9,5 dodatkom NaOH,  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ . Nakon aeracije provedena je filtracija uzorka kroz filter papir  $\phi$  45 mm, te tretiranje uzorka sa PZ i FeZ, prema proceduri opisanoj prethodno za Seriju 1.

#### ***Hibridni proces obrade uz korištenje zeolita – Serija 4***

Serija 4 obuhvaća prethodnu aeraciju kompozitnog uzorka procjedne vode u trajanju od 24 sata, s namještanjem početne pH vrijednosti na  $\text{pH}=9,5$  dodatkom vapnenog mlijeka,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pripremljen miješanjem 60 g tehničkog vapna sa 100 mL destilirane vode. Nakon aeracije provedena je filtracija uzorka kroz filter papir  $\phi$  45 mm, te tretiranje uzorka sa PZ i FeZ, prema proceduri opisanoj prethodno za Seriju 1.

Kao što je već prethodno navedeno, u svim uzorcima prije i nakon provedbe eksperimenta, su određeni sljedeći parametri: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, isparni ostatak, kemijska potrošnja kisika, petodnevna biokemijska potrošnja kisika te dušik po Kjeldahl-u.

#### ***pH vrijednost***

Određena je prema prethodno opisanoj proceduri u poglavlju 2.2.1. Na Slici 2.7 prikazan je pH metar korišten za navedena mjerenja.



Slika 2.7 pH – metar tipa Mettler Toledo<sup>30</sup>.

### *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 koje vode struju, električna vodljivost je znatno veća. Zbog toga ona može poslužiti kao pokazatelj ukupne koncentracije soli u vodi. Temperatura utječe na vrijednost električne vodljivosti. Standardna temperatura za određivanje je  $25^{\circ}\text{C}$ . Određivanje treba biti pri navedenoj ili što bližoj temperaturi. Na Slici 2.8 prikazan je konduktometar korišten u navedenim mjerenjima.



Slika 2.8 Konduktometar.

### *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 pa zatim raspršuju u svim smjerovima. Mutnoća se izražava u jedinicama NTU (*engl. Nephelometric Turbidity Units*). Na Slici 2.9 prikazan je turbidimetar korišten u navedenim mjerenjima.



Slika 2.9 Turbidimetar.

#### *Isparni ostatak (engl. Total solids, TS)*

Ukazuje na sadržaj ukupno otopljenih i raspršenih tvari u otpadnoj vodi. Visoka vrijednost isparnog ostatka može ukazivati na sadržaj anorganskih i organskih tvari. Izražava se u mg/L. Ispitivanja isparnog ostatka su provedena na način da odmjerjen uzorak otpadne vode volumena 10 mL u izvaganu posudicu. Uzorak isparava i suši se na pri 105°C do konstantne mase. Nakon hlađenja u eksikatoru, posudica se ponovno važe. Iz razlike se izračuna isparni ostatak.

$$TS = \frac{m_1 - m}{V} \times 1000, \text{ mg/L}$$

gdje je:

TS – isparni ostatak, mg/L

m – masa prazne posudice, g

m<sub>1</sub> – masa posudice s uzorkom nakon isparavanja i sušenja pri 105°C, g

V – volumen uzorka, mL.

Kemijska potrošnja kisika, petodnevna biokemijska potrošnja kisika i dušik po Kjeldahl-u određeni su po prethodno opisanoj proceduri, u poglavljima 2.2.3, 2.2.4 i 2.2.6.

Rezultati praćenja pH vrijednosti, električne vodljivosti, mutnoće, isparnog ostataka, kemijske potrošnje kisika, petodnevne biokemijske potrošnje kisika te dušika po Kjeldahl-u u uzorku otpadne vode, prije i nakon primjene metoda i postupaka obrade u kombinaciji s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom opisanih serijom 1, 2, 3, 4, prikazani su u Tablicama 2.2. do 2.8.

Tablica 2.2 Rezultati određivanja pH vrijednosti u uzorku procjedne vode primjenom metoda obrade opisanih serijom 1, 2, 3, 4, prije te nakon uspostave ravnoteže s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom.

| Opis<br>uzorka                                      |   |      | pH       |      |          |      |          |      |          |  |
|-----------------------------------------------------|---|------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|--|
|                                                     |   |      | Serija 1 |      | Serija 2 |      | Serija 3 |      | Serija 4 |  |
| Izvorni uzorak                                      |   |      | 8,96     |      |          |      |          |      |          |  |
| Uzorak prije uravnoteženja sa zeolitom (PZ ili FeZ) |   |      | 8,96     |      | 9,83     |      | 9,50     |      | 9,50     |  |
| Uzorak nakon uravnoteženja s PZ                     | a | 8,82 | 8,87     | 9,72 | 9,73     | 9,82 | 9,82     | 9,79 | 9,78     |  |
|                                                     | b | 8,99 |          | 9,74 |          | 9,83 |          | 9,78 |          |  |
|                                                     | c | 8,81 |          | 9,72 |          | 9,82 |          | 9,78 |          |  |
| Uzorak nakon uravnoteženja s FeZ                    | a | 8,92 | 8,94     | 9,83 | 9,83     | 9,87 | 9,87     | 9,78 | 9,79     |  |
|                                                     | b | 8,92 |          | 9,82 |          | 9,87 |          | 9,78 |          |  |
|                                                     | c | 8,97 |          | 9,83 |          | 9,87 |          | 9,80 |          |  |

Napomena: a, b i c su oznake za paralelne eksperimente.

Tablica 2.3 Rezultati određivanja električne vodljivosti u uzorku procjedne vode primjenom metoda obrade opisanih serijom 1, 2, 3, 4, prije te nakon uspostave ravnoteže s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom.

| Opis<br>uzorka                                         |   | Električna vodljivost,<br>mS/cm |       |          |       |          |       |          |       |
|--------------------------------------------------------|---|---------------------------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
|                                                        |   | Serija 1                        |       | Serija 2 |       | Serija 3 |       | Serija 4 |       |
| Izvorni uzorak                                         |   | 14,30                           |       |          |       |          |       |          |       |
| Uzorak prije uravnoteženja sa zeolitom<br>(PZ ili FeZ) |   | 14,30                           |       | 12,76    |       | 13,09    |       | 11,01    |       |
| Uzorak nakon uravnoteženja s<br>PZ                     | a | 13,58                           | 13,56 | 12,29    | 12,29 | 12,59    | 11,65 | 10,22    | 10,34 |
|                                                        | b | 13,65                           |       | 12,32    |       | 11,32    |       | 10,49    |       |
|                                                        | c | 13,45                           |       | 12,27    |       | 11,05    |       | 10,31    |       |
| Uzorak nakon uravnoteženja s<br>FeZ                    | a | 13,67                           | 13,80 | 12,20    | 12,36 | 12,64    | 12,69 | 10,60    | 10,64 |
|                                                        | b | 13,64                           |       | 12,52    |       | 12,73    |       | 10,67    |       |
|                                                        | c | 14,10                           |       | 12,37    |       | 12,69    |       | 10,65    |       |

Tablica 2.4 Rezultati određivanja mutnoće u uzorku procjedne vode primjenom metoda obrade opisanih serijom 1, 2, 3, 4, prije te nakon uspostave ravnoteže s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom.

| Opis<br>uzorka                                         |   | Mutnoća,<br>NTU |       |          |       |          |       |          |       |
|--------------------------------------------------------|---|-----------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
|                                                        |   | Serija 1        |       | Serija 2 |       | Serija 3 |       | Serija 4 |       |
| Izvorni uzorak                                         |   | 15,03           |       |          |       |          |       |          |       |
| Uzorak prije uravnoteženja sa<br>zeolitom (PZ ili FeZ) |   | 15,03           |       | 14,53    |       | 14,49    |       | 74,13    |       |
| Uzorak nakon uravnoteženja<br>s PZ                     | a | 24,20           | 24,60 | 29,90    | 27,23 | 27,98    | 28,84 | 73,70    | 74,00 |
|                                                        | b | 24,40           |       | 25,50    |       | 29,70    |       | 74,13    |       |
|                                                        | c | 25,30           |       | 26,30    |       | 28,84    |       | 74,16    |       |
| Uzorak nakon uravnoteženja<br>s FeZ                    | a | 16,91           | 16,38 | 18,44    | 18,06 | 17,50    | 18,44 | 48,78    | 53,04 |
|                                                        | b | 16,10           |       | 17,88    |       | 19,11    |       | 54,54    |       |
|                                                        | c | 16,12           |       | 17,87    |       | 18,72    |       | 55,79    |       |

Tablica 2.5 Rezultati određivanja isparnog ostatka u uzorku procjedne vode primjenom metoda obrade opisanih serijom 1, 2, 3, 4, prije te nakon uspostave ravnoteže s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom.

