

# Ispiranje zeolita zasićenog procjednom vodom s odlagališta otpada šaržnim postupkom

---

**Petrić, Melita**

**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:167:305050>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**ISPIRANJE ZEOLITA ZASIĆENOG PROCJEDNOM VODOM S  
ODLAGALIŠTA OTPADA ŠARŽNIM POSTUPKOM**

**ZAVRŠNI RAD**

**MELITA PETRIĆ**

**Matični broj: 1252**

**Split, rujan 2018.**



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

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**ISPIRANJE ZEOLITA ZASIĆENOG PROCJEDNOM VODOM S**  
**ODLAGALIŠTA OTPADA ŠARŽNIM POSTUPKOM**

**ZAVRŠNI RAD**

**MELITA PETRIĆ**

**Matični broj: 1252**

**Split, rujan 2018.**

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

**LEACHING OF ZEOLITE SATURATED WITH LANDFILL  
LEACHATE TREATMENT BY BATCH PROCESS**

**BACHELOR THESIS**

**MELITA PETRIĆ**

**Parent number: 1252**

**Split, September 2018**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** kemijsko inženjerstvo

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

**Mentor:** prof. dr. sc. Marina Trgo

**Pomoć pri izradi:** doc. dr. sc. Ivona Nuić

### ISPIRANJE ZEOLITA ZASIĆENOG PROCJEDNOM VODOM S ODLAGALIŠTA OTPADA ŠARŽNIM POSTUPKOM

Melita Petrić, broj indeksa 1252

**Sažetak:** U ovom radu je ispitana mogućnost primjene prirodnog zeolita kao potencijalnog materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje štetnih tvari iz procjedne vode s odlagališta otpada Regionalnog centra za gospodarenje otpadom Bikarac. Izvorni uzorak procjedne vode je podvrgnut obradi hibridnim postupkom koji uključuje dodatak hidratiziranog vapna uz namještanje pH vrijednosti na pH = 12,26 i 24 - satnu aeraciju. Šaržnim postupkom je provedena obrada procjedne vode sa zeolitom, a potom ispitana desorpcija štetnih tvari iz zasićenog zeolita u ultračistoj vodi pri pH vrijednostima 2,98 i 6,65. Na temelju analize rezultata izvornog uzorka procjedne vode, odnosno omjera  $BPK_5/KPK$ , odlagalište otpada Bikarac se može okarakterizirati kao srednje staro odlagalište na kojem je već uznapredovala biorazgradnja organske tvari. Analizom rezultata desorpcije štetnih tvari utvrđeno je njihovo zadržavanje na zeolitu koje je značajnije izraženo kod ispiranja pri pH = 6,65. Od svih ispitivanih štetnih tvari zeolit pokazuje najbolje zadržavanje spojeva dušika određenih po Kjeldahlu, odnosno amonijaka. Rezultati pokazuju moguću uporabu zeolita kao permeabilne reaktivne barijere u prevenciji onečišćenja podzemnih voda.

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

**Rad sadrži:** 50 stranica, 23 slike, 9 tablica, 48 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović | predsjednik  |
| 2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko                  | 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, 29<sup>th</sup> Nov 2017.

**Mentor:** Marina Trgo, PhD, full prof.

**Technical assistance:** Ivona Nuić, PhD

### LEACHING OF ZEOLITE SATURATED WITH LANDFILL LEACHATE TREATMENT BY BATCH PROCESS

Melita Petrić, index no. 1252

**Abstract:** Natural zeolite as a potential material for permeable reactive barrier of the landfill leachate from RCGO Bikarac has been examined. Original landfill leachate sample has been treated by batch hybrid process contained of lime treatment with adjustment of pH and aeration during 24 hours. Batch method has been used for zeolite treatment in two phases, where desorption of pollutants from saturated zeolite has been examined at two pH values 2,98 and 6,65 after each zeolite treatment. Based on experimental results of BOD<sub>5</sub>/COD ratio in original leachate sample, RCGO Bikarac can be characterized as middle old age with the progressive biological degradation. Analysis of results obtained by each desorption phase shows high ability of zeolite to retain pollutants particularly at pH 6,65. This can be attributed to high affinity of zeolite towards Kjeldahl nitrogen, e.g. ammonia in landfill leachates. Results indicate possible use of zeolite as a permeable reactive barrier for prevention of groundwater pollution.

**Keywords:** landfill leachate, zeolite, batch hybrid method, desorption

**Thesis contains:** 50 pages, 23 figures, 9 tables, 48 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| 1. Nediljka Vukojević Medvidović, PhD, | full prof., chair person |
| 2. Ivana Smoljko, PhD,                 | assistant prof., member  |
| 3. Marina Trgo, PhD, full prof.,       | supervisor               |

**Defence date:** 27<sup>th</sup> September 2018

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** 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 IP11-2013-4981.*



*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo na brojnim savjetima, pomoći i stručnom vodstvu prilikom izrade ovog završnog rada.*

*Veliko hvala doc. dr. sc. Ivoni Nuić i dr. sc. Marinu Ugrini na pomoći pri provođenju eksperimentalnog dijela rada.*

*Naposlijetku, zahvaljujem se svojoj obitelji i Vinku na neizmjernoj podršci i strpljenju tijekom mog dosadašnjeg školovanja.*

*Melita Petrić*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Tijekom 16. i 17. ožujka 2018. godine, uzorkovati uzorak procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji.
2. Kompozitnom uzorku odrediti nespecifične pokazatelje kakvoće: pH, električnu provodnost, mutnoću, isparni ostatak, KPK, BPK<sub>5</sub> i dušik po Kjeldahlu.
3. Izvesti ispiranje prirodnog zeolita nakon 1. i 2. faze obrade otpadne vode hibridnim postupkom. Ispiranje izvesti pri pH vrijednostima pH = 2,98 i pH = 6,65 te u dobivenim eluatima odrediti pH, električnu provodnost, mutnoću, KPK i dušik po Kjeldahlu.
4. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o sposobnosti zeolita da zadrži štetne tvari vezane u postupku obrade procjedne vode.

