

Višestupanjski procesi obrade procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Bikarac Šibensko-kninske županije

Tomić, Lorena

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:962978>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

VIŠESTUPANJSKI PROCESI OBRADE PROCJEDNE VODE S
ODLAGALIŠTA KOMUNALNOG OTPADA BIKARAC
ŠIBENSKO-KNINSKE ŽUPANIJE

DIPLOMSKI RAD

LORENA TOMIĆ
Matični broj: 182

Split, listopad 2018.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA**

**VIŠESTUPANJSKI PROCESI OBRADJE PROCJEDNE VODE S
ODLAGALIŠTA KOMUNALNOG OTPADA BIKARAC
ŠIBENSKO-KNINSKE ŽUPANIJE**

DIPLOMSKI RAD

LORENA TOMIĆ

Matični broj: 182

Split, listopad 2018.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIROMENTAL PROTECTION**

**MULTI-STAGE PROCESSES OF LEACHATE TREATMENT
FROM MUNICIPAL WASTE LANDFILL BIKARAC OF
ŠIBENIK-KNIN COUNTY**

DIPLOMA THESIS

**LORENA TOMIĆ
Parent number: 182**

Split, October 2018

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 3. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 29.11.2017.

Mentor: Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik

Pomoć pri izradi: Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik

VIŠESTUPANJSKI PROCESI OBRADJE PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA KOMUNALNOG OTPADA BIKARAC ŠIBENSKO-KNINSKE ŽUPANIJE

Lorena Tomić, broj indeksa 182

Sažetak

U radu je provedena obrada procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji. Obrada je obuhvaćala dvije *Serije* višestupanjskog procesa. U *Seriji 1* provedena je filtracija uzorka, propuhivanje sa zrakom 24 h te obrada s prirodnim i modificiranim zeolitom. U *Seriji 2* provedena je filtracija uzorka, podešavanje pH s vapnom na pH=12,11, propuhivanje sa zrakom 24 h te obrada s prirodnim ili modificiranim zeolitom. Rezultati su pokazali da je najznačajnije smanjenje mutnoće, KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu postignuto obradom procjedne vode s vapnom. Dodatno smanjenje KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu postignuto je obradom procjedne vode s prirodnim i Fe(III)-modificiranim zeolitom.

Ključne riječi: odlagalište otpada, procjedne vode, višestupanjski procesi obrade, prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit

Rad sadrži: 72 stranice, 35 slika, 10 tablica, 26 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Marina Trgo - predsjednica
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Dr. sc. Marin Ugrina – član - mentor

Datum obrane: 16. listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Tehnical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

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

Mentor: PhD Marin Ugrina, Research Associate

Technical assistance: PhD Marin Ugrina, Research Associate

MULTI-STAGE PROCESSES OF LEACHATE TREATMENT FROM MUNICIPAL WASTE LANDFILL BIKARAC OF ŠIBENIK-KNIN COUNTY

Lorena Tomić, indeks number 182

Abstract

Treatment of leachate from the municipal waste landfill Bikarac in Šibenik-Knin County has been performed. The treatment includes two *Series* of multi-stage processes. In *Series 1*, sample filtration, 24 hours air stripping and treatment with natural and modified zeolite has been performed. In *Series 2*, sample filtration, pH adjustment with lime at pH = 12.11, 24 h air stripping and treatment with natural or modified zeolite have been performed. The results show the most significant reduction in turbidity, COD and Kjeldahl nitrogen is achieved by treatment of leachate with lime. An additional reduction of COD and Kjeldahl nitrogen is achieved by treating the leachate with the natural and Fe(III)-modified zeolite.

Keywords: waste landfill, landfill leachate, multi-stage treatment processes, natural zeolites, Fe(III)-modified zeolites

Thesis contains: 72 pages, 35 figures, 10 tables, 26 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Marina Trgo, Full professor - chair person
2. PhD Miroslav Labor, Associate professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Research Associate - supervisor

Defence date: October 16 2018

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Marina Ugrine, poslijedoktoranda u razdoblju od veljače do listopada 2018. godine.

Izvedba rada financirana je sredstvima projekta HRZZ - NAZELLT IP-11-2013-4981.

Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Marinu Ugrini na predloženoj temi, stručnom vodstvu, savjetima te velikoj pomoći prilikom izrade diplomskog rada.

Hvala mojoj obitelji, posebno ocu i majci za sva odricanja tijekom mog školovanja, za potporu u svim novim pothvatima i utjehu u porazima.

Hvala upravi Regionalnog centra za gospodarenje otpadom Bakarac 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.

ZADATAK

1. Uzorkovati procjednu vodu s odlagališta otpada Bikarac, 26. i 27. travnja 2017.
2. Odrediti fizikalne, kemijske i biološke pokazatelje procjedne vode.
3. Rezultate fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja usporediti s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/13, za ispušt u površinske vode i u sustav javne odvodnje.
4. Provesti višestupanjsku obradu procjedne vode primjenom *Serije 1* (filtracija, aearcija i obrada sa zeolitima) i *Serije 2* (filtracija, podešavanje pH na 12,11 s Ca(OH)_2 , filtracija i obrada sa zeolitima).
5. Učinkovitost obrade procjedne vode pratiti preko odabranih parametara.
6. Temeljem dobivenih rezultata, izvesti zaključke o učinkovitosti pojedinog stupnja višestupanjskog procesa.

SAŽETAK

U radu je provedena obrada procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji. Obrada je obuhvaćala dvije *Serije* višestupanjskog procesa. U *Seriji 1* provedena je filtracija uzorka, propuhivanje sa zrakom 24 h te obrada s prirodnim i modificiranim zeolitom. U *Seriji 2* provedena je filtracija uzorka, podešavanje pH s vapnom na pH=12,11, propuhivanje sa zrakom 24 h te obrada s prirodnim ili modificiranim zeolitom. Rezultati su pokazali da je najznačajnije smanjenje mutnoće, KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu postignuto obradom procjedne vode s vapnom. Dodatno smanjenje KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu postignuto je obradom procjedne vode s prirodnim i Fe(III)-modificiranim zeolitom.

Ključne riječi: odlagalište otpada, procjedne vode, višestupanjski procesi obrade, prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit

SUMMARY

Treatment of leachate from the municipal waste landfill Bikarac in Šibenik-Knin County has been performed. The treatment includes two *Series* of multi-stage processes. In *Series 1*, sample filtration, 24 hours air stripping and treatment with natural and modified zeolite has been performed. In *Series 2*, sample filtration, pH adjustment with lime at $\text{pH} = 12.11$, 24 h air stripping and treatment with natural or modified zeolite have been performed. The results show the most significant reduction in turbidity, COD and Kjeldahl nitrogen is achieved by treatment of leachate with lime. An additional reduction of COD and Kjeldahl nitrogen is achieved by treating the leachate with the natural and Fe(III)-modified zeolite.

Keywords: waste landfill, landfill leachate, multi-stage treatment processes, natural zeolites, Fe(III)-modified zeolites

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Otpad.....	3
1.2. Gospodarenje otpadom.....	4
1.3. Odlaganje otpada	7
1.4. Odlagalište otpada Bikarac	9
1.5. Procjedne vode odlagališta otpada	12
1.6. Obrada procjednih voda odlagališta otpada	14
1.6.1. Fizikalno-kemijske metode	14
1.6.2. Biološke metode.....	15
1.6.3. Membranske metode	16
1.6.4. Elektrokemijske metode.....	17
1.7. Primjena prirodnih zeolita u obradi procjednih voda.....	17
1.7.1. Primjena prirodnih zeolita u obradi procjednih voda	19
2. EKSPERIMENTALNI DIO	20
2.1. Uzorkovanje procjedne vode.....	21
2.2. Fizikalna, kemijska i mikrobiološka analiza procjedne vode	21
2.2.1. Postupci mjerenja i određivanja fizikalnih pokazatelja	21
2.2.2. Postupci određivanja kemijskih pokazatelja	24
2.2.3. Postupak određivanja bioloških pokazatelja	34
2.3. Obrada procjedne vode	35
2.3.1. Priprava uzoraka	35
2.3.2. Višestupanjski procesi obrade procjedne vode	36
2.3.2.1. Višestupanjski proces obrade procjedne vode - Serija 1.....	36
2.3.2.2. Višestupanjski proces obrade procjedne vode - Serija 2.....	37
3. REZULTATI.....	39

4. RASPRAVA	43
4.1. Fizikalna, kemijska i mikrobiološka karakterizacija uzorka procjedne vode.....	44
4.2. Analiza rezultata obrade procjedne vode	45
4.2.1. Analiza parametara nakon aeracije.....	45
4.2.2. Analiza parametara nakon obrade procjedne vode s prirodnim i željezo(III) modificiranim zeolitom.....	48
4.2.3. Osvrt na višestupanjske porocese obrade procjedne vode.....	58
5. ZAKLJUČCI.....	60
6. PRILOG.....	62
7. LITERATURA.....	70

UVOD

Urbanizacija i rast ekonomskog standarda dovodi do porasta nastanka većih količina otpada. Otpad tako postaje jedan značajan problema suvremenog društva. U otpad se ubrajaju sve tvari ili predmeti koje pojedinac odbacuje ili namjerava odbaciti. Cilj današnjeg društva je iskoristiti otpad kao sirovinu ili energent ili ga zbrinuti bez negativnog utjecaja na okoliš, odnosno razvoj bezdeponijskog koncepta. Ukoliko se otpad ponovno ne iskoristi on postaje smeće. Stoga je rješenje, zbrinjavanje otpada kroz cjeloviti sustav gospodarenja otpadom, (upravljanje, skupljanje, prijevoz, obrada) u skladu sa zakonskim obvezama, bez ugrožavanja ljudskog zdravlja i okoliša.

Najnepoželjniji način zbrinjavanja otpada je odlaganje na odlagališta otpada koji je u Republici Hrvatskoj najviše zastupljen.

Odlagališta otpada su bioreaktori u kojima se otpad razgrađuje pri čemu nastaju procjedne vode i odlagališni plinovi. Razgradnja otpada se odvija sukcesivno kroz aerobnu, kiselu, inicijalnu metanogenu te stabilnu metanogenu fazu pri čemu nastaju procjedne vode različitog kemijskog sastava. Stoga će odabir metode obrade procjednih voda ovisiti o starosti odlagališta. Zbog složenosti sastava procjednih voda, istražuju se višestupanjske metode obrade koje mogu selektivno uklanjati onečišćujuće tvari. Pri izboru metoda obrade od značaja je izabrati ekonomski najisplativije i najučinkovitije. Među njima ističu se sorpcijske metode primjenom prirodnih sorbenata poput zeolita. Budući da su zeoliti pokazali mogućnost uklanjanja različitih onečišćujućih tvari, a posebno amonijaka koji je jedan od glavnih konstituenata procjednih voda, metode korištenjem zeolita ističu se kao potencijalno primjenjive.

Odlagalište otpada Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji u uporabi je od 1971. godine. Sanacija odlagališta provedena je 2011. godine, a danas predstavlja sanitarno aktivno odlagalište i Regionalni centar za gospodarenje otpadom Šibensko-kninske županije. Procjedne vode s odlagališta se sakupljanje i obrađuju sekvencijalnim šaržnim reaktorom.

U ovom radu ispitat će se učinkovitost obrade procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac primjenom dvije višestupanjske *Serijske* obrade aeracijom sa i bez podešavanja pH₀ vrijednosti te obradom sa zeolitom.

1. OPĆI DIO

1.1. Otpad

Otpad predstavlja tvari i predmete koje posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Nastaje kao posljedica ljudske aktivnosti, a njegovo djelovanje može uzrokovati emisije u vode, zrak i tlo, s negativnim utjecajem na zdravlje ljudi i okoliš. Koliki će taj utjecaj biti, ovisi o količini i svojstvima otpada te načinu na koji se njime gospodari. U praksi postoje i druge definicije otpada, koje određuju pojam otpada: ¹⁻³

- otpad nije smeće
- otpad je sirovina na pogrešnom mjestu
- otpad je roba s pozitivnom ili negativnom tržišnom vrijednošću
- otpad postaje smeće samo u slučaju neodgovornog ponašanja ljudi s vlastitim otpadom.

Važno je razlikovati pojmove „otpad“ i „smeće“. Otpad je razvrstano smeće, a primjenom različitih suvremenih tehnika može se gotovo potpuno iskoristiti. Smeće je mješavina neodgovorno odbačenih otpadnih tvari. Odlaganjem ili odbacivanjem otpada na divlja, uređena ili neuređena odlagališta, bespovratno se gubi njegova materijalna ili energetska vrijednost. ⁴

Otpad se razvrstava ovisno o: ⁵

1. svojstvima (opasan, neopasan i inertan)
2. mjestu nastanka (industrijski i komunalni).

U opasan otpad ubrajaju se tvari koje imaju jedno od sljedećih svojstava: eksplozivnost, zapaljivost, nagrizanje, nadražljivost, štetnost, toksičnost, infektivnost, kancerogenost, mutagenost i teratogenost. Najveće količine opasnog otpada nastaju u industriji, a manje količine u kućanstvima. ⁴

Neopasni otpad nema svojstva opasnog otpada. ⁴

Inertni otpad je otpad koji nije podložan značajnim fizikalnim, kemijskim ili biološkim promjenama. Inertni otpad nije potrebno fizički ili kemijski obrađivati, niti biološki razgrađivati. Ukupna vlažnost, sadržaj onečišćujućih tvari u otpadu te ekotoksičnost procjednih voda mora biti neznatna da ne bi došlo do ugrožavanja kakvoće površinskih i podzemnih voda. ³

Industrijski ili proizvodni (tehnoški) nastaje u proizvodnim procesima u industriji, ustanovama i uslužnim djelatnostima, a po količinama, sastavu i svojstvima se razlikuje od komunalnog. Za nadzor toka i zbrinjavanje ovog otpada propisane su posebne mjere kojih se moraju pridržavati svi proizvođači, odnosno vlasnici tehnološkog otpada.³

U komunalni otpad ubraja se otpad iz kućanstva, otpad koji nastaje čišćenjem javnih površina te otpad sličan otpadu iz kućanstva, a nastaje u privrednim organizacijama, javnim ustanovama, uslužnim djelatnostima i sl. Sastav komunalnog otpada ovisi o sredini u kojoj nastaje te o mnogim čimbenicima kao što su: životni standard i vrsta naselja u kojem nastaje, stupanj osviještenosti stanovništva o potrebi selektiranja otpada i stvaranju što manjih količina otpada. Analize komunalnog otpada u Republici Hrvatskoj pokazuju da trećinu kućnog otpada sačinjava biootpad, a oko jednu četvrtinu papir i karton.⁴

1.2. Gospodarenje otpadom

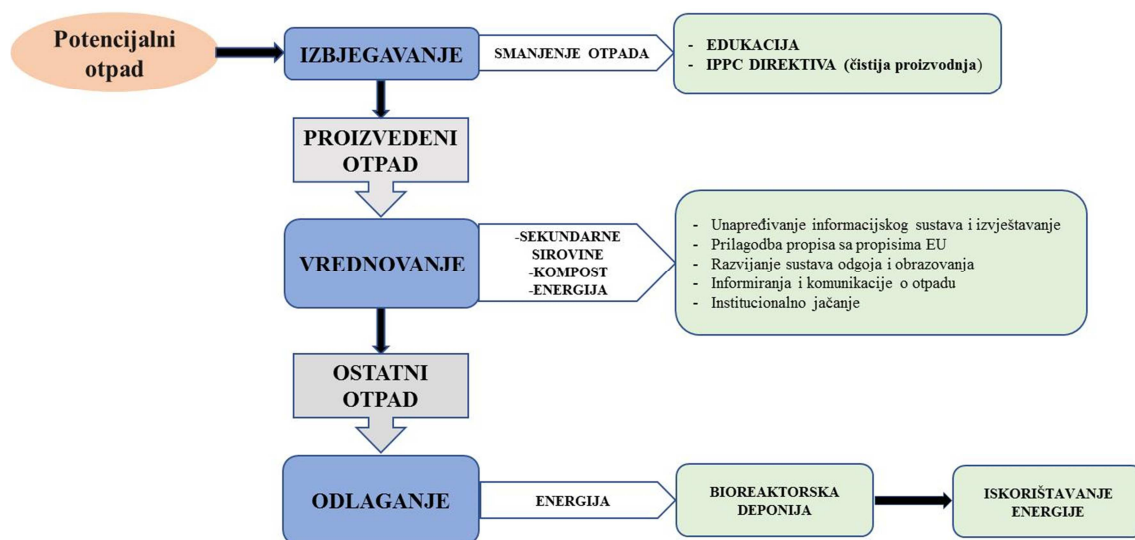
Gospodarenje otpadom je djelatnost sakupljanja, prijevoza, oporabe, zbrinjavanja i druge obrade otpada, a također uključuje i nadzor nad tim postupcima, nadzor i mjere koje se provode na lokacijama nakon zbrinjavanja otpada te radnje koje poduzimaju trgovci otpadom i posrednici.⁵

Rješavanje problema s otpadom podrazumijeva primjenu cjelovitog sustava gospodarenja otpadom čija provedba u RH ima sljedeće hijerarhijske mjere:⁴

- nadzor toka otpada, od mjesta nastanka do mjesta konačne obrade
- izbjegavanje i smanjivanje otpada
- recikliranje i obnavljanje otpadnih tvari
- obrada neiskorištenog otpada
- minimalno odlaganje obrađenog otpada.

Ovaj niz uspostavljen je s obzirom na ukupnu ocjenu održivosti, odnosno ekološke prihvatljivosti. Temelji se na 4R konceptu, koji dolazi od engleskih riječi: *Reduction, Reuse, Recycling i Recovery*, a u Strategiji RH je usvojen tzv. *IVO koncept* koji podrazumijeva koncept cjelovitog sustava gospodarenja otpadom, a prikazan je na slici 1.1.