| Opis<br>uzorka                                               |   | Isparni ostatak,<br>mg/L |         |          |         |          |          |          |         |
|--------------------------------------------------------------|---|--------------------------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|
|                                                              |   | Serija 1                 |         | Serija 2 |         | Serija 3 |          | Serija 4 |         |
| Izvorni uzorak                                               |   | 8866,67                  |         |          |         |          |          |          |         |
| Uzorak prije<br>uravnoteženja sa<br>zeolitom (PZ ili<br>FeZ) |   | 8866,67                  |         | 8573,33  |         | 9727,00  |          | 7773,33  |         |
| Uzorak nakon<br>uravnoteženja<br>s PZ                        | a | 8910,00                  | 8893,33 | 8840,00  | 8676,00 | 9200,00  | 9200,00  | 7460,00  | 7426,67 |
|                                                              | b | 8940,00                  |         | 8650,00  |         | 9190,00  |          | 7430,00  |         |
|                                                              | c | 8830,00                  |         | 8540,00  |         | 9210,00  |          | 7390,00  |         |
| Uzorak nakon<br>uravnoteženja<br>s FeZ                       | a | 8760,00                  | 8786,67 | 8840,00  | 8686,67 | 9600,00  | 96973,33 | 7510,00  | 7543,33 |
|                                                              | b | 8780,00                  |         | 8580,00  |         | 9400,00  |          | 7620,00  |         |
|                                                              | c | 8820,00                  |         | 8640,00  |         | 10002,00 |          | 7500,00  |         |

Tablica 2.6 Rezultati određivanja kemijske potrošnje kisika u uzorku procjedne vode primjenom metoda obrade opisanih serijom 1, 2, 3, 4, prije te nakon uspostave ravnoteže s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom.

| Opis<br>uzorka                                         |   | Kemijska potrošnja kisika,<br>mg O <sub>2</sub> /L |         |          |         |          |         |          |         |
|--------------------------------------------------------|---|----------------------------------------------------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
|                                                        |   | Serija 1                                           |         | Serija 2 |         | Serija 3 |         | Serija 4 |         |
| Izvorni uzorak                                         |   | 2153,52                                            |         |          |         |          |         |          |         |
| Uzorak prije uravnoteženja<br>sa zeolitom (PZ ili FeZ) |   | 2153,52                                            |         | 2033,88  |         | 2200,05  |         | 1850,70  |         |
| Uzorak nakon<br>uravnoteženja sa PZ                    | a | 1974,06                                            | 1927,53 | 1910,40  | 1850,70 | 2089,50  | 2089,50 | 1611,90  | 1585,37 |
|                                                        | b | 1934,18                                            |         | 1830,80  |         | 2069,60  |         | 1611,90  |         |
|                                                        | c | 1874,36                                            |         | 1810,90  |         | 2109,40  |         | 1532,30  |         |
| Uzorak<br>nakon uravnoteženja<br>sa FeZ                | a | 1854,42                                            | 1861,07 | 1890,50  | 1824,17 | 1791,00  | 1830,80 | 1472,60  | 1558,83 |
|                                                        | b | 1854,42                                            |         | 1830,80  |         | 1890,50  |         | 1631,80  |         |
|                                                        | c | 1874,36                                            |         | 1751,20  |         | 1810,90  |         | 1572,10  |         |

Tablica 2.7 Rezultati određivanja petodnevnog biokemijskog potrošnje kisika u uzorku procjedne vode primjenom metoda obrade opisanih serijom 1, 2, 3, 4, prije te nakon uspostave ravnoteže s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom.

| Opis<br>uzorka                                               |   | Petodnevna biokemijska potrošnja kisika,<br>mg O <sub>2</sub> /L |        |          |         |          |       |          |        |
|--------------------------------------------------------------|---|------------------------------------------------------------------|--------|----------|---------|----------|-------|----------|--------|
|                                                              |   | Serija 1                                                         |        | Serija 2 |         | Serija 3 |       | Serija 4 |        |
| Izvorni uzorak                                               |   | 202,27                                                           |        |          |         |          |       |          |        |
| Uzorak prije<br>uravnoteženja sa<br>zeolitom (PZ ili<br>FeZ) | a | 206,40                                                           | 202,27 | 1041,60  | 1040,87 | 71,40    | 62,47 | 200,40   | 194,40 |
|                                                              | b | 209,20                                                           |        | 1050,40  |         | 52,80    |       | 202,40   |        |
|                                                              | c | 191,20                                                           |        | 1030,60  |         | 63,20    |       | 180,40   |        |
| Uzorak nakon<br>uravnoteženja s PZ                           | a | 536,00                                                           | 526,00 | 206,60   | 231,20  | 52,00    | 45,20 | 176,60   | 172,27 |
|                                                              | b | 524,00                                                           |        | 250,80   |         | 37,20    |       | 163,20   |        |
|                                                              | c | 518,00                                                           |        | 236,20   |         | 46,40    |       | 177,00   |        |
| Uzorak nakon<br>uravnoteženja s FeZ                          | a | 265,00                                                           | 233,27 | 173,40   | 216,20  | 76,80    | 98,40 | 16,00    | 38,57  |
|                                                              | b | 216,80                                                           |        | 222,00   |         | 124,20   |       | 46,40    |        |
|                                                              | c | 218,00                                                           |        | 253,20   |         | 94,20    |       | 53,30    |        |

Tablica 2.8 Rezultati određivanja dušika po Kjeldahl-u u uzorku procjedne vode primjenom metoda obrade opisanih serijom 1, 2, 3, 4, prije te nakon uspostave ravnoteže s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom.

| Opis<br>uzorka                      |   | Dušik (po Kjeldahl-u)<br>mg/L |        |          |        |          |        |          |        |
|-------------------------------------|---|-------------------------------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
|                                     |   | Serija 1                      |        | Serija 2 |        | Serija 3 |        | Serija 4 |        |
| Izvorni uzorak                      |   | 627,29                        |        |          |        |          |        |          |        |
| Uzorak nakon<br>uravnoteženja s PZ  | a | 236,04                        | 375,04 | 511,03   | 364,93 | 533,05   | 478,97 | 306,06   | 318,28 |
|                                     | b | 461,77                        |        | 454,82   |        | 484,58   |        | 321,95   |        |
|                                     | c | 427,31                        |        | 128,95   |        | 419,29   |        | 326,83   |        |
| Uzorak nakon<br>uravnoteženja s FeZ | a | 486,65                        | 460,95 | 517,87   | 475,02 | 501,05   | 465,53 | 299,98   | 316,38 |
|                                     | b | 491,19                        |        | 475,95   |        | 473,71   |        | 328,11   |        |
|                                     | c | 405,00                        |        | 431,23   |        | 421,82   |        | 321,05   |        |

### **3. RASPRAVA**

### **3.1 FIZIKALNO–KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA UZORKA PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA OTPADA RCGO BIKARAC**

Fizikalno-kemijske karakteristike procjedne vode s odlagališta otpada ovise prvenstveno o sastavu otpada, klimatskim uvjetima te o starosti odlagališta. Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije uzorka procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac prikazani u Tablici 2.1. uspoređeni su s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u procjednim vodama iz odlagališta neopasnog otpada propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/13 (u daljnjem tekstu Pravilnik) za ispust u površinske vode i u sustav javne odvodnje. Usporedba je prikazana u Tablici 3.1. Uzorak procjedne vode je bio mutan, tamnosmeđe boje što s rezultatima povećane električne vodljivosti ukazuje na opće onečišćenje i povećanu prisutnost soli, aniona i kationa. Tome pridonosi i izrazito povećana koncentracija klorida koji su najčešće posljedica primarnog procjeđivanja i otapanja soli sadržanih u otpadu. Daljnji rezultati pokazuju da je pH vrijednost uzorka procjedne vode iznosila 8,5 pH jedinica iz čega se može zaključiti da je procjedna voda blago lužnata. Prema karakteristikama procjednih voda opisanih u općem dijelu, pH vrijednost procjednih voda ovisi o starosti odlagališta te fazi nastajanja odlagališnog plina, odnosno o parcijalnog tlaku plina CO<sub>2</sub> u odlagalištu koji je u dodiru s procjednom vodom. Nadalje to ukazuje da su procjedne vode u kasnoj metanogenoj fazi te da pri ovoj starosti odlagališta padaline i vrsta otpada su najvažniji čimbenici koji utječu na sastav procjednih voda. Kako je vrijednost pH unutar intervala propisanog Pravilnikom, nije potreban proces obrade procjednih voda u smislu podešavanja pH.