## SAŽETAK

U ovom radu je ispitana mogućnost primjene prirodnog zeolita kao potencijalnog materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje štetnih tvari iz procjedne vode s odlagališta otpada Regionalnog centra za gospodarenje otpadom Bikarac. Izvorni uzorak procjedne vode je podvrgnut obradi hibridnim postupkom koji uključuje dodatak hidratiziranog vapna uz namještanje pH vrijednosti na pH = 12,26 i 24 - satnu aeraciju. Šaržnim postupkom je provedena obrada procjedne vode sa zeolitom, a potom ispitana desorpcija štetnih tvari iz zasićenog zeolita u ultračistoj vodi pri pH vrijednostima 2,98 i 6,65. Na temelju analize rezultata izvornog uzorka procjedne vode, odnosno omjera BPK<sub>5</sub>/KPK, odlagalište otpada Bikarac se može okarakterizirati kao srednje staro odlagalište na kojem je već uznapredovala biorazgradnja organske tvari. Analizom rezultata desorpcije štetnih tvari utvrđeno je njihovo zadržavanje na zeolitu koje je značajnije izraženo kod ispiranja pri pH = 6,65. Od svih ispitivanih štetnih tvari zeolit pokazuje najbolje zadržavanje spojeva dušika određenih po Kjeldahlu, odnosno amonijaka. Rezultati pokazuju moguću uporabu zeolita kao permeabilne reaktivne barijere u prevenciji onečišćenja podzemnih voda.

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

## **SUMMARY**

Natural zeolite as a potential material for permeable reactive barrier of the landfill leachate from RCGO Bikarac has been examined. Original landfill leachate sample has been treated by batch hybrid process contained of lime treatment with adjustment of pH and aeration during 24 hours. Batch method has been used for zeolite treatment in two phases, where desorption of pollutants from saturated zeolite has been examined at two pH values 2,98 and 6,65 after each zeolite treatment. Based on experimental results of BOD<sub>5</sub>/COD ratio in original leachate sample, RCGO Bikarac can be characterized as middle old age with the progressive biological degradation. Analysis of results obtained by each desorption phase shows high ability of zeolite to retain pollutants particularly at pH 6,65. This can be attributed to high affinity of zeolite towards Kjeldahl nitrogen, e.g. ammonia in landfill leachates. Results indicate possible use of zeolite as a permeable reactive barrier for prevention of groundwater pollution.

**Keywords:** landfill leachate, zeolite, batch hybrid method, desorption.

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>1.1. Otpad i gospodarenje otpadom</b> .....	3
1.1.1. Zakonska regulativa u svijetu i Hrvatskoj.....	6
<b>1.2. Odlagališta otpada</b> .....	7
<b>1.3. Problematika odlagališnih fluida</b> .....	9
1.3.1. Odlagališni plin.....	9
1.3.2. Procjedne vode.....	10
<b>1.4. Metode pročišćavanja procjednih voda odlagališta otpada</b> .....	15
<b>1.5. Primjena prirodnih zeolita u postupcima obrade otpadnih procjednih voda</b> .....	19
1.5.1. Prirodni zeoliti.....	19
1.5.2. Upotreba prirodnih zeolita u obradi otpadnih procjednih voda.....	22
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	23
<b>2.1. Uzorkovanje procjedne vode</b> .....	24
<b>2.2. Analiza uzorka procjedne vode</b> .....	25
<b>2.3. Obrada procjedne vode</b> .....	34
2.3.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita.....	34
2.3.2. Obrada uzorka procjedne vode šaržnim hibridnim procesom.....	34
2.3.3. Ispiranje zeolita nakon obrade procjedne vode hibridnim procesom.....	36

<b>3. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1. Rezultati analize izvornog uzorka procjedne vode.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2. Rezultati analize procjedne vode obrađene šaržnim hibridnim procesom.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3. Rezultati analize postupka desorpcije štetnih tvari sa zeolita dobivenog nakon obrade hibridnim procesom.....</b>	<b>38</b>
<b>3.4. Analiza rezultata izvornog uzorka procjedne vode.....</b>	<b>40</b>
<b>3.5. Analiza rezultata obrade procjedne vode ispiranjem zasićenog zeolita ultračistom vodom.....</b>	<b>41</b>
<b>4. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>45</b>
<b>5. LITERATURA.....</b>	<b>47</b>

## UVOD

Zbog industrijalizacije, ekonomskog napretka, porasta stanovništva te urbanizacije, društvo se od sredine 20. stoljeća sve više susreće s problemom otpada. Nagomilavanje otpada i neadekvatno zbrinjavanje izravno ugrožava okoliš i utječe na zdravlje ljudi te je uspostava cjelovitog sustava održivog gospodarenja otpadom od primarnog značaja. Cilj tog sustava je izbjegavanje i smanjivanje nastajanja otpada, uporaba otpada recikliranjem, ponovnom uporabom ili uporabom u energetske svrhe, zbrinjavanje otpada na propisan način te sanacija otpadom onečišćenog okoliša<sup>1-3</sup>.

Neodgovarajuće gospodarenje krutim otpadom je dovelo do velikog broja nekontroliranih odlagališta otpada, posebice u Republici Hrvatskoj gdje se procjenjuje da ih ima oko 3000. Otpad odložen na neuređena odlagališta može potencijalno uzrokovati neugodne mirise, emisiju odlagališnih plinova i širenje zaraznih bolesti. Posebnu opasnost predstavljaju procjedne otpadne vode koje infiltracijom u podzemni tok onečišćuju podzemne vode i time ugrožavaju izvore pitke vode. Prema važećim zakonskim regulativama, procjedne otpadne vode se ne smiju direktno ispustiti u okoliš bez prethodnog prikupljanja i pročišćavanja<sup>4</sup>.