KONCEPT GOSPODARENJA OTPADOM - IVO -



Slika 1.1. Koncept gospodarenja otpadom – IVO.⁶

Izbjegavanje nastanka otpada ima za cilj maksimalno smanjivanje količine i štetnih svojstva na izvoru nastanka otpada, tako da što manje otpada odlazi u sustav gospodarenja otpadom.⁵

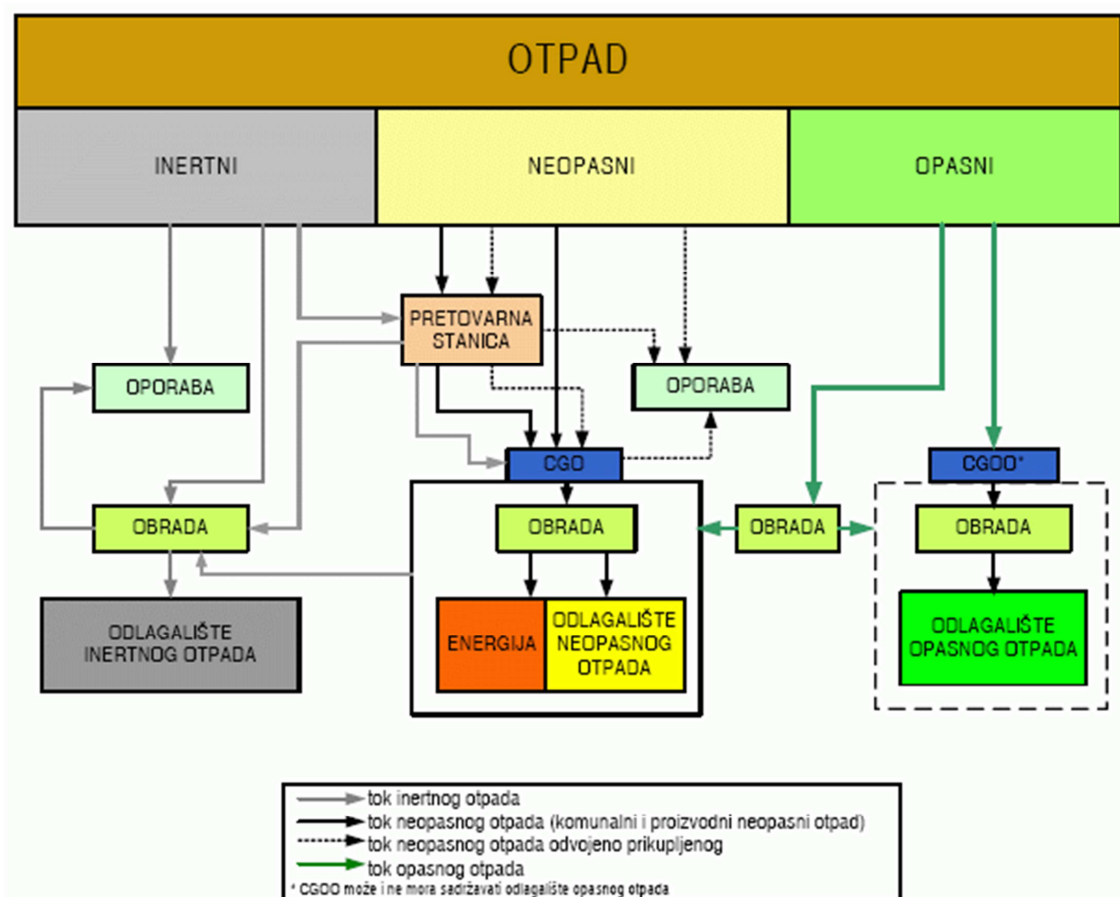
Vrednovanje otpada ima zadaću iskoristiti sva materijalna i energetska svojstva otpada za proizvodnju sekundarnih sirovina i energije u granicama tehničkih mogućnosti te ekološke i ekonomske isplativosti.⁵

Odlaganje (zbrinjavanje i konačno odlaganje ostatnog otpada) odnosi se na odlaganje ostataka koje nije moguće energetski i materijalno oporabiti. Ova faza uključuje i uređenje odlagališta te sanaciju postojećih.⁵

Ciljevi IVO koncepta su:⁵

- smanjivati količinu otpada koji nastaje
- smanjivati količinu otpada koji se odlaže na odlagališta tijekom primarnog odvajanja korisnog otpada
- smanjivati udio biorazgradljivog otpada u odloženom komunalnom otpadu
- smanjivati negativni utjecaj odloženog otpada na okoliš, klimu i ljudsko zdravlje
- gospodarenje proizvedenim otpadom na principima održivog razvoja
- energetska uporaba otpada zbog proizvodnje korisne energije.

Cilj sustava gospodarenja otpadom je napuštanje odlaganja otpada i ostvarivanje koncepta „nula otpada“. Takav sustav pretpostavlja dugoročnije prilagodbe društva i gospodarstva te znatnija početna ulaganja. Da bi se to postiglo potreban je stalni odgoj i obrazovanje svih ciljanih grupa, informiranje građana te upravljanje sa sustavom gospodarenja otpadom organiziranim kao integralna cjelina svih subjekata na lokalnoj i nacionalnoj razini, a prikazan na slici 1.2.⁷



Slika 1.2. Organizacija sustava sakupljanja otpada.⁸

Otpad u pretovarnoj stanici odlazi do Centra za gospodarenje otpadom (CGO) i predstavlja najbitniji infrastrukturni objekt cjelovitog sustava gospodarenja otpadom. Iz komunalnog otpada se izdvaja korisni otpad koji služi za daljnju uporabu (ambalaža, drvo, metalni otpad i sl.), a ostatak ide na obradu. Opasni otpad se obrađuje i prevozi u Centar za gospodarenje opasnim otpadom (CGOO), a neiskorišteni inertni otpad se odvodi na odlagalište inertnog otpada. Izgradnjom CGO i uspostavom cijelog sustava gospodarenja otpadom saniraju se i zatvaraju postojeća odlagališta otpada. Strategijom i Planom gospodarenja otpada u RH predviđena je gradnja i uspostava CGO centara za

gospodarenje komunalnim i neopasnim otpadom, tj. čvrstim otpadom te pretovarnih stanica.⁴

1.3. Odlaganje otpada

Odlaganje otpada na odlagališta predstavlja najstariji način zbrinjavanja otpada. Odlagališta su građevine namijenjene za odlaganje otpada na površinu zemlje ili ispod zemlje. Prema kvaliteti izgradnje, dijele se na nesanitarna i sanitarna odlagališta otpada.⁵

Nesanitarna odlagališta otpada predstavljaju neuređena odlagališta koja ugrožavaju okoliš, nemaju svu potrebnu dokumentaciju i nisu izvedena prema važećim propisima i zakonskoj regulativi.⁵

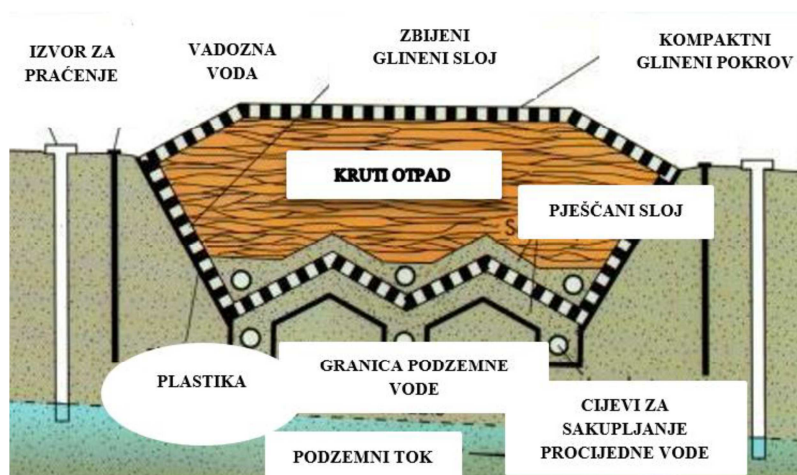
Sanitarna odlagališta otpada predstavljaju objekte koji su izgrađeni i opremljeni za trajno, kontrolirano, organizirano i sigurno odlaganje otpada prema važećim propisima i zakonskoj regulativi. U ovu kategoriju spadaju i ispravno sanirana nesanitarna odlagališta. Sustav sanitarnih odlagališta sastoji se od tri komponente: lokacije odlagališta, zaštitnih sustava i otpada. Ove komponente moraju biti optimalno projektirane da bi se spriječilo širenje onečišćujućih tvari u okoliš.⁵

Tijekom izgradnje sanitarnog odlagališta otpada treba voditi računa o:²

- 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 postrojenja za obradu otpada (razvrstavanje, mehaničko–biološka obrada, itd.)
- topografiji (manji nagib terena osigurava manji utjecaj erozije, stoga su povoljne visoravni, blage padine, eventualno doline)
- geologiji (litologiji) tla (povoljnije je ukoliko tlo sadrži nepropusne stijene poput glina, škriljevaca, 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 okolici odlagališta minimalno šest metara dublje od dna odlagališta.).

Na slici 1.3. prikazan je poprečni presjek sanitarnog odlagališta otpada.



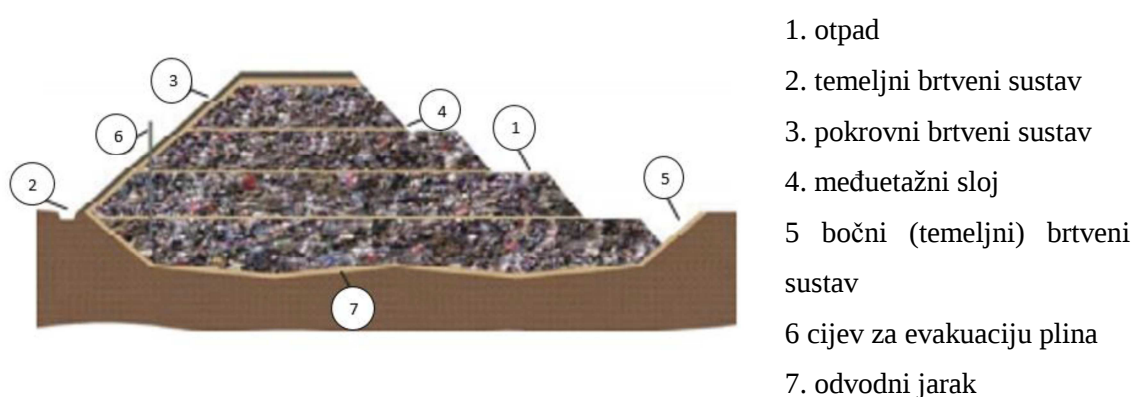
Slika 1.3. Poprečni presjek sanitarnog odlagališta otpada.⁵

Uređeno odlagalište otpada treba sadržavati: brtveni sloj, drenažni sustav za odvodnju procjedne vode te sustav za otplinjavanje. Sustav zaštitnih slojeva ima za cilj:²

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

Brtveni slojevi, prikazani na slici 1.4., su dijelovi odlagališta koji sprječavaju prodiranje oborinskih i drugih voda u tijelo odlagališta te širenje procjedne vode iz odlagališta u okoliš, a dijele se na:⁵

- 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



Slika 1.4. Presjek sanitarnog odlagališta otpada s naglaskom na brtvene sustave.²

1.4. Odlagalište otpada Bikarac

Lokacija odlagališta otpada Bikarac nalazi se na području grada Šibenika ($43^{\circ}41'47.9''\text{N}$ i $15^{\circ}58'38.0''\text{E}$), 3,5 km od rubnog dijela grada, 7 km zračne udaljenosti od centra grada i 2 km od Jadranskog mora (slika 1.5.). Odlagalište zauzima površinu oko 20 ha, a nalazi se na nadmorskoj visini od 115-135 m. Prosječna količina padalina je oko 1000 mm/god. Otpad se odlaže od 1971. godine u iznosu oko 10 tona dnevno s područja grada Šibenika i šire okolice. Sanacija odlagališta provedena je 2011. godine, a mjesto danas predstavlja sanitarno aktivno odlagalište i Regionalni centar za gospodarenje otpadom Šibensko-kninske županije.⁹



Slika 1.5. Lokacija odlagališta otpada Bikarac u Šibeniku (izvor: Google Earth).¹⁰

Prema dobivenoj građevinskoj dozvoli (KLASA: UP/I-361-03-05-01-75, URBROJ: 21882-04-2-05-2, od 3. lipnja 2005.) provedena je sanacija odlagališta otpada *I kategorije* na lokaciji Bikarac i uređenje odlagališta za kapacitet i potrebe grada Šibenika i okolice. CGO Bikarac obuhvaća:⁹

- postrojenje za oporabu/reciklažu građevnog otpada
- zonu za odlaganje otpada
- zonu za prikupljanje i obradu otpadnih voda
- zonu za prikupljanje i obradu odlagališnog plina
- zonu za privremeno skladištenje otpada
- postrojenje za baliranje
- postrojenje za prešanje otpadnog papira i kartona
- ulazno - izlaznu zonu.

Postrojenje za oporabu/reciklažu građevinskog otpada sastoji se od drobilice za kamen. Građevinski otpad se utovarivačem ubacuje u drobilicu koja drobi otpad te po potrebi odvaja armaturu uz pomoć magnetnog separatora. Izdrobljeni građevinski materijal je granulacije od 0 – 100 mm. Nakon uporabe otpad se koristi kao inertni materijal za dnevno i međуетажно prekrivanje otpada na odlagalištu neopasnog otpada.

Odlaganje neopasnog otpada obuhvaća istresanje otpada na radnu površinu, rasprostiranje i zbijanje otpada u slojeve te dnevno i međуетажно prekrivanje otpada inertnim materijalom ili alternativnim pokrovom.

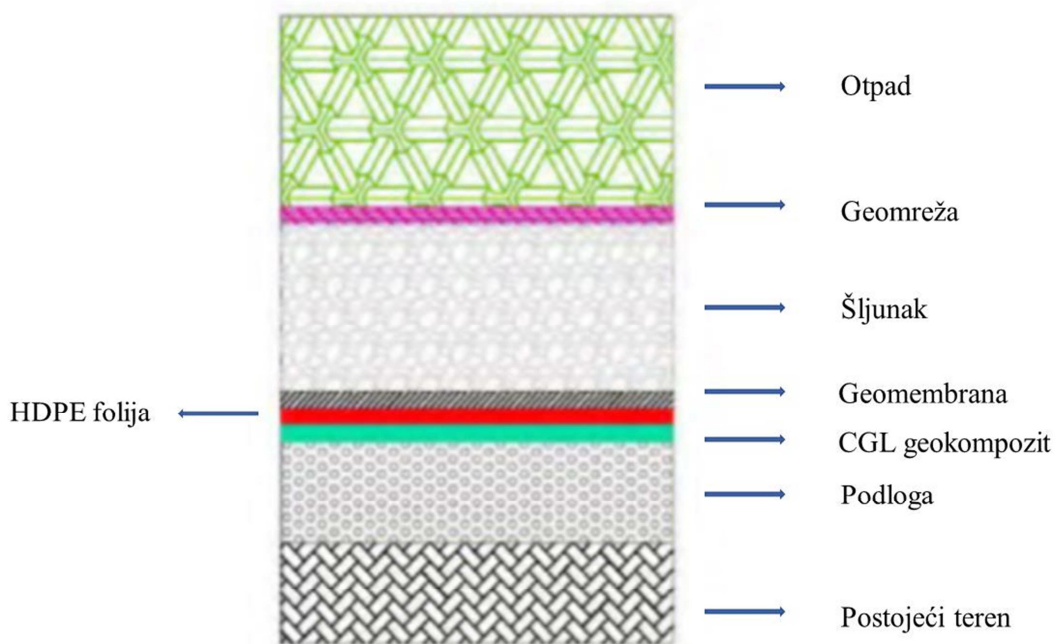
Zona za prikupljanje i obradu otpadnih voda obuhvaća obradu procjednih voda odlagališta, obradu oborinskih i otpadnih voda s manipulativnih površina (separator masti i ulja) i sabirni bazen za čiste oborinske vode. Procjedne vode odlagališta odvođe se u sabirni bazen koji je spojen sa SBR (*engl. Sequencing Batch Reactor*) uređajem za pročišćavanje procjednih voda.

Zona za prikupljanje i obradu odlagališnog plina obuhvaća plinsko – crpnu stanicu s visoko temperaturnom bakljom koja se nalazi zapadno od saniranog odlagališta. Postojeći sustav nije u funkciji.

Zona za privremeno skladištenje obuhvaća reciklažno dvorište i plato za glomazni otpad koji nisu dovršeni te nisu u funkciji.

Ulazno – izlazna zona obuhvaća portu, objekt za zaposlene, garažu, spremište, plato za pranje vozila te sabirni bazen za otpadne sanitarne vode i vlagu.⁹

Uvođenjem reciklažne opreme na odlagalištu Bikarac unaprijedilo se gospodarenje otpadom na području cijele županije te su se smanjile količine odloženog otpada na odlagalište. Na novo izgrađenim plohama se ne odlaže građevinski otpad, a komunalni otpad se odlaže na plohu s temeljnim brtvenim slojem prikazanim na slici 1.6.



Slika 1.6. Temeljni brtveni sustav na CGO Bikarac.⁷

Temeljni brtveni sustav se sastoji od:

- geomreže
- sloj šljunka
- zaštitni sloj geomembrane
- HDPE (*engl. high – density polyethylene*) geomembrane MS teksture (*engl. microspikes texture*)
- glinene geosintetske membrane (*engl. GCL, Gosyntetic Clay Liner*)
- podloga (pijesak).