Prisutnost visoke koncentracija organske tvari, nastale biorazgradnjom složenih organskih spojeva u uzorku dokazan je određivanjem KPK<sub>Cr</sub> i BPK<sub>5</sub>. Vrijednost KPK u procijednoj vodi iznosi 2060 mg O<sub>2</sub>/L. Rezultati KPK<sub>Cr</sub> vrijednosti ukazuju na prisutnost organskih i anorganskih tvari podložnih oksidaciji s bikromatom. Vrijednost je iznad granične vrijednosti propisane Pravilnikom za ispust u sustav javne odvodnje i površinske vode, što ukazuje na potrebu obrade procjednih voda. Vrijednost BPK<sub>5</sub> od 28 mg O<sub>2</sub>/L u analiziranom uzorku nalazi se unutar graničnih vrijednosti prema Pravilniku za ispust u sustav javne odvodnje (250 mg O<sub>2</sub>/L), ali prelazi graničnu vrijednost prema Pravilniku za ispust u površinske vode (20 mg O<sub>2</sub>/L) što ukazuje na potrebu obrade procjednih voda radi smanjenja sadržaja organskih tvari. Amonijakalni dušik je toksičan za mikroorganizame.

Povećana koncentracija amonijaka ukazuje na biorazgradnju složenih organskih molekula i organskog dušika, pri čemu redukcijom nastaju amonijevi ioni. Stoga, ako se biološki procesi obrade primjenjuju za pročišćavanje procjednih voda, nužno je provesti pretretman za uklanjanje amonijakalnog dušika. Dobivena vrijednost je veća od granične vrijednosti propisane Pravilnikom za ispušt u sustav javne odvodnje i površinske vode, te se treba odabrati prikladna metoda obrade kako bi se smanjila koncentracija amonijakalnog dušika u procjednim vodama. Ukupni dušik (u organski vezanom obliku i u obliku amonijaka) predstavlja najveći postotak otopljenih spojeva s dušikom u procjednim vodama s odlagališta otpada, a nastaje biorazgradnjom prisutnih organskih tvari. Rezultati analize pokazuju da je koncentracija dušika (po Kjeldahl-u) u uzorku procjedne vode iznad granične vrijednosti propisane Pravilnikom. Rezultati za ukupni fosfor pokazuju da vrijednost ne zadovoljava granične vrijednosti propisane Pravilnikom za ispušt u površinske vode ili u sustav javne odvodnje.

U procjednim vodama s odlagališta otpada RCGO Bikarac određene su i koncentracije teških metala cinka, arsena, žive, nikla, olova, kroma i bakra. Ukupni krom i bakar su prisutni u najvećoj koncentraciji, a koncentracije navedenih metala se nalaze ispod graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom. Koncentracije arsena, nikla, cinka, olova te fenola utvrđeni su u koncentraciji ispod graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom, a koncentracija žive ispod granice detekcije, što ukazuje da trenutno ispitivani teški metali nemaju utjecaja na procjedne vode. Ako je opasan otpad prije sanacije bio i odložen na odlagalištu, očito je da su 'fiksirani' u otpadu ili su prisutni u količinama koje ne utječu na kakvoću procjedne vode, a samim time i na podzemne vode ispod odlagališta otpada.

Tablica 3.1 Usporedba rezultata fizikalno-kemijskih pokazatelja u uzorku procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u procjednim vodama s odlagališta neopasnog otpada propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/13<sup>32</sup>.

| Parametar              | Mjerna jedinica | Rezultat analize | Površinske vode | Sustav javne odvodnje |
|------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------|
| pH/T, °C               | 1/°C            | 8,5/19,2         | 6,0 – 9,0       | 6,5 – 9,5             |
| Ukupne otopljene tvari | mg/L            | 9294             |                 |                       |
| BPK <sub>5</sub>       | mg/L            | 28               | 20              | 250                   |
| KPK                    | mg/L            | 2060             | 100             | 700                   |
| Kloridi                | mg/L            | 866              | -               | (a)                   |
| Dušik po Kjeldahl-u    | mg/L            | 627,29000        | 15              | 50                    |
| Amonijakalni dušik     | mg/L            | 508,80000        | 5               | -                     |
| Ukupni fosfor          | mg/L            | 6,16000          | 2 (1 jezera)    | 10                    |
| Cijanidi               | mg/L            | 0,18200          |                 |                       |
| Fenoli                 | mg/L            | 0,02150          | 0,10            | 10                    |
| Arsen*                 | mg/L            | 0,08504          | 0,10            | 0,10                  |
| Ukupni krom            | mg/L            | 0,28360          | 0,50            | 0,50                  |
| Živa*                  | mg/L            | <0,00030         | 0,01            | 0,01                  |
| Nikal*                 | mg/L            | 0,09960          | 0,50            | 0,50                  |
| Bakar                  | mg/L            | 0,10876          | 0,50            | 0,50                  |
| Cink                   | mg/L            | 0,04600          | 2               | 2                     |
| Olovo*                 | mg/L            | 0,00482          | 0,50            | 0,50                  |

(a) granične vrijednosti emisija u tehnološkim otpadnim vodama koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje, mogu se drugačije odrediti za sulfate i kloride, ovisno od materijala od kojeg je izgrađen sustav prikupljanja, odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda, kao i tehnologije pročišćavanja otpadnih voda. Ako su odvodne cijevi betonske, primjenjuju se granične vrijednosti emisija za sulfate 200 mg/L i za kloride 1000 mg/L.

\*– teški metali čije je ispuštanje u podzemne vode zabranjeno.

Poznata je činjenica da prisutnost više metala ima veći negativan utjecaj čak i u slučaju manjih pojedinačnih koncentracija. Europska unija je u svojim preporukama za kakvoću procjednih voda uvela parametar koji ograničava ukupnu koncentraciju teških metala, i to olova, kadmija, kroma, bakra, nikla, žive i cinka koja mora biti manja od 5 mg/L<sup>33</sup>. U uzorku procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac određene su koncentracije svih navedenih metala osim kadmija. Suma koncentracija ostalih teških metala olova, kroma, bakra, nikla, žive i cinka iznosila je 0,54278 mg/L. Suma koncentracija teških metala (izuzev kadmija) je manja od 5 mg/L, što ukazuje da procjedne vode s RCGO Bikarac, prema navedenom parametru, zadovoljavaju preporuku EU za kakvoću procjednih voda. Temeljem usporedbe rezultata fizikalno-kemijskih pokazatelja u uzorku procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac s graničnim vrijednostima propisanih Pravilnikom NN 80/13 (prikazani u Tablici 3.1) može se zaključiti da vrijednosti parametara ukupnog i amonijakalnog dušika te KPK i BPK<sub>5</sub> prelaze granične vrijednosti emisija propisanih Pravilnikom za ispušt u sustav javne odvodnje i površinske vode. Stoga je obrada procjednih voda prije ispuštanja u sustav javne odvodnje ili u površinske vode neophodna.

### 3.1.1 Usporedba fizikalno–kemijskih pokazatelja procjednih voda s odlagališta otpada RCGO Bikarac s vrijednostima pokazatelja klasificiranim prema starosti odlagališta

Rezultati fizikalno-kemijskih pokazatelja u uzorku procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac uspoređeni su s vrijednostima parametara na temelju kojih se provodi klasifikacija procjednih voda prema starosti odlagališta (Tablica 1.2. u Općem dijelu). Usporedba je prikazana u Tablici 3.2.

Tablica 3.2 Usporedba odabranih fizikalno-kemijskih pokazatelja u uzorku procjedne vode s RCGO Bikarac s vrijednostima pokazatelja na temelju kojih se provodi klasifikacija procjednih voda prema starosti odlagališta.

| Starost odlagališta<br>Parametari | Mlade                                       | Srednje                                            | Stabilizirane                       | RCGO<br>Bikarac    |
|-----------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| Dob (godine)                      | <5                                          | 5 - 10                                             | >10                                 | -                  |
| pH                                | <6,5                                        | 6,5 – 7,5                                          | >7,5                                | 8,5                |
| KPK (mg/L)                        | >10 000                                     | 4 000 – 10 000                                     | <4000                               | 2060               |
| BPK <sub>5</sub> /KPK             | 0,5 – 1,0                                   | 0,1 – 0,5                                          | <0,1                                | 0,014              |
| Organski spojevi                  | 80 % hlapljivih<br>masnih kiselina<br>(HMK) | 5 – 30 %<br>HMK + huminska i<br>fulvinska kiselina | Huminska i<br>fulvinska<br>kiselina | Nije<br>ispitivano |
| Amonijakalni dušik<br>(mg/L)      | <400                                        |                                                    | >400                                | 508,8              |
| TOC/KPK                           | <0,3                                        | 0,3 – 0,5                                          | >0,5                                | -                  |
| Teški metali                      | Nisko do<br>srednje                         | Nisko                                              | Nisko                               | *                  |

\*Metali su utvrđeni u koncentraciji ispod granične vrijednosti propisane Pravilnikom NN 80/13.

HMK - hlapljive masne kiseline

Usporedba vrijednosti ispitivanih parametara procjednih voda s vrijednostima pokazatelja na temelju kojih se provodi klasifikacija procjednih voda prema starosti odlagališta prikazanih u Tablici 3.2. ukazuju da prema vrijednosti pH i KPK odlagalište je u prijelazu s inicijalne u stabilnu metanogenu fazu u kojoj su metanogene bakterije razgradile organske kiseline do CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>. Vrijednost omjera BPK<sub>5</sub>/KPK koji ukazuje na

biorazgradljivost procjednih voda, a koja se mijenja sa starošću odlagališta, pokazuje da se radi o stabiliziranom odlagalištu.

