

Obrada procjedne vode odlagališta otpada primjenom šaržnog hibridnog procesa korištenjem prirodnog zeolita

Buzdovačić, Andrea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:855988>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**OBRADA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA
PRIMJENOM ŠARŽNOG HIBRIDNOG PROCESA KORIŠTENJEM
PRIRODNOG ZEOLITA**

ZAVRŠNI RAD

ANDREA BUZDOVAČIĆ

Matični broj: 1254

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

OBRADA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA
PRIMJENOM ŠARŽNOG HIBRIDNOG PROCESA KORIŠTENJEM
PRIRODNOG ZEOLITA

ZAVRŠNI RAD

ANDREA BUZDOVAČIĆ

Matični broj: 1254

Split, rujan 2018.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY**

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING**

**LANDFILL LEACHATE TREATMENT BY BATCH HYBRID
PROCESS USING NATURAL ZEOLITE**

BACHELOR THESIS

ANDREA BUZDOVAČIĆ

Parent number: 1254

Split, September 2018

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Tema rada: je prihvaćena na 3. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 29. 11. 2017.

Mentor: prof. dr. sc. Marina Trgo

Pomoć pri izradi: dr. sc. Marin Ugrina

OBRADA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA PRIMJENOM ŠARŽNOG HIBRIDNOG PROCESA KORIŠTENJEM PRIRODNOG ZEOLITA

Andrea Buzdovačić, broj indeksa 1254

Sažetak: Provedena je obrada procjedne vode odlagališta otpada Bikarac šaržnim hibridnim procesom koji se sastoji od više faza: obrade hidratiziranim vapnom uz namještanje pH vrijednosti, aeraciju tijekom 24 sata te sorpciju na prirodnom zeolitu. Izvorna procjedna otpadna voda je analizirana te je iz omjera vrijednosti BPK₅/KPK zaključeno da se radi o srednje starom odlagalištu, gdje je razgradnja organske tvari uznapredovala. Primjenom postupka s vapnom uz namještanje pH vrijednosti i aeraciju dobiveno je značajno smanjenje koncentracije pokazatelja kakvoće procjedne vode. Obradom sa zeolitom dobiveno je dodatno smanjenje pokazatelja, međutim sa znatno manjim učinkom u odnosu na prethodnu obradu. Tako je hibridnim procesom sadržaj dušika po Kjeldalhu smanjen za 79,34 %, vrijednost KPK za 47,28 %, mutnoća za 64,09 % a el. provodnost za 38,12 %. Navedene vrijednosti su iznad dopuštenih za ispust u prirodne vodotoke, međutim zadovoljavaju kriterije za ispust u sustav javne odvodnje.

Ključne riječi: procjedna voda odlagališta otpada, zeolit, šaržni hibridni postupak

Rad sadrži: 44 stranice, 19 slika, 6 tablica, 18 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. Dr. sc. Marin Ugrina	član
3. Prof. dr. sc. Marina Trgo	član, mentor

Datum obrane: 27. rujna 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study **Chemical Technology: Chemical Engineering**

Scientific area: technical sciences

Scientific field: chemical engineering

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

Menthor: Marina Trgo, PhD, full prof.

Technical assistance: Marin Ugrina, PhD

LANDFILL LEACHATE TREATMENT BY BATCH HYBRID PROCESS USING NATURAL ZEOLITE

Andrea Buzdovačić, indeks no. 1254

Abstract: Landfill leachate from the Bikarac landfill has been treated by batch hybrid process consisted of few phases: treatment with lime with pH adjustment, aeration during 24 hours and sorption by natural zeolite. Original leachate sample has been analysed where BOD₅/COD ratio characterized landfill as middle old age with progressive degradation of organic matter. Treatment with lime, pH adjustment and aeration achieved successful decrease of parameters of the leachate quality. Treatment with natural zeolite also contributed to decrease of parameters, but in lower efficiency. Overall hybrid process shows very good removal efficiency for Kjeldahl nitrogen, even 79,34 %, COD 47,28 %, turbidity 64,09 % and conductivity 38,12 %. Mentioned values are over maximal allowed limit for discharge into natural waters, but are suitable for discharge into sewage systems.

Keywords: landfill leachate, zeolite, batch hybrid method

Thesis contains: 44 pages, 19 figures, 6 tables, 18 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ladislav Vrsalović, PhD,
2. Marin Ugrina, PhD,
3. Marina Trgo, PhD,

full prof., chair person
member, research associate
full prof., supervisor

Defence date: 27th September 2018

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Trgo u razdoblju od ožujka do rujna 2018. godine. Izvedba rada financirana je sredstvima projekta HRZZ-NAZELLT IP-11-2013-4981.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo na predloženoj temi, stručnoj pomoći i uloženom trudu tijekom izrade ovog završnog rada. Također se zahvaljuem dr. sc. Marinu Ugrini i dr.sc. Ivoni Nuić na pomoći u eksperimentalnom dijelom rada.

Andrea Buzdovačić

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- 1) Uzorkovati kompozitni uzorak procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac, tijekom 16. i 17. ožujka 2018.
- 2) Odrediti fizikalno-kemijske karakteristike kompozitnog uzorka procjedne vode preko slijedećih parametara: pH, el. provodnost, mutnoća, isparni ostatak, KPK, BPK₅ i dušik po Kjeldahlu.
- 3) Polazni uzorak procjedne vode obraditi dodatkom hidratiziranog vapna uz podešavanje pH vrijednosti na 12,26 i aeraciju tijekom 24 sata.
- 4) Odrediti fizikalno-kemijske karakteristike uzorka nakon obrade preko slijedećih parametara: pH, el. provodnost, mutnoća, KPK, BPK₅ i dušik po Kjeldahlu.
- 5) Dobiveni uzorak obraditi dvostupanjskim šaržnim postupkom korištenjem prirodnog zeolita.
- 6) Odrediti fizikalno-kemijske karakteristike uzorka nakon prvog i drugog stupnja obrade zeolitom šaržnim postupkom preko slijedećih parametara: pH, el. provodnost, mutnoća, KPK i dušik po Kjeldahlu.
- 7) Temeljem dobivenih rezultata, izvesti zaključke o učinkovitosti obrade procjedne vode s odlagališta otpada šaržnim hibridnim procesom korištenjem prirodnog zeolita.

SAŽETAK

Provedena je obrada procjedne vode odlagališta otpada RCGO Bikarac šaržnim hibridnim procesom koji se sastoji od više faza: obrade hidratiziranim vapnom uz namještanje pH vrijednosti, aeraciju tijekom 24 sata te sorpciju na prirodnom zeolitu. Izvorna otpadna voda je analizirana, te je iz omjera vrijednosti BPK₅/KPK zaključeno je da se radi o srednje starom odlagalištu, gdje je razgradnja organske tvari uznapredovala. Primjenom postupka s vapnom uz namještanje pH vrijednosti i aeraciju dobiveno je značajno smanjenje koncentracije pokazatelja kakvoće procjedne vode. Obradom sa zeolitom dobiveno je dodatno smanjenje pokazatelja, međutim sa znatno manjim učinkom u odnosu na prethodnu obradu. Tako je hibridnim procesom sadržaj dušika po Kjeldalhu smanjen za 79,34 %, vrijednost KPK za 47,28 %, mutnoća za 64,09 % a el. provodnost za 38,12%. Navedene vrijednosti su iznad dopuštenih za ispust u prirodne vodotoke, međutim zadovoljavaju kriterije za ispust u sustav javne odvodnje.

Ključne riječi: procjedna voda odlagališta otpada, zeolit, šaržni hibridni postupak.

SUMMARY

Landfill leachate from the RCGO Bikarac has been treated by batch hybrid process consisted of few phases: treatment with lime with pH adjustment, aeration during 24 hours and sorption by natural zeolite. Original leachate sample has been analysed where BOD₅/COD ratio characterized landfill as middle old age with progressive degradation of organic matter. Treatment with lime, pH adjustment and aeration achieved successful decrease of parameters of the leachate quality. Treatment with natural zeolite also contributed to decrease of same parameters, but in lower efficiency. Overall hybrid process shows very good removal efficiency for Kjeldahl nitrogen, even 79,34 %, COD 47,28 %, turbidity 64,09 % and conductivity 38,12 %. Mentioned values are over maximal allowed limit for discharge into natural waters, but are suitable for discharge into sewage systems.

Keywords: landfill leachate, zeolite, batch hybrid method.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. Odlagališta otpada	4
1.2. Procjedne vode odlagališta otpada	6
1.3. Metode obrade procjenih voda	8
1.3.1. Biološke metode pročišćavanja procjednih voda	10
1.3.2. Fizikalno-kemijske metode pročišćavanja procjednih voda	11
1.3.3. Napredne metode pročišćavanja procjednih voda	12
1.4. Primjena prirodnih zeolita u obradi procjednih voda s odlagališta otpada	14
1.4.1 Prirodni zeoliti	14
1.4.2. Izvedbe obrade procjedne vode odlagališta otpada prirodnim zeolitom	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO	16
2.1. Uzorkovanje procjedne vode odlagališta otpada	18
2.2. Određivanje fizikalno-kemijskih karakteristika procjedne vode odlagališta otpada	18
2.3. Obrada procjedne vode odlagališta hidratiziranim vapnom uz podešavanje pH i aeraciju	27
2.4. Obrada procjedne vode sa zeolitom šaržnim postupkom	28
3. REZULTATI	29
3.1. Rezultati analize uzorka procjedne vode odlagališta otpada	30
3.2. Rezultati analize uzorka procjedne vode odlagališta otpada nakon obrade hidratiziranim vapnom i uz aeraciju	30
3.3. Rezultati analize uzorka procjedne vode odlagališta otpada nakon prvog stupnja obrade prirodnim zeolitom	31
3.4. Rezultati analize uzorka procjedne vode odlagališta otpada nakon drugog stupnja obrade prirodnim zeolitom	31
4. RASPRAVA	32
4.1. Analiza rezultata obrade procjedne vode odlagališta otpada	33
4.2. Analiza rezultata obrade procjedne vode s prirodnim zeolitom šaržnim hibridnim postupkom nakon prvog i drugog stupnja obrade	33