Geološkim podacima je utvrđeno da se podloga može izvesti od materijala dobivenim iskopom, a dodatna stabilnost dodavanjem bentonita ili nekog drugog materijala istih ili sličnih karakteristika.⁴

Sanacijom starog odlagališta i izgradnjom CGO Bikarac, Gradska čistoća Šibenik postala je lider u gospodarenju otpadom u Hrvatskoj. Izgradnja regionalnog centra za

gospodarenje otpadom Bikarac provodi se u tri faze. Realizacijom prve faze stvoreni su preduvjeti za uređeni sustav gospodarenja otpadom na području Šibensko - kninske županije. To je prvi sustav u Republici Hrvatskoj koji je u potpunosti usklađen sa standardima Europske unije. Tijekom druge faze projekta, izgradit će se dvije pretovarne stanice koje će pridonijeti učinkovitom konačnom odlaganju otpada iz udaljenih gradova i općina. Priprema se i realizacija treće faze u kojoj se planira izgradnja postrojenja za mehaničko biološku obradu otpada (MBO), a planira se provesti uz pomoć fondova Europske unije.¹¹

1.5. Procjedne vode odlagališta otpada

Procjedne vode odlagališta otpada nastaju procjeđivanjem oborinskih voda kroz sloj otpada koji je smješten na odlagalištu pri čemu dolazi do ekstrakcije topljivih, koloidnih i suspendiranih tvari iz otpada. Procjedne vode su smeđe do crne boje, neugodnog su mirisa, visoke vodljivosti te sadrže visoke koncentracije organskih i hranjivih tvari, patogena ili mikroorganizama i teških metala koji mogu izazvati onečišćenja okolnog područja i podzemne vode. Sakupljanje i njihova obrada predstavljaju jedan od osnovnih problema upravljanja otpadom koji se susreću na odlagalištu.^{5,12}

Protjecanjem vode kroz tijelo odlagališta dolazi do brojnih kemijskih i biokemijskih reakcija te izdvajanja organskih i anorganskih tvari, pa kao rezultat nastaje procjedna voda. Karakteristike procjednih voda mijenjaju se starenjem otpada, kako slijedi:¹²

- *procjedne vode aerobne razgradnje* - nastaju velike količine CO₂ koji se otapa u vodi te uzrokuje smanjenje pH procjedne vode.
- *procjedne vode kisele faze* – dolazi do daljnjeg smanjivanja pH vrijednosti, razvijaju se neugodni mirisi zbog visoke koncentracije amonijakalnog dušika. Vrijednosti BPK₅>10 000 mg/L te visoki omjer BPK₅/KPK>0,3 ukazuje da je veliki dio organskih spojeva biorazgradljiv. Također raste količina teških metala.
- *procjedne vode metanogene faze* – najčešće se nazivaju „*stabiliziranim procjednim vodama*„ iako je odlagalište u biološkom smislu najaktivnije. Vrijednost BPK₅ i omjer BPK₅/KPK je nizak, ali je amonijakalni dušik prisutan u visokim koncentracijama te se nastavlja izdvajanje teških metala i hranjivih soli.

- četvrta faza predstavlja stabilni dio metanogene faze – tu ne dolazi do značajnijih promjena u odnosu na metanogenu fazu.

Promjena karakterističnih parametara za procjedne vode ovisno o starosti odlagališta dana je u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Vrijednosti odabranih fizikalno-kemijskih pokazatelja kakvoće procjednih voda prema starosti odlagališta.¹²

Parametri	Mlado odlagalište	Srednje odlagalište	Staro (stabilizirano) odlagalište
Starost odlagališta	<5 godina	5 – 10 godina	>10 godina
pH	<6,5	7	>7,5
KPK, mg/L	>2000	3000 – 15000	<2000
BPK ₅ /KPK	>0,3	0,1 – 0,3	<0,1
TOC/KPK	0,3	-	0,4
Organske tvari	70 – 90 % hlapljive masne kiseline	20 – 30 % hlapljive masne kiseline	Humusne i fluvinske velike molekulske mase
Metali, mg/L	2000	<2000	<2000
Dušik, mg/L	100 – 2000	100 – 2000	100 – 2000
KPK – kemijska potrošnja kisika, BPK ₅ – biokemijska potrošnja kisika, TOC – ukupni organski ugljik (engl. Total Organic Carbon)			

Iz tablice se uočava da mlado odlagalište otpada karakteriziraju procjedne vode s niskim vrijednostima pH, visokim vrijednostima BPK₅ i visokim sadržajem teških metala. Starenjem odlagališta raste pH i KPK, a smanjuje se BPK₅ i količina teških metala. Parametri dani u tablici 1.1. su vrlo korisni jer se temeljem njihovih vrijednosti u procjednim vodama može procijeniti starost odlagališta.

1.6. Obrada procjednih voda odlagališta otpada

Procjedne vode odlagališta otpada imaju veoma kompleksan sastav u usporedbi s ostalim vrstama industrijskih efluenata te su najteže obradive. Da bi se postigla odgovarajuća kakvoća izlaznog efluenta potrebna je primjena kombiniranih metoda obrade, a najčešće se koriste:⁵

- Fizikalno-kemijske: flotacija, koagulacija/flokulacija, kemijsko taloženje, kemijska oksidacija, stripiranje
- Biološke: aerobne i anaerobne metode
- Membranske: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza
- Elektrokemijske: elektrooksidacija, elektroredukcija, elektroflotacija, i elektrokoagulacija.

1.6.1. Fizikalno-kemijske metode

Fizikalno kemijske metode za obradu procjednih voda s odlagališta otpada se koriste kao predobrada, posljednje pročišćavanje ili za obradu specifičnih onečišćenja (uklanjanje amonijaka).⁵

Flotacija

Flotacija se dugi niz godina primjenjivala za smanjivanje sadržaja koloida, iona, makromolekula, mikroorganizama i vlakana iz procjednih voda, a danas se najčešće primjenjuje za uklanjanje ostataka huminskih kiselina.⁵

Koagulacija/flokulacija

Koagulacija/flokulacija su kemijski postupci kojima se iz procjedne vode uklanjaju koloidne tvari. Koriste se kao predtretman prije biološke ili membranske obrade, a ima dobru učinkovitost u uklanjanju boje, mutnoće, raspršenih tvari te teških metala. 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. Nedostatak ove metode je stvaranje velike količine mulja te povećanje koncentracije željeza i aluminija u pročišćenoj vodi.^{5,13}

Kemijsko taloženje

Kemijsko taloženje obuhvaća procese nastajanja teško topljivih soli iz vodenih otopina. Najčešće koristi za uklanjanje visokih koncentracija amonijakalnog dušika kako ne bi došlo do njegovog toksičnog djelovanja na biološke sustave.^{5,13}

Kemijska oksidacija

Kemijska oksidacije se koristi za obradu procjednih voda koje sadrže topljive organske tvari te biološki nerazgradljive i/ili toksične tvari. Za obradu procjednih voda s odlagališta otpada, najčešće se koriste oksidansi poput klora, ozona, kalijevog permanganata, kalcijeva hipoklorita što rezultira smanjenjem KPK za 20–50%.⁵

Stripiranje

Stripiranje se najčešće koristi za uklanjanje visoke koncentracije amonijakalnog dušika iz procjednih voda. Postupak se temelji 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. Nedostatak stripiranja je provođenje procesa u lužnatom pH području i relativno visokoj temperaturi, a nastala plinovita faza se mora obrađivati kiselinom.⁵

1.6.2. Biološke metode

Biološka obrada uključuje aerobnu i anaerobnu biološku stabilizaciju influenta. Ove metode se primarno koriste da bi se smanjio sadržaj organske tvari i dušika u procjednoj vodi uz pomoć mikroorganizama koji razgrađuju neželjene tvari i spojeve u biomasu i plinove. Anaerobnim metodama se pomoću mikroorganizama bez prisustva kisika, otopljene tvari i netopljive čestice organskog porijekla u vodi ili mulju razgrađuju u bioplin kojeg čine metan i ugljikov(IV) oksid. Aerobnom obradom procjednih voda postiže se djelomično uklanjanje biorazgradljivih organskih tvari pri čemu dolazi do nitrifikacije amonijaka.⁵

1.6.3. Membranske metode

Membranskim metodama se iz procjedne vode uklanjaju otopljene, emulgirane i raspršene tvari do iznimno niskih koncentracija. Membrana ima sposobnost propustiti komponentu, ovisno o veličini membrane i tvari koja se uklanja. Prijenos kroz membranu se odvija djelovanjem pokretačke sile: razlika tlaka, razlika koncentracija/aktiviteta ili razlika električnog potencijala. Od membranskih metoda koriste se mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija te reverzna osmoza.⁵

Mikrofiltracija se koristi za predobradu procjedne vode u svrhu izdvajanja suspendirane tvari i koloidnih čestica prije završne obrade nekim drugim membranskim postupkom ili u kombinaciji s kemijskom obradom.¹³

Ultrafiltracija se koristi za uklanjanje makromolekula te kao predtretman prije reverzne osmoze, a efikasnost ovisi o vrsti materijala membrane. Ultrafiltracijom se snižava KPK i do 75%.¹³

Nanofiltracija je metoda kojom se postiže visoki stupanj uklanjanja organskog, anorganskog i mikrobiološkog onečišćenja. Princip separacije se zasniva na steričkom Donnan efektu. Donnanov potencijal koji nastaje između aniona prisutnih u membrani i kationa prisutnih u influentu, sprječava prolazak kationa kroz membranu. Postotak uklanjanja KPK i ukupnog dušika kreće se između 60 – 80%, a suspendiranih tvari i mutnoće iznad 99%.¹³

Reverzna osmoza predstavlja najučinkovitiju metodu obrade procjednih voda. Ovom metodom je moguće uklanjanje KPK i teških metala do 99%. Glavni nedostatak je onečišćenje membrana i stvaranje velikog volumena koncentrata te je potrebno utrošiti veliku količinu energije zbog visokih tlakova (iznad 10 MPa) potrebnih u procesu pročišćavanja.¹³

Primjenom membranskih postupaka postižu se zadovoljavajući rezultati u uklanjanju organskog i anorganskog onečišćenja, međutim glavni nedostatak ovih metoda je potreba predtretmana te začepljenje membrane što dodatno povećava troškove obrade.¹³

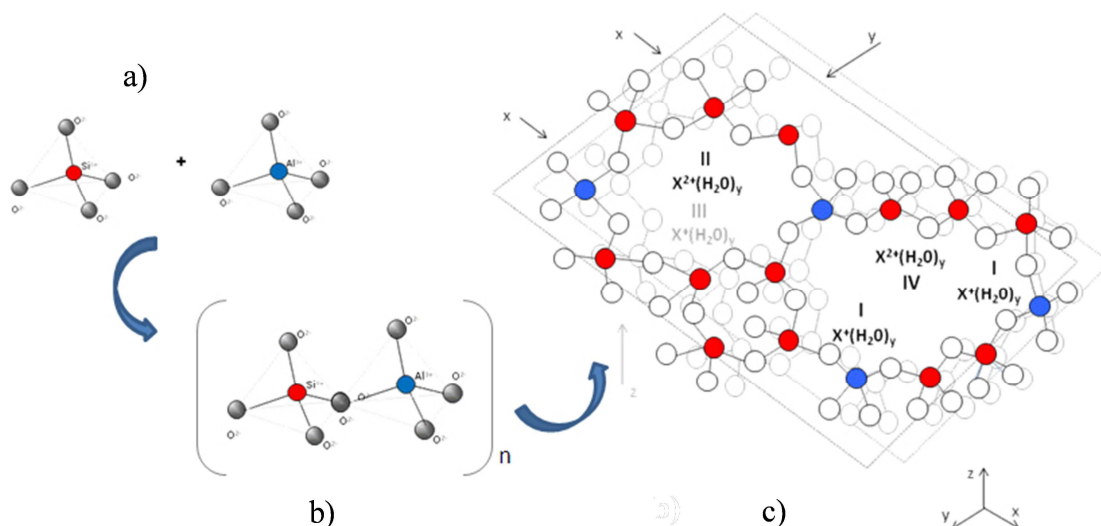
1.6.4. Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode podrazumijevaju primjenu električnog polja na jednu ili više elektroda u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u procjednoj vodi. Ovisno o koncepciji sustava primjenjuju se elektrokoagualcija, elektroflotacija, elektrooksidacija, elektoredukcija te elektrodijaliza. Elektrokoagulacijom i elektroflotacijom se postiže uklanjanje visokomolekulskih huminskih kiselina i suspendiranih tvari što se manifestira kroz značajno uklanjanje boje i mutnoće. Na ovaj način se ovisno o vrsti elektroda uklanjaju teški metali, fosfati i fluoridi. Elektrooksidacija se primjenjuje za razgradnju teško razgradljivih organskih tvari, male molekulske mase te oksidaciju amonijaka. Elektoredukcijom se uklanjaju nitrati, nitriti i Cr^{6+} . Svi navedeni procesi se mogu odvijati istodobno u elektrokemijskoj ćeliji.¹³

Elektrokemijske metode ne ovise o temperaturnim promjenama ulaznog efluenta i ne zahtijevaju dodavanje kemikalija, jer se produkti koji su potrebni za obradu efluenta generiraju elektrokemijski u reakcijskoj posudi što im daje značajnu prednost u odnosu na biološke i kemijske metode. Ubrzanje i smanjenje troškova obrade postiže se primjenom fizikalno – kemijskih predtretmana u kombinaciji s naprednim oksidacijskim procesima pri čemu se može dobiti efluent pogodan za ponovno korištenje.¹³

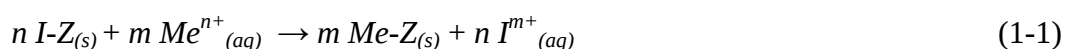
1.7. Primjena prirodnih zeolita u obradi procjednih voda

Zeoliti su prirodne ili sintetske hidratizirane alumosilikatne, mikroporozne kristalinične čvrste tvari jedinstvene prostorno-mrežne strukture sastavljene od SiO_4 i AlO_4 tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika. Povezivanjem tetraedara, primarnih strukturnih jedinica nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture, s točno definiranim dimenzijama šupljina i kanala koje su karakteristične za zeolite.¹⁴ Na slici 1.7. prikazano je povezivanje strukturnih jedinica zeolita.



Slika 1.7. Model povezivanja strukturnih jedinica zeolita: a) primarne strukturne jedinice, b) sekundarne strukturne jedinice i c) prostorna struktura zeolita.¹⁴

Zeoliti imaju sposobnost adsorpcije i ionske izmjene zbog veličine i različitog udjela pora te vrste i broja izmjenjivih kationa na različitim mjestima u strukturi. Kristalna rešetka zeolita je porozna pa je time omogućena pokretljivost hidratiziranih kationa i kationska izmjena s drugim kationima iz vodene otopine. Izmjenjivi nestrukturni kationi vezani su za alumosilikatnu strukturu slabim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost u i izvan strukture te mogućnost izmjene s kationima iz otopine. U dodiru s otopinama elektrolita, kationi iz zeolita reverzibilno se izmjenjuju s kationima iz otopine, u stehiometrijskom odnosu. Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati sljedećom jednačbom:¹⁴

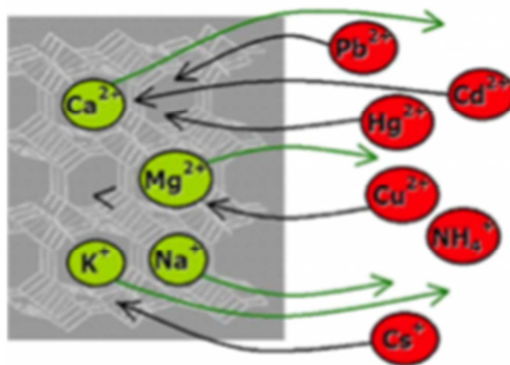


gdje je:

Z - matrica zeolita

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

Me^{n+} - metalni kation valencije n .



Slika 1.8. Izmjena kationa iz zeolita s kationima iz otopine.¹⁵

Proces ionske izmjene praćen je stvaranjem slabih van der Waalsovih sila između zeolita i metalnog iona. Proces je reverzibilan i ovisi o strukturi rešetke, veličini i obliku iona, gustoći naboja anionske rešetke, koncentraciji i naboju iona elektrolitne otopine, kapacitetu izmjene i selektivnosti.¹⁴

1.7.1. Primjena prirodnih zeolita u obradi procjednih voda

Zeoliti se najčešće koriste za uklanjanje teških metala kao što je bakar, kadmij, olovo i cink. Zbog velikog kationskog izmjenjivačkog kapaciteta imaju posebni afinitet prema amonijevim ionima (NH_4^+) pa mogu uspješno ukloniti amonijakalni dušik iz procjednih voda s odlagališta otpada. Kako bi se povećala učinkovitost obrade procjednih voda sa zeolitom, danas se sve više ispituju kombinacije metoda obrade koje uključuju različite metode predobrade te obrade s prirodnim i modificiranim zeolitima.¹⁶⁻¹⁹

Među modifikacijama posebnu pozornost zauzima kemijska modifikacija prirodnog zeolita sa željezovim(III) solima jer tako modificirani zeoliti pokazuju veliku učinkovitost uklanjanja teških metala u odnosu na prirodni zeolit. Formiranjem Fe-oksidske faze na vanjskoj i unutrašnjoj površini zeolita povećava se broj aktivnih mjesta dostupnih za sorpciju zbog prisutstva Fe-OH aktivnih grupa. Prisutnost nekristaličnih Fe-oblika na kationskim ionoizmjenjivačkim mjestima u zeolitnim kanalima, kao što su binuklearni klasteri željeza, Fe kompleksi na vanjskim površinskim mjestima te amorfni FeO_x smješteni na površini zeolitne čestice, povećavaju specifičnu površinu, što utječe na porast sorpcijskog kapaciteta u odnosu na prirodne zeolite.¹⁴

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je karakterizacija uzorka procjedne vode s odlagališta otpada Šibensko-kninske županije, Bikarac te mogućnost obrade procjedne vode primjenom različitih tehnika (filtracija, aeracija, zeolit).

2.1. Uzorkovanje procjedne vode

Dvadesetčetverosatni uzorak procjedne vode uzorkovan je ručno, posudom za uzorkovanje iz egalizacijskog bazena, dana 26. i 27. travnja 2017. Svaka dva sata uzorkovano je 0,5 L procjedne vode i preneseno u istu plastičnu bocu od 10 L. Prikupljeni uzorak je čuvan u prijenosnom hladnjaku s ledom prije prijenosa u laboratorij Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Splitsko–dalmatinske županije kao i Laboratorij Zavoda za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

2.2. Fizikalna, kemijska i mikrobiološka analiza procjedne vode

Karakterizacija procjedne vode izvršena je temeljem fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja. U Laboratoriju Zavoda za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu analizirani su sljedeći parametri: pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, ukupno raspršene tvari, ukupno otopljene tvari, petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), kemijska potrošnja kiska (KPK_{Cr}) i dušik po Kjeldahlu, dok su u laboratoriju Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Splitsko–dalmatinske županije analizirani kloridi, ukupni fosfor, cijanidi, fenoli, arsen, ukupni krom, živa, nikal, bakar, cink, olovo i ukupni koliformi.

2.2.1. Postupci mjerenja i određivanja fizikalnih pokazatelja

Mjerenje pH vrijednosti

pH vrijednosti je mjera kiselosti ili bazičnosti ispitivanog uzorka vode, a može ukazivati na porijeklo ili izvor onečišćenja vode. Mjerenje pH vrijednosti provedeno je potenciometrijski primjenom pH-metra (slika 2.1.) i pH elektrode koja je prethodno kalibrirana u 3 točke. Elektroda se uroni u uzorak te se očita ustaljena vrijednost.