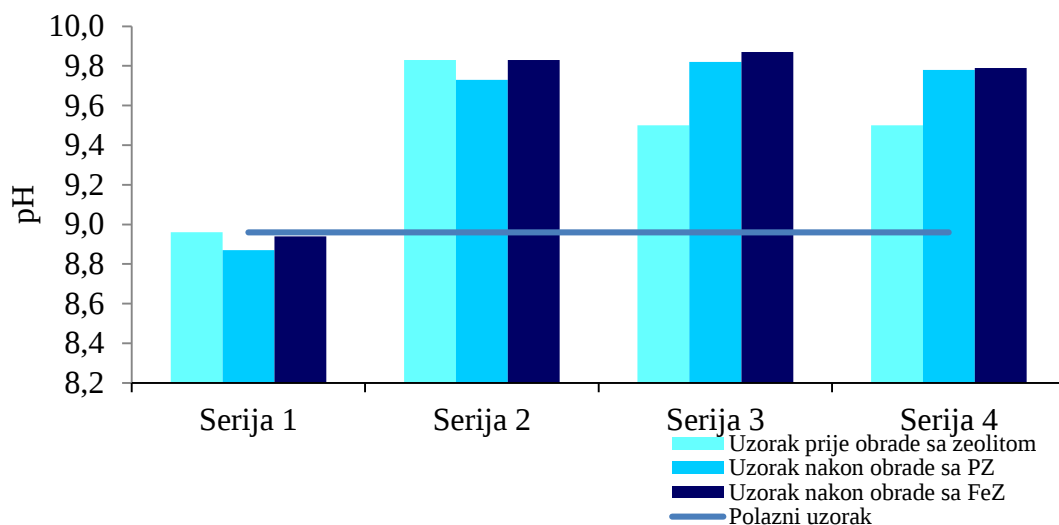
Na osnovi svih analiziranih i uspoređenih parametara u Tablici 3.2 odlagalište otpada RCGO Bikarac se može klasificirati kao 'stabilizirano odlagalište'.

### **3.2 ANALIZA REZULTATA OBRADNE PROCJEDNE VODE**

U izvornom kompozitnom uzorku ispitana je učinkovitost obrade procjedne vode s RCGO Bikarac primjenom odabranih tehnika i metoda za obradu procjednih voda u kombinaciji s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom, tzv. hibridni procesi uz korištenje zeolita.

Učinkovitost obrade procjedne vode praćena je preko određivanja pH vrijednosti, električne vodljivosti, mutnoće, isparnog ostatka, kemijske potrošnje kisika, petodnevne biokemijske potrošnje kisika te dušika po Kjeldahl-u, u polaznom uzorku te nakon obrade uzorka procjedne vode. Rezultati praćenja navedenih parametara, prikazani su na Slikama 3.1-3.6, 3.8-3.9 i 3.11.

### *Analiza učinkovitosti obrade procjedne vode mjerenjem pH vrijednosti*



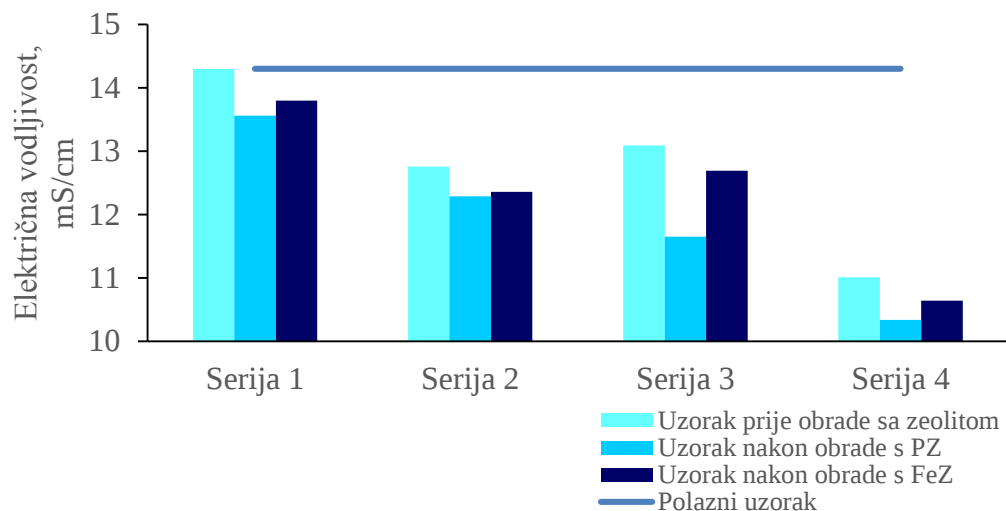
Slika 3.1 Rezultati promjene pH vrijednosti uzorka procjedne vode prije i nakon primjene metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom opisanih serijom 1, 2, 3 i 4.

Rezultati prikazani na Slici 3.1. pokazuju da kod Serije 1, promjena pH vrijednosti polaznog filtriranog kompozitnog uzorka procjedne vode te filtriranih uzoraka nakon obrade sa PZ i FeZ nema značajnih oscilacija.

Kod Serije 2, uočava se da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata, bez namještanja početne pH vrijednosti, značajno povećava pH s polaznog 8,96 na 9,83 i ta vrijednost se značajno ne mijenja nakon obrade kompozitnog uzorka sa PZ i FeZ.

Kod Serije 3 i Serije 4, uočava se da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 s NaOH (kod Serije 3), odnosno s vapnenim mlijekom (kod Serije 4), utječe na lagani porast pH vrijednosti sa polaznih 8,96 na 9,50, a nakon obrade kompozitnog uzorka sa PZ i FeZ uočava se ponovni rast na 9,87 odnosno, 9,79. Vidljivo je da obrada uzoraka (Serija 2-4) podiže pH vrijednost uzoraka iznad pH=9 što je iznad vrijednosti propisane Pravilnikom za ispušt procjednih voda u sustav javne odvodnje, a to ukazuje da će nakon primjene navedenih postupaka obrade biti potrebna korekcija pH vrijednosti u skladu s Pravilnikom.

### ***Analiza učinkovitosti obrade procjedne vode mjerenjem električne vodljivosti***



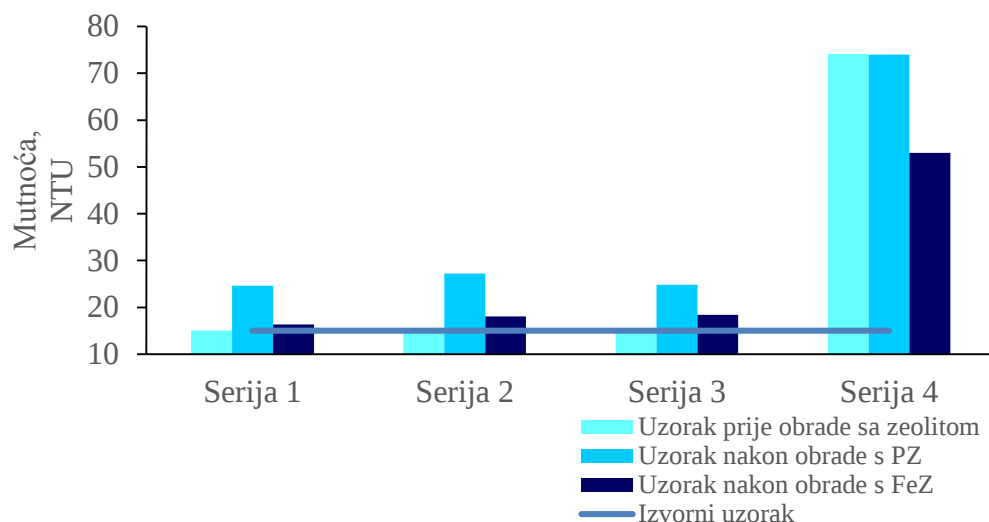
Slika 3.2 Rezultati promjene električne vodljivosti uzorka procjedne vode prije i nakon primjene metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom opisanih serijom 1, 2, 3 i 4.

Rezultati prikazani na Slici 3.2 pokazuju da kod Serije 1, dolazi do pada električne vodljivosti uzorka procjedne vode nakon obrade s PZ i FeZ u odnosu na uzorak procjedne vode prije obrade sa zeolitima.

Kod Serije 2, može se uočiti da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata bez namještanja početne pH vrijednosti te obrada s PZ i FeZ, dovodi do pada električne vodljivosti, u odnosu na metode obrade opisane Serijom 1, s 14,30 mS/cm na 12,76 mS/cm pri čemu su vrijednosti nešto niže nakon obrade s PZ i FeZ i iznose 12,29 i 12,36 mS/cm. Kod Serije 3 uočava se da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 s NaOH vrijednost električne vodljivosti opada s 13,09 mS/cm na 11,65 mS/cm nakon obrade s PZ. Nakon obrade kompozitnog uzorka s FeZ električna vodljivost pada na 12,69 mS/cm.