4.2.1. Analiza rezultata pH	34
4.2.2. Analiza rezultata električne provodnosti	34
4.2.3. Analiza rezultata mutnoće	35
4.2.4. Analiza rezultata KPK	36
4.2.5. Analiza rezultata dušika po Kjeldahlu	37
4.3. Analiza učinka uklanjanja štetnih tvari iz procjede vode odlagališta otpada primjenom šaržnog hibridnog procesa korištenjem prirodnog zeolita	38
5. ZAKLJUČCI	40
6. LITERATURA	42

UVOD

Otpad je jedan od ključnih problema moderne civilizacije i neizbježna posljedica našeg načina života. Samo u jednoj godini u Hrvatskoj nastaje 9 milijuna tona otpada što postaje veliki problem, prijeti izravno zdravlju ljudi, posredno onečišćuje okoliš jer čak 37% otpada završi na divljim odlagalištima i postaje smeće. Po definiciji, otpad su sve tvari ili predmeti koje je posjednik odbacio ili namjerava odbaciti. Ako se otpad ponovno ne upotrijebi za dobivanje novih sirovina ili energije nego završi na odlagalištu otpada, postaje proizvod neprimjerenog ljudskog ponašanja. Otpad neće postati smeće ako s njim postupamo odgovorno i prema zakonskim propisima. Jedan od osnovnih preduvjeta za iskorištenje otpada je odvojeno prikupljanje svake pojedine vrste otpada.¹

Najjednostavnija ali i najneprihvatljivija metoda zbrinjavanja otpada je odlaganje na odlagališta otpada. Na njima se sakuplja komunalni otpad, često i dio opasnog otpada, a ne primjenjuju nikakve mjere zaštite okoliša. U današnje vrijeme sve veći trend postaje odlaganje otpada na nadzirana (sanitarna) odlagališta. To su objekti izgrađeni i opremljeni za trajno, kontrolirano, organizirano i sigurno odlaganje otpada čiji je cilj ukloniti ili smanjiti štetni utjecaj proizvoda razgradnje otpada (procjednih voda i odlagališnih plinova) na okoliš. Procjedna voda odlagališta otpada nastaje procjeđivanjem oborinskih voda kroz tijelo odlagališta prilikom čega dolazi do ekstrakcije topljivih, koloidnih i suspendiranih tvari iz otpada. Takva voda je opterećena organskim, anorganskim štetnim tvarima, mikrobiološkim onečišćenjem, teškim metalima, ksenobioticima, itd. Procjedna voda odlagališta otpada spada među najproblematičnije vrste otpadnih voda, gledano sa aspekta toksičnosti, kao i u smislu izbora odgovarajućih metoda za njihovo pročišćavanje. Svako odlagalište otpada zahtijeva prilagođen način pročišćavanja procjedne vode, kako bi ta voda zadovoljila standarde za ispuštanje u sustav javne odvodnje ili u površinske vode.¹

Centar za gospodrenje otpadom Šibensko-kninske županije Bikarac opremljen je drenažnim sustavom i bazenom za prikupljanje procjednih voda iz kojeg ta voda ide na obradu SBR uređajem (*engl. Sequencing Batch Reactor*) s aktivnim ugljenom.

Procjedne vode odlagališta otpada predstavljaju sustav čiji se sastav i količina značajno mijenjaju u toku životnog vijeka odlagališta, a odabir sustava za pročišćavanje ovisan je o traženom učinku pročišćavanja.

Prirodni zeoliti su se pokazali kao materijali kojima se iz otpadnih voda mogu učinkovito ukloniti različite štetne tvari (teški metali, amonijak, radioaktivni ioni, itd.). Također, mogu se modificirati s površinski aktivnim tvarima čime se poboljšava učinak pročišćavanja. Zbog toga su znanstvena istraživanja u novije vrijeme usmjerena prema primjeni prirodnih i modificiranih zeolita u svrhu pročišćavanja onečišćenih voda, pa tako i pročišćavanja voda odlagališta otpada.²

1. OPĆI DIO

1.1. Odlagališta otpada

Odlagališta otpada su građevine namijenjene za trajno odlaganje otpada, kao organizirane komunalne djelatnosti. Dijele se na divlja, nesanitarna i sanitarna odlagališta.³

Divlja (ilegalna) odlagališta nastaju neodgovornim odlaganjem i bacanjem otpada. To je najstarija "tehnologija" postupanja s otpadom. Otpad se odlaže bez ikakve obrade i evidencije o sastavu odlagališta. U Hrvatskoj ima više od 500 ilegalnih odlagališta.⁴

Nesanitarna odlagališta (slika 1.1) su odlagališta na kojima se sakuplja komunalni otpad, često i dio opasnog otpada, a ne primjenjuju se nikakve mjere zaštite okoliša. Tako neodgovorno odloženi otpad ugrožava okoliš i zdravlje ljudi. Glodavci i insekti prenose razne bolesti, šire se neugodni mirisi, a mogući su požari i eksplozije. Raspadom organskih tvari nastaju staklenički plinovi te dolazi do onečišćenja tla, vode i zraka. Naknadna sanacija takvih odlagališta je dugotrajna i vrlo skupa.⁴



Slika 1.1. Nesanitarno odlagalište otpada⁵

Sanitarna odlagališta su objekti izgrađeni za trajno, kontrolirano, organizirano i sigurno odlaganje otpada. To je najbolje moguće i najsigurnije rješenje za odlaganje otpada, jer uglavnom ne ugrožava okoliš. U sanitarna odlagališta ubrajamo i ispravno sanirana nesanitarna odlagališta.⁴

Lokacija sanitarnog odlagališta mora:

- biti ni preblizu ni predaleko od grada kako bi bilo dostupno prijevozu i bilo omogućeno korištenje nakon zatvaranja odlagališta (park, rekreacijska zona...)
- imati dovoljno tla za dnevno prekrivanje otpada
- biti dovoljno velika za prihvata otpada u određenom roku
- imati eventualno prostor za "tvornicu prerade otpada"
- imati zadovoljavajuću topografiju, manji nagib terena osigurava manji utjecaj erozije, stoga su povoljne visoravni, blage padine, eventualno doline
- imati povoljnu geografiju i što nepropusnije stijene
- imati povoljnu hidrologiju, razina vode mora biti što niža i sa što manje oscilacija razine. Ne smije biti vodoplavno područje. Podzemne vode se ne smiju koristiti za vodoopskrbu, a kontrolu kakvoće podzemne vode potrebno je kontrolirati do 10 metara ispod dna odlagališta (pri izgradnji se ugrađuju pijezometrijske cijevi).

Sanitarna odlagališta (slika 1.2.) se grade u fazama, tako da se uz minimalna ulaganja može početi zbrinjavati otpad usporedno s izgradnjom slijedećih faza.

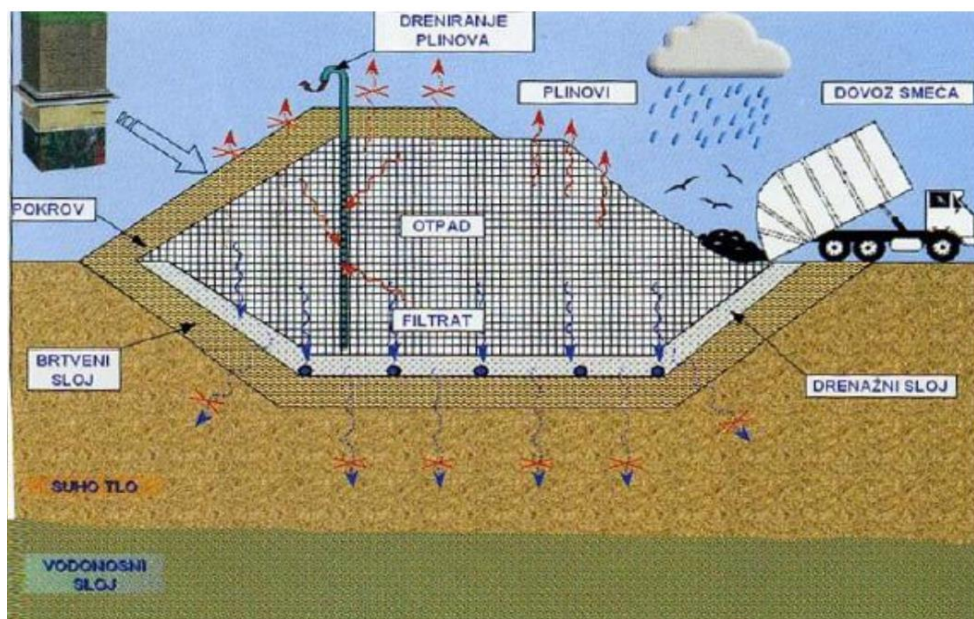
Faze odlaganja otpada:

1. Razastiranje otpada u tankim slojevima
2. Zbijanje otpada na što manji volumen
3. Prekrivanje otpada slojem zemljanog materijala.⁴

Otpad se svakodnevno razastire u tankom sloju i sabija kompaktorima, a na kraju dana taj sloj otpada se prekriva svježim slojem zemlje. Tako se ograničava pristup insektima, glodavcima i drugim životinjama, smanjuje se mogućnost požara i širenja neugodnih mirisa. Kada se cijeli prostor odlagališta ispuni prekriva se konačno vrlo zbijenim glinenim slojem, koji sprječava prodiranje oborinskih voda u odloženi otpad i omogućava njezinu sigurnu odvodnju. Sve vrijeme rada odlagališta otpada i nakon zatvaranja mora se nadzirati kakvoća podzemnih voda i zraka.⁴

Veliki problem odlagališta otpada je stvaranje bioplina koji nastaje anaerobnim biološkim procesom iz organske komponente otpada, on se sakuplja i spaljuje ili se

koristi kao energent. Kada se odlagalište zatvori oprema za spaljivanje ili pretvorbu u energiju mora ostati u upotrebi još godinama, dok se razvija biopljin.