Regionalni centar za gospodarenje otpadom (RCGO) Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji je prvo odlagalište otpada u Hrvatskoj koje je potpuno usklađeno s direktivama Europske unije. Odlagalište obuhvaća sustav za prikupljanje i obradu odlagališnog plina i sustav za obradu otpadnih voda. Procjedne vode odlagališta otpada se odводе u sabirni bazen koji je spojen sa SBR (*engl. Sequencing Batch Reactor*) uređajem za pročišćavanje procjednih voda<sup>5</sup>.

Uzorak procjedne vode s RCGO Bikarac podvrgnut je obradi šaržnim hibridnim postupkom korištenjem prirodnog zeolita. U ovom radu praćen je proces desorpcije štetnih tvari vezanih na zeolit tijekom dva stupnja obrade procjedne vode. Time rad predstavlja doprinos ispitivanju učinkovitosti pročišćavanja otpadnih voda uporabom prirodnog zeolita i njegovoj mogućoj primjeni u permeabilnim reaktivnim barijerama.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. Otpad i gospodarenje otpadom

Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom<sup>6</sup>, otpad je svaka tvar ili predmet koji posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Otpadom se smatra i svaki predmet i tvar čije su sakupljanje, prijevoz i obrada nužni u svrhu zaštite javnog interesa. Nastaje u svim sferama ljudske djelatnosti od svakodnevnog života u kućanstvima do otpada iz uslužnih i proizvodnih djelatnosti<sup>1,6</sup>. Prema mjestu nastanka otpad se najčešće dijeli na:

- ♦ Komunalni (otpad iz domaćinstava, trgovina i ureda, vrtni otpad, otpad s javnih površina)
- ♦ Industrijski (otpad iz industrijskih pogona, otpad iz raznih uslužnih i obrtničkih djelatnosti)
- ♦ Bolnički (infektivni otpad)
- ♦ Poljoprivredni (otpad koji nastaje u procesu poljoprivredne proizvodnje)
- ♦ Građevinski (otpad koji nastaje tokom gradnje, sanacije ili uklanjanja građevina)
- ♦ Specijalni otpad (radioaktivni otpad, eksplozivni otpad).

Prema svojstvima otpad se dijeli na:

- ♦ Opasni (otpad koji ima jedno ili više opasnih svojstava - toksičnost, eksplozivnost, zapaljivost, kancerogenost, reaktivnost, nagrizanje, nadražljivost, infektivnost, mutagenost, svojstvo ispuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom)
- ♦ Inertni (otpad koji ne podliježe značajnim fizikalnim, kemijskim i biološkim promjenama i na taj način ne ugrožava okoliš) i
- ♦ Neopasni (otpad koji nema niti jedno od opasnih svojstava)<sup>6,7</sup>.

Po svojoj količini komunalni otpad je najzastupljeniji. U urbanim sredinama se prikupi između 0,5 i 1 kg otpada dnevno po stanovniku. U Hrvatskoj se komunalni otpad organizirano odvodi od oko 80 % stanovništva, a 18 % komunalnog otpada završava na neuređenim odlagalištima. Kod nepropisnog odlaganja, koje nije u skladu sa zakonskim propisima, može se dogoditi da dio industrijskog i bolničkog otpada dospije na komunalna odlagališta. Stoga je i taj otpad opasan jer su prisutne velike količine anorganskih tvari kao

što su metali, teški metali, kiseline ili radionuklidi<sup>8</sup>. Na Slici 1.1. je prikazano odlagalište komunalnog otpada Bikarac u Šibeniku.



**Slika 1.1.** Odlagalište komunalnog otpada Bikarac.

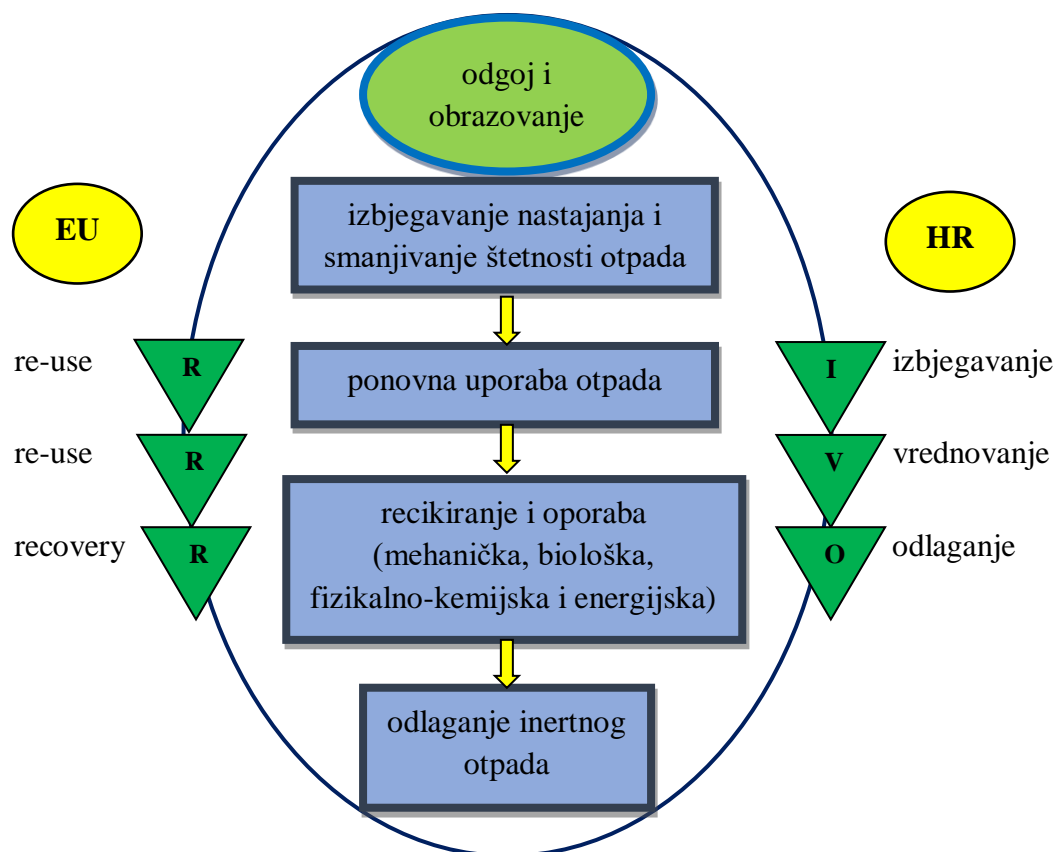
Gospodarenje otpadom se provodi na način da se ne dovodi u opasnost zdravlje ljudi i šteta za okoliš, a pogotovo se mora izbjeći rizik onečišćenja mora, voda, tla i zraka, ugrožavanja flore i faune, pojave buke i neugodnih mirisa te nastajanja eksplozije ili požara<sup>1</sup>.