Kod Serije 4, obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 vapnenim mlijekom vrijednost električne vodljivosti znatno opada pri čemu najnižu vrijednost ima nakon obrade s PZ, u iznosu od 10,34 mS/cm.

### *Analiza učinkovitosti obrade procjedne vode mjerenjem mutnoće*



Slika 3.3 Rezultati promjene mutnoće uzorka procjedne vode prije i nakon primjene metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom opisanih serijom 1, 2, 3 i 4.

Rezultati prikazani na Slici 3.3 pokazuju da kod Serije 1, nakon obrade uzorka procjedne vode s PZ i FeZ dolazi do blagog porasta mutnoće nakon obrade s PZ u odnosu na uzorak procjedne vode nakon obrade s FeZ.

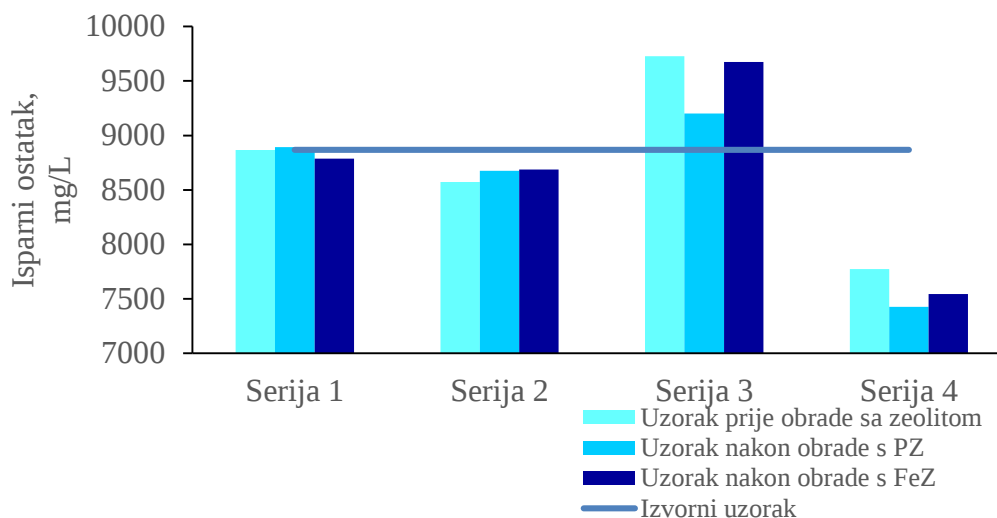
Slično ponašanje je primjećeno i kod Serije 2, gdje vrijednost mutnoće raste s 14,53 NTU na 27,23 NTU nakon obrade s PZ, odnosno raste na 18,06 NTU nakon obrade s FeZ.

Rezultati su slični i nakon obrade uzorka procjedne vode metodama obrade opisanim Serijom 3.

Kod Serije 4, obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 vapnenim mlijekom, dovodi do porasta mutnoće na 74,13 NTU u usporedbi s NTU početnog uzorka od 15,02. Nakon obrade s PZ, vrijednost mutnoće raste na 74,00 NTU, dok obradom s FeZ vrijednost pada na 53,04 NTU.

Prema Pravilniku, nisu definirane granične vrijednosti mutnoće. Međutim, za ispust u površinske vode, treba ukloniti mutnoću primjenom procesa koagulacije i flokulacije.

### *Analiza učinkovitosti obrade procjedne vode mjerenjem isparnog ostatka*



Slika 3.4 Rezultati promjene isparnog ostatka uzorka procjedne vode prije i nakon primjene metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom opisanih serijom 1, 2, 3 i 4.

Rezultati prikazani na Slici 3.4 pokazuju da kod Serije 1, nema značajne promjene vrijednosti isparnog ostatka prije i nakon obrade kompozitnog uzorka procjedne vode sa zeolitima.

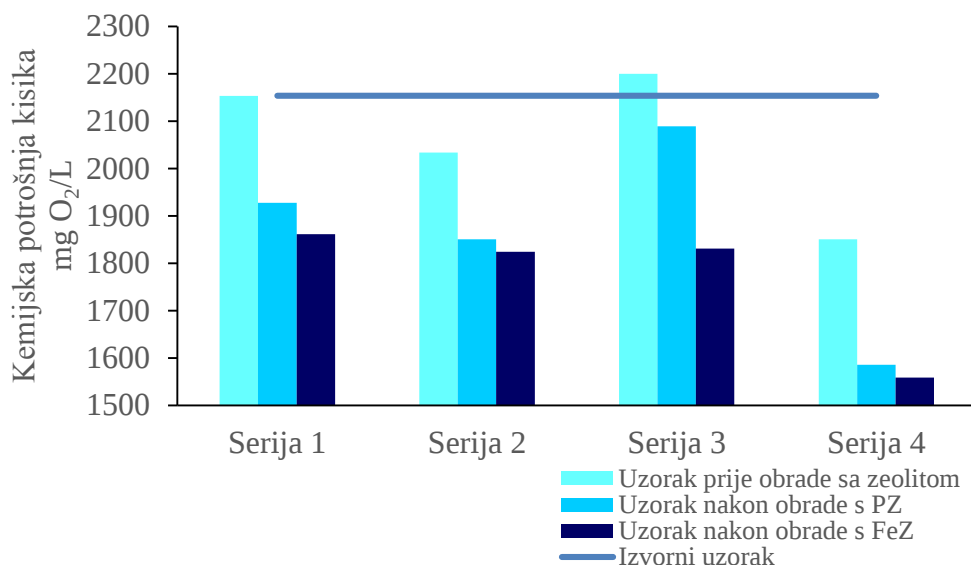
Kod Serije 2, može se uočiti da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata dovodi do blagog porasta vrijednosti isparnog ostatka uzorka nakon obrade sa PZ i FeZ.

Kod Serije 3 uočava se da vrijednost isparnog ostatka raste na 9727,00 mg/L u odnosu na vrijednost prije obrade uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 s NaOH. Nakon obrade uzorka s PZ navedena vrijednost pada na 9200,00 mg/L, dok se obradom s FeZ smanjuje neznatno na 9673,33 mg/L.

Kod Serije 4, obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 vapnenim mlijekom vrijednost isparnog ostatka vidno opada na 7773,33 mg/L, a obradom s PZ i FeZ poprima vrijednost od 7426,67 mg/L i 7543,33 mg/L.

Iako Pravilnikom nisu definirane granične vrijednosti emisija isparnog ostatka, budući da su vrijednosti iznimno visoke, svakako bi trebalo razmotriti načine obrade u smislu smanjenja vrijednosti isparnog ostatka, prije ispusta u recipijent.

### *Analiza učinkovitosti obrade procjedne vode mjerenjem kemijske potrošnje kisika*



Slika 3.5 Rezultati promjene kemijske potrošnje kisika uzorka procjedne vode prije i nakon primjene metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom opisanih serijom 1, 2, 3 i 4.

Rezultati prikazani na Slici 3.5 pokazuju da kod Serije 1, dolazi do pada kemijske potrošnje kisika na 1927,53 mg O<sub>2</sub>/L u odnosu na početnu vrijednost od 2153,52 mg O<sub>2</sub>/L. Kod Serije 2, može se uočiti da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata bez namještanja početne pH vrijednosti dovodi do blagog pada kemijske potrošnje kisika u odnosu na vrijednost polaznog uzorka procjedne vode. Nakon obrade s PZ i FeZ kemijska potrošnja kiska značajno opada na 1850,70 mg O<sub>2</sub>/L i 1824,17 mg O<sub>2</sub>/L.

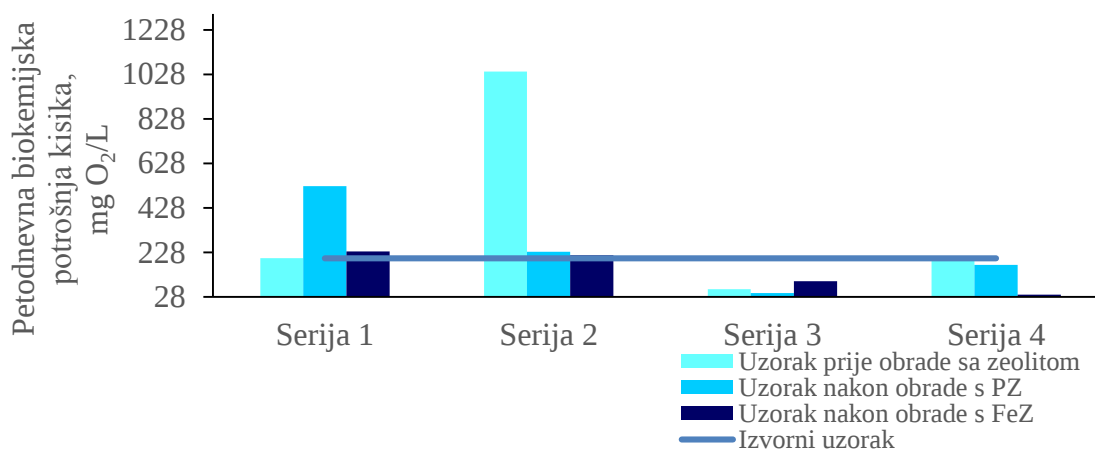
Kod Serije 3 uočava se da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 s NaOH uzrokuje porast kemijske potrošnje kisika na 2200,05 mg O<sub>2</sub>/L. Obradom s PZ ta vrijednost pada na 2089,50 mg O<sub>2</sub>/L, dok obrada s FeZ smanjuje kemijsku potrošnju kisika na 1830,80 mg O<sub>2</sub>/L.