Slika 1.2. Poprečni presjek sanitarnog odlagališta otpada⁴

1.2. Procjedne vode odlagališta otpada

Procjedne vode se pojavljuju izvan tijela odlagališta otpada kad je unutarnji sadržaj vlage u otpadu veći od kapaciteta njenog vezanja. Količina procjednih voda može značajno varirati između različitih odlagališta, a na to utječu sljedeći čimbenici:

1. Karakteristike odloženog otpada, prvenstveno primarni sadržaj vlage
2. Makroklimatske i mikroklimatske osobine lokacije
3. Lokalni hidrološki i hidrogeološki uvjeti terena
4. Stupanj uređenja odlagališta te tehnologija zbrinjavanja otpada.⁶

Procjedne vode su smeđe do crne koloidne otopine koje nastaju cirkulacijom oborinske vode kroz tijelo odlagališta otpada te biokemijskim procesima u otpadu u toku njegove razgradnje. Neugodnog su mirisa, visoke vodljivosti, s visokim organskim opterećenjem. Procjedne vode su također karakterizirane visokom koncentracijom amonijaka koji nastaje razgradnjom proteina u tijelu odlagališta otpada te visokim vrijednostima koncentracija teških metala.⁶

Obzirom na starost odlagališta, razlikujemo pet faza razgradnje otpada od početka odlaganja do stabilizacije (tablica 1.1.), a ovisno o fazi ovisi i sastav eluata. U svježem odloženom otpadu, koji je u dobrom kontaktu sa zrakom, dominira aerobna faza razgradnje koja traje dok ima raspoloživog kisika. Odlaganjem novih slojeva otpada koji prekrivaju stari te periodičnim prekrivanjem zemljom zatvori se doticaj svežeg zraka. Kada se potroši i zrak zarobljen u šuplinama otpada prestaje aerobna faza, a postaje dominantna fermentativna faza razgradnje čiji su krajnji produkti ugljikov(IV) oksid, vodik, amonijak i organske kiseline. Na mladim odlagalištima s visokim sadržajem biorazgradive organske tvari odvija se proces brze anaerobne razgradnje, a glavni produkt razpada (95%) su lako isparljive masne kiseline. Povećan sadržaj vlage u otpadu ima pozitivan učinak na ovaj proces. U sljedećoj metanogenetskoj fazi, metanogeni mikroorganizmi razgrađuju masne kiseline u bioplin. U fazi metanogeneze u procjedinim vodama dominira organska tvar visoke molekulske mase, koja nije podložna biorazgradnji. Kada se potroše organske kiseline nastale u ranim fazama i završi metanogeneza ponovno se uspostavljaju (mikro)aerobni uvjeti i ostatak metana se metabolitira u ugljikov dioksid i vodu.⁶

Tablica 1.1. Vrijednosti fizikalno-kemijskih karakteristika na temelju kojih se provodi klasifikacija procjedinih voda prema starosti odlagališta.⁷

Parametri	Mlado	Srednje	Stabilizirano
Dob (godine)	<5	5-10	>10
pH	<6,5	6,5 – 7,5	>7,5
KPK (mg/L)	>10 000	4 000 – 10 000	<4 000
BPK ₅ /KPK	0,5 – 1,0	0,1 – 0,5	<0,1
Amonijakalni dušik (mg/L)	<400	-	>400
Dušik po Kjeldahlu (g/L)	0,1-0,2	-	-
TOC/KPK	<0,3	0,3 – 0,5	>0,5
Teški metali	nisko do srednje	nisko	nisko
Biorazgradljivost	važna	srednje	nisko

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

U procjednim vodama odlagališta otpada uglavnom se nalaze sljedeći spojevi:

- Spojevi s dušikom - u organski vezanom obliku ili u obliku amonijaka, predstavljaju najveći postotak organskih spojeva u procjednim vodama odlagališta otpada i nastaju biorazgradnjom prisutnih organskih tvari. Dušik u nitratnom obliku troši se u aerobnim uvjetima i zato je prisutan u niskim koncentracijama.
- Spojevi s fosforom - uključeni su u fizikalne, kemijske i mikrobiološke transformacije. Topljivost im ovisi o pH vrijednosti i prisutni su u malim koncentracijama
- Teški metali: javljaju se određene koncentracije Al, As, Ba, Fe, Cd, Co, Ag, Pb i Hg
- Kationi - najčešći kationi koji se javljaju su Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Reagiraju jedni s drugima i s kationima iz otpada stvarajući komplekse
- Anioni - Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} i HCO_3^- se samo djelomično transformiraju.
- Organsko onečišćenje
- Klorirani ugljikovodici i pesticidi
- Specifični organski spojevi: aromatski ugljikovodici, fenoli, klorirani alifatski spojevi koji se obično nalaze u tragovima.⁸

1.3. Metode obrade procjenih voda

Zbog kompleksnosti sastava su teško obradive i da bi se postigla propisana kakvoća izlaznog efluenta (tablica 1.2.) potrebna je primjena kombinacije metoda obrade. BPK₅, KPK, ukupni fosfor i i ukupni dušik se ne ograničavaju Pravilnikom ako uređaj za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda postiže stupanj pročišćavanja u skladu s odredbama Pravilnika.⁹

Metode pročišćavanja procjednih voda odlagališta otpada mogu se podijeliti na konvencionalne i napredne metode.⁸

Tablica 1.2. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari procjednih voda odlagališta neopasnog otpada.⁹

POKAZATELJI	IZRAŽENI KAO	JEDINICA	POVRŠINSKE VODE	SUSTAV JAVNE ODVODNJE
FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI				
1. Temperatura		°C	30	40
2. pH-vrijednost			6,0-9,0	6,5-9,5
3. Suspendirane tvari		mg/L	25	(a)
EKOTOKSIKOLOŠKI POKAZATELJI				
4. Toksičnost na dafnije	LID _D *	Faktor razrjeđenja	3	-
5. Toksičnost na svjetleće bakterije	LID _L *	Faktor razrjeđenja	4	-
ORGANSKI POKAZATELJI				
6. BPK ₅	O ₂	mg/L	20	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
7. KPK	O ₂	mg/L	100	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
8. Ukupni organski ugljik (TOC)	C	mg/L	30	-
9. Teško hlapljive lipofilne tvari (ukupna ulja i masti)		mg/L	20	100
10. Ukupni ugljikovodici		mg/L	10	30
11. Adsorbilni organski halogeni (AOX)		mg/L	0,5	0,5
12. Lakohlapljivi aromatski ugljikovodici (BTX)		mg/L	0,1	1,0
13. Fenoli		mg/L	0,1	10,0
ANORGANSKI POKAZATELJI				
14. Amonij	N	mg/L	5	-
15. Nitrati	N	mg/L	2	-
16. Nitriti	N	mg/L	1	10
17. Ukupni dušik	N	mg/L	15	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
18. Ukupni fosfor	P	mg/L	2 (1 jezera)	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
19. Arsen	As	mg/L	0,1	0,1
20. Bakar	Cu	mg/L	0,5	0,5
21. Barij	Ba	mg/L	5	5
22. Cink	Zn	mg/L	2	2
22. Kadmij	Cd	mg/L	0,1	0,1
23. Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	0,5
24. Krom (VI)	Cr	mg/L	0,1	0,1
25. Mangan	Mn	mg/L	2	4
26. Nikal	Ni	mg/L	0,5	0,5
27. Olovo	Pb	mg/L	0,5	0,5
28. Selen	Se	mg/L	0,02	0,1
29. Željezo	Fe	mg/L	2	10
30. Živa	Hg	mg/L	0,01	0,01

Konvencionalne metode podrazumijevaju biološku i fizikalno-kemijsku obradu, adsorpciju i stripiranje. Napredne metode uključuju kemijsku oksidaciju uključujući i napredne oksidacijske procese, membranske tehnologije te elektrokemijsku obradu.⁸

1.3.1. Biološke metode pročišćavanja procjednih voda

Biološka obrada se koristi kako bi se smanjio sadržaj organske tvari i dušika u procjednoj vodi. Ova vrsta obrade koristi mikororganizme koji razgrađuju neželjene tvari i spojeve u biomasu i plin. Biološka obrada se obično koristi zbog svoje jednostavnosti te se najčešće koristi za obradu procjednih voda s visokom vrijednosti BPK pokazatelja. Biološke metode obrade dijele se na aerobne i anaerobne metode.⁹

Aerobnom obradom procjednih voda dolazi do djelomičnog uklanjanja biorazgradljivih organskih tvari i nitrifikacije amonijaka. Nitrifikacija je biokemijski proces kod kojeg dušične bakterije pretvaraju amonijak u nitrite, a zatim u nitrate. Amonijak u procjednim vodama nastaje hidrolizom bjelančevina i aminokiselina koje su otopljene u vodi.⁸ Postoje različite izvedbe aerobnih metoda.

Proces s aktivnim muljem najčešća je metoda obrade komunalnih otpadnih voda pa tako i za kombiniranu obradu procjednih i komunalnih otpadnih voda. Iako je ova metoda najekonomičnija i najjednostavnija nije se pokazala zadovoljavajućom za obradu procjedne vode odlagališta otpada jer je osjetljiva na visoke koncentracije amonijakalnog dušika i teških metala te na niske vrijednosti BPK/KPK, dugo vrijeme aeracije i sporo taloženje nastalog mulja.⁷

Aerirane lagune su prirodne depresije ili umjetno uređeni prostori u koje se ispušta otpadna voda koja se pročišćava djelovanjem algi i bakterija. Kod aerirane lagune na efikasnost uklanjanja onečišćujućih tvari značajno utječe temperatura, proces je dugotrajan, a kvaliteta izlaznog efluenta najčešće ne zadovoljava uvjete za ispust u okoliš.⁷

SBR (*engl. Sequencing batch reactor*) predstavlja diskontinuirani postupak obrade u kojem se u jednom bioreaktoru zasebno odvijaju pojedini stupnjevi obrade. Pogodna je za postupak nitrifikacije-denitrifikacije jer pruža operacijski režim koji omogućuje istodobnu oksidaciju organskog ugljika i nitrifikaciju.⁸

FBR postupak (*eng. fluidized bed reactor*) se bazira na primjeni suspendiranih poroznih polimernih nosača koji se nalaze u stalnom gibanju u aeracijskom tanku, dok aktivna biomasa raste na njima u formi biofilma. Manja osjetljivost na toksične tvari, brže

taloženje mulja te veća koncentracija biomase predstavljaju osnovne prednosti ove metode u odnosu na SBR.⁸

Anaerobne metode su biološke metode u kojima se bez prisustva kisika uz pomoć mikroorganizama, otopljeni sastojci i netopljive čestice organskog podrijetla u vodi ili mulju razgrađuju u bioplin kojeg čine metan i ugljikov dioksid. Anaerobna obrada je posebno pogodna za procjedne vode s novijih odlagališta otpada i druge otpadne vode opterećene organskim spojevima. Za anaerobne metode obrade mogu se koristiti različiti reaktori, poput AF (*engl. Anaerobic Filters*), SBR uređaj (*engl. Sequencing Batch Reactor*) ili UASB (*engl. Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*). Prednost anaerobne metode obrade je mogućnost korištenja nastalog metana iz bioplina kao energenta.¹⁰

1.3.2. Fizikalno-kemijske metode pročišćavanja procjednih voda

Fizikalno-kemijskim metodama mogu se učinkovito ukloniti različita onečišćivala prisutna u procjednim vodama. Općenito, ove metode uključuju primjenu odgovarajućih kemijskih sredstava kako bi se potaklo taloženje ili omogućilo odvajanje onečišćenja flotacijom, flokulacijom ili adsorpcijom.