Jedan od najranijih oblika gospodarenja otpadom nalazimo u Grčkoj, u 5. st. pr. n. e., gdje je svaka osoba bila odgovorna za prikupljanje svojeg smeća i odnošenje istog na gradsko smetlište. Prva prava služba za prikupljanje otpada bila je organizirana u rimskom carstvu. 1950-ih dolazi do radikalne promjene u sustavu odlaganja te se dotadašnje stihijsko i nesanitarno odlaganje otpada na smetlišta zamjenjuje dobro organiziranim. Radi bolje iskoristivosti prostora i zaštite okoliša, započinje se sa zbijanjem otpada, prekrivanjem jama u koje se odlaže i slično<sup>9</sup>.

U svrhu sprječavanja nastanka otpada primjenjuje se red prvenstva gospodarenja otpadom:

1. sprječavanje nastanka otpada
2. priprema za ponovnu uporabu
3. recikliranje
4. drugi postupci uporabe npr. energetska uporaba
5. odlaganje otpada<sup>10</sup>.

Na Slici 1.2. prikazana je shema koncepta gospodarenja otpadom.



**Slika 1.2.** Koncept gospodarenja otpadom<sup>10</sup>.

### 1.1.1. Zakonska regulativa u svijetu i Hrvatskoj

Zakonska regulativa u svijetu prati razvoj gospodarenja otpadom i težište stavlja na izbjegavanje nastanka otpada, iskorištavanje i ponovnu upotrebu otpada s krajnjim ciljem smanjenja količine otpada koja se odlaže. Zakonska regulativa postoji na razini EU, a svaka država posebno prema smjernicama EU uređuje svoju vlastitu zakonsku regulativu<sup>9</sup>.

Politika gospodarenja otpadom u EU definirana je Rezolucijom Vijeća Europe o strategiji gospodarenja otpadom (97/C76/01) koja se temelji na Okvirnoj direktivi o otpadu (74/442/EEC) i ostalim propisima o gospodarenju otpadom u EU<sup>10</sup>.

U zakonodavstvu Republike Hrvatske duže vremena nije postojala jasna regulativa zbrinjavanja otpada, već se ista provodila stihijski, a tek zadnjih desetak godina ovom problemu se posvećuje posebna pozornost<sup>11</sup>. Ulaskom Republike Hrvatske u Europsku uniju 2013. godine, na snagu je stupio Zakon o održivom gospodarenju otpadom<sup>6</sup>. To je jedan od temeljnih zakona u području zaštite okoliša, koji ima za cilj u potpunosti promijeniti navike građana i sliku Hrvatske. Preduvjet za uspostavu cjelovitog sustava gospodarenja sirovinama i energijom predstavlja odvojeno skupljanje otpada na mjestu nastanka. Do kraja 2018. Hrvatska je preuzela obvezu uspostaviti cjeloviti sustav gospodarenja otpadom. Ciljevi koji su zacrtani su smanjenje odlaganja, povećanje recikliranja, sanacija i zatvaranje svih odlagališta, uspostava centara za gospodarenje otpadom do kraja 2018. godine te odvojeno prikupljanje minimalno 50 % plastike, papira, stakla i metala do 2020. godine<sup>12</sup>.

Ozbiljnost problema otpada i odlagališta otpada zahtijeva strogo provođenje zakonskih propisa od Zakona o otpadu<sup>3</sup>, Strategije gospodarenja otpadom<sup>10</sup> i Plana gospodarenja otpadom<sup>13</sup>, Zakona o zaštiti zraka<sup>14</sup>, Zakona o zaštiti okoliša<sup>15</sup>, Zakona o prostornom uređenju<sup>16</sup>, Zakona o fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost<sup>17</sup>, do raznih uredbi i pravilnika koji se odnose na otpad<sup>18</sup>.

Prema Nacionalnoj strategiji zaštite okoliša Republike Hrvatske<sup>19</sup> i mišljenja Europske komisije, gospodarenje otpadom je najveći problem i prioritet zaštite okoliša u Hrvatskoj pa zahtijeva najveći napor za usklađivanje s pravnom stečevinom EU-a. Strategija gospodarenja otpadom RH utemeljena je na općim načelima EU u gospodarenju

otpadom i predstavlja realan okvir za uspostavu održivog gospodarenja otpadom u Hrvatskoj do 2025. godine.