Kod Serije 4, obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH vrijednosti na 9,5 NaOH te vapnenim mlijekom, vrijednost kemijske potrošnja kiska značajno opada na 1585,37 mg O<sub>2</sub>/L i 1558,83 mg O<sub>2</sub>/L.

Vrijednost kemijske potrošnje kisika u uzorku otpadne vode, prije obrade je iznad granične vrijednosti propisane Pravilnikom, za ispušt procjednih voda u sustav javne odvodnje. Primijenjenim metodama obrade otpadne vode, uglavnom, dolazi do smanjenja navedene vrijednosti, ali ona je još uvijek iznad granične vrijednosti propisane

Pravilnikom. Stoga je potrebno primijeniti metode obrade za smanjenje kemijske potrošnje kisika kako bi vrijednost bila u skladu s Pravilnikom.

***Analiza učinkovitosti obrade procjedne vode mjerenjem petodnevne biokemijske potrošnje kisika***



Slika 3.6 Rezultati promjene petodnevne biokemijske potrošnje kisika uzorka procjedne vode prije i nakon primjene metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom opisanih serijom 1, 2, 3 i 4.

Rezultati prikazani na Slici 3.6 pokazuju da kod Serije 1, dolazi do porasta petodnevne biokemijske potrošnje kisika, obradom uzorka s PZ, na 526,00 mg O<sub>2</sub>/L, a obradom s FeZ na 233,37 mg O<sub>2</sub>/L u odnosu na 202,27 mg O<sub>2</sub>/L prije uravnoteženja sa zeolitima.

Kod Serije 2, može se uočiti da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata bez namještanja početne pH vrijednosti, dovodi do porasta petodnevne biokemijske potrošnje kisika u odnosu na vrijednost izvornog uzorka procjedne vode. Dobiveni rezultat je iznenađujući i pripisuje se određivanju BPK vrijednosti odmah nakon aeracije zbog čega je određen povećan sadržaj BPK. Nakon obrade s PZ i FeZ petodnevna biokemijska potrošnja kiska opada na 231,20 mg O<sub>2</sub>/L i 216,20 mg O<sub>2</sub>/L.

Kod Serije 3 uočava se da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 s NaOH uzrokuje značajan pad BPK<sub>5</sub> na 62,47 mg O<sub>2</sub>/L. Obradom s PZ ta vrijednost dodatno pada na 45,20 mg O<sub>2</sub>/L, dok obradom s FeZ poprima vrijedost 98,40 mg O<sub>2</sub>/L.

Iz navedenog se može uočiti da je vrijednost BPK<sub>5</sub>, prije i nakon obrade otpadne vode, iznad vrijednosti propisane Pravilnikom. Nekim od primjenjenih tehnika i metoda obrade dolazi do značajnog smanjenja navedene vrijednosti, ali još uvijek je ta vrijednost iznad vrijednosti propisane Pravilnikom, stoga za ispušt procjedne vode u sustav javne odvodnje, nužno je primijeniti metode obrade kako bi se smanjila vrijednost BPK<sub>5</sub>.

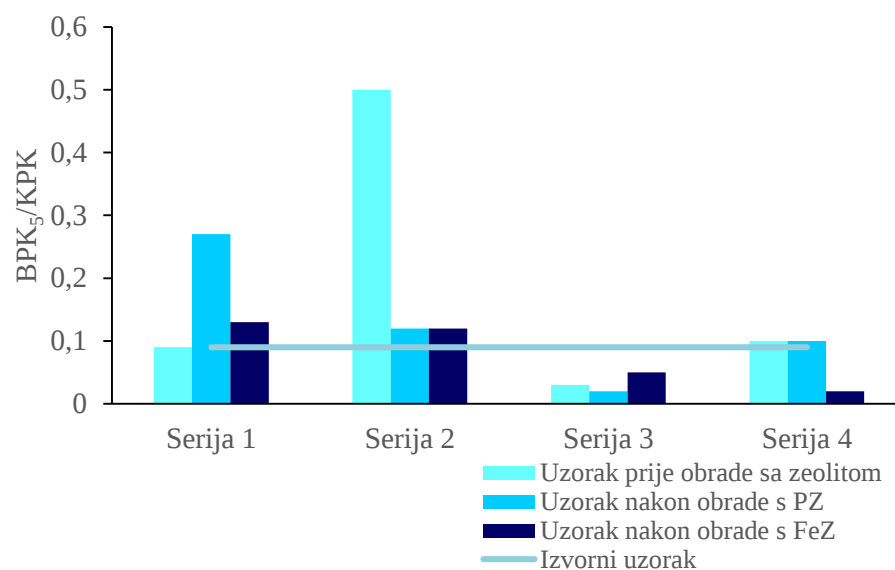
### **Analiza omjera BPK<sub>5</sub>/KPK**

0 **BPK<sub>5</sub>/KPK** 1

←————→ Lako razgradljive organske tvari

Teško razgradljive organske tvari

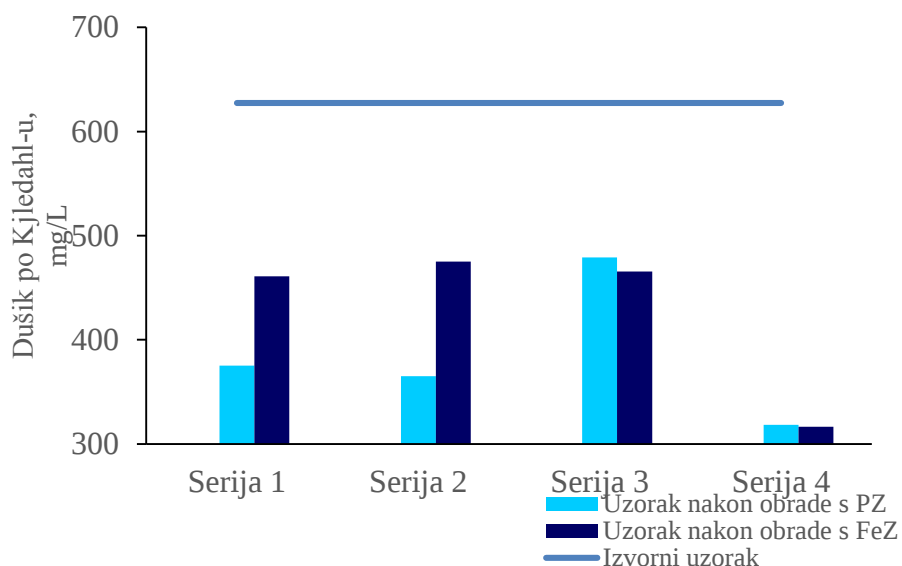
Rezultati omjera BPK<sub>5</sub>/KPK su prikazani na Slici 3.8.



Slika 3.8 Rezultati omjera  $BPK_5/KPK$  uzorka procjedne vode prije i nakon primjene metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom opisanih serijom 1, 2, 3 i 4.

Izvorni uzorak procjedne vode, kao i uzorci nakon obrade, osim uzorka obrađenog metodama obrade Serije 2, imaju omjer  $BPK_5/KPK < 0,5$  što ukazuje da te procjedne vode nisu biološki razgradljive.

### ***Analiza učinkovitosti obrade procjedne vode mjerenjem dušika po Kjeldahl-u***



Slika 3.9 Rezultati promjene dušika (po Kjeldahl-u) uzorka procjedne vode prije i nakon primjene metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom opisanih serijom 1, 2, 3 i 4.