Flotacija je postupak odjeljivanja hidrofobne čvrste tvari od hidrofilnih pomoću mjehurića zraka. Propuhivanjem zraka kroz suspenziju, u koju su dodane tvari za lakše stvaranje pjene, stvaraju se mjehurići zraka koji se hvataju na hidrofobnu tvar i iznose je na površinu.¹¹

Koagulacija/flokulacija su fizikalno-kemijski postupci koji se temelje na električnim svojstvima koloidnih suspenzija, odnosno narušavanju dvostrukog sloja i zeta potencijala između površine flokule i okolne tekuće faze.¹¹ 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.¹² Koagulacija i flokulacija su uspješno korištene u obradi stabilizirane i stare procjedne vode odlagališta otpada.

Adsorpcija je sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže (adsorbira) molekule plina ili otopljene tvari iz otopina (adsorbant),

formirajući tako sloj adsorbata. Obrada vode adsorpcijom primjenjuje se za uklanjanje različitih organskih onečišćivala, posebice postojećih, toksičnih i biološki nerazgradljivih kao i za uklanjanje tvari nepoželjnog mirisa i boje.⁷

Stirpiranje se temelji na protustrujnom cirkuliranju zraka i onečišćene vode uz povećanje međufazne površine pomoću punila te se najčešće koristi za uklanjanje hlapivih organskih spojeva i amonijevih spojeva. Nedostatak stripiranja je provođenje procesa u lužnatom pH području i relativno visokoj temperaturi. Izlazna plinska faza se mora dodatno obraditi kako bi se sprječio negativan utjecaj na okoliš zbog emisije plinova u atmosferu.¹³

Kemijsko taloženje se često koristi za uklanjanje bionerazgradivih organskih spojeva i teških metala iz procjednih voda. Tijekom kemijskog taloženja, otopljeni ioni u otopini se prevode u čvrstu fazu kemijskom reakcijom. Kao sredstvo za taloženje koriste se magnezijev fosfat ($Mg_3(PO_4)_2$) ili hidratizirano vapno ($Ca(OH)_2$) ovisno o spojevima koje je potrebno ukloniti.

1.3.3. Napredne metode pročišćavanja procjednih voda

Sa sve strožim zahtjevima za kvalitetom obrađene vode prije ispuštanja u prirodne prijemnike konvencionalne metode obrade nisu dovoljne za postizanje razine obrade posebice u slučaju procjednih voda starijih odlagališta koje su stabilnije i teže biorazgradljive. Stoga su razvijene napredne metode pročišćavanja procjednih voda.

Od **membranskih metoda** koriste se mikro-, nano- i ultrafiltracija te reverzna osmoza. Mikrofiltracija (MF) se koristi za predobradu procjedne vode u svrhu izdvajanja suspendirane tvari i koloidnih čestica prije završne obrade nekom drugom membranskom metodom ili u kombinaciji s kemijskom obradom. Iako je ultrafiltracija (UF) vrlo efikasna u uklanjanju makromolekula, efikasnost ove metode je vezana uz vrstu materijala membrane. Zbog mogućnosti uklanjanja molekula veće molekulske mase često se koristi kao predtretman prije reverzne osmoze. Nanofiltracijom (NF) se postiže visok stupanj uklanjanja organskog, anorganskog i mikrobiološkog onečišćenja. Od svih membranskih tehnologija reverzna osmoza (RO) se pokazala najučinkovitijom za obradu procjednih voda. Primjenom membranskih tehnologija postižu se zadovoljavajući rezultati u uklanjanju kako organskog tako i anorganskog onečišćenja,

posebno u slučaju korištenja nanofiltracije i reverzne osmoze. Međutim, glavni nedostatak membranskih tehnologija je potreba predtretmana te pojava začepjenja što dodatno povećava troškove obrade. Reverzna osmoza također zahtijeva znatan utrošak energije zbog visokih tlakova (iznad 10 MPa) potrebnih u procesu pročišćavanja.⁸

Elektrokemijske metode podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Ovisno o koncepciji sustava razlikujemo elektrokoagulaciju, elektroflotaciju, elektrooksidaciju te elektrodijalizu. Od klasične koagulacije, flotacije i oksidacije se ne razlikuju po mehanizmu pročišćavanja, već po tome što se potrebne tvari za vezanje onečišćujućih tvari generiraju *in situ*, u elektrokemijskoj ćeliji. Kada su u pitanju kompleksni efluenti kao što su procjedne vode kombiniraju se sve navedene metode. Elektrokoagulacijom i elektroflotacijom se postiže uklanjanje visoko molekularnih huminskih kiselina i suspendirane tvari što se manifestira kroz značajno uklanjanje boje i mutnoće. Na ovaj način, ovisno o vrsti elektroda, uklanjaju se i teški metali, fosfati i fluoridi. Elektrooksidacija se primjenjuje za teško razgradljive organske tvari male molekulske mase (fulvinske kiseline) te oksidaciju amonijaka, dok se elektoredukcija koristi za uklanjanje nitrata, nitrita i eventualno prisutnog Cr^{6+} . Svi navedeni procesi mogu se odvijati istovremeno u elektrokemijskoj ćeliji.⁸

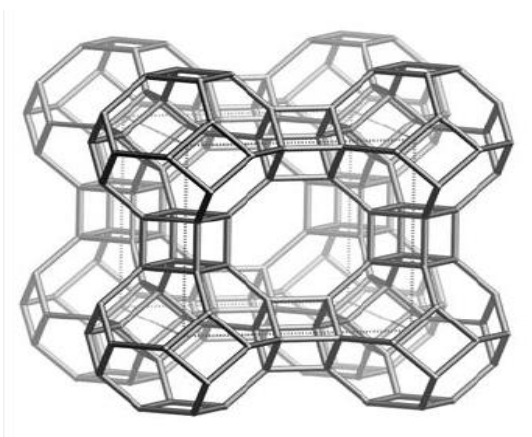
Permeabilna reaktivna barijera (PRB) predstavlja pregradu ispod površine tla postavljenu okomito na smjer kretanja procjedne vode s ciljem uklanjanja onečišćujućih tvari iz procjedne vode. Barijera je vodopropusna, što znači da je ispunjena materijalom koji omogućava procjednoj vodi da nesmetano protječe kroz nju. Materijal u barijeri zadržava onečišćujuće kemijske tvari ili ih svojim aktivnim djelovanjem transformira i degradira u neškodljive tvari. Izbor materijala kojim se barijera puni ovisi o vrsti onečišćujuće tvari u procjednoj vodi. Prednosti korištenja PRB je niska količina potrebne energije i sposobnost tretiranja različitih onečišćujućih tvari. Glavni nedostatak korištenja PRB je dugotrajnost procesa u odnosu na druge metode remedijacije i potreba za zamjenom ili regeneracijom materijala u barijeri nakon zasićivanja onečišćujućom tvari.¹⁴

1.4. Primjena prirodnih zeolita u obradi procijednih voda s odlagališta otpada

1.4.1 Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su hidratizirani mikroporozni alumosilikati s otvorenom trodimenzionalnom kristalnom strukturom sačinjenom od aluminijskih i silicijevih atoma spojenih preko zajedničkih kisikovih atoma. Nastali su kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija te su se istaložili kao vulkanske nakupine i stijene te se u velikim količinama nalaze u oceanima. Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Alex Cronstadt 1756. godine. Budući da je mineral bubrio kada se grijao u plamenu puhaljke, nazvao ga je zeolit što dolazi od grčke riječi zeo i lithos koje znače kipjeti i kamen. Najrasprostranjeniji prirodni zeolit je klinoptilolit.¹⁵

Struktura klinoptilolita sastoji se od trodimenzionalne mreže $(\text{SiO}_4)^{4-}$ i $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetraedara spojenih kisikovim atomima. Radi neutralizacije negativnog naboja u $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetraedru u strukturnu rešetku ugrađuju se alkalijski i zemnoalkalijski kationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) ulazeći u šupljine i kanale gdje pokazuju veliku pokretljivost i mogu se izmijeniti s ionima iz otopine u dodiru sa zeolitom. Proces ionske izmjene je reverzibilan i praćen stvaranjem slabih Van der Waalsovih veza između zeolita i metalnog iona.¹⁵



Slika 1.3. Prostorna struktura zeolita¹⁶

Veliku primjenu prirodni zeoliti imaju u pročišćavanju otpadnih, pitkih, površinskih i podzemnih voda i u tom području proveden je znatan broj istraživanja. Proces pročišćavanja temelje se na procesima ionske izmjene ili adsorpcije na površinu modificiranih zeolita stvaranjem više ili manje stabilnih kompleksa.²