S ciljem ostvarenja Strategije određeni su sljedeći prioriteti:

- ◆ usklađivanje zakonske regulative s regulativom EU-a i osiguravanje njene provedbe
- ◆ edukacija u području zaštite okoliša i gospodarenja otpadom
- ◆ izbjegavanje nastajanja otpada – smanjivanje količina i opasnih svojstava otpada
- ◆ uvođenje naknada za odlaganje otpada
- ◆ povećavanje budžeta predviđenog za investiciju u različita postrojenja koja se bave gospodarenjem otpadom
- ◆ povećavanje udjela odvojenog skupljanja otpada
- ◆ sanacija postojećih odlagališta
- ◆ kvalitetnije vođenje podataka iz katastra otpada
- ◆ izgradnja uređaja za obradu otpada
- ◆ povećavanje udjela kontroliranog skupljanja i zbrinjavanja otpada<sup>20</sup>.

Nisku količinu odloženog otpada su uspjele postići neke zapadne zemlje poput Nizozemske, Belgije, Njemačke, Danske i Švedske, no u većem broju zemalja više od polovine odloženog otpada ide u podzemna odlagališta<sup>21</sup>.

## **1.2. Odlagališta otpada**

Odlagalište otpada je građevina namijenjena za trajno odlaganje otpada, na površinu ili pod zemlju. Odlagalište otpada može uključivati i spremnike za skladištenje otpada i uređaje za obrađivanje otpada<sup>18</sup>.

Načini odlaganja otpada razlikuju se ovisno o utjecaju na sastavne dijelove okoliša: vodu, zrak i tlo. Temeljna podjela se odnosi na sanitarna (uređena) i nesanitarna (neuređena) odlagališta otpada. Sanitarna odlagališta otpada ne uništavaju prirodu te su izvedena u skladu s važećim propisima i zakonima. Također, sanitarna odlagališta otpada obuhvaćaju i ispravno sanirana nesanitarna odlagališta otpada. Nasuprot tomu, nesanitarna odlagališta otpada imaju jako nepovoljan utjecaj na okoliš i nisu izvedena prema važećim propisima i zakonima. Ona uključuju sva neuređena, tzv. “divlja“ odlagališta kao i

odlagališta koja su započeta kao sanitarna, ali zbog određenih problema zahtijevaju naknadnu sanaciju<sup>9</sup>.

Sanacijom takvih odlagališta kontinuirano se smanjuju štetni utjecaji otpada na okoliš. Postojeća odlagališta otpada moguće je sanirati *in-situ* ili *ex-situ* metodom. *In-situ* metoda podrazumijeva da se uz staro tijelo odlagališta na istoj lokaciji adekvatno uredi nova ploha za prihvrat otpada, na koju bi se zatim preselio sav postojeći, stari otpad. *Ex-situ* metoda podrazumijeva prebacivanje kompletnog otpadnog materijala na neko drugo uređeno odlagalište otpada<sup>22</sup>.

Osnovni elementi kod izgradnje uređenog odlagališta otpada su:

1. temeljni brtveni sloj – čine nepropusni materijali (glina, plastična folija, asfalt ili bitumen), geomembrana, sloj zaštitnog geotekstila, drenažni sloj za procjedne vode (sastoji se od perforiranih cijevi na kojima je nasut krupniji šljunak) i geomreža na koju se stavlja otpad

2. sustav za otplinjavanje – sastoji se od plinskih bunara ili cjevovoda kojima se plin dovodi do baklje na spaljivanje ili se, kao što je u slučaj u modernijim odlagalištima, plin skladišti te koristi kao gorivo za proizvodnju električne energije

3. sustav drenaže procjednih voda – sastoji se od cijevi kojima se procjedna voda odvođi do bazena za prikupljanje pocjednih voda

4. sustav odvodnje oborinskih voda – obuhvaća sustav kanala kojima se oborinske vode odvođe do bazena za oborinske vode gdje se po potrebi koriste kao tehnološka voda ili se ispuštaju u recipijent

5. završni pokrov – čine plinodrenažni sloj, sloj vodonepropusnog geokompozita ili gline, drenažni sloj za oborinske vode te rekultivirajući pokrovni sloj humusa<sup>22</sup>.

Na Slici 1.3. je prikaz sanitarnog odlagališta otpada.



Slika 1.3. Sanitarno odlagalište otpada<sup>23</sup>.

### 1.3. Problematika odlagališnih fluida

Odlagališta otpada, a pogotovo ona neuređena, negativno utječu na sve sastavnice okoliša, a najznačajniji rizik za okoliš predstavljaju produkti razgradnje otpada – odlagališni plinovi i procjedna voda. Poseban problem predstavlja odlaganje otpada na području krša<sup>24</sup>.

#### 1.3.1. Odlagališni plin

Odlagališni plin nastaje na svakom odlagalištu neobrađenog komunalnog otpada. To je smjesa plinova koja je nastala uslijed mikrobiološke razgradnje organskih tvari u anoksičnim uvjetima odlagališta otpada. Sastav odlagališnog plina najviše ovisi o sastavu i

vrsti otpadnog materijala, starosti odlagališta, odnosno o fazi raspadanja organske tvari u otpadu<sup>9</sup>. Njegov sastav je promjenjiv što je prikazano u Tablici 1.1.

**Tablica 1.1.** Tipičan sastav odlagališnog plina<sup>25</sup>

<b>TVAR</b>	<b>VOLUMNI UDIO (%)</b>
Metan	45 – 60
Ugljični dioksid	40 - 60
Dušik	2 - 5
Kisik	0,1 – 1
Amonijak	0,1 – 1
NMOC	0,01 – 0,6
Sulfidi	0 - 1
Vodik	0 – 0,2
Ugljični monoksid	0 – 0,2

NMOC (*engl. non-methane organic compounds*) – nemetanski organski spojevi kao što su trikloretan, benzen i vinil klorid.