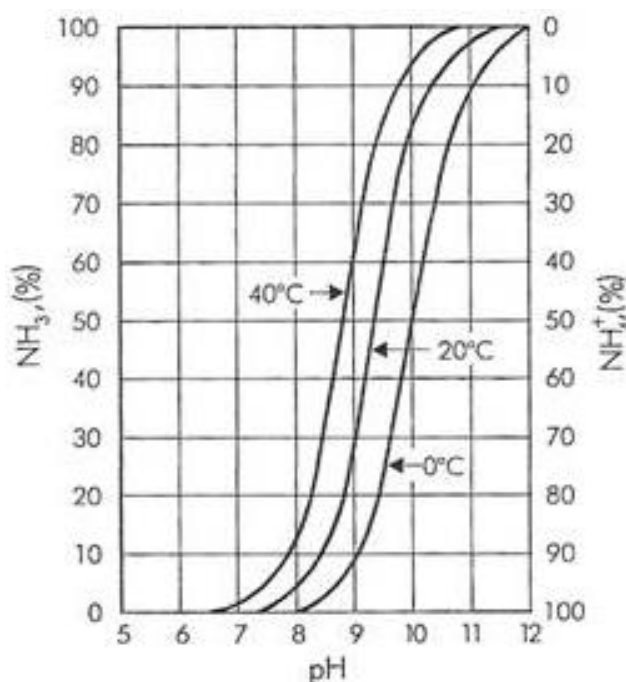
Rezultati prikazani na Slici 3.9 pokazuju da primjenom metoda obrade opisanih Serijom 1, dolazi do smanjenja dušika s početnih 627,29 mg/L na 375,05 mg/L nakon obrade s PZ, dok obradom s FeZ opada na 460,95 mg/L.

Kod Serije 2, može se uočiti da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata bez namještanja početne pH vrijednosti te potom obradom s PZ i FeZ također dovodi do pada dušika po Kjeldahl-u u odnosu na početnu vrijednost, pri čemu je vrijednost dušika po Kjeldahl-u niža nakon obrade s PZ i iznosi 364,94 mg/L.

Kod Serije 3 uočava se da obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 s NaOH također uzrokuje pad vrijednosti dušika u odnosu na vrijednost izvornog uzorka. Primjenom metoda obrade opisanih Serijom 3, vrijednost dušika po Kjeldahlu nešto je niža nakon obrade s FeZ i iznosi 465,53 mg/L.

Kod Serije 4, obrada uzorka aeracijom u trajanju od 24 sata s namještanjem početne pH na 9,5 vapnenim mlijekom te nakon ravnoteže sa zeolitom, vrijednost dušika po Kjeldahl-u ima najznačajniji pad u odnosu vrijednosti izvornog uzorka. Nakon ravnoteže s PZ, vrijednost dušika po Kjeldahlu iznosi 318,28 mg/L, a nakon ravnoteže s FeZ vrijednost 316,38 mg/L.

Može se lako uočiti da primjenom metoda obrade otpadne vode opisanih Serijom 4, dolazi do najvećeg pada vrijednosti dušika po Kjeldahl-u. Razlog tomu je što uklanjanje amonijaka aeracijom, ovisi o pH vrijednosti i temperaturi kao što je prikazano na Slici 3.10.



Slika 3.10 Ravnotežni dijagram  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  u ovisnosti o temperaturi i pH vrijednosti<sup>34</sup>.

U seriji 4, početna pH vrijednost je namještena na  $\text{pH}=9,5$  dodatkom vapnenog mlijeka,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Iz Slike 3.10 se može vidjeti da, pri navedenoj pH vrijednosti, imamo visoki stupanj uklanjanja amonijaka. Pri pH vrijednosti 9,5 ravnoteža otapanja amonijaka se pomiče na lijevu stranu, odnosno na stranu reaktanata. Aeracijom dolazi do istjerivanja amonijaka iz procjedne vode u plinovitu fazu, zrak, prema reakciji:

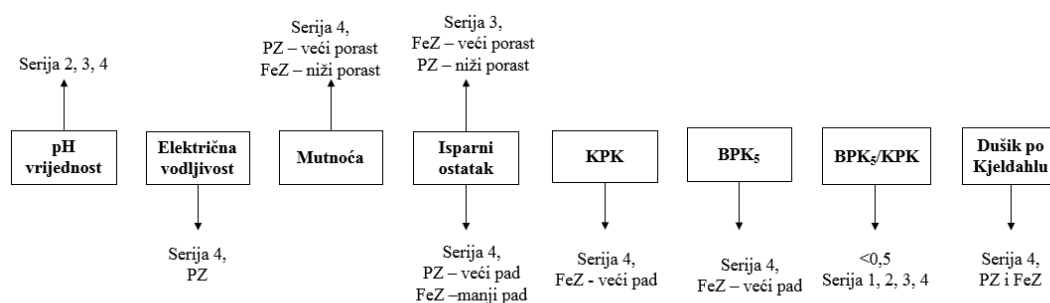


Unatoč svojim prednostima, glavni nedostatak ove tehnike je negativni utjecaj na okoliš zbog emisija plina u atmosferu. Stoga je nužna daljnja obrada plina s  $\text{HCl}$  ili  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , čime se povećavaju operativni troškovi obrade procjednih voda zbog troškova kemikalija. Drugo ograničenje tehnike je potreba za podešavanjem pH vrijednosti obrađene otpadne vode prije ispuštanja<sup>20</sup>.

Vrijednost dušika po Kjeldahl-u prije obrade otpadne vode je iznad vrijednosti propisane Pravilnikom. Primijenjenim metodama obrade procjedne vode, dolazi do značajnog pada navedene vrijednosti. No, kako bi vrijednost dušika zadovoljila granične vrijednosti propisane Pravilnikom za ispušt procjednih voda u sustav javne odvodnje, potrebno je primijeniti dodatne metode obrade procjedne vode.

### 3.2.1 Učinkovitost obrade procjedne vode

Kako bi se dobio uvid u učinkovitost obrade procjedne vode, primjenom metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa zeolitom (tzv. hibridnih procesa obrade uz korištenje zeolita), analiza utjecaja svih parametara sistematizirana je na Slici 3.11.



Slika 3.11 Analiza utjecaja svih parametara.

Primjenom metoda obrade opisanih Serijom 1, ne postiže se značajna učinkovitost smanjenja ispitivanih parametara.

Vidljivo je da odabir tehnika i metoda za obradu procjedne vode u kombinaciji s prirodnim i Fe(III) modificiranim zeolitom, prikazanih Serijom 4, u najvećoj mjeri utječu na smanjenje najvećeg broja parametara (električna vodljivost, isparni ostatak, KPK, BPK<sub>5</sub>, dušik po Kjeldahl-u), a uzrokuje porast pH vrijednosti i mutnoće. Navedeni porast je očekivan budući da je vapneno mlijeko koloidna suspenzija. Nadalje, koloidne čestice vapnenog mlijeka djeluju kao centri kristalizacije te njegov dodatak najvjerojatnije pridonosi kemijskom taloženju prisutnih onečišćenja u procjednoj vodi. Također, treba imati na umu da se vapneno mlijeko priprema od tehničkog vapna, čije prisutne nečistoće također mogu pridonijeti kemijskom taloženju.

Temeljem svega navedenog može se zaključiti da primjenom metoda i postupaka obrade u kombinaciji sa zeolitom, opisanih Serijom 4, postiže se najveća učinkovitost, za najveći broj ispitivanih parametara. Međutim, potrebna su daljnja istraživanja hibridnih procesa obrade uz korištenje zeolita kojima bi se vrijednost ispitivanih parametara spustila ispod maksimalno dopuštenih koncentracija propisanih Pravilnikom.

#### **4. ZAKLJUČAK**

Na temelju eksperimentalnih rezultata primijenjenih tehnika i metoda obrade dvadesetčetverosatnog kompozitnog uzorka procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac, uzorkovanog 26. i 27. travnja 2017. godine mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Procjedna voda s odlagališta otpada RCGO Bikarac karakterizirana je povećanim sadržajem ukupno otopljenih tvari, blago lužnatom pH vrijednošću, povećanim sadržajem organskih i anorganskih tvari podložnih oksidaciji s bikromatom, povećanom koncentracijom amonijakalnog dušika i dušika po Kjeldal-u, ukupnog fosfora, klorida te manjom koncentracijom cijanida i fenola, kao i teških metala olova, ukupnog kroma, arsena, cinka, bakra, nikla i žive.
- Usporedbom rezultata fizikalno-kemijskih pokazatelja u uzorku procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac s graničnim vrijednostima propisanih Pravilnikom, može se zaključiti da vrijednosti parametara ukupno otopljene tvari, amonijakalnog dušika, dušika po Kjeldal-u i ukupnog fosfora te KPK i BPK<sub>5</sub> prelaze granične vrijednosti emisija propisanih Pravilnikom. Stoga je obrada procjednih voda prije ispuštanja u sustav javne odvodnje ili u površinske vode neophodna.
- Na temelju analize i usporedbe vrijednosti ispitivanih parametara procjedne vode s vrijednostima pokazatelja na temelju kojih se provodi klasifikacija procjednih voda prema starosti odlagališta, ukazuju da se odlagalište otpada RCGO Bikarac može klasificirati kao 'stabilizirano odlagalište'.
- Primijenjenim hibridnim metodama obrade uz korištenje zeolita, opisanih nazivima Serija od 2 do 4, dolazi do porasta pH vrijednosti u odnosu na polazni uzorak. Porast pH je iznad vrijednosti propisane Pravilnikom te je nužna neutralizacija pH vrijednosti. Kod Serije 1, promjena pH vrijednosti je zanemariva i unutar granica propisanih Pravilnikom.
- Primjenom hibridnih procesa dolazi do značajnog pada električne vodljivosti. Najznačajniji pad električne vodljivosti postignut je primjenom hibridnih metoda obrade opisanih Serijom 4 i to nakon uravnoteženja s prirodnim zeolitom.
- Porast mutnoće uočen je kod primjene svih hibridnih metoda obrade uz korištenje zeolita, a porast je izraženiji kod Serije 4 i to nakon uravnoteženja s prirodnim zeolitom. Razlog tome je podešavanje pH vrijednosti dodatkom vapnenog mlijeka, koloidne disperzije izražene mutnoće.