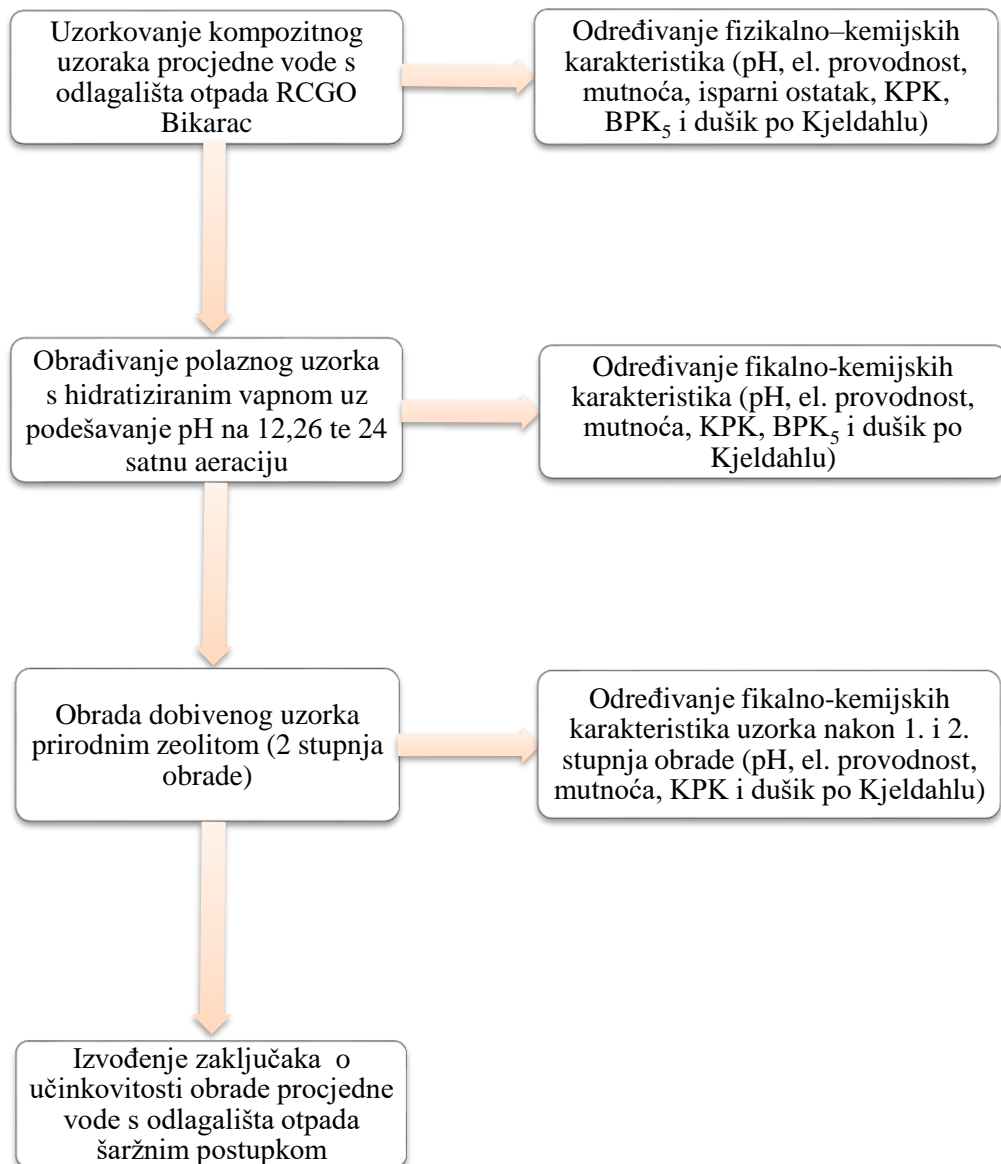
1.4.2. Izvedbe obrade procjedne vode odlagališta otpada prirodnim zeolitom

Procjedna voda odlagališta otpada može obraditi šaržno (diskontinuirano), u koloni (kontinuirano), ili hibridno (kombinacijom više različitih fizikalnih, kemijskih i/ili bioloških metoda).

U šaržnom postupku zeolit se pomiješa s određenim volumenom otopine štetne tvari do uspostave ravnoteže. Šaržni postupak efikasan je za uklanjanje visokih koncentracija metalnih iona te u slučajevima obrade manje količine otpadne vode. Ako je zeolit u obliku granula potrebno je dulje vrijeme kontakta s otopinom metalnih iona. Radi bolje učinkovitosti procesa zeolit se koristi u praškastom obliku a to može uzrokovati dodatne probleme prilikom odjeljivanja zeolita od vodene faze filtracijom. Nakon što se zeolit zasiti, provodi se regeneracija s otopinom soli alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala.¹⁷

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je karakterizacija i obrada uzorka procjedne vode šaržnim postupkom uzorkovane s odlagališta otpada Regionalnog centra za gospodarenje otpadom (RCGO) Bikarac, dana 16. i 17. ožujka 2018. RCGO je uređeno odlagalište otpada na kojem se odvija prihvata, obrada i odlaganje komunalnog otpada. Na odlagalištu se vrši mehaničko-biološka obrada komunalnog otpada s ciljem biostabilizacije otpada, izdvajaju se reciklabilni materijali kako bi ga se moglo sigurno odložiti. Shema provedenih eksperimenata je dana na slici 2.1.



Slika 2.1. Shema eksperimentalnog dijela rada

2.1. Uzorkovanje procjedne vode odlagališta otpada

Uzorkovanje je provedeno 16. i 17. ožujka 2018., kada se ručno uzorkovalo oko 30 litara procjedne vode kao pojedinačni uzorci, od kojih su pripremljeni kompozitni uzorci. Uzorci su čuvani u hladnjaku na 4°C. Polazni uzorci su imali tamno smeđe obojenje. Na slici 2.2. prikazano je okno podzemnog spremnika procjednih otpadnih voda na kojem je uzorkovanje izvršeno.



Slika 2.2. Spremnik procjednih otpadnih voda odlagališta otpada RCGO Bikarac

2.2. Određivanje fizikalno-kemijskih karakteristika procjedne vode odlagališta otpada

U polaznom uzorku određeni su slijedeći parametri: pH, el. provodnost, mutnoća, isparni ostatak, KPK, BPK₅ i dušik po Kjeldahlu.

Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost je određena pH-metrom (potenciometrijskom metodom). Na slici 2.3. prikazan je pH metar koji je korišten za određivanje pH uzorka. Rezultat pH u primarnom uzorku procjedne vode odlagališta otpada prikazan je u tablici 3.1.



Slika 2.3. pH metar

Određivanje električne provodnosti

Električna provodnost je pokazatelj ukupne koncentracije otopljene soli u vodi, izražava se u mS/cm ili $\mu\text{S/cm}$, a mjeri se konduktometrom. Na slici 2.4. prikazan je laboratorijski konduktometar korišten u eksperimentu. Rezultat električne provodnosti u izvornom uzorku procjedne vode je prikazan u tablici 3.1.



Slika 2.4. Laboratorijski konduktometar

Određivanje mutnoće

Mutnoća je svojstvo fluida koje opisuju prisutnost suspendiranih ili koloidalnih tvari u otopini. Čimbenici koji utječu na mutnoću su: koncentracija čestica, odnos indeksa loma svjetlosti čestice i okolnog medija, veličina, oblik i raspodjela čestica, te valna duljina ulaznog zračenja. Mutnoća se određuje turbidimetrom. Metoda mjerenja mutnoće zasniva se na raspršivanju elektromagnetskog zračenja na suspendiranim česticama u otopini. Mjeri se smanjenje intenziteta prolaznog zračenja, a izražava se u jedinicama NTU (*engl. Nephelometric Turbidity Units*). Na slici 2.5. prikazan je laboratorijski turbidimetar korišten u eksperimentu. Rezultat mutnoće u primarnom uzorku procjedne vode odlagališta otpada je prikazan u Tablici 3.1.



Slika 2.5. Turbidimetar korišten u eksperimentu

Određivanje isparnog ostatka

Isparni ostatak predstavlja ukupnu količinu suspendiranih i otopljenih tvari u vodi. Postupak određivanja isparnog ostatka provodi se sušenjem uzorka procjedne vode odlagališta otpada do konstantne mase u sušioniku pri temperaturi od 105°C. Isparni ostatak se izražava u mg suhe tvari/L.

Izraz za izračunavanje vrijednosti isparnog ostatka:

$$OI \text{ (mg/L)} = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

gdje je:

OI – isparni ostatak, mg/L

m_2 – masa uzorka poslije sušenja, g

m_1 – masa uzorka prije sušenja, g

V – volumen uzorka, mL.

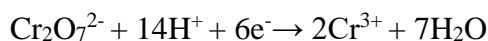
Rezultat isparnog ostatka u primarnom uzorku procjedne vode odlagališta otpada je prikazan u Tablici 3.1.

Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

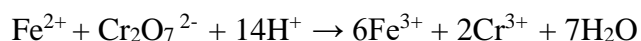
Kemijska potrošnja kisika je mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja organskih i anorganskih tvari u uzorku otpadne vode koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom, u ovom slučaju bikromatom i izražava se u mg O₂/L vode. Oksidacija uzorka s K₂Cr₂O₇ se provodi ključanjem uz refluks u digestoru (slika 2.5.) u jako kiseloj sredini koja se postiže dodatkom koncentrirane H₂SO₄ i uz Ag₂SO₄ kao katalizatora koji potpomaže bolju oksidaciju organskih sastojaka. Višak bikromata se titrira amonij željezo(II) sulfat heksahidratom (Mohrova sol) uz indikator feroin do prijelaza iz žute u crvenu boju.

Proces se može prikazati jednadžbama:

Oksidacija tvari sa K₂Cr₂O₇, uz njegovu redukciju do Cr³⁺ :



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



Izraz za izračunavanje KPK vrijednosti:

$$\text{KPK (mg O}_2\text{/L)} = \frac{(b - a) \cdot c_{\text{Fe(II)}} \cdot f_{\text{Fe(II)}} \cdot 1/4 \cdot M(\text{O}_2) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}}$$

gdje je:

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

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

f – faktor otopine Fe(II) soli

c – koncentracija otopine Fe(II) soli

V – volumen uzorka, mL

R – faktor razrijedenja

$M(\text{O}_2)$ - molarna masa kisika, 32 g/mol.¹⁸

Primjer proračuna za polazni uzorak procjedne vode:

$$\text{KPK (mg O}_2\text{/L)} = \frac{(31,5 - 25,2) \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 1/4 \cdot 32 \text{ g/mol} \cdot 5 \cdot 1000}{5 \text{ mL}}$$

$$\text{KPK (mg O}_2\text{/L)} = 1253,70 \text{ mg O}_2\text{/L.}$$



Slika 2.5. Aparatura za određivanje KPK

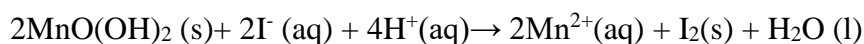
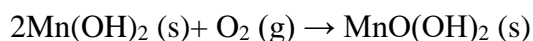
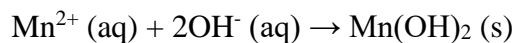
Rezultat KPK u primarnom uzorku procjedne vode olagališta otpada je prikazan u Tablici 3.1.

Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK₅)

Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari u vodi djelovanjem mikroorganizama pri 20°C i izražava se u mg O₂ u litri vode. Najčešće se određuje za vrijeme inkubacije, tj. biološke razgradnje tijekom 5 dana. Za određivanje BPK₅ uzorka korištena je metoda po Winkleru. Metoda se temelji na određivanju koncentracije otopljenog kisika prije i nakon inkubacije od 5 dana. Eksperiment se provodi tako da se dvije Winklerove boce određenog volumena (slika 2.6) pune uz pomoć gumenog crijeva koje ide sve do dna boce kako bi se izbjeglo stvaranje mjehurića zraka. Koncentracija kisika u prvoj boci se određuje tako

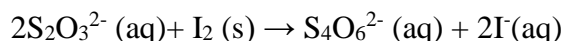
da se ispod površine vode pipetom doda po 2 mL MnSO₄ i 2 mL KI. Boca se odmah zatvori i dobro pomiješa okretanjem boce nekoliko puta.¹⁸

Dodatkom reagensa zbivaju se slijedeće reakcije:



Nakon toga boca se ostavi u mraku 15 minuta pri čemu se stvara pahuljasti talog koji poprima boju od bijele preko žute do smeđe ovisno o koncentraciji prisutnog kisika. Kada se talog slegne, doda se 2 mL koncentrirane sumporne kiseline, boca se zatvori i promiješa da se talog otopi. Zatim se sadržaj prelije u čašu, Winklerova boca se ispere s malo destilirane vode i titrira s otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob kao indikator do obezbojenja.¹⁸

Titracija nastalog joda s tiosulfatom zbiva se prema reakciji:



BPK₅ se izračunava prema izrazu:

$$\text{BPK}_5 = \frac{(B_2 - B_1)}{R} \cdot 100$$

gdje je:

B₂ – mg O₂/L na početku

B₁ – mg O₂/L nakon 5 dana

R – faktor razrijeđenja.

Vrijednosti B₁ i B₂ izračunavaju se iz izraza:

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

gdje je:

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

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

f – faktor otopine natrijeva tiosulfata

V_{vode} – obujam Winklerove boce, mL

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

Primjer proračuna za B_1 polazni uzorak:

$$B_1 (\text{mg O}_2/\text{L}) = \frac{12,5 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9985 \cdot 1/4 \cdot 32 \text{ g/mol}}{290,59 \text{ mL} - 4 \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$B_1 = 8,71 \text{ mg/L.}$$



Slika 2.6. Izgled uzorka prije i nakon dodatka 2mL koncentrirane sulfatne kiseline

Rezultat BPK_5 u izvornom uzorku procjedne vode je prikazan u tablici 3.1.

Određivanje dušika po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu predstavlja organski i amonijakalni dušik, a metoda određivanja se temelji na mineralizaciji uzorka s jakim oksidansom. Reakcija se odvija u kiselom mediju (sumporna kiselina), uz prisutnost katalizatora (bakrov sulfat i kalijev sulfat) pri temperaturi većoj od 330°C u uređaju za digestiju. Dušik se veže u amonijev sulfat iz kojeg se oslobađa amonijak destilacijom koji se određuje volumetrijski, kiselobaznom titracijom s natrijevim hidroksidom do prijelaza iz ružičaste u žutu boju.

Dušik po Kjeldahlu se izračunava prema izrazu:

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

gdje je:

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

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

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

f_{NaOH} – faktor otopine natrijeva hidroksida

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

R – faktor razrijeđenja

V_{uzorka} – volumen uzorka, mL

Primjer proračuna dušika po Kjeldahlu za polazni uzorak:

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

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

Rezultat dušika po Kjeldahlu u primarnom uzorku procjedne vode olagališta otpada je prikazan u tablici 3.1.

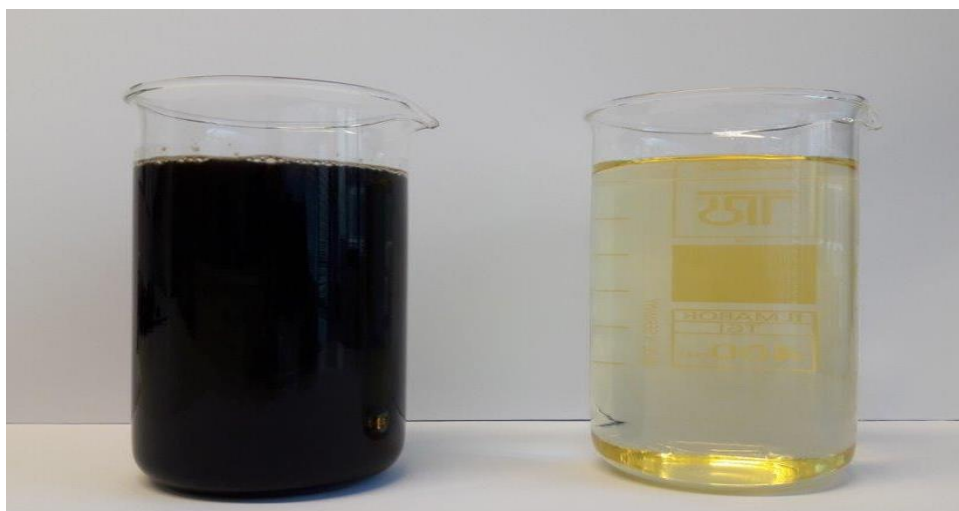


Slika 2.7. Aparatura za određivanje dušika po Kjeldahlu

2.3. Obrada procjedne vode odlagališta hidratiziranim vapnom uz podešavanje pH i aeraciju

Obrada procjedne vode odlagališta otpada sastoji se od dodatka hidratiziranog vapna ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) i podešavanja pH na 12,26 te aeracije tijekom 24 sata i obrade procjedne vode sa zeolitom šaržnim postupkom, prema shemi na slici 2.1.

Proces je proveden dodavanjem vapna čija je svrha uklanjanje štetnih tvari taloženjem. Vapno je dodavano u procjednu vodu u malim obrocima uz konstantno miješanje do se postizanja $\text{pH}=12,26$, a zatim je uzorak stavljen na aeraciju 24 sata. Nakon aeracije uzorak je filtriran preko Büchnerovog lijevka. U filtratu su određeni sljedeći parametri: pH, mutnoća, isparni ostatak, električna provodnost, KPK i dušik po Kjeldahlu. Na slici 2.4. prikazan je izgled uzorka prije i nakon aeracije. Rezultati su prikazani u tablici 3.2.



Slika 2.8. Uzorak prije i nakon aeracije

2.4. Obrada procjedne vode sa zeolitom šaržnim postupkom

Obrada procjedne vode sa zeolitom šaržnim postupkom je izvedena u dva stupnja. U prvom stupnju vršila se obrada uzorka (dobivenog nakon aeracije) sa zeolitom u dva paralelna određivanja na način da su 2 g prirodnog zeolita pomiješana sa 200 mL procjedne vode, suspenzija je stavljena u inkubatorsku tresilicu pri 298 okr/min pri 25 °C tijekom 24 sata. Nakon prvog stupnja obrade suspenzija je filtrirana, a u filtratu određeni slijedeći parametri: pH, mutnoća, električna provodnost, KPK i dušik po Kjeldahlu. Rezultati nakon prvog stupnja obrade su prikazani u tablici 3.3.

Nakon prvog, proveden je drugi stupanj obrade sa zeolitom u kojem su izvedena dva paralelna određivanja na način da je 1 g prirodnog zeolita pomiješan sa 100 mL procijedne vode i stavljen u inkubatorsku tresilicu pri istim uvjetima kao i u prvom stupnju obrade. Nakon drugog stupnja obrade suspenzije su filtrirane i u filtratu su određeni parametri kao u prvom stupnju. Rezultati nakon drugog stupnja obrade prikazani su u tablici 4.4.

3. REZULTATI

3.1. Rezultati analize uzorka procijedne vode odlagališta otpada

U tablici 3.1. prikazani su rezultati karakterizacije polaznog uzorka procijedne vode odlagališta otpada.

Tablica 3.1. Karakterizacija polaznog uzorka procijedne vode odlagališta otpada.

Parametar	Vrijednost
pH	8,31
El. provodnost, mS/cm	8,84
Mutnoća, NTU	40,60
Isparni ostatak, mg/L	5900
KPK, mg O ₂ /L	1183,97
BPK ₅ , mg O ₂ /L	39,03
Dušik po Kjeldahlu, mg N/L	269,63

3.2. Rezultati analize uzorka procijedne vode odlagališta otpada nakon obrade hidratiziranim vapnom i uz aeraciju

U tablici 3.2. prikazani su rezultati karakterizacije uzorka procijedne vode odlagališta otpada nakon obrade vapnom i uz aeraciju.

Tablica 3.2. Karakterizacija uzorka procijedne vode odlagališta otpada vapnom i uz aeraciju.

Parametar	Vrijednost
pH	12,26
El. provodnost, mS/cm	9,25
Mutnoća, NTU	2,34
KPK, mg O ₂ /L	5090
Dušik po Kjeldahlu, mg N/L	642,44
pH	72,836

3.3. Rezultati analize uzorka procjedne vode odlagališta otpada nakon prvog stupnja obrade prirodnim zeolitom

U tablici 3.3. prikazani su rezultati karakterizacije uzorka procjedne vode odlagališta otpada nakon prvog stupnja obrade prirodnim zeolitom.

Tablica 3.2. Karakterizacija uzorka procjedne vode odlagališta otpada nakon prvog stupnja obrade prirodnim zeolitom.

Parametar	Vrijednost
pH	12,3
El. provodnost, mS/cm	7,55
Mutnoća, NTU	21,65
KPK, mg O ₂ /L	558,78
Dušik po Kjeldahlu, mg N/L	61,07

3.4. Rezultati analize uzorka procjedne vode odlagališta otpada nakon drugog stupnja obrade prirodnim zeolitom

U tablici 3.3. prikazani su rezultati karakterizacije uzorka procjedne vode odlagališta otpada nakon drugog stupnja obrade prirodnim zeolitom.