Slika 2.1. pH metar Mettler Toledo.

Mjerenje električne provodnosti

Električna provodnosti je pokazatelj prisutnost otopljenih soli u ispitivanom uzorku. Mjeri se prethodno kalibriranim konduktometrom (slika 2.2.) u najmanje 3 točke, a izražava u S/m (siemens/metru). Elektroda se uroni u uzorak te se očita ustaljena vrijednost.



Slika 2.2. Konduktometar tipa Mettler Toledo.

Mjerenje mutnoće

Mutnoća vode proizlazi od suspendiranih anorganskih i dispergiranih organskih čestica (alge, nečistoće, minerali, proteini, ulja) u vodi. Određuje se nefelometrijskom metodom koja se zasniva na efektu raspršivanja svjetlosti koje nastaje pri prolasku svjetlosti kroz ispitivani uzorak. Količina raspršene svjetlosti je proporcionalna

mutnoći. Mjerenje se provodi turbidimetrom uspoređujući količinu raspršene svjetlosti kroz uzorak i kroz standardne otopine, a izražava se u nefelometrijskim jedinicama mutnoće, NTU, (*engl. Nephelometric Turbidity Units*).²⁰

Prethodno kalibrirani turbidimetar (slika 2.3.) u najmanje 3 točke koristi se za određivanje mutnoće. Kiveta se napuni do oznake otopinom ispitivanog uzorka te se očita vrijednost mutnoće.



Slika 2.3. Turbidimetar.

Određivanje ukupno raspršenih tvari

Ukupno raspršene tvari (*engl. Total Suspended Solids, TSS*) određuju se u uzorku procjedne vode na način da se 100 mL uzorka filtrira kroz prethodno izvagani filter papir te se filter papir stavi sušiti pri 105°C. Vaganjem filter papira prije i nakon sušenja odrede se ukupno raspršene tvari u procjednoj vodi prema formuli:²⁰

$$TSS = \frac{m_{f1} - m_{f2}}{V_{uzorka}} \quad (2-1)$$

gdje je:

TSS – ukupno raspršene tvari, mg/L

m_{f1} – masa filter papira nakon sušenja, g

m_{f2} – masa filter papira prije sušenja, g

V_{uzorka} – volumen uzorka, mL.

Određivanje ukupno otopljenih tvari

Ukupno otopljene tvari (*engl. Total Dissolved Solids, TDS*) određene su u uzorku procjedne vode na način da se uzorak filtrira te se u prethodno izvaganu posudu otpipetira 10 mL filtriranog uzorka i ispari pri 105°C. Vaganjem osušenog taloga određuju se ukupne otopljene tvari u vodi prema formuli:²⁰

$$TDS = \frac{m_1 - m_2}{V_{uzorka}} \quad (2-2)$$

gdje je:

TDS – ukupno otopljene tvari, mg/L

m_1 – masa posude i uzorka nakon sušenja, g

m_2 – masa prazne posude prije sušenja, g

V_{uzorka} – volumen uzorka, mL.

2.2.2. Postupci određivanja kemijskih pokazatelja

Određivanje petodnevne biokemijske potrošnje kisika, BPK_5

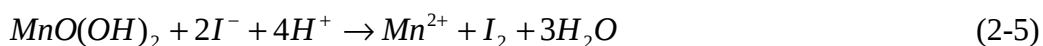
Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20°C u trajanju od pet dana i izražava se u mg O_2 u 1 L vode. Vrijednost BPK_5 određena je Winklerovom metodom, a izračunava se iz razlike koncentracije kisika određenog u trenutku pripreme uzorka i koncentracije kisika određenog nakon pet dana inkubacije.

Princip određivanja kisika metodom po Winkleru:^{20,21}

- kisik u lužnatoj sredini oksidira Mn^{2+} u Mn^{4+} :



- zakiseljavanjem otopine u prisustvu KI oslobađa se ekvivalentna količina joda:



- jod se titrira otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob kao indikator:



Postupak određivanja:

Pribor:

- Winklerove boce
- odmjerna tikvica od 2 L
- trbušaste pipete od 1, 2 i 5 mL
- gumeno crijevo
- bireta od 50 mL
- kapaljka.

Potrebne kemikalije:

- otopina za razrjeđenje
- $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $c=1,222 \text{ mol/L}$
- Lužnata otopina KI: otopi se 500 g NaOH i 135 g KI u 700 mL destilirane vode, doda 40 mL destilirane vode u kojoj je otopljeno 10 g natrijevog azida, NaN_3 , a zatim se otopine pomiješaju i nadopune destiliranom vodom do 1 L
- H_2SO_4 , konc.
- $Na_2S_2O_3$, $c=0,025 \text{ mol/L}$
- indikator škrob, 1%-tna otopina.

Postupak pripreme vode za razrjeđenje uzorka procjedne vode:

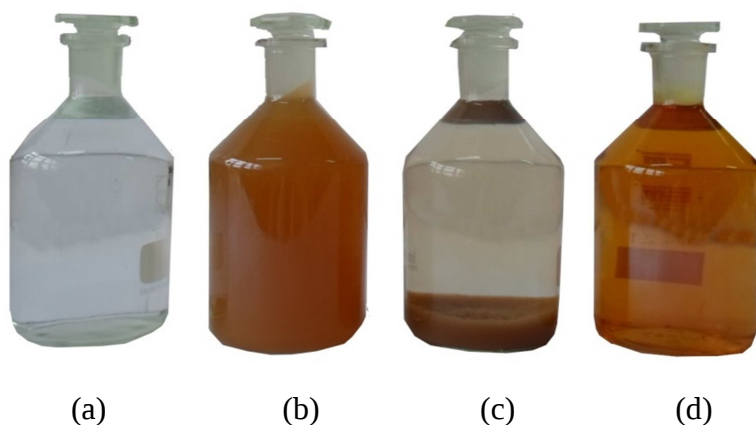
Voda za razrjeđenje uzorka pripremi se na način da se u 1 L destilirane vode propuhane s kisikom doda se po 1 mL svake od sljedećih otopina hranjivih soli:

- pufer (otopi se 8,5 g KH_2PO_4 , 21,75 g K_2HPO_4 , 33,4 g Na_2HPO_4 i 1,7 g NH_4Cl u 1 L destilirane vode)
- $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $c=0,0009 \text{ mol/L}$
- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $c=0,091 \text{ mol/L}$
- $CaCl_2$, $c=0,248 \text{ mol/L}$.

Postupak određivanja kisika Winklerovom metodom:

Dvije Winklerove boce poznatog volumena (volumen vode) napune se ispitivanim uzorkom vode (razrijeđenim ili izvornim) preko gumene cijevi da se spriječi ulazak mjehurića zraka. Jedna se boca termostatira pri 20°C tijekom 5 dana, a u drugoj se određuje količina kisika u nultom vremenu.

Određivanje kisika Winklerovom metodom provodi se na način da se u Winklerovu bocu pomoću pipete doda ispod površine vode 2 mL otopine manganova sulfata i 2 mL lužnate otopine kalijevog jodida (ukupno 4 mL reagensa). Boca se zatvori, promiješa te ostavi u mraku 15 minuta pri čemu se stvara pahuljasti talog. Kada se talog istaloži, doda se 2 mL koncentrirane sumporne kiseline, boca se zatvori i promiješa da se talog otopi. Na slici 2.4. je prikazana Winklerova boca napunjena ispitivanim uzorkom te nakon dodatka reagensa. Zatim se sadržaj prebaci u Erlenmayerovu tikvicu i titrira s otopinom natrijevog tiosulfata uz indikator škrob do obezbojenja (slika 2.5.).



Slika 2.4. Winklerova boca: a) napunjena ispitivanim uzorkom b) nakon dodatka reagensa c) nakon taloženja, d) nakon otapanja taloga sa sumpornom kiselinom.



Slika 2.5. Prijelaz boje u točki ekvivalencije pri titraciji uzorka uz indikator škrob.

Vrijednost BPK_5 se izračuna prema formuli:

$$BPK_5 = \frac{B_2 - B_1}{R} \cdot 100 \quad (2-7)$$

gdje je:

BPK_5 – petodnevna biokemijska potrošnja kisika, mg O_2/L

B_2 – koncentracija kisika u nultom vremenu, na početku, mg O_2/L

B_1 – koncentracija kisika nakon 5 dana, mg O_2/L

R – razrjeđenje, %.

Vrijednosti B_2 i B_1 izračunaju se iz izraza:

$$\gamma(O_2) = \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot f \cdot 1/4 \cdot M(O_2)}{V_{vode} - V_{reagensa}} \cdot 1000 \quad (2-8)$$

gdje je:

γ – masena koncentracija kisika u uzorku vode, mg O_2/L

$V(Na_2S_2O_3)$ – volumen natrijevog tiosulfata utrošen za titraciju uzorka, mL

$c(Na_2S_2O_3)$ – koncentracija otopine natrijevog tiosulfata, mol/L

f – faktor otopine natrijevog tiosulfata, mL

V_{vode} – volumen Winklerove boce, mL

$V_{reagensa}$ – volumen dodanih reagensa (4 mL), mL

$M(O_2)$ – molarna masa kisika 32 g/mol.

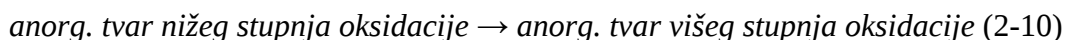
Određivanje kemijske potrošnje kisika, KPK_{Cr}

Kemijska potrošnja kisika (KPK_{Cr}) određena je bikromatnom metodom, a predstavlja masenu koncentraciju kisika ekvivalentnu količini bikromata koju potroši tvar podložna oksidaciji s jakim oksidacijskim sredstvom.

Određivanje KPK bikromatnom metodom provodi se oksidacijom uzorka procjedne vode s oksidansom, $K_2Cr_2O_7$ uz H_2SO_4 . Reakcija se katalizira s $AgSO_4$, a $HgSO_4$ služi za uklanjanje interferencija, klorida koji se također mogu oksidirati s bikromatom.

Oksidans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se dodaje u suvišku, a neutrošeni dio (suvišak) se određuje titracijom sa amonijevim željezo(II) sulfatom heksahidratom, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ uz indikator feroin do crvenog obojenja. Proces oksidacije uzorka s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, uz njegovu redukciju do Cr^{3+} može se prikazati sljedećim jednažbama:^{20,21}

Oksidacija:



Redukcija:



Postupak određivanja:

Pribor i uređaji:

- uređaj za određivanje KPK (slika 2.6.)
- kivete s brušenim čepom
- zračna hladila
- trbušaste pipete od 3 i 5 mL
- klipna pipeta od 10 mL
- Erlenmayerove tikvice od 300 mL
- bireta od 50 mL
- kapaljka.

Potrebne kemikalije:

- procjedna voda
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c=0,0417 \text{ mol/L}$
- konc. H_2SO_4 s Ag_2SO_4
- HgSO_4 u prahu
- indikator feroin
- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $c = 0,025 \text{ mol/L}$.

U jednu kivetu s brušenim čepom doda se 5 mL destilirane vode (slijepa proba), a u ostale tri po 5 mL razrijeđenog uzorka otpadne vode. Zatim se u sve kivete doda oko

0,1 g živina(II) sulfata, 3 mL otopine $K_2Cr_2O_7$ i 7 mL konc. H_2SO_4 s Ag_2SO_4 (dodaje se lagano uz stjenku kivete).

Na kivete s brušenim čepom stave se zračna hladila i sve se kuha 2 sata u uređaju (slika 2.6.). Poslije kuhanja zračna hladila se isperu destiliranom vodom, kivete se ohlade na sobnu temperaturu, a sadržaj svake se prelije u Erlenmayerovu tikvicu. U svaku tikvicu se doda 2-3 kapi indikatora feroina, te titrira s otopinom $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Prijelaz boje pri titraciji je od žute, žuto-zelene, zelene do crvene boje (slika 2.7.).



Slika 2.6. Uređaj za određivanja KPK bikromatnom metodom.



Slika 2.7. Prijelaz boje u točki ekvivalencije pri titraciji uzorka uz indikator feroin.

Vrijednost KPK_{Cr} se izračuna prema formuli:

$$KPK_{Cr} = \frac{(b-a) \cdot c(Fe^{2+}) \cdot f(Fe^{2+}) \cdot 1/4 \cdot M(O_2)}{V_{uzorka}} \cdot 1000 \quad (2-12)$$

gdje je:

KPK_{Cr} – kemijska potrošnja kisika, mg O_2/L

a – volumen otopine Fe^{2+} utrošen za titraciju uzorka, mL

b – volumen otopine Fe^{2+} utrošen za titraciju slijepe probe, mL

c – koncentracija otopine Fe^{2+} , mol/L

f – faktor otopine Fe^{2+}

V_{uzorka} – volumen uzorka, mL

$M(O_2)$ – molarna masa kisika 32 g/mol.

Određivanje dušika po Kjeldahlu

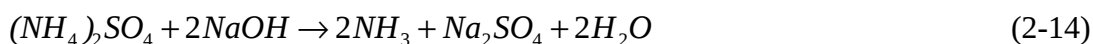
Dušik po Kjeldahlu predstavlja organski i amonijakalni dušik (ne uključuje nitrate i nitrite), a određuje se metodom po Kjeldahlu uz prethodnu mineralizaciju/oksidaciju uzorka s jakim oksidansom pri 420°C uz katalizator, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i K_2SO_4 , pri čemu nastaje amonijev klorid iz kojeg se oslobađa amonijak destilacijom koji se određuje volumetrijski, kiselo-baznom titracijom.²¹

Opis reakcija:

1. Mineralizacija



2. Alkalizacija s NaOH u suvišku



3. Destilacija uz klorovodičnu kiselinu u suvišku



4. Titracija viška neizreagirane klorovodične kiseline s otopinom NaOH



Pribor:

- uređaj za digestiju (slika 2.8.)
- uređaj za destilaciju (slika 2.9.)
- 6 staklenih kiveta
- 6 Erlenmayerovih tikvica
- Bireta.

Kemikalije:

- ispitivani uzorak vode
- H_2SO_4 , konc.
- katalizator, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i K_2SO_4 , 1:9
- 0,1 mol/L HCl
- 0,1 mol/L NaOH
- 40% NaOH
- indikator metilcrveno.

Postupak mineralizacije:

U dvije staklene kivete ulije se po 25 mL destilirane vode (slijepa proba), a u ostale 4 po 25 mL ispitivanog uzorka. U svaku kivetu doda se katalizator $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i K_2SO_4 u omjeru 1:9 (1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 9 g K_2SO_4) i po 10 mL koncentrirane sumporne kiseline. Staklene kivete se prenesu u uređaj za digestiju (slika 2.8.) te postupno zagrijavati 20 minuta pri 150°C, 30 minuta pri 250°C i 1 sat pri 420°C. Nakon mineralizacije tekućina u kivetama je bistre zelene boje. Kivete se ohlade pri čemu sadržaj poprima svijetlo plavu boju te se u svaku doda 75 mL destilirane vode.²²



Slika 2.8. Uređaj za digestiju uzorka.

Postupak destilacije:

U uređaj za destilaciju (slika 2.9.) stavi se ohlađena kiveta sa ispitivanim uzorkom. U prihvatnu Erlenmayerovu tikvicu koja služi za sakupljanje amonijaka, otpipetira se 20 mL 0,1 mol/L klorovodične kiseline i stavi par kapi indikatora metilcrveno (crveno obojenje). Uređaj za destilaciju podesi se tako da je vrijeme trajanja destilacije 5 minuta, a zadani volumen 40%-tne NaOH u iznosu 50 mL. Ako otopina u Erlenmayerovoj tikvici za vrijeme destilacije poprimi žuto obojenje, ukazuje da se cijeli HCl potrošio, odnosno da je potreban veći volumen HCl ili veće razrijeđenje ispitivanog uzorka. Nakon destilacije, provodi se titracija neizreagirane HCl, viška HCl s otopinom 0,1 mol/L NaOH do promjene boje iz crvene u žutu (slika 2.10.).²²



Slika 2.9. Uređaj za destilaciju uzorka.



Slika 2.10. Prijelaz boje u točki ekvivalencije pri titraciji uzorka uz indikator škrob.

Izračunavanje dušika po Kjeldahlu

$$\gamma(N, \text{mg/L}) = \frac{(V_{\text{NaOH}, SP} - V_{\text{NaOH}, \text{uzorak}}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot M(N) \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-17)$$

gdje je:

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

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

$c(\text{NaOH})$ – koncentracija otopine NaOH, titranta

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

$M(N)$ – molarna masa dušika, 14,007 g/mol

V_{uzorka} – volumen uzorka/slijepe probe.

Određivanje klorida

Kloridi su određeni volumetrijskom metodom sa srebrovim nitratom uz krom kao indikator (Mohrova metoda), HRN ISO 9297:1998. Ova metoda spada u taložnu argentometrijsku titraciju. Maseni udio klorida, izražen u postotcima u ispitivanom uzorku izračunava se iz analitičkih podataka i za titraciju utrošenog volumena otopine AgNO_3 , izračuna se maseni udio klorida izražen u postotcima.

Određivanje ukupnog fosfora

Ukupni fosfor određen je spektrofotometrijskom metodom s amonijskim molbidadom, HRN EN ISO 6878:2008.

Određivanje cijanida

Cijanidi su određeni metodom HACH LANGE LCK 315.

Određivanje fenola

Fenoli su određeni metodom HRN ISO 6439:1998. Fenolni indeks se određuje spektrometrijskom metodom s 4-aminoantipirinom nakon destilacije. Određivanje se temelji na reakciji između fenola i pirazolona pri pH $10 \pm 0,2$ u prisutnosti kalijevog heksacijanoferata pri čemu nastaje obojani kompleks. Nastali spoj ekstrahira se iz vode s kloroformom te se koncentracija ukupnih fenolnih spojeva određuje na temelju intenziteta boje kompleksa koja je proporcionalna koncentraciji fenolnih spojeva u uzorcima mjerenjem apsorbancije pri 460 nm.

Određivanje arsena, ukupnog kroma, nikla, bakra i olova

Arsen, ukupni krom, nikal, bakar i olovo određeni su metodom atomske apsorpcijske spektrometrije, HRN EN ISO 15586:2008.