- Vrijednost isparnog ostatka raste primjenom metoda obrade opisanih Serijom 3, dok kod Serije 4 dolazi do pada vrijednosti isparnog ostatka i pad je izraženiji nakon ravnoteže s prirodnim zeolitom.
- Primjenom Serije 4 te nakon ravnoteže s Fe(III) modificiranim zeolitom, dolazi do pada KPK i BPK<sub>5</sub>. Omjer BPK<sub>5</sub>/KPK je kod svih serija <0,5 što ukazuje da procjedne vode nisu biološki razgradljive.
- Metodama obrade opisanih Serijom 4 dolazi do značajnog pada vrijednosti dušika po Kjeldahl-u, što se pripisuje otplinjavanju amonijaka podešavanjem pH vrijednosti na 9,5.
- Hibridni proces obrade uz korištenje zeolita opisan Serijom 4 pokazao je najveću učinkovitost obrade procjedne vode temeljem najvećeg broja parametara. Međutim, potrebna su daljnja istraživanja kombinacija hibridnih procesa obrade uz korištenje zeolita, a kojima bi se vrijednost ispitivanih parametara spustila ispod vrijednosti propisanih Pravilnikom.

## **5. LITERATURA**

1. M. Zoričić, *Fizikalno–kemijska karakterizacija procjednih voda s odlagališta otpada Bikarac*, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, ožujak 2014.
2. I. Smoljko, *Recikliranje krutog otpada*, Interna skripta, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, 2016.
3. H. Zaitan, M. H. Valdes, *Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination*, J. Envir. Sci. **41** (2016) 59-68.
4. M. Hermassi, C. Valderrama, O. Gibert, N. Moreno, O. Font, X. Querol, N. H. Batis, J. L. Cortina, *Integration of Powdered Ca-Activated Zeolites in a Hybrid Sorption – Membrane Ultrafiltration Process for Phosphate Recovery*, Ind. Eng. Chem. Res. **55** (2016) 6204-6212.
5. S. Apollo, M. S. Onyongo, A. Ochieng, *UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Zeolite Hybrid System for Treatment of Molasses Wastewater*, Iran. J. Chem. Chem. Eng. **33** (2014) 107-117.
6. URL:[http://www.kastijun.hr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=26&Itemid=26&lang=hr](http://www.kastijun.hr/index.php?option=com_content&view=article&id=26&Itemid=26&lang=hr) (01.03.2017.)
7. URL:[http://repozitorij.fsb.hr/785/1/12\\_11\\_2009\\_Diplomski\\_rad\\_mislav\\_kirac.pdf](http://repozitorij.fsb.hr/785/1/12_11_2009_Diplomski_rad_mislav_kirac.pdf) (01.03.2017.)
8. URL:[http://www.kastijun.hr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=26&Itemid=26&lang=hr](http://www.kastijun.hr/index.php?option=com_content&view=article&id=26&Itemid=26&lang=hr) (08.03.2017.)
9. M. Jahić, D. Hamustafić, *Tretman filtrata na sanitarnim deponijama*, Voda i mi **10**, 11.
10. URL:[https://www.google.hr/search?q=WATER+CYCLE+IN+SANITARY+LANDFILL&espv=2&biw=1280&bih=869&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwje1bvRncfSAhWSKiwKHcJqB6gQ\\_AUIBigB&dpr=1#imgsrc=ZUGrylnKCo-czM](https://www.google.hr/search?q=WATER+CYCLE+IN+SANITARY+LANDFILL&espv=2&biw=1280&bih=869&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwje1bvRncfSAhWSKiwKHcJqB6gQ_AUIBigB&dpr=1#imgsrc=ZUGrylnKCo-czM) (10.03.2017.)
11. Mojiri, H. A. Aziz, L. Ziyang, Z. Nanwen, R. M. Tajuddin, S. Aziz Qarani, G. Dongdong, *Zeolite and activated carbon combined with biological treatment for metals removal from mixtures of landfill leachate and domestic waste water*, Global NEST Journal **17** (2015), 727-737.
12. S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, *Landfill leachate treatment: Review and opportunity*, J. Hazard Mater **150** (2008) 468-493.
13. URL:<http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=flotacija>. (12.03.2017.)
14. URL:[http://www.gfv.unizg.hr/modules/m\\_gfv/zavrsni\\_diplomski\\_radovi/Aleksandra\\_Mikic\\_diplomski.pdf](http://www.gfv.unizg.hr/modules/m_gfv/zavrsni_diplomski_radovi/Aleksandra_Mikic_diplomski.pdf). (12.03.2017.)

15. J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić, *Inženjerstvo otpadnih voda*, Priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2012.
16. URL:<https://www.thoughtco.com/definition-of-oxidation-in-chemistry-605456> (12.03.2017.)
17. J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, J. V. Weber, *Landfill leachate treatment methods: A review*, Environ. Chem. Lett. **4** (2006), 57.
18. URL:<https://www.accessscience.com/content/stripping-chemical-engineering/660700> (12.03.2017.)
19. URL:[www.pbf.unizg.hr/content/download/2616/25105/version/1/file/ADSORPC\\_IJA.pdf](http://www.pbf.unizg.hr/content/download/2616/25105/version/1/file/ADSORPC_IJA.pdf) (12.03.2017.)
20. T. Jovanović, *Uklanjanje amonijakalnog dušika iz procjednih voda s odlagališta otpada fizikalno kemijskim postupcima*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, siječanj 2016.
21. K. Nađ, *Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda obrade i naprednih oksidacijskih procesa*, Tehnički fakultet, Doktorski rad, 2015.
22. J. Weitkamp, *Zeolites and catalysis*, Solid State Ionics **131**, (2000), 175-188.
23. URL:<http://www.zeo4.info/zeolity-budowa-podzial-i-charakterystyka> (03.04.2017.)
24. K. Gavrić, *Primjena modificiranog prirodnog zeolita kao materijala za in situ remedijaciju podzemnih voda onečišćenih olovom i cinkom*, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, rujan 2016.
25. I. Anić, *Zeoliti-Čudo koje dolazi iz prirode*, Odabrana poglavlja zelene kemije, 2008.
26. H.A. Mojiri, L. Aziz, Z. Ziyang, R.M. Nanwen, S. Tajuddin, G. Aziz Qarani, Dongdong, *Zeolite and activated carbon combined with biological treatment for metals removal from mixtures of landfill leachate and domestic waste water*, Global NEST Journal **17** (2015) 1-11.
27. G. Redvers, R. Timm, G. Peters, C. Craing Mowatt, *Treatment of landfill leachate using zeolite*.
28. M. Ugrina, N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, A. Daković and M. Kragović, *Uptake of cadmium ions from aqueous solution by natural and iron modified zeolite. In: Proceedings of the 4<sup>th</sup> Slovenian-Croatian Symposium on*

- Zeolites*, T. Antić Jelić, N. Vukojević Medvidović, N. Novak Tušar and J. Bronić (Eds.), Zagreb: Croatian Zeolite Association, 2011, 53-57.
29. M. Ugrina, N. Vukojević Medvidović, A. Daković, *Characterization and environmental application of iron-modified zeolite from the Zlatokop deposit*. **53** (2015), **13** 3557-3569.
30. URL:[http://www.mt.com/us/en/home/phased\\_out\\_products/PhaseOut\\_Ana/S20\\_pH\\_US.html](http://www.mt.com/us/en/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/S20_pH_US.html) (23.06.2017.)
31. URL:<http://en.laborantin.com/conductimetre-seven-easy-s30-k-kit-complete-mettler-toledo-701448.html> (23.06.2017.)
32. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/13.
33. URL:[http://www.riteh.uniri.hr/zav\\_katd\\_sluz/zvd\\_teh\\_term\\_energ/katedra4/Inzenjerstvo\\_zastite\\_okolisa/10.pdf](http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_zastite_okolisa/10.pdf) (08.06.2017.)
34. URL:<http://www.agrowebcee.net/agroweb-bih/fishery/project-profile-of-fish-hatchery/manual-for-bosanska-krupa-nov-2009/> (23.06.2017.)