Nakon uočavanja svih negativnih utjecaja odlagališnih plinova, u Europi se 80-ih godina prošlog stoljeća započelo s prikupljanjem i spaljivanjem odlagališnih plinova na plinskim bunarima i plinskim stanicama. Prikupljanje metana s odlagališta i njegovo iskorištavanje kao energenta smanjuju emisiju tog plina u atmosferu. Odlagališta otpada su najveći antropogeni izvori metana, stoga je prikupljanje odlagališnih plinova jedan od najčešćih načina energetskog iskorištavanja tog otpada, a posljednjih se godina broj postrojenja za tu svrhu u svijetu uvelike povećao<sup>26</sup>.

### 1.3.2. Procjedne vode

Procjedne vode su smeđe do crne koloidne otopine koje nastaju cirkulacijom oborinske vode kroz tijelo odlagališta te biokemijskim procesima u otpadu tokom njegove



razgradnje. Procesima raspada i pretvorbe otpada uz sudjelovanje primarne vlage i infiltriranih oborina razvijaju se toksični tekući produkti koji prodiru u vodonosne slojeve i ugrožavaju kakvoću podzemnih voda. Štetne tvari iz procjednih voda se mogu podijeliti u četiri kategorije:

- ♦ otopljeni organski spojevi (hlapive masne kiseline, humusne tvari)
- ♦ anorganski spojevi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ )
- ♦ teški metali ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ )
- ♦ ksenobiotici (aromatski ugljikovodici, fenoli, pesticidi itd.)
- ♦ mikroorganizmi (patogene bakterije itd.).

Starenjem otpada mijenja se sastav i kemizam procjednih voda zbog biokemijskih procesa. Karakteriziraju ih neugodan miris, visoka vodljivost, visoko organsko opterećenje, visoke koncentracije amonijaka koji nastaje razgradnjom proteina u tijelu odlagališta te povišene vrijednosti teških metala. Količina procjednih voda varira između različitih odlagališta, a ovisi o sljedećim čimbenicima: karakteristike odloženog otpada, a prvenstveno primarni sadržaj vlage, makroklimatske i mikroklimatske osobine lokacije, lokalni hidrološki i hidrogeološki uvjeti terena, stupanj uređenja odlagališta te tehnologija zbrinjavanja i manipulacije otpadom<sup>24,27</sup>.

Okvirne količine procjedne vode se mogu procijeniti na temelju sljedeće formule:

$$Q = k \cdot A \cdot P, \quad \text{m}^3/\text{godinu} \quad (1-1)$$

gdje je:

$Q$  – godišnja količina odlagališnog eluata,  $\text{m}^3$

$k$  – koeficijent apsorpcije vlage i isparavanja (0,15)

$A$  – površina odlagališta,  $\text{m}^2$

$P$  – godišnja količina oborina,  $\text{mm}/\text{godinu}$ <sup>24</sup>.

Budući da su procjedne otpadne vode kompleksnog sastava nužno je primijeniti kombinaciju različitih metoda obrade kako bi izlazne vrijednosti efluenta zadovoljile propisane zakonske kriterije za ispušt u prirodni recipijent ili sustav javne odvodnje. Najčešći parametri koji se određuju u procjednim vodama su kemijska potrošnja kisika (KPK), petodnevna biokemijska potrošnja kisika ( $\text{BPK}_5$ ), omjer  $\text{BPK}_5/\text{KPK}$ , pH, raspršena

tvar, NH<sub>3</sub>-N, ukupni dušik metodom po Kjeldahlu, sadržaj teških metala itd. Analizirani parametri pokazuju širok raspon vrijednosti ovisno o starosti odlagališta što je navedeno u Tablici 1.2<sup>24</sup>.

**Tablica 1.2.** Vrijednosti osnovnih parametara ovisno o starosti odlagališta<sup>27</sup>

PARAMETRI	STAROST ODLAGALIŠTA		
	MLADO	SREDNJE	STABILIZIRANO
starost (godine)	<5	5 – 10	>10
pH	<6,5	6,5 – 7,5	>7,5
KPK (g/L)	>10	4 – 10	<4
BPK <sub>5</sub> /KPK	0,5 – 1,0	0,1 – 0,5	<0,1
TOC/KPK	<0,3	0,3 – 0,5	>0,5
Dušik po Kjeldahlu (g/L)	0,1 – 0,2	-	-
NH <sub>3</sub> -N (g/L)	<0,4	-	>0,4
teški metali (g/L)	nisko do srednje	nisko	nisko
biorazgradljivost	dominantna	srednje izražena	niska

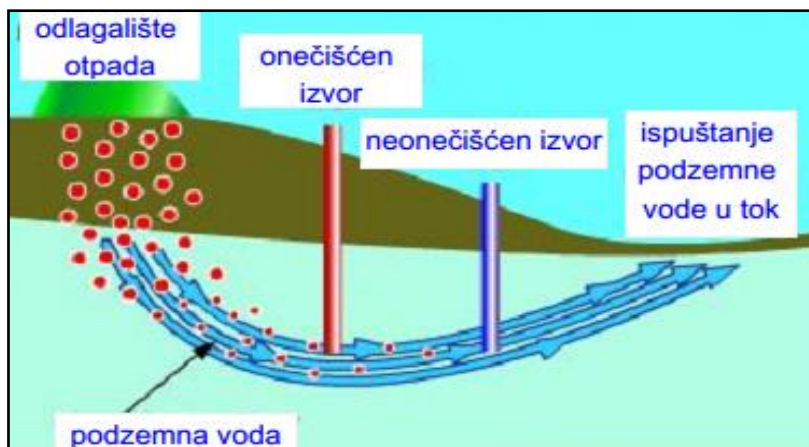
TOC (engl. *Total Organic Carbon*) – ukupni organski ugljik.