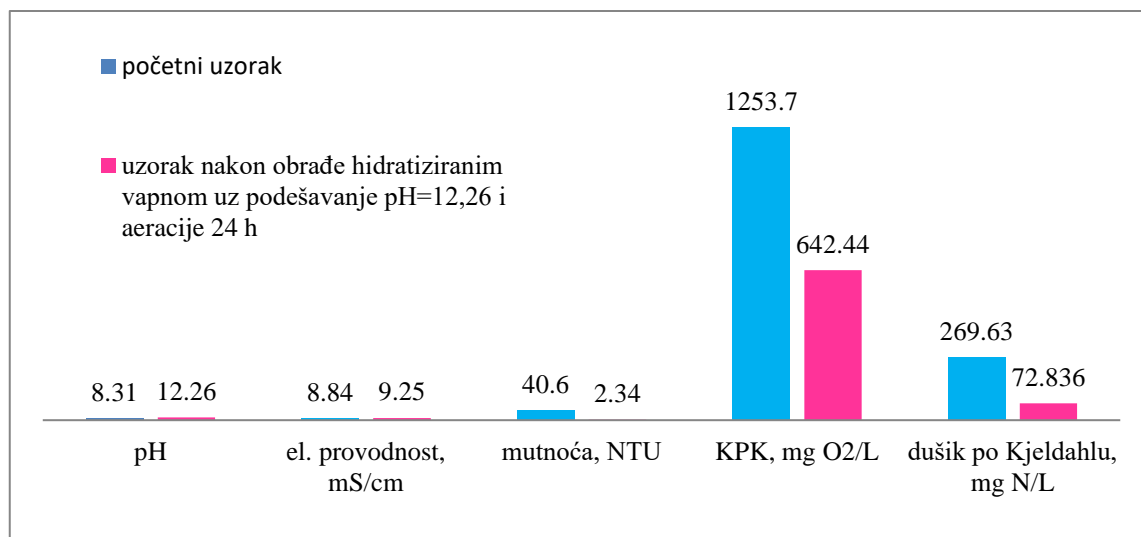
Tablica 3.3. Karakterizacija uzorka procjedne vode odlagališta otpada nakon drugog stupnja obrade prirodnim zeolitom.

Parametar	Vrijednost
pH	11,68
El. provodnost, mS/cm	5,47
Mutnoća, NTU	14,58
KPK, mg O ₂ /L	559,79
Dušik po Kjeldahlu, mg N/L	57,70

4. RASPRAVA

4.1. Analiza rezultata obrade procjedne vode odlagališta otpada

Na slici 4.1. prikazana je usporedba rezultata karakterizacije polaznog uzorka procjedne vode odlagališta otpada i uzorka obrađenog hidratiziranim vapnom uz podešavanje pH = 12,26 i aeraciju 24 sata.



Slika 4.1. Usporedba rezultata karakterizacije polaznog uzorka procjedne vode odlagališta otpada i uzorka obrađenog vapnom uz aeraciju

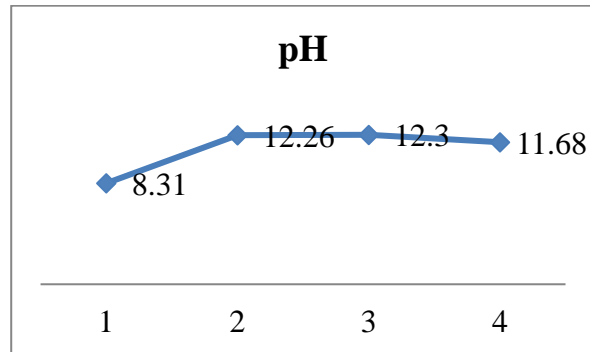
Rezultati pokazuju da je električna provodnost u obrađenom uzorku porasla zbog dodatka vodljivih iona u sustav a mutnoća se smanjila zbog koagulacije i sedimentacije koloida te filtracije uzorka. Također dolazi do značajnog smanjenja vrijednosti KPK i dušika po Kjeldahlu.

4.2. Analiza rezultata obrade procjedne vode s prirodnim zeolitom šaržnim postupkom nakon prvog i drugog stupnja obrade

Nakon obrade vapnom i uz aeraciju procjedna voda odlagališta otpada je obrađena šaržnim postupkom na zeolitu. Nakon prvog i drugog stupnja obrade zeolitom određeni su slijedeći parametri: mutnoća, električna provodnost, KPK i dušik po Kjeldahlu.

4.2.1. Analiza rezultata pH

Na slici 4.2. prikazane su pH vrijednosti polaznog uzorka procjedne vode, uzorka nakon obrade vapnom i aeracije, te nakon prvog i drugog stupnja obrade zeolitom.



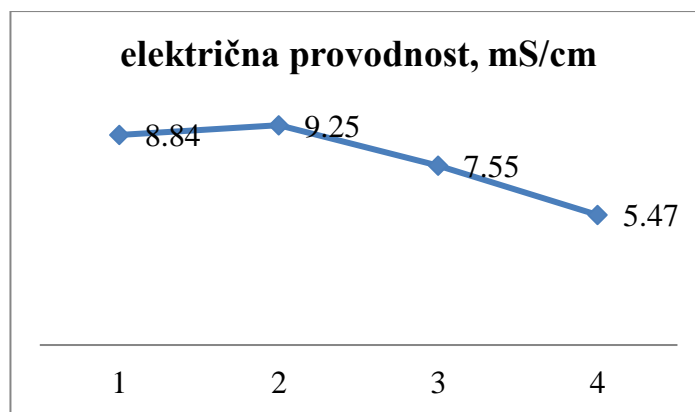
Slika 4.2. Grafički prikaz promjene pH

1. Polazni uzorak
2. Uzorak nakon obrade vapnom i uz aeraciju
3. Uzorak nakon prvog stupnja obrade zeolitom
4. Uzorak nakon drugog stupnja obrade zeolitom

Nakon postupka obrade procjedne vode odlagališta otpada šaržnim postupkom na zeolitu pH vode je previsok, te bi ga trebalo sniziti da bi bio moguć ispust takve vode u prirodne recipijente.

4.2.2. Analiza rezultata električne provodnosti

Na slici 4.3. prikazane su vrijednosti električne provodnosti polaznog uzorka procjedne vode, uzorka nakon obrade vapnom i uz aeraciju, te nakon prvog i drugog stupnja obrade zeolitom.



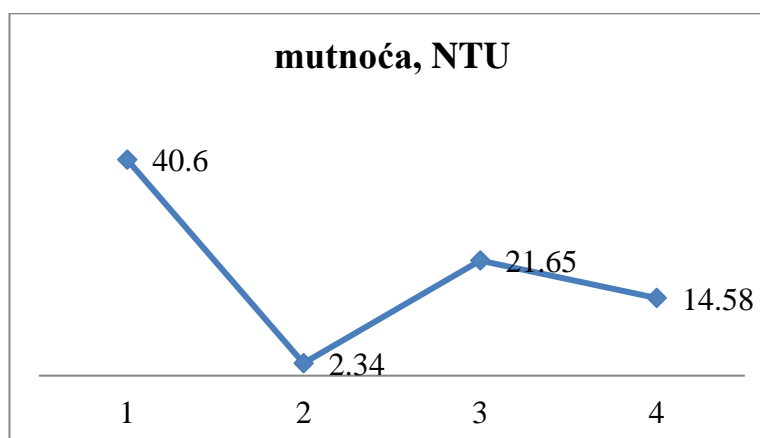
Slika 4.3. Grafički prikaz promjene električne provodnosti

1. Polazni uzorak
2. Uzorak nakon obrade vapnom i uz aeraciju
3. Uzorak nakon prvog stupnja obrade zeolitom
4. Uzorak nakon drugog stupnja obrade zeolitom

Vidljiv je značajan pad električne vodljivosti nakon prvog i drugog stupnja obrade zeolitom što ukazuje da je zeolit na sebe vezao značajnu količinu vodljivih ionskih vrsta.

4.2.3. Analiza rezultata mutnoće

Na slici 4.4. prikazane su vrijednosti rezultata mutnoće polaznog uzorka procjedne vode, uzorka nakon obrade vapnom i uz aeraciju, te nakon prvog i drugog stupnja obrade zeolitom.

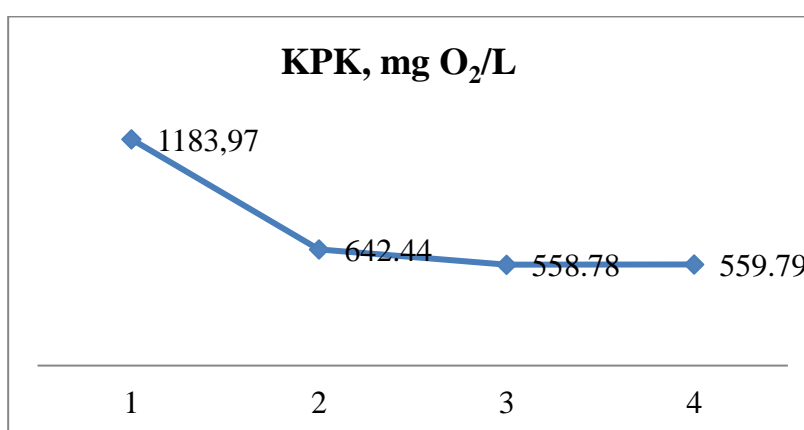


Slika 4.4. Grafički prikaz promjene mutnoće

1. Polazni uzorak
2. Uzorak nakon obrade vapnom i uz aeraciju
3. Uzorak nakon prvog stupnja obrade zeolitom
4. Uzorak nakon drugog stupnja obrade zeolitom

4.2.4. Analiza rezultata KPK

Na slici 4.5. prikazane su vrijednosti KPK polaznog uzorka procjedne vode, uzorka nakon obrade vapnom i uz aeraciju, te nakon prvog i drugog stupnja obrade zeolitom.