Živa je određena vlastitom metodom Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije.

Cink je određen metodom plamene atomske apsorpcijske spektrometrije, HRN ISO 8288:1998.

2.2.3. Postupak određivanja bioloških pokazatelja

Određivanje ukupnih koliforma

Ukupni koliformi određeni su metodom membranske filtracije prema standardnom postupku HRN EN ISO 9308 – 1: 2000. Filtrirano je 100 mL uzorka vode kroz membranu veličine pora 0,45 μm te inkubirano na čvrstim selektivnom agaru, TTC agar (2,3,5 trifenil tetrazolij klorid) za ukupne koliforme. Koliformne bakterije potvrđene su produkcijom indola iz triptofanana te negativnom oksidazom.

2.3. Obrada procjedne vode

2.3.1. Priprava uzoraka

Priprava uzorka procjedne vode

Uzorak procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac u Šibeniku uzorkovan je na način koji je opisan u poglavlju 2.1. Nakon uzorkovanja, uzorka procjedne vode je filtriran preko Büchnerovog lijevka kroz filter papir Ø 45 mm u cilju uklanjanja ukupno raspršenih tvari.

Priprava uzorka zeolita

Priprava uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita potječe iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija. U laboratoriju je usitnjen na veličinu čestica 0,6-0,8 mm, ispran u ultračistoj vodi u cilju uklanjanja zaostalih onečišćenja, osušen pri 60°C i pohranjen u eksikator. Uzorak je označen s PZ, a dio uzoraka je preveden u Fe(III)-modificirani oblik.

Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita

Modifikacija uzorka prirodnog zeolita izvedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježje pripremljenom otopinom 0,1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u acetatnom puferu pri pH=3,6 tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorak je filtriran te miješan još jedan sat s 90 mL 1 mol/L otopine NaOH. Nakon filtriranja uzorku je dodano 50 mL 4%-tne otopine NaNO_3 te je miješan pri 50°C jedan sat. Zatim je uzorak zeolita ispran s ultračistom vodom (do negativne reakcije na NO_3^-) te miješan još jedan sat s 50 mL 50%-tne otopine etanola pri 50°C. Nakon filtriranja, uzorak je osušen pri 40°C, a potom pohranjen u eksikator i označen s FeZ.¹⁴ Na slici 2.11. prikazana je usporedba prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita.



Slika 2.11. Usporedba prirodnog (a) i Fe(III)-modificiranog zeolita (b).

2.3.2. Višestupanjski procesi obrade procjedne vode

Učinkovitost obrade procjedne vode ispitana je primjenom višestupanjskih procesa obrade kroz dvije *Serije*. Shematski prikaz obrade prikazan je na slici 2.12.

SERIJA 1	SERIJA 2
FILTRACIJA, Ø 45 mm	FILTRACIJA, Ø 45 mm
AERACIJA, 24 h	PODEŠAVANJE pH na 12,11 s $\text{Ca}(\text{OH})_2$
OBRADA SA ZEOLITIMA, 24 h	AERACIJA, 24 h
	DEKANTIRANJE i FILTRACIJA, Ø 45 mm
	OBRADA SA ZEOLITIMA, 24 h

Slika 2.12. Shematski prikaz višestupanjskih procesa obrade uzorka procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac u Šibeniku.

2.3.2.1. Višestupanjski proces obrade procjedne vode – Serija 1

Višestupanjski proces obrade procjedne vode – *Serija 1* uključuje postupke koji su prikazani na slici 2.12.

Uzorak procjedne vode je filtriran prema proceduri opisanoj u poglavlju 2.3.1. te je aeriran s kisikom iz zraka u trajanju od 24 sata. Nakon aeracije se mjeri ili određuju

sljedeći parametri: pH vrijednost, električna provodnost, mutnoća, ukupno otopljene tvari, KPK_{Cr} , BPK_5 i dušik po Kjeldahlu.

Potom je uzorak procjedne vode sa i bez podešavanja pH_o tretiran sa različitim masama prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita.

Postupak tretiranja sa zeolitima:

U staklene posudice na analitičkoj vagi se odvažuje po 1,0000 g i/ili 2,0000 g PZ ili FeZ te se u svaku od posudica otpipetira 100 mL uzorka procjedne vode sa i bez podešavanja pH_o . Podešavanje pH_o je provedeno dodatkom 0,1 mol/L HNO_3 na vrijednost $pH_o=6,54$. Posudice se miješaju na laboratorijskoj tresilici pri $25^\circ C$, uz brzinu vrtnje od 230-250 okr/min. Nakon 24 h uzorci se filtriraju korištenjem filter papira, $\varnothing = 45$ mm, plava vrpca. U filtratu se mjeri ili određuju sljedeći parametri: pH vrijednost, električna provodnost, mutnoća, ukupne otopljene tvari, KPK_{Cr} i dušik po Kjeldahl-u. Isti parametri su izmjereni ili određeni i prije provedenog eksperimenta. Na slici 2.13. je prikazan uzorak procjede vode prije obrade i nakon aeracije.



Slika 2.13. Uzorak procjede vode: (a) prije obrade i (b) nakon aeracije.

2.3.2.2. Višestupanjski proces obrade procjedne vode – Serija 2

Višestupanjski proces obrade procjedne vode – Serija 2 uključuje postupke koji su prikazani na slici 2.12.

Uzorak procjedne vode je filtriran prema proceduri opisanoj u poglavlju 2.3.1. Nakon filtracije, procjednoj vodi je namješten pH_o dodatkom vapna na vrijednost $pH_o=12,11$. Zatim je uzorak aeriran s kisikom iz zraka u trajanju od 24 sata, nakon čega je dekantiran i ponovo filtriran kroz filter papir $\varnothing = 45$ mm te tretiran s PZ i FeZ prema

proceduri opisanoj prethodno za *Seriju 1*. U filtratu se mjeri ili određuju sljedeći parametri: pH vrijednost, električna provodnost, mutnoća, ukupno otopljene tvari, KPK_{Cr} i dušik po Kjeldahlu. Isti parametri su izmjereni ili određeni i prije provedenog eksperimenta. Na slici 2.14. je prikazan uzorak procjede vode prije obrade i nakon aeracije



Slika 2.14. Uzorak procjede vode: (a) prije obrade i (b) nakon aeracije.

Nakon aeracije, uzorak procjedne vode sa i bez podešavanja pH_0 tretiran s različitim masama prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita prema proceduri opisanoj prethodno za *Seriju 1*.

3. REZULTATI

U tablici 3.1. prikazani su rezultati fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac u Šibeniku.

Tablica 3.1 Rezultati fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac u Šibeniku.

Parametar	Mjerna jedinica	Rezultat analize	Mjerna nesigurnost
Boja	-	tamno smeđa	-
pH	-	8,49	-
Električna provodnost, κ	mS/cm	12,73	-
Mutnoća	NTU	8,88	-
TSS	mg/L	557	-
TDS	mg/L	8990,00	-
BPK ₅	mg O ₂ /L	40,00	-
KPK _{Cr}	mg O ₂ /L	2041,91	-
N po Kjeldahlu	mg/L	443,56	-
Kloridi	mg/L	866,00	±2,100000
Ukupni fosfor	mg/L	6,1600	±0,006000
Cijanidi	mg/L	0,1820	-
Fenoli	mg/L	0,0215	±0,000700
Arsen	mg/L	0,0850	±0,000850
Ukupni krom	mg/L	0,2836	±0,000460
Živa	mg/L	<0,0003	-
Nikal	mg/L	0,0996	±0,00092
Bakar	mg/L	0,1088	±0,000853
Cink	mg/L	0,0460	±0,004000
Olovo	mg/L	0,0048	±0,000600
Ukupni koliformi	cfu/100 mL	4100	-

U prilogu ovog rada prikazan je primjer proračuna za TSS, TDS, BPK₅, KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu.

U tablici 3.2. prikazana je usporedba parametara (pH, el. provodnost, mutnoća, ukupno otopljene tvari (TDS), KPK_{Cr}, BPK₅ i N po Kjeldahlu) koji su praćeni u izvornom uzorku te nakon aeracije za *Seriju 1* i *2*.

Tablica 3.2. Rezultati praćenih parametara u izvornom uzorku te nakon aeracije za Seriju 1 i 2.

Parametar	Mjerna jedinica	Početni uzorak	Seriya 1 nakon aeracije	Seriya 2 nakon aeracije
pH	-	8,49* 12,11**	9,51	12,81
El. provodnost, κ	mS/cm	12,73	11,82	20,60
Mutnoća	NTU	8,88	8,60	0,18
TDS	mg/L	8990,00	8843,33	7280,00
KPK _{Cr}	mg O ₂ /L	2041,91	1976,04	698,60
BPK ₅	mg O ₂ /L	40,00	36,60	6,10
N po Kjeldahlu	mg N/L	443,56	307,22	198,90
*pH početnog uzorka za Seriju 1 **pH početnog uzorka za Seriju 2				

U tablicama 3.3.- 3.6. prikazani su rezultati parametara (pH, el. provodnost, mutnoća, TDS, KPK_{Cr}, i N po Kjeldahlu) koji su praćeni nakon obrade procjedne vode s različitim masama PZ i FeZ sa i bez podešavanja pH₀ vrijednosti za Seriju 1 i 2.

Tablica 3.3. Rezultati praćenih parametara nakon obrade procjedne vode sa PZ i FeZ za Seriju 1 bez podešavanja pH₀.

Parametar	Mjerna jedinica	1 g PZ	2 g PZ	1 g FeZ	2 g FeZ
pH ₀	-	9,51	9,51	9,51	9,51
pH _e	-	9,16	8,96	9,32	9,29
El. provodnost, κ	mS/cm	11,27	10,21	11,14	10,84
Mutnoća	NTU	5,80	5,83	7,04	6,64
TDS	mg/L	8570,00	7860,00	8700,00	8280,00
KPK _{Cr}	mg O ₂ /L	1764,69	1698,22	1545,35	1479,55
N po Kjeldahlu	mg N/L	303,35	299,75	291,35	282,94

Tablica 3.4. Rezultati praćenih parametara nakon obrade procjedne vode sa PZ i FeZ za Seriju 1 s podešavanjem pH₀.

Parametar	Mjerna jedinica	1 g PZ	2 g PZ	1 g FeZ	2 g FeZ
pH ₀	-	6,54	6,54	6,54	6,54
pH _e	-	8,25	8,52	8,68	8,48
El. provodnost, κ	mS/cm	12,94	12,79	13,17	13,29
Mutnoća	NTU	7,86	7,42	7,21	7,41
TDS	mg/L	9280,00	8880,00	9010,00	9240,00
KPK _{Cr}	mg O ₂ /L	1453,63	1419,73	1343,25	1297,48
N po Kjeldahlu	mg N/L	288,54	268,93	266,13	257,73
Vrijednost κ nakon podešavanja pH ₀ iznosila je 14,13 mS/cm Vrijednost TDS nakon podešavanja pH ₀ iznosila je 8894,00 mg/L					

Tablica 3.5. Rezultati praćenih parametara nakon obrade procjedne vode sa PZ i FeZ za Seriju 2 bez podešavanja pH₀.

Parametar	Mjerna jedinica	1 g PZ	2 g PZ	1 g FeZ	2 g FeZ
pH ₀	-	12,81	12,81	12,81	12,81
pH _e	-	12,51	12,28	12,64	12,36
El. provodnost, κ	mS/cm	11,81	10,21	13,46	10,83
Mutnoća	NTU	0,14	0,23	0,71	0,15
TDS	mg/L	5810,00	5330,00	6090,00	6000,00
KPK _{Cr}	mg O ₂ /L	394,81	354,22	378,1	324,37
N po Kjeldahlu	mg N/L	131,67	126,06	126,06	117,66

Tablica 3.6. Rezultati praćenih parametara nakon obrade procjedne vode sa PZ i FeZ za Seriju 2 s podešavanjem pH₀.

Parametar	Mjerna jedinica	1 g PZ	2 g PZ	1 g FeZ	2 g FeZ
pH ₀	-	6,54	6,54	6,54	6,54
pH _e	-	7,99	8,00	8,24	8,19
El. provodnost, κ	mS/cm	11,88	11,84	11,99	11,94
Mutnoća	NTU	0,46	0,23	0,26	0,43
TDS	mg/L	7030,00	7630,00	6880,00	6740,00
KPK _{Cr}	mg O ₂ /L	362,18	334,32	308,45	288,55
N po Kjeldahlu	mg N/L	123,26	109,25	120,46	117,66
Vrijednost κ nakon podešavanja pH ₀ iznosila je 20,06 mS/cm Vrijednost TDS nakon podešavanja pH ₀ iznosila je 7310,00 mg/L					

4. RASPRAVA

4.1. Fizikalna, kemijska i mikrobiološka karakterizacija uzorka procjedne vode

Fizikalne, kemijske i mikrobiološke karakteristike procjednih voda s odlagališta otpada ovise o sastavu otpada, klimatskim uvjetima te o starosti odlagališta. Rezultati fizikalne, kemijske i mikrobiološke analize procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac iz tablice 3.1. uspoređeni su s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u procjednim vodama s odlagališta neopasnog otpada za ispuštanje u površinske vode ili sustave javne odvodnje propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/13 (Prilog 16)²³ i prikazani su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Usporedba rezultata fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja u uzorku procjedne vode s Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.

Parametar	Mjerna jedinica	Rezultat analize	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Boja	-	tamno smeđa	-	-
pH	-	8,49	6,0-9,0	6,5-9,5
Električna provodnost	mS/cm	12,73	-	-
Mutnoća	NTU	8,88	-	-
TSS	mg/L	557	25	-
TDS	mg/L	8990,00	-	-
BPK ₅	mg O ₂ /L	40,00	20,00	250,00
KPK _{Cr}	mg O ₂ /L	2041,91	100,00	700,00
N po Kjeldahlu	mg/L	443,56	15,00	50,00
Kloridi	mg/L	866,00	-	1000,00
Ukupni fosfor	mg/L	6,16	2,00	10,00
Cijanidi	mg/L	0,1820	-	-
Fenoli	mg/L	0,0215	0,1000	10,0000
Arsen	mg/L	0,0850	0,1000	0,1000
Ukupni krom	mg/L	0,2836	0,5000	0,5000
Živa	mg/L	<0,0003	0,0100	0,0100
Nikal	mg/L	0,0996	0,5000	0,5000
Bakar	mg/L	0,1088	0,5000	0,5000
Cink	mg/L	0,0460	2,0000	2,0000
Olovo	mg/L	0,0048	0,5000	0,5000
Ukupni koliformi	cfu/100 mL	4100	-	-

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Prilog 16), parametri TSS, BPK₅, KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu su iznad dopuštenih vrijednosti za

ispuštanje procjedne vode u površinske vode ili sustav javne odvodnje (uključujući ukupni fosfor), dok su vrijednosti ostalih parametara ispod dopuštenih vrijednosti. Ovo ukazuje da se procjedna voda treba obraditi na odgovarajući način prije ispuštanja u prirodni recipijent.

Parametri pH, KPK_{Cr} , BPK_5/KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu su vrlo korisni za procjenu starosti odlagališta, a time i procjenu sastava procjedne vode. Vrijednosti $pH > 7,5$, $KPK_{Cr} < 4000$ mg/L, $BPK_5/KPK_{Cr} < 0,1$ i N po Kjeldahlu u rasponu od 100-2000 mg/L ukazuju na stabilizirano odlagalište, starosti više od 10 godina.²⁴ Dobiveni rezultati procjedne vode (tablica 4.1.) su u suglasju s gore navedenim što ukazuje da je otpad s odlagališta prošao kroz četiri uzastopne faze, aerobnu, acetogenu, metanogenu i stabilizacijsku te se klasificira u stabilizirano/staro odlagalište otpada. Tamnosmeđa boja uzorka i замуćenost povezane su s visokom koncentracijom organske tvari kao što su humusni i fluvični spojevi.²⁵ Određene koncentracije teških metala su vrlo niske, a $BPK_5/KPK_{Cr} = 0,098$ pokazuje prisutnost visoke koncentracije biološki nerazgradljivih tvari. Stoga, odabir metode obrade procjedne vode ovisit će o učinkovitosti uklanjanja biološki nerazgradljivih tvari te smanjenju vrijednosti analiziranih parametara koji su iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku, poglavito TSS, KPK_{Cr} , i N po Kjeldahlu.

4.2. Analiza rezultata obrade procjedne vode

Utjecaj pojedinog stupnja obrade procjedne vode za *Seriju 1* i *2* analizirat će se temeljem promjene odabranih parametara kakvoće, pH, električna provodnost (κ), mutnoća, ukupno otopljene tvari (TDS), KPK_{Cr} , BPK_5 i N po Kjeldahlu. Budući da je uzorak procjedne vode filtriran prije provedbe Serije 1 i 2, sadržaj ukupno raspršenih tvari nije se analizirao.

4.2.1. Analiza parametara nakon aeracije

Rezultati promjene odabranih parametara nakon aeracije za *Seriju 1* i *2* uspoređeni su s vrijednostima parametara u izvornom uzorkom i izraženi su u postocima. Porast (↑) ili smanjenje (↓) pojedinog parametra izračunat je prema formuli:

$$\% \text{ promjene parametra} = \frac{|a - b|}{a} \cdot 100 \quad (4-1)$$

gdje je:

a – vrijednost parametra u izvornom uzorku

b – vrijednost parametra nakon aeracije

$| |$ - apsolutna vrijednost

Tablica 4.2. Rezultati promjene parametara nakon aeracije za *Seriju 1* i *2* izraženi u postocima.

Parametar	Mjerna jedinica	<i>Serija 1</i>	<i>Serija 2</i>
pH	-	↑ 12,01%	↑ 5,78%
El. provodnost, κ	mS/cm	↓ 7,15%	↑ 61,82%
Mutnoća	NTU	↓ 3,15%	↓ 97,97%
TDS	mg/L	↓ 1,63%	↓ 19,02%
KPK _{Cr}	mg O ₂ /L	↓ 3,23%	↓ 65,79%
BPK ₅	mg O ₂ /L	↓ 8,5%	↓ 84,75%
N po Kjeldahlu	mg N/L	↓ 30,74%	↓ 55,16%
↑ - porast vrijednosti promatranog parametra ↓ - smanjenje vrijednosti promatranog parametra			

Rezultati ukazuju da aeracija doprinosi porastu pH za ≈ 1 pH jedinicu za obe provedene *Serije*. Porast električne provodnosti za 61,82% izražen je za *Seriju 2* što je posljedica dodatka vapna za podešavanje pH_o vrijednosti, dok je za *Seriju 1* došlo do neznatnog pada električne provodnosti.