Omjer BPK<sub>5</sub>/KPK ukazuje na starost odlagališta (Tablica 1.3.) i govori o biorazgradljivosti procjedne vode. Ako je omjer BPK<sub>5</sub>/KPK veći od 0,63, to znači da otpadna voda sadrži isključivo biološki razgradljive spojeve.

**Tablica 1.3.** Starost odlagališta na temelju BPK<sub>5</sub>/KPK vrijednosti procjedne vode<sup>28</sup>

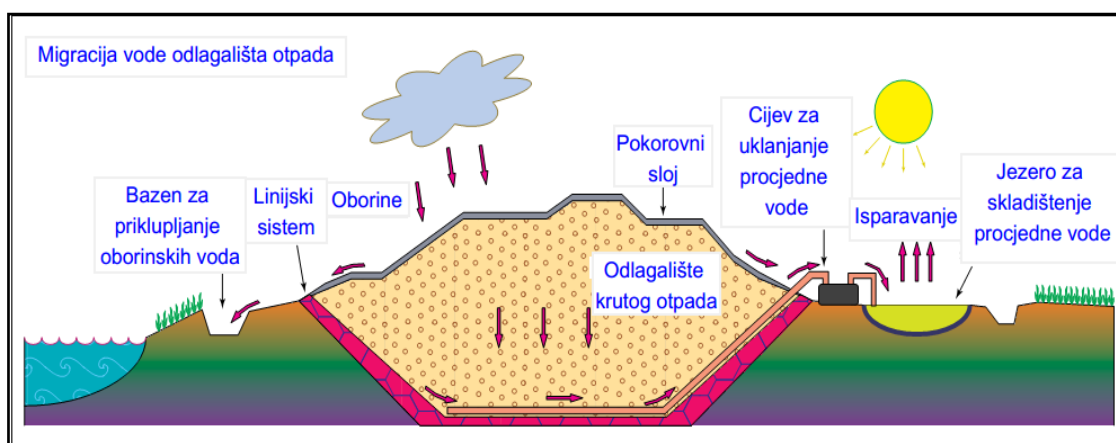
BPK <sub>5</sub> /KPK	STAROST ODLAGALIŠTA	KPK
≥ 0,5	Mlado (< 5 godina)	>10,000
0,1 – 0,5	Srednje (5 – 10 godina)	500 – 10,000
<0,1	Staro (> 10godina)	<500

Važnost određivanja ovih parametara proizlazi upravo iz činjenice da onečišćujuće tvari iz odlagališta otpada mogu prijeći u podzemne tokove i na taj način ugrožavati okoliš. Na Slici 1.4. je prikazano onečišćenje podzemne vode uzrokovano infiltracijom procjedne vode u podzemni tok.



**Slika 1.4.** Neuređeno odlagalište otpada s onečišćenjem podzemne vode<sup>29</sup>.

Na Slici 1.5. je prikazano uređeno odlagalište otpada s primarnim brtvenim slojem bez kojeg bi onečišćujuće tvari migrirale u podzemne tokove.



**Slika 1.5.** Uređeno odlagalište otpada koje je izolirano i nema opasnosti po okoliš<sup>30</sup>.

S obzirom na starost odlagališta, razlikujemo pet faza razgradnje otpada (Tablica 1.4.) od početka odlaganja do stabilizacije, a ovisno o fazi i sastav eluata.

**Tablica 1.4.** Princip funkcioniranja odlagališta prema uvjetima razgradnje otpada<sup>24</sup>

FAZE RAZGRADNJE	OPIS POJEDINE FAZE
prva aerobna	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ dominira u svježe odloženom otpadu te traje dok ima raspoloživog kisika (tjedni)</li> <li>♦ temperatura je vrlo visoka, pH je blago kiseo</li> <li>♦ produkt razgradnje je CO<sub>2</sub></li> </ul>
fermentativna	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ anaerobna razgradnja koja traje tjednima</li> <li>♦ temperatura je visoka, pH je kiseo</li> <li>♦ krajnji produkti razgradnje su CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, organske kiseline (prvenstveno octena) i NH<sub>3</sub> koji postaje dominantni metabolit N<sub>2</sub></li> </ul>
acidogeneza	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ brza anaerobna razgradnja koja traje mjesecima</li> <li>♦ temperatura je srednja, pH je vrlo kiseo</li> <li>♦ glavni produkt raspada (95 %) su lako isparljive masne kiseline</li> </ul>
metanogeneza	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ anaerobna razgradnja koja traje godinama</li> <li>♦ temperatura je srednja, pH je neutralan</li> <li>♦ metanogeni mikroorganizmi razgrađuju masne kiseline u bioplin (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>)</li> <li>♦ dominira organska tvar koja nije podložna biorazgradnji (različite huminske kiseline)</li> </ul>
druga aerobna	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ vrijeme trajanja je neodređeno</li> <li>♦ temperatura je okolišna, pH je neutralan</li> <li>♦ ponovna uspostava (mikro)aerobnih uvjeta</li> <li>♦ ostatak CH<sub>4</sub> se metabolizira u CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O</li> </ul>

## 1.4. Metode pročišćavanja procjednih voda odlagališta otpada

Procjedne vode su u usporedbi s ostalim vrstama industrijskih efluenata najteže obradive. Optimalni tretman procjednih voda kako bi se u potpunosti smanjio negativan utjecaj na okoliš danas je izazov. Zbog svog kompleksnog sastava nužna je primjena kombinacije metoda obrade, a najprikladniji tretman treba biti jednostavan, univerzalan i prilagodljiv<sup>24,31</sup>.