Slika 4.5. Grafički prikaz promjene KPK

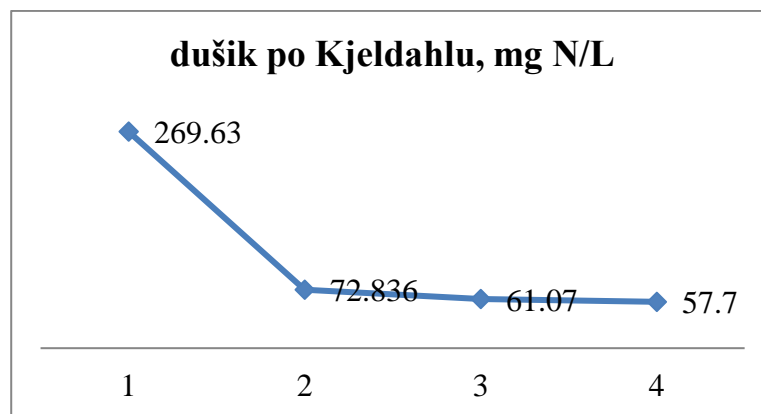
1. Polazni uzorak
2. Uzorak nakon obrade vapnom i uz aeraciju
3. Uzorak nakon prvog stupnja obrade zeolitom
4. Uzorak nakon drugog stupnja obrade zeolitom

Iz grafa je vidljivo da je došlo do najvećeg pada KPK vrijednosti nakon obrade uzorka vapnom i uz aeraciju procjedne vode, a nakon primjene prvog i drugog stupnja obrade zeolitom nije došlo do značajnog sniženja KPK vrijednosti, što znači da se zeolit ne može nositi s jako onečišćenom procjednom vodom. Dozvoljeni iznos KPK vrijednosti za ispušt procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada u površinske vode je 100 mg O₂/L, što rezultati dobiveni eksperimentom višestruko premašuju.

Dobiveni rezultati ukazuju da bi trebalo primijeniti veću količinu zeolita ili vršiti razrijeđenje procjedne vode odlagališta otpada.

4.3. Analiza rezultata dušika po Kjeldahlu

Na slici 4.6. prikazane su vrijednosti dušika po Kjeldahlu polaznog uzorka procjedne vode, uzorka nakon obrade vapnom i uz aeraciju, te nakon prvog i drugog stupnja obrade zeolitom.



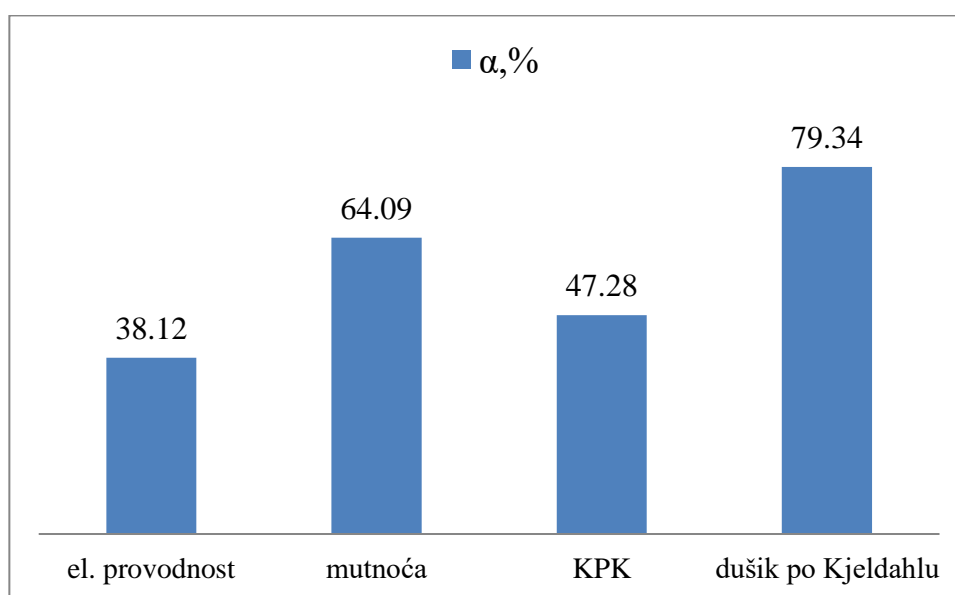
Slika 4.6. Grafički prikaz promjene dušika po Kjeldahlu

1. Polazni uzorak
2. Uzorak nakon obrade vapnom i uz aeraciju
3. Uzorak nakon prvog stupnja obrade zeolitom
4. Uzorak nakon drugog stupnja obrade zeolitom

Iz grafa je vidljivo da je došlo do najvećeg pada vrijednosti dušika po Kjeldahlu nakon obrade vapnom i uz aeraciju, a nakon primjene prvog i drugog stupnja obrade zeolitom nije došlo do značajnog sniženja vrijednosti dušika po Kjeldahlu. Iako je nakon primjenjenog postupka došlo do značajnog pada vrijednosti dušika, te vrijednosti su i dalje previsoke za ispust. Dozvoljeni iznos vrijednosti dušika po Kjeldahlu za ispust procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada u površinske vode je 15 mg N/L, što rezultati dobiveni eksperimentom višestruko premašuju.

4.3. Analiza učinka uklanjanja onečišćujućih tvari iz procjede vode odlagališta otpada primjenom šaržnog hibridnog procesa korištenjem prirodnog zeolita

Na slici 4.7. prikazana je učinkovitost uklanjanja onečišćujućih tvari iz procjede vode odlagališta otpada, izraženih preko električne provodnosti, mutnoće, KPK i dušika po Kjeldahlu primjenom šaržnog postupka.



Slika 4.7. Stupanj uklanjanja (α) štetnih tvari iz procjedne vode odlagališta otpada izraženih preko fizikalno – kemijskih karakteristika primjenom šaržnog hibridnog postupka

Rezultati pokazuju da se obradom polaznog uzorka procjedne vode odlagališta otpada šaržnim hibridnim procesom korištenjem prirodnog zeolita dobiju sljedeći rezultati fizikalno –kemijskih karakteristika:

- smanjenje el. provodnosti za 38,12 %
- smanjenje mutnoće za 64,09 %
- smanjenje KPK za 47,28 %
- smanjenje dušika po Kjeldahlu za 79,34 %

Iako su rezultati obrade procjedne vode odlagališta otpada šaržnim hibridnim procesom korištenjem prirodnog zeolita pokazali značajno smanjenje ispitivanih parametara,

dobivene vrijednosti su previsoke za ispušt u prirodne vodotoke jer nezadovoljavaju vrijednosti propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari iz procjernih voda odlagališta neopasnog otpada.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju eksperimentalnih rezultata ispitivanja primjene šaržnog hibridnog procesa korištenjem prirodnog zeolita u svrhu uklanjanja onečišćujućih tvari iz procjedne vode odlagališta otpada RCGO Bikarac mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- RCGO Bikarac spada u srednje stara odlagališta, što smo zaključili iz omjera BPK_5/KPK koji iznosi 0,03 gdje je već uznapredovala biološka razgradnja.
- Nakon obrade uzorka hidratiziranim vapnom uz podešavanje pH na 12,26 i aeraciju tijekom 24 sata, dolazi do porasta pH vrijednosti i električne provodnosti te značajnog pada mutnoće, KPK i dušika po Kjeldahlu što ukazuje na uklanjanje velikog dijela štetne tvari.
- Nakon dva stupnja obrade sa zeolitom dolazi do blagog pada pH vrijednosti sa 12,26 na 11,68, smanjenja el. provodnosti s 9,25 na 5,47 mS/cm, smanjenja vrijednosti KPK sa 642,44 na 559,79 mg O_2/L i smanjenja vrijednosti dušika po Kjeldahlu s 72,84 na 57,7 mg N/L.
- Korištena kombinacija procesa obrade procjedne vode odlagališta otpada nije dala rezultate koji bi bili u skladu s Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada kako bi se mogla ispustiti u površinske vode, a u sustav javne odvodnje se može ispustiti jedino ako postoji uređaj za pročišćavanje koji bi snizio vrijednosti parametara na dozvoljene vrijednosti. Zbog toga je potrebno provesti dodatna istraživanja i istražiti druge metode kako bi se zadovoljile propisane vrijednosti.

6. LITERATURA

1. *M. Juračić*, *Otpad i odlagališta otpada*, Geologija zaštite okoliša, Power point prezentacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2017.
www.pmf.unizg.hr/_download/repository/GZO_pdf/GZO%20pdf/01%20Zastita%20okolisa.pdf (17.09.2018.)
2. URL: <http://haskap.suvenirko.hr/index.php/home/zeolit-i-njegova-primjena> (22.07.2018.)
3. URL: <https://www.ekologija.com.hr/deponije/> (27.07.2018.)
4. URL: http://ss-mareljkovica-sb.skole.hr/upload/ss-mareljkovica-sb/newsattach/200/GOSPODARENJE-OTPADOM_SKRIPTA.pdf (05.08.2018.)
5. URL: <https://www.tpportal.hr/vijesti/clanak/potpisani-ugovori-o-pocetku-sanacije-odlagalista-karepovac-foto-20171019> (28.8.2018)
6. *T. L. Dragičević*, *Biorazgradnja otpadne vode deponija (procjedna voda)*, Power point prezentacija, Biološka razgradnja organskih spojeva, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2012.
7. *S. Renou, J. G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin*, Landfillleachate treatment: Review and opportunity, *J. Hazard. Mater.* **150** (2008) 468-493.
8. *V. Oreščanin*, Procjedne vode odlagališta otpada - kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, *Hrvatske vode* **22** (2014) 1-12.
9. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/2013.
10. *M. Petković*, *Hibridni proces obrade otpadne vode s odlagališta otpada korištenjem zeolita*, diplomski rad, Kemijsko - tehnološki fakultet Split, 2017.
11. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=flotacija> (10.8.2018.)
12. *A. Mikić*, *Primjena koagulacije/flokulacije za pročišćavanje otpadnih voda nastalih u procesu obrade pirolitičkih dimnih plinova*, diplomski rad, Geotehnički fakultet Zagreb, 2012.
13. *Kurniawan, T.A., Lo, W.H., Chan, G.Y*; Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* **82** (2006) 92-95.
14. *N. Krešić, S. Vujasinović, I. Marić*, Remedijacija podzemnih voda i geosredine, *Rudarsko geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu* (2006) 47-259.

15. I. Anić, Zeoliti-čudo koje dolazi iz prirode, Odabrana poglavlja zelene kemije, Power point prezentacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008.
16. B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost* **55** (2013) 209-218.
17. M. Ugrina, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, doktorski rad, Kemijsko - tehnološki fakultet Split, 2014.
18. J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić, Inženjerstvo otpadnih voda - Priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko - tehnološki fakultet Split, 2012.