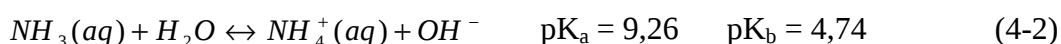
Mutnoća se neznatno smanjila za *Seriju 1*, dok je za *Seriju 2* smanjena za 97,97% što je rezultiralo gotovo potpunom uklanjanju tamnosmeđe boje uzorka do bistre svijetlo žute boje (slika 2.14.). Očito dodatak vapna pogoduje uklanjanju koloidnih tvari koje uzrokuju mutnoću. Vjerojatno čestice vapna djeluju kao aktivni centri na koje se koloidne čestice sorbiraju. Veće smanjenje vrijednosti ukupno otopljenih tvari uočeno je za *Seriju 2*.

Također je uočeno značajno smanjenje KPK_{Cr} vrijednosti od 65,79% za *Seriju 2*, dok je neznatan pad uočen za *Seriju 1*. Smanjenje KPK_{Cr} vrijednosti za *Seriju 2* također je povezano s dodatkom vapna.

Blago smanjenje vrijednosti BPK_5 uočeno je za *Seriju 1*, dok je došlo do značajnog smanjenja BPK_5 vrijednosti u *Seriji 2*, ispod maksimalne dopuštene vrijednosti prema Pravilniku. Veliki pad BPK_5 vrijednosti u iznosu od 84,75% vjerojatno je posljedica djelovanja vapna na koloidne organske tvari. Uz napomenu da je tijekom određivanja vrijednosti BPK_5 za *Seriju 2* ($pH_0=12,13$) veliko razrjeđenje procjedne vode (20 mL na 2 L) utjecalo je na pH vrijednost razrijeđenog uzorka koja je iznosila 7,12. Budući da je pH pripremljenog uzorka bio u dozvoljenim granicama, djelotvornost mikroorganizama nije spriječena.

Značajno smanjenje vrijednosti N po Kjeldahlu uočeno je za obje *Serije* što je direktno povezano s aeracijom. Dodatak vapna s kojim je postignut optimalni pH dodatno doprinosi smanjenju vrijednosti N po Kjeldahlu u iznosu od 25% za *Seriju 2* u odnosu na *Seriju 1*. Aeracijom se uklanjanja amonijakalni dušik (NH_3-N) iz procjedne vode, a učinkovitost se povećava u lužnatom pH području pri čemu se amonijak isplinjava iz uzorka, dokaz tomu bio je miris amonijaka iznad uzorka tijekom izvođenja eksperimenta.

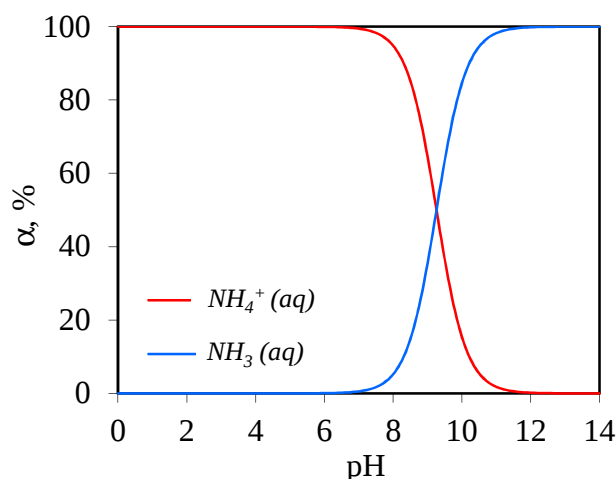
Na proces uklanjanja amonijaka aeracijom značajno utječe pH vrijednost otopine, pri čemu amonijak može biti prisutan u obliku dvije specije, $NH_4^+(aq)$ i $NH_3(aq)$. Reakcija hidrolize prikazana je jednadžbom:²⁶



Ukupna koncentracija amonijaka, c_T dana je sljedećom jednadžbom:

$$c_T = [NH_4^+(aq)] + [NH_3(aq)] \quad (4-3)$$

Iz konstante stabilnosti izračunata je raspodjela specija amonijaka u funkciji promjene koncentracije H^+ iona. Na slici 4.1. prikazana je raspodjela specija amonijaka u ovisnosti o pH otopine.



Slika 4.1. Raspodjela specija $NH_4^+(aq)$ i $NH_3(aq)$ u ovisnosti o pH.

Sa slike 4.1. uočava se da je amonijak prisutan >99% u obliku $NH_3(aq)$ pri $pH > 12$, što je i postignuto kod *Serije 2* prije aeracije. Optimalan pH je dodatno doprinio povećanju učinkovitosti uklanjanja amonijaka aeracijom.

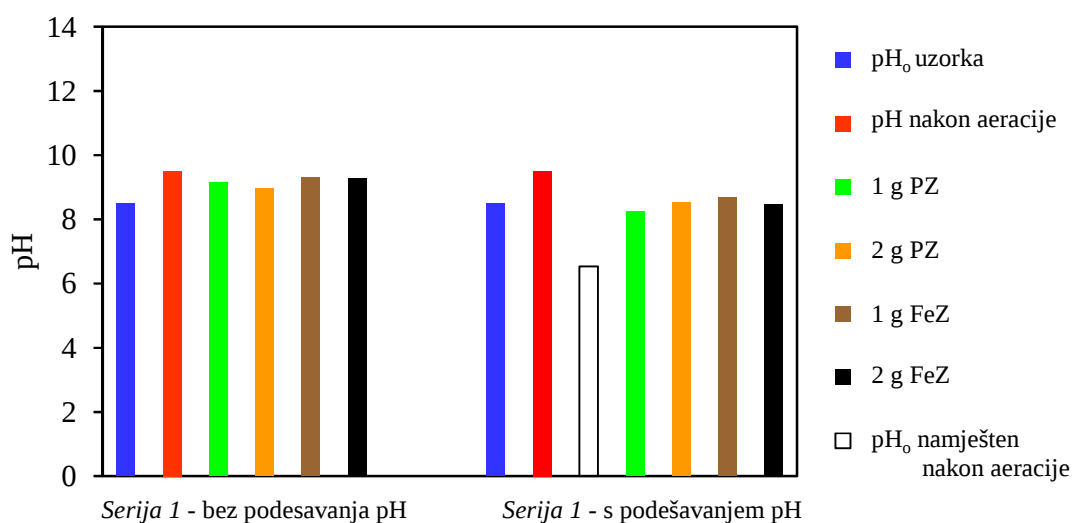
Unatoč prednostima postupka, uklanjanje N po Kjeldahlu za *Seriju 2* u iznosu od 55,16% i 30,74% za *Seriju 1*, glavni nedostatak ovog postupka je negativni utjecaj na okoliš zbog emisija plina u atmosferu. Stoga je nužna obrada plina s kiselinom, čime se povećavaju operativni troškovi obrade procjednih voda zbog troška kemikalija. Druga ograničenja ovog postupka su potreba za podešavanjem pH obrađene otpadne vode prije ispuštanja ili daljnje obrade.

4.2.2. Analiza parametara nakon obrade procjedne vode s prirodnim i željezo(III) modificiranim zeolitom

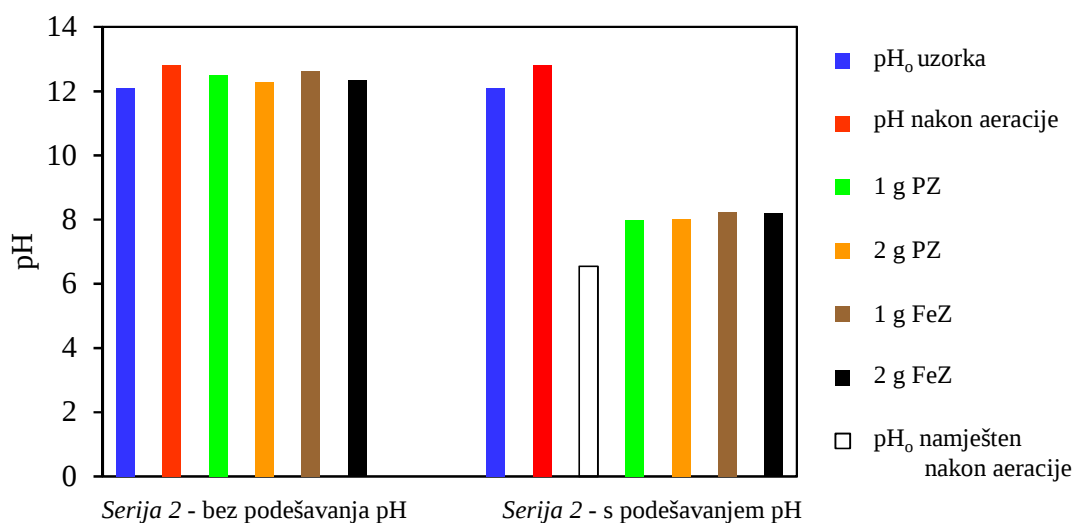
Analizirat će se odabrani parametri (pH, električna provodnost (κ), mutnoća, KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu) nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ te će se usporediti s rezultatima dobivenim nakon aeracije. Budući da se vrijednost BPK_5 nakon aeracije minimalno smanjila za *Seriju 1* te značajno za *Seriju 2*, a imajući u vidu da uzorak sadrži uglavnom biološki nerazgradljivu organsku tvar, parametar BPK_5 nakon obrade procjedne vode sa PZ i FeZ nije se određivao.

Na slikama 4.2. – 4.13. prikazani su rezultati promjene odabranih parametara prije i nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ. U cilju boljeg uvida promjene promatranih

parametara kroz višestupanjski proces obrade prikazani su i rezultati parametara prije i nakon aeracije iako su rezultati objašnjeni u poglavlju 4.2.1.



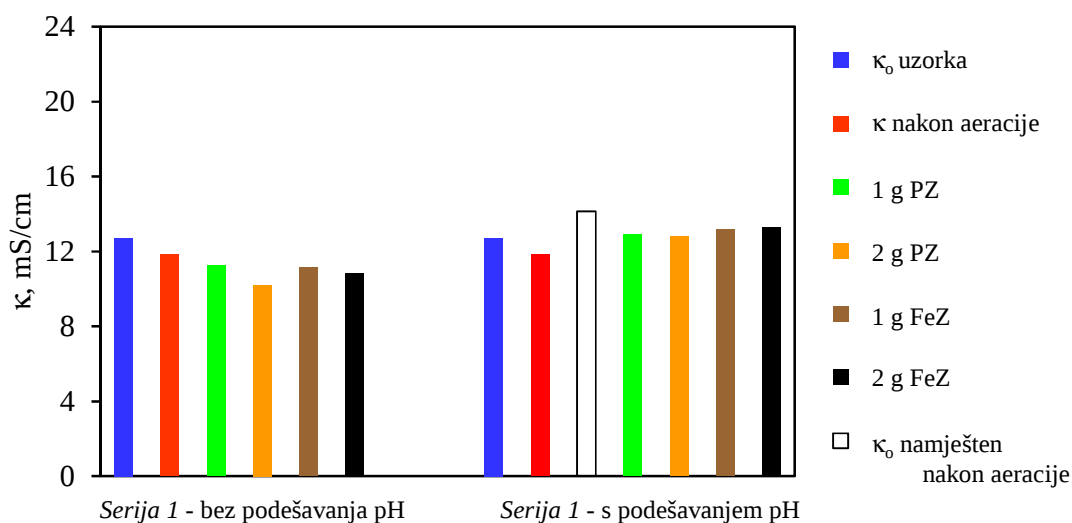
Slika 4.2. Promjena pH vrijednosti nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za *Seriju 1* sa i bez podešavanja pH₀.



Slika 4.3. Promjena pH vrijednosti nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za *Seriju 2* sa i bez podešavanja pH₀.

Rezultati prikazani na slici 4.2. i 4.3. ukazuju da dolazi do blagog pada pH vrijednosti za <0,54 pH jedinice za *Seriju 1* i 2 nakon obrade s PZ i FeZ bez podešavanja pH₀. Porast pH vrijednosti za *Seriju 1* i 2 uočen je nakon obrade s PZ i FeZ s podešavanjem pH₀ za 0,3-1,7 pH jedinica. Pad pH vrijednosti iz lužnatog medija i

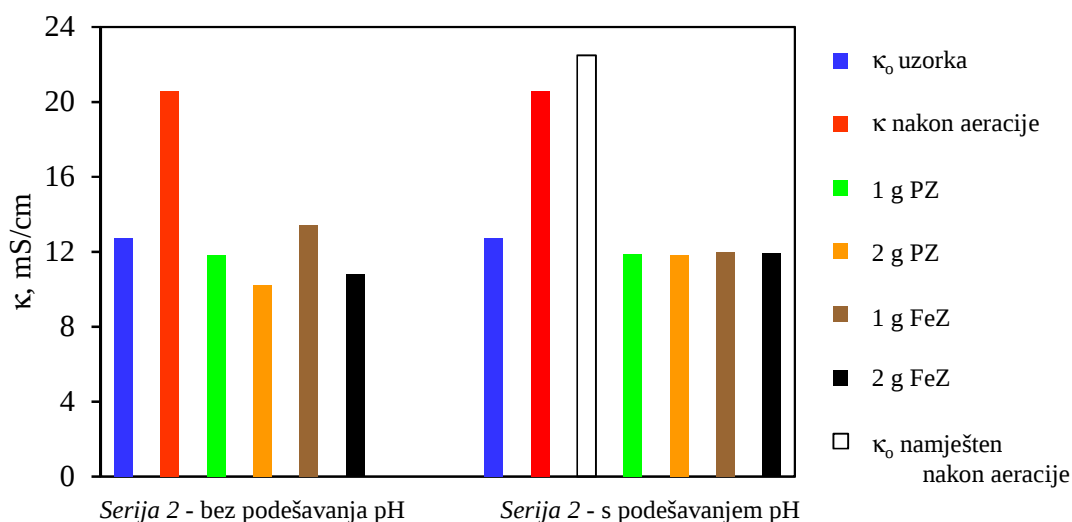
porast iz blago kiselog medija posljedica je puferskih svojstava PZ i FeZ koji imaju tendenciju neutralizirati okolni medij.



Slika 4.4. Promjena električne provodnosti (κ) nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za Seriju 1 sa i bez podešavanja pH_0 .

Rezultati prikazani na slici 4.4. ukazuju da dolazi do pada vrijednosti električne provodnosti za Seriju 1 nakon obrade s PZ i FeZ bez podešavanja pH_0 . Veći pad električne provodnosti uočen je nakon obrade vode s većom masom PZ i FeZ. Također je uočen veći pad električne provodnosti nakon obrade procjedne vode s PZ nego s FeZ što može biti posljedica izlaska veće količine izmjenjivih kationa iz strukture FeZ koji ima veći kapacitet izmjene u odnosu na PZ uzorak.

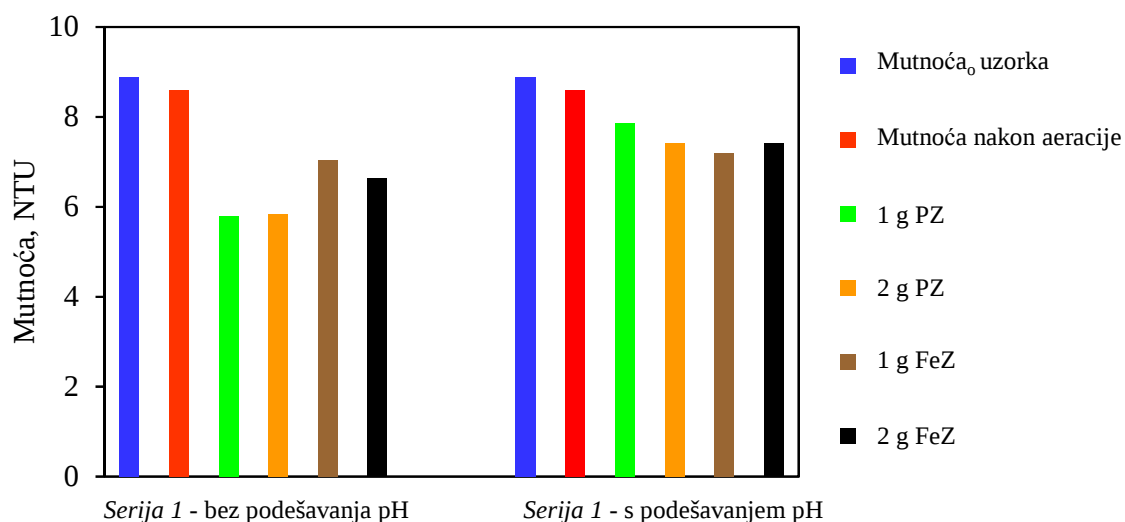
Za Seriju 1 s namještenim pH_0 nakon aeracije električna provodnost je malo porasla što je posljedica dodatka kiseline u uzorak u cilju podešavanja pH_0 vrijednosti. Električna provodnost uzorka procjedne vode nakon obrade s PZ i FeZ za Seriju 1 s namještenim pH_0 malo se smanjila u odnosu na vrijednost el. provodnosti nakon aeracije. Masa PZ i FeZ nema utjecaja na promjenu električne provodnosti.



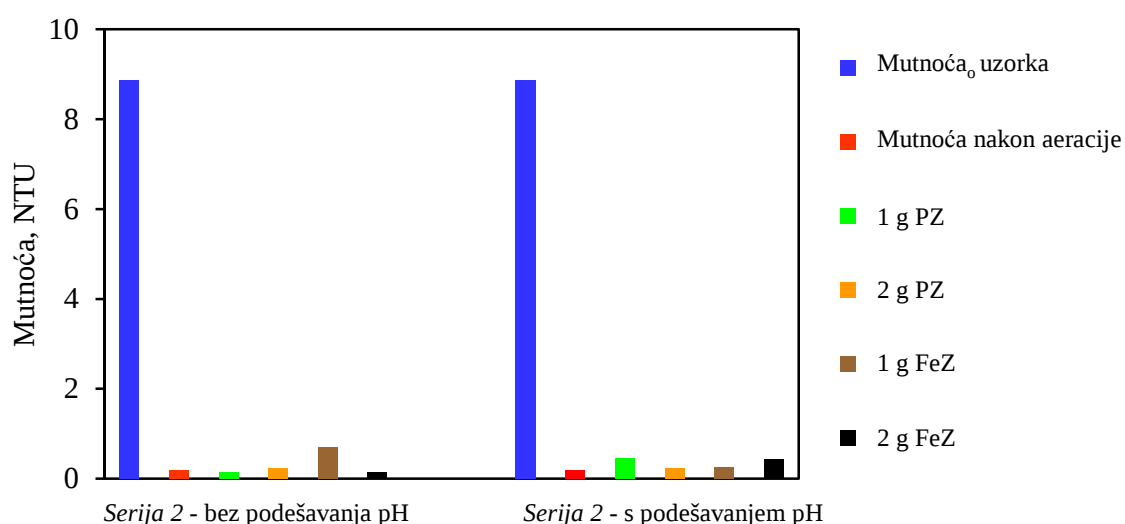
Slika 4.5. Promjena električne provodnosti (κ) nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za Seriju 2 sa i bez podešavanja pH_0 .

Rezultati prikazani na slici 4.5. ukazuju da dolazi do naglog pada vrijednosti električne provodnosti za Seriju 2 nakon obrade s PZ i FeZ bez podešavanja pH_0 i to za $\approx 8\text{--}10$ mS/cm. Značajan pad vrijednosti električne provodnosti vjerojatno je posljedica sorpcije specija na PZ i FeZ, koje vode električnu struju u uzorku procjedne vode. Veći pad električne provodnosti uočen je nakon obrade vode s većom masom PZ i FeZ. Također je uočen veći pad električne provodnosti nakon obrade procjedne vode s PZ nego s FeZ kao i kod Serije 1.

Za Seriju 2 s namještenim pH_0 nakon aeracije električna provodnost je malo porasla što je posljedica dodatka kiseline u uzorak. Električna provodnost uzorka procjedne vode nakon obrade s PZ i FeZ značajno je opala što je vjerojatno posljedica sorpcije specija na PZ i FeZ kao i u Seriji 1 s namještenim pH_0 . Masa PZ i FeZ nema utjecaja na promjenu električne provodnosti.



Slika 4.6. Promjena vrijednosti mutnoće nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za Seriju 1 sa i bez podešavanja pH₀.

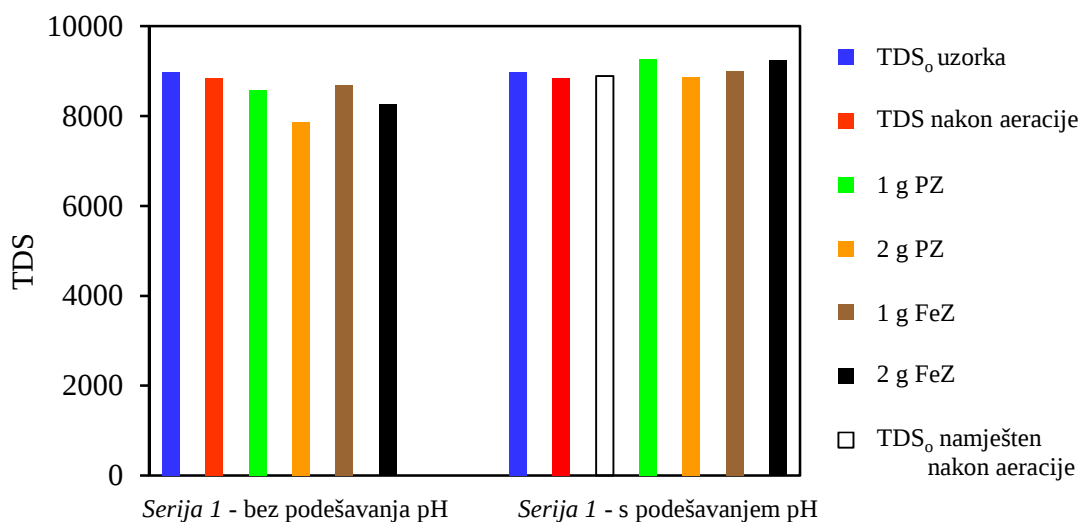


Slika 4.7. Promjena vrijednosti mutnoće nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za Seriju 2 sa i bez podešavanja pH₀.

Promjena vrijednosti mutnoće nakon aeracije za Seriju 1 i 2 detaljno je objašnjena u poglavlju 4.2.1. Rezultati ukazuju da dolazi do blagog pada vrijednosti mutnoće za Seriju 1 nakon obrade s PZ i FeZ sa i bez podešavanja pH₀, pri čemu je smanjenje značajnije za uzorak bez podešavanja pH₀ (slika 4.6.). Rezultati ne ukazuju na međusobnu povezanost smanjenja mutnoće ovisno o vrsti i masi dodanog zeolita te utjecaja podešavanja pH₀. Iako se mutnoća mjerila tri puta i uzela srednja vrijednost, možda je došlo do greške tijekom mjerenja. Budući da su promjene mutnoće neznatne,

$< \approx 2,5$ NTU može se donijeti opći zaključak da dodatak zeolita kao i podešavanje pH_0 nema značajnog utjecaja na smanjenje mutnoće.

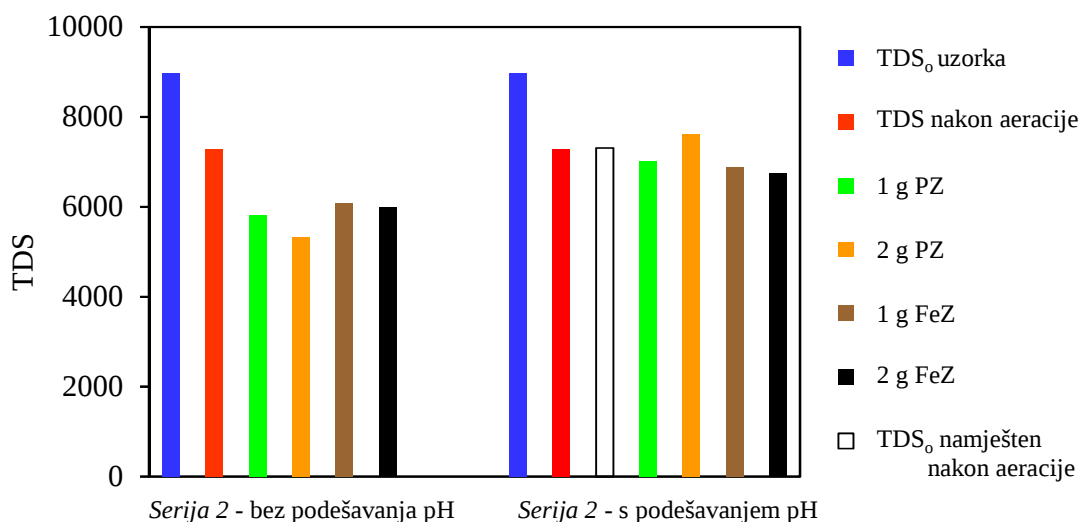
Za cijelu provedenu *Seriju 2* dolazi do neznajnog porasta mutnoće za maksimalno 0,28 NTU što je vjerojatno posljedica trenja čestica zeolita tijekom obrade procjedne vode s PZ i FeZ (slika 4.7.).



Slika 4.8. Promjena vrijednosti TDS nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za *Seriju 1* sa i bez podešavanja pH_0 .

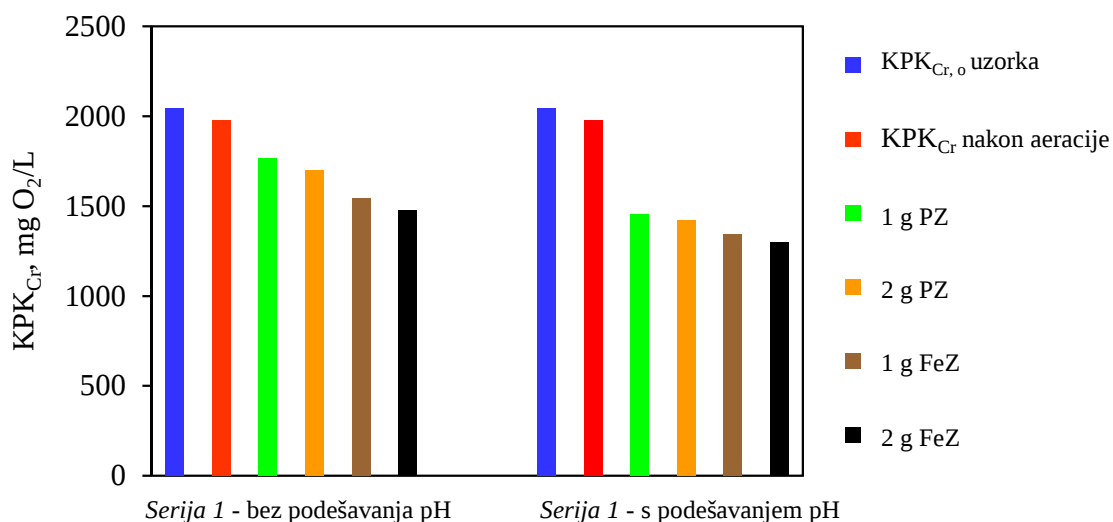
Rezultati ukazuju da dolazi do blagog pada vrijednosti TDS za *Seriju 1* nakon obrade s PZ i FeZ bez podešavanja pH_0 , pri čemu je smanjenje značajniji nakon obrade s FeZ (slika 4.8.). Podešavanjem pH_0 nakon aeracije za *Seriju 1* dovelo je do malog porasta TDS vrijednosti koja se nakon obrade s PZ i FeZ blago smanjila.

Za *Seriju 2* bez podešavanja pH_0 nakon obrade s PZ i FeZ dolazi do značajnijeg pada TDS vrijednosti i veći je s PZ (slika 4.9.). Podešavanje pH_0 nakon aeracije za *Seriju 2* gotovo nije utjecalo na promjenu TDS vrijednosti. Vrsta i masa zeolita nije značajno utjecala na promjenu TDS vrijednosti za *Seriju 2* s podešavanjem pH_0 .

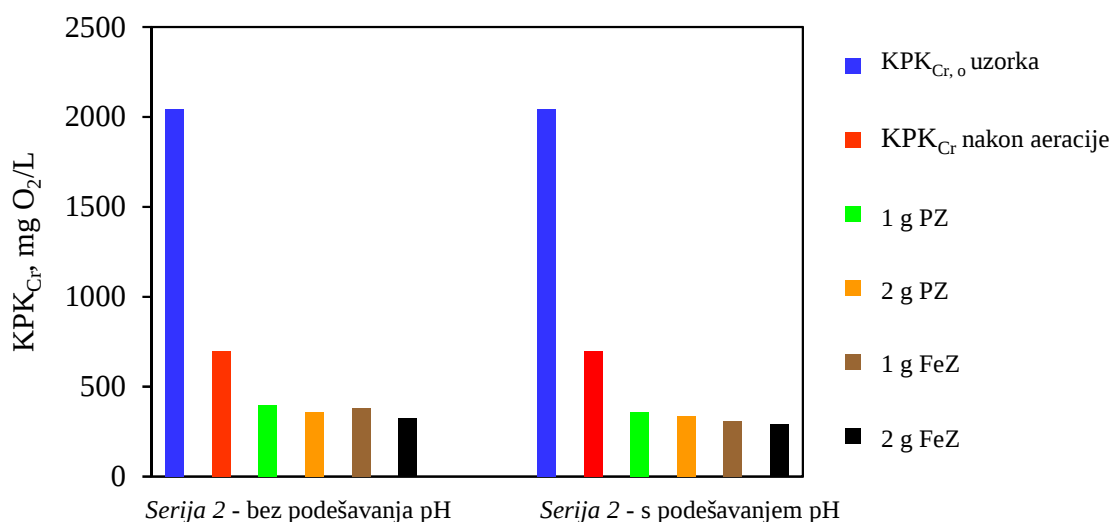


Slika 4.9. Promjena vrijednosti TDS nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za Seriju 2 sa i bez podešavanja pH₀.

Za Seriju 2 bez podešavanja pH₀ nakon obrade s PZ i FeZ dolazi do značajnijeg pada TDS vrijednosti i veći je s PZ. Podešavanje pH₀ nakon aeracije za Seriju 2 gotovo nije utjecalo na promjenu TDS vrijednosti. Vrsta i masa zeolita nije značajno utjecala na promjenu TDS vrijednosti za Seriju 2 s podešavanjem pH₀.



Slika 4.10. Promjena vrijednosti KPK_{Cr} nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za Seriju 1 sa i bez podešavanja pH₀.



Slika 4.11. Promjena vrijednosti KPK_{Cr} nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za Seriju 2 sa i bez podešavanja pH_0 .

Pad vrijednosti KPK_{Cr} nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za Seriju 1 sa i bez podešavanja pH_0 raste s porastom mase PZ i FeZ pri čemu je izraženiji za FeZ (slika 4.10.).

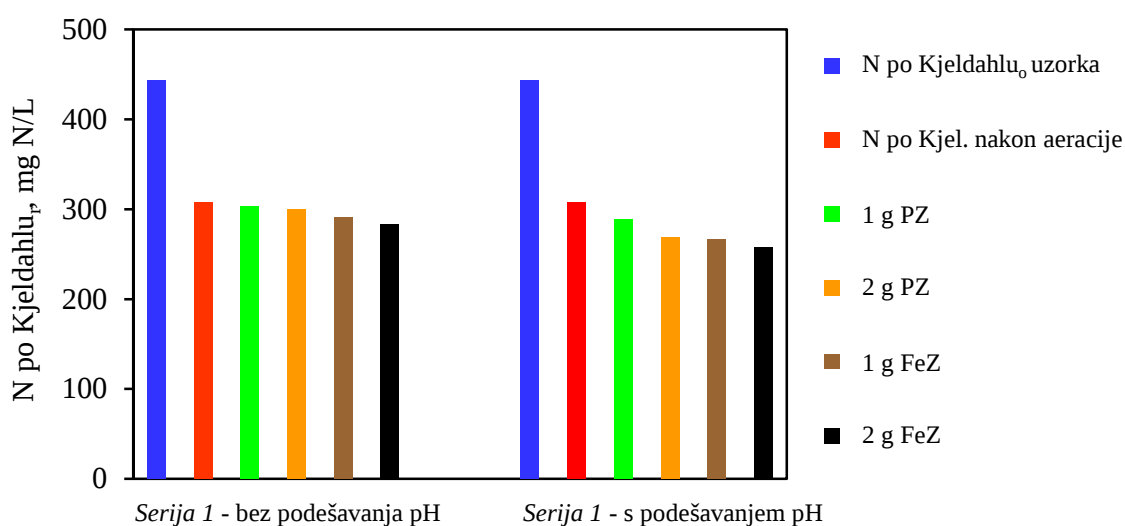
Za Seriju 2 sa i bez podešavanja pH_0 uočen je pad vrijednosti KPK_{Cr} pri čemu se ne uočava značajniji utjecaj mase i vrste dodanog zeolita (slika 4.11.).

U cilju lakše kvantifikacije promjena vrijednosti KPK_{Cr} za obe Serije sa i bez podešavanja pH_0 , izračunate su promjene vrijednosti KPK_{Cr} (ΔKPK_{Cr}) nakon obrade uzorka procjedne vode s PZ i FeZ sa i bez podešavanja pH_0 u odnosu na vrijednosti KPK_{Cr} nakon aeracije i prikazane su u tablici 4.3.

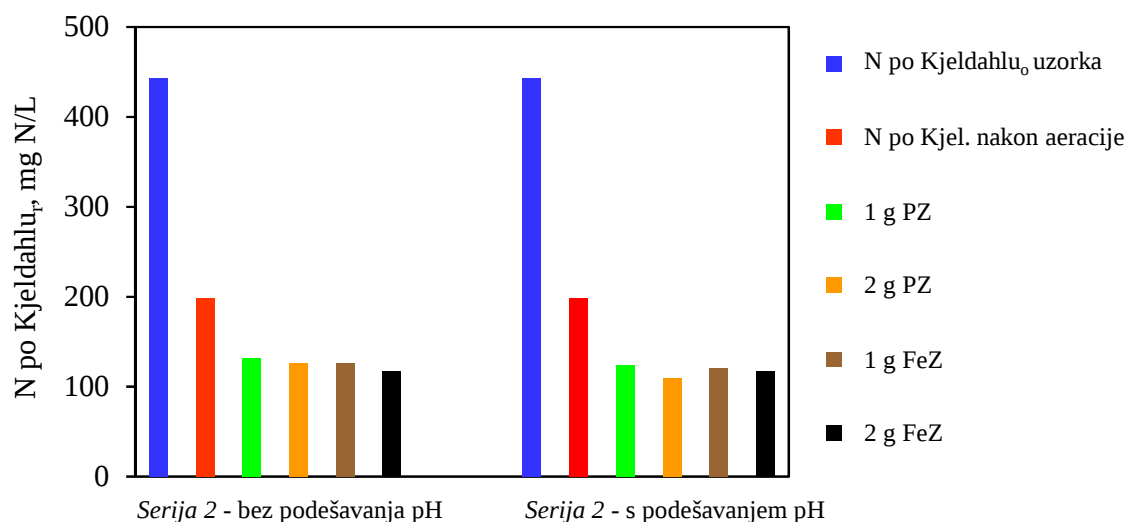
Tablica 4.3. Promjene vrijednosti KPK_{Cr} (ΔKPK_{Cr}) nakon obrade uzorka procjedne vode s PZ i FeZ sa i bez podešavanja pH_0 u odnosu na vrijednosti KPK_{Cr} nakon aeracije.

Serija	ΔKPK_{Cr} , mg O ₂ /L			
	1 g PZ	2 g PZ	1 g FeZ	2 g FeZ
Serijska 1 - bez podešavanja pH_0	211,35	277,82	430,69	496,49
Serijska 1 - s podešavanjem pH_0	522,41	556,31	632,79	678,56
Serijska 2 - bez podešavanja pH_0	303,79	344,38	320,5	374,23
Serijska 2 - s podešavanjem pH_0	336,42	364,28	390,15	410,05

Vrijedno je napomenuti (istaknuti) da se vrijednost $\Delta\text{KPK}_{\text{Cr}}$ nakon aeracije izražena u $\text{mg O}_2/\text{L}$ za *Seriju 1* smanjila za 65,87, a za *Seriju 2* 1343,31 u odnosu na početnu vrijednost 2041,91. Utjecaj dodatka veće mase zeolita utjecao je na veće smanjenje vrijednosti KPK_{Cr} i izraženiji je za FeZ. Također, utjecaj dodatka zeolita imao je značajniji utjecaj na smanjenje vrijednosti KPK_{Cr} za *Seriju 1* nego za *Seriju 2* u odnosu na smanjenje vrijednosti KPK_{Cr} nakon aeracije. Ovo ukazuje da obrada procjedne vode podešavanjem pH_0 na 12,11 te aeracija u periodu od 24 ima najznačajniji utjecaj na smanjenje vrijednosti KPK_{Cr} te opravdava primjenu tog postupka tim više što je ekonomski isplativiji od naprednih procesa obrade procjednih voda.



Slika 4.12. Promjena vrijednosti N po Kjeldahlu nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za *Seriju 1* sa i bez podešavanja pH_0 .



Slika 4.13. Promjena vrijednosti N po Kjeldahlu nakon obrade procjedne vode s PZ i FeZ za Seriju 2 sa i bez podešavanja pH₀.

Rezultati prikazani na slici 4.12. ukazuju da dolazi do neznatnog pada vrijednosti N po Kjeldahlu za Seriju 1 nakon obrade s PZ i FeZ sa i bez podešavanja pH₀ i to za $\approx 4\text{--}50$ mg N/L. Utjecaj mase i vrste zeolita nema velikog utjecaja na smanjenje vrijednosti N po Kjeldahlu. Slično ponašanje je uočeno i za Seriju 2 nakon obrade s PZ i FeZ sa i bez podešavanja pH₀, pri čemu je smanjenje vrijednosti N po Kjeldahlu iznosilo $\approx 68\text{--}90$ mg N/L.

Dakle, uočava se da obrada procjedne vode s PZ i FeZ ima veći utjecaj na smanjenje vrijednosti N po Kjeldahlu za Seriju 2 nego za Seriju 1.

Također, sa slike 4.12. i 4.13. vidljivo je da aeracija više doprinosi smanjenju vrijednosti N po Kjeldahlu za obje Serije nego obrada s PZ i FeZ. Očito je da se N-NH₃ najviše uklanja aeracijom što doprinosi smanjenju vrijednosti N po Kjeldahlu. Stoga bi u daljnjim istraživanjima bilo vrijedno određivati parametar N-NH₃ koji bi zasigurno doprinio detaljnijim objašnjenjima.

4.2.3. Osvrt na višestupanjske porocese obrade procjedne vode

Na temelju rezultata ispitivanih fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja procjedne vode sa odlagališta otpada Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji utvrđeno je da su vrijednosti TDS, BPK₅, KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu u izvornom uzorku iznad dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Prilog 16). Stoga je glavni cilj obrade procjedne vode bio smanjiti vrijednosti ovih parametara ispod dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku.

Postupak aeriranja procjedne vode za *Seriju 1* doprinio je smanjenju vrijednosti N po Kjeldahlu, dok je za *Seriju 2* značajno doprinio smanjenju vrijednosti mutnoće, KPK_{Cr}, BPK₅ i N po Kjeldahlu. Vrijednosti ispitivanih parametara za obje *Serije* su iznad maksimalno dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku zbog čega je aerirana procjedna voda dodatno tretirana sa zeolitom. Učinkovitost aeracije se očitovala u smanjenju vrijednosti promatranih parametara, ali je došlo do porasta pH za obje *Serije* nakon aeracije iznad maksimalno dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku.

Učinkovitost obrade procjedne vode nakon aeracije za *Serije 1* i *2* s PZ i FeZ pratila se sa i bez podešavanja pH₀.

Obrada procjedne vode s PZ i FeZ za *Seriju 1* i *2* sa i bez podešavanja pH₀, najviše doprinosi smanjenju vrijednosti KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu, pri čemu je izraženije za *Seriju 2*. Vrsta i masa zeolita kao i podešavanje pH₀ nema izraženiji utjecaj na smanjenje navedenih parametara. Međutim, uočilo se da podešavanje pH₀ na vrijednost 6,54 te tretiranje sa PZ i FeZ doprinijelo malo većem smanjenju vrijednosti KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu. Podešavanje pH₀ prije obrade s PZ i FeZ je opravdano za *Seriju 2* budući je pH nakon ravnoteže u granicama propisanim Pravilnikom, dok je ravnotežni pH bez podešavanja pH₀ prije obrade sa PZ i FeZ iznad vrijednosti propisane Pravilnikom te je takvu vodu potrebno neutralizirati prije ispuštanja u prirodni recipijent.

Najveći doprinos smanjenju vrijednosti koje su bile iznad dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku (KPK_{Cr}, BPK₅ i N po Kjeldahlu) kao i uklanjanju obojenja (mutnoće) doprinosi obrada procjedne vode s podešavanjem pH₀ na 12,11 i aeracija tijekom 24 sata te se izdvaja kao najbitnija faza obrade procjedne vode. Dodatni doprinos u smanjenju vrijednosti KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu postiže se obradom sa zeolitom.

Uočava se da svim provedenim višestupanjskim procesima nije dobiven efluent zadovoljavajuće kakvoće prema Pravilniku. Stoga se može preporučiti obrada dobivene procjedne vode nakon aeracije za *Seriju 2* s PZ koji je ekonomski isplativiji u odnosu na

FeZ. Da bi se postiglo smanjenje vrijednosti parametara ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku preporuča se obrada procjedne vode kroz više sukcesivnih šaržnih ciklusa sa zeolitom ili razrjeđivanje procjedne vode nakon aeracije te obrada sa zeolitom.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju određenih fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji prije i nakon primjene višestupanjskih procesa obrade izvode se sljedeći zaključci:

- Vrijednosti TSS, BPK₅, KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu u izvornom uzorku su iznad dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Prilog 16) što ukazuje na obavezu obradu procjedne voda prije ispuštanja u prirodni recipijent.
- Temeljem parametara (pH, KPK_{Cr}, BPK₅/KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu) ustanovljeno je da odlagalište otpada Bikarac spada u stabilizirano/staro odlagalište čije procjedne vode visoke koncentracije biološki nerazgradljivih tvari.
- Za *Seriju 1* aeracija značajno doprinosi smanjenju vrijednosti N po Kjeldahlu, dok za *Seriju 2* značajno smanjuje vrijednosti mutnoće, KPK_{Cr}, BPK₅ i N po Kjeldahlu.
- Obrada procjedne vode s PZ i FeZ za *Seriju 1* i *2* sa i bez podešavanja pH₀, najviše doprinosi smanjenju vrijednosti KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu pri čemu vrsta i masa zeolita kao i podešavanje pH nema izraženiji utjecaj na smanjenje navedenih parametara.
- Aeracija procjedne vode za *Seriju 2* izdvaja se kao najučinkovitiji stupanj obrade procjedne vode u višestupanjskom procesu zbog najvećeg doprinosa u smanjenju vrijednosti koje su bile iznad dopuštenih prema Pravilniku (KPK_{Cr}, BPK₅ i N po Kjeldahlu) kao i uklanjanju obojenja (mutnoće). Dodatni doprinos u smanjenju vrijednosti KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu postiže se obradom sa zeolitom.
- Preporuča se obrada procjedne vode primjenom više sukcesivnih šaržnih ciklusa sa zeolitom ili razrjeđivanje procjedne vode nakon aeracije te obrada sa zeolitom.
- Svim provedenim višestupanjskim procesima nije dobiven efluent zadovoljavajuće kakvoće prema Pravilniku. Stoga je preporuka da se procjedna voda nakon aeracije za *Seriju 2* obradi primjenom više sukcesivnih šaržnih ciklusa sa zeolitom ili razrjeđivanjem procjedne vode nakon aeracije te obrada sa zeolitom.

6. PRILOG

Primjer proračuna ukupno raspršenih tvari

Ukupno raspršene tvari (*engl. Total Suspended Solids, TSS*) izračunate su prema formuli:

$$TSS = \frac{m_{f1} - m_{f2}}{V_{uzorka}}$$

gdje je:

TSS – ukupno raspršene tvari, mg/L

m_{f1} – masa filter papira nakon sušenja, g

m_{f2} – masa filter papira prije sušenja, g

V_{uzorka} – volumen uzorka, mL.

Ako je:

$$m_{f1} = 2,7532 \text{ g}$$

$$m_{f2} = 2,6975 \text{ g}$$

$$V_{uzorka} = 100 \text{ mL}$$

slijed:

$$TSS = \frac{2,7532 \text{ g} - 2,6975 \text{ g}}{100 \text{ mL}}$$

$$TSS = 5,57 \cdot 10^{-4} \text{ g/mL}$$

$$TSS = 557 \text{ mg/L} .$$

Rezultat je prikazan u tablici 3.1.

Primjer proračuna ukupno otopljenih tvari

Ukupno otopljene tvari (*engl. Total Dissolved Solids*, TDS) izračunate su prema formuli:

$$TDS = \frac{m_1 - m_2}{V_{uzorka}}$$

gdje je:

TDS – ukupno otopljene tvari, mg/L

m_1 – masa posude i uzorka nakon sušenja, g

m_2 – masa prazne posude prije sušenja, g

V_{uzorka} – volumen uzorka, mL.

Ako je:

$$m_1 = 59,1542 \text{ g}$$

$$m_2 = 59,0643 \text{ g}$$

$$V_{uzorka} = 10 \text{ mL}$$

slijedi:

$$TDS = \frac{59,1542 \text{ g} - 59,0643 \text{ g}}{10 \text{ mL}}$$

$$TSS = 8,99 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$$

$$TSS = 8990 \text{ mg/L} .$$

Rezultat je prikazan u tablici 3.1.

Primjer proračuna petodnevne biokemijske potrošnje kisika, BPK_5

Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) je izračunata prema formuli:

$$BPK_5 = \frac{B_2 - B_1}{R} \cdot 100$$

gdje je:

BPK_5 – petodnevna biokemijska potrošnja kisika, mg O_2/L

B_2 – koncentracija kisika u nultom vremenu, na početku, mg O_2/L

B_1 – koncentracija kisika nakon 5 dana, mg O_2/L

R – razrjeđenje, %.

Vrijednosti B_2 i B_1 izračunaju se iz izraza:

$$\gamma(O_2) = \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot f \cdot 1/4 \cdot M(O_2)}{V_{vode} - V_{reagensa}} \cdot 1000$$

gdje je:

γ – masena koncentracija kisika u uzorku vode, mg O_2/L

$V(Na_2S_2O_3)$ – volumen natrijevog tiosulfata utrošen za titraciju uzorka, mL

$c(Na_2S_2O_3)$ – koncentracija otopine natrijevog tiosulfata, mol/L

f – faktor otopine natrijevog tiosulfata, mL

V_{vode} – volumen Winklerove boce, mL

$V_{reagensa}$ – volumen dodanih reagensa (4 mL), mL

$M(O_2)$ – molarna masa kisika 32 g/mol.

Proračun masene koncentracije kisika u nultom vremenu

Ako je:

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 12,8 \text{ mL}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,025 \text{ mol/L}$$

$$f = 0,9985$$

$$V_{\text{vode}} = 293,83 \text{ mL}$$

$$V_{\text{reagensa}} = 4 \text{ mL}$$

slijedi:

$$\chi(\text{O}_2) = \frac{12,8 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9985 \cdot 1/4 \cdot 32 \text{ g/mol}}{293,83 \text{ mL} - 4 \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$\chi(\text{O}_2) = 8,820 \text{ mg O}_2/\text{L} .$$

Proračun masene koncentracije kisika nakon pet dana inkubacije uzorka

Ako je:

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 12,2 \text{ mL}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,025 \text{ mol/L}$$

$$f = 0,9985$$

$$V_{\text{vode}} = 292,78 \text{ mL}$$

$$V_{\text{reagensa}} = 4 \text{ mL}$$

slijedi:

$$\chi(\text{O}_2) = \frac{12,2 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9985 \cdot 1/4 \cdot 32 \text{ g/mol}}{292,78 \text{ mL} - 4 \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$\chi(\text{O}_2) = 8,420 \text{ mg O}_2/\text{L} .$$

Proračun BPK₅ vrijednosti

Ako je:

Razrjeđenje: 20 mL uzorka na 2 L, R=1%

slijedi:

$$BPK_5 = \frac{8,820 \text{ mg O}_2/\text{L} - 8,420 \text{ mg O}_2/\text{L}}{1\%} \cdot 100$$

$$BPK_5 = 40,00 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Rezultat je prikazan u tablici 3.1.

Primjer proračuna kemijske potrošnje kisika, KPK_{Cr}

Kemijska potrošnja kisika (KPK_{Cr}) određena je prema formuli:

$$KPK_{Cr} = \frac{(b-a) \cdot c(Fe^{2+}) \cdot f(Fe^{2+}) \cdot 1/4 \cdot M(O_2)}{V_{uzorka}} \cdot 1000$$

gdje je:

KPK_{Cr} – kemijska potrošnja kisika, mg O₂/L

a – volumen otopine Fe²⁺ utrošen za titraciju uzorka, mL

b – volumen otopine Fe²⁺ utrošen za titraciju slijepe probe, mL

c – koncentracija otopine Fe²⁺, mol/L

f – faktor otopine Fe²⁺

V_{uzorka} – volumen uzorka, mL

M(O₂) – molarna masa kisika 32 g/mol.

Ako je:

razrjeđenje 5 puta (10 ml uzorka na 50 mL), $R=5$

$$a = 24,97 \text{ mL}$$

$$b = 35,20 \text{ mL}$$

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

$$f = 0,9980$$

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

slijedi:

$$KPK_{Cr} = \frac{(35,20 - 24,97) \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9980 \cdot 32 \text{ g/mol} \cdot 5}{5 \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$KPK_{Cr} = 2041,91 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Primjer proračuna dušika po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu je izračunat prema formuli:

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

gdje je:

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

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

$c(NaOH)$ – koncentracija otopine NaOH, titranta

$f(NaOH)$ – faktor otopine NaOH, titranta

$M(N)$ – molarna masa dušika, 14,007 g/mol

V_{uzorka} – volumen uzorka/slijepe probe.

Ako je:

$$V_{NaOH, SP} = 19,95 \text{ mL}$$

$$V_{NaOH, uzorak} = 12,03 \text{ mL}$$

$$c(NaOH) = 0,1000 \text{ mol/L}$$

$$f(NaOH) = 1,000$$

$$V_{uzorka} = 20 \text{ mL}$$

slijedi:

$$\gamma(N, \text{ mg/L}) = \frac{(19,95 - 12,03) \text{ mL} \cdot 0,1000 \text{ mol/L} \cdot 1,000 \cdot 14 \text{ g/mol} \cdot 1000}{20 \text{ mL}}$$

$$\gamma(N, \text{ mg/L}) = 443,555 \text{ mg N/L} .$$

7. LITERATURA

1. Zakon o otpadu RH NN 178/04, 111/06, 110/07, 60/08, 87/09.
2. *Marija Petković*, Hibridni proces obrade procjedne vode s odlagališta otpada korištenjem zeolita, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, srpanj, 2017.
3. URL: <https://www.seminarski-diplomski.co.rs/ZastitaZivotneSredine/Ekologija-i-Okolis/Sanacija-deponija.doc> (10.06.2018.).
4. *Matea Zoričić*, Fizikalno-kemijske karakteristike procjednih voda s odlagališta otpada Bikarac, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, srpanj, 2014.
5. *I. Smoljko*, Recikliranje krutog materijala, Interna skripta, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, 2016.
6. URL: <http://www.istra-istria.hr/index.php?id=1933> (21.06.2018.).
7. Plan gospodarenja otpadom šibensko-kninske županije za razdoblje 2007.-2015.
URL: <http://sibensko-kninska-zupanija.hr/upload/stranice/2013/07/2013-07-18/66/dokumenti/plan%20gospodarenja%20otpadom-07-15.pdf> (21.06.2018.).
8. NN 85/2007 (16.8.2007.), Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. - 2015.
URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2007_08_85_2652.html
9. URL: http://mzoip.hr/doc/elaborat_zastite_okolisa_84.pdf (10.06.2018.).
10. Glasilo Gradske čistoće Šibenik, studeni, 2011.
11. URL http://cistoca-sibenik.hr/downloads/RCGO_Bikarac_web.pdf.
12. *M. Ugrina*, Laboratorijske Vježbe iz gospodarenja otpadom, Interna skripta, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, 2016.
13. *V. Oreščanin*, Procjedne vode odlagališta otpada – kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, Hrvatske vode **22** (2014) 1-12.
14. *Marin Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita – analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Split, rujan, 2014.
15. URL: https://www.google.hr/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwja_wqaowJncAhUSDuwKHUL1DjIQjRx6BAGBEAU&url=http%3A%2F%2Fwww.svijetzeolita.eu%2Fzeolit-u-medicini%2Fdetoksikacija%2F&psig=AOvVaw1AuDw72o2SmEsEIhrVACKb&ust=1531482837435498 (02.09.2018.).

16. *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.
17. *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.
18. *A. Mojiri, H. A. Aziz, L. Ziyang, Z. Nanwen, R. M. Tajuddin, S. Qarani Aziz, 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) 1-11.
19. *G. Redvers, R. Timm, G. Peters, C. Craing Mowatt*, Treatment of landfill leachate using zeolite, WasteMINZ Conference 2001. URL: <https://www.wasteminz.org.nz/wp-content/uploads/TREATMENT-OF-LANDFILL-LEACHATE-USING-ZEOLITE.pdf> (02.07.2018.)
20. *F. Čoha*, Voda za piće – Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti vode za piće, Privredni pregled, Beograd, 1990.
21. *R. S. Ramalho*, Introduction to Wastewater Treatment Processes, Academic press, New York [etc.], 1977.
22. Velp Scientifica – Operating manual UDK129 - Kjeldahl method to determine total nitrogen on water.
23. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html (31.08.2018)
24. *K. Y. Foo*, An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *J. Hazard. Mater.* **171** (2009) 54-60.
25. *B. Bhalla, M. S., Saini, M. K. Jha*, Characterization of leachate from municipal solid waste (MSW) landfilling sites of Ludhiana, India: A comparative study, *Int J. Eng. Res. Appl.* **2** (2012) 732-745.
26. *D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.