U praksi se primjenjuju različite metode obrade procjednih voda s odlagališta komunalnog otpada koje se mogu podijeliti na<sup>32</sup>:

- ♦ Fizikalne metode: sedimentacija, filtracija, centrifugiranje, plutanje, izdvajanje masti i ulja
- ♦ Fizikalno – kemijske metode: flotacija, koagulacija/flokulacija, kemijsko taloženje, adsorpcija s aktivnim ugljenom, ionska izmjena
- ♦ Kemijske metode: neutralizacija, kemijska oksidacija
- ♦ Biološke metode: aerobne i anaerobne
- ♦ Termičke metode: uparavanje, sušenje, stripiranje
- ♦ Membranske metode: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza
- ♦ Elektrokemijske metode: elektrokoagulacija, elektroflotacija, elektrooksidacija, elektrodijaliza.

U nastavku teksta je dan pregled nekih konvencionalnih i naprednih metoda obrade procjednih voda te njihove prednosti i nedostatci.

- ♦ Fizikalne metode

**Sedimentacija** je postupak izdvajanja čvrstih tvari od otopine pod utjecajem sile gravitacije, pri kojoj čvrsta tvar sliježe na dno, a tekućina iznad nje se dekantira.

**Filtracija** je postupak odjeljivanja čvrstih tvari od kapljevine preko filterskog sredstva čime na filtru zaostaje kruti dio (talog), a kroz filter prolazi tekućina (filtrat).

- ♦ Fizikalno – kemijske metode

**Flotacija** je postupak odvajanja u kojem se mjehurići zraka pričvršćuju za krute suspendirane i emulgirane čestice te ih potom iznose na površinu tekućine. Glavna primjena postupka flotacije je kod obrade otpadnih voda. Ova metoda se istraživala za

uklanjanje huminske kiseline u procjednim otpadnim vodama nakon biološkog tretmana, a rezultat je bio iznimno uspješan sa učinkom uklanjanja do 99 %<sup>33</sup>.

**Koagulacija/flokulacija** je postupak uklanjanja biološki nerazgradljivih organskih spojeva i teških metala iz procjedne vode dodatkom koagulansa (željezove, aluminijske i kalcijeve soli). Većina koloidnih čestica ima negativni naboj. Kako bi se povećala neutralizacija, koagulansi smanjuju učinke električnog odbijanja između čestica kako bi se iste ujedinile i aglomerirale za taloženje. Prema rezultatima nekih eksperimenata, raspon uklanjanja teških metala je između 74 i 98 %. Nedostatak metode je visoka produkcija mulja te povećanje koncentracije aluminijske i željezne u pročišćenoj vodi<sup>24,33</sup>.

**Kemijsko taloženje** je postupak kojim se dodatkom kemijskih reagensa neželjeni otopljeni spojevi prevode u netopljive i izdvajaju u obliku taloga. Kemijsko taloženje se primarno koristi za uklanjanje teških metala i biološki nerazgradljivih spojeva prije biološke obrade kako ne bi djelovali toksično na biološki sustav. Također se može koristiti za uklanjanje fosfora, fluorida, ferocijanida i drugih anorganskih tvari<sup>24,33</sup>.

**Adsorpcija** aktivnim ugljenom je metoda u kojoj se otopljeni spojevi adsorbiraju na površinu nekog adsorpcijskog sredstva koji ima vrlo veliku unutarnju površinu. Najčešće korišten adsorbens je aktivni ugljen bilo u praškastom ili granuliranom obliku. Osim aktivnog ugljena zeolit se također pokazao kao odličan adsorbens naročito za uklanjanje visokih koncentracija amonijaka iz procjednih voda. Glavni nedostatak ove metode je potreba za čestom regeneracijom<sup>24,33</sup>.

**Ionska izmjena** je proces izmjene iona između krute faze izmjenjivača i tekuće faze koja se određuje, gdje ne postoji trajna promjena u strukturi krute tvari. Eksperimenti su pokazali da je metoda ionske izmjene imala učinak uklanjanja teških metala između 90 i 99 %. Međutim, zbog visokih troškova operacije, metoda je ograničena iz ekonomskih razloga<sup>33</sup>.

- ♦ Kemijske metode

**Kemijska oksidacija** uz membranske i elektrokemijske metode, spada u napredne procese pročišćavanja procjednih voda. Koristi se za povećanje biorazgradivosti teško razgradljivih organskih tvari prije biološke obrade, a u tu svrhu se najčešće koristi ozon. Također se primjenjuje kombinacija ozona i vodikovog peroksida s ili bez ozračivanja UV

zrakama, ultrazvuk ili snopovi elektrona. Ozoniranjem se među ostalim uklanja miris i donekle boja procjedne vode. Najbolji rezultati se postižu kombinacijom ozona, vodikovog peroksida i UV zračenja jer u njihovim međusobnim interakcijama nastaju hidrosil i peroksil radikali koji imaju visok oksidacijski potencijal čime se postiže sniženje KPK i do 90 %. Temeljni nedostatak ove metode su jako visoki troškovi<sup>24,33</sup>.

- ♦ Biološke metode

Biološke metode se najviše u svijetu primjenjuju u obradi procjednih voda. Tim metodama se u procjednoj vodi ponajprije omogućuje smanjenje dušika i biorazgradljive organske tvari. Osnovna načela za biološko uklanjanje dušika su nitrifikacija i denitrifikacija. U postupku nitrifikacije, amonij se pretvara u nitrit i nitrat u aerobnom okruženju. A zatim se nitrit i nitrat pretvaraju u dušik u anaerobnom okruženju<sup>33</sup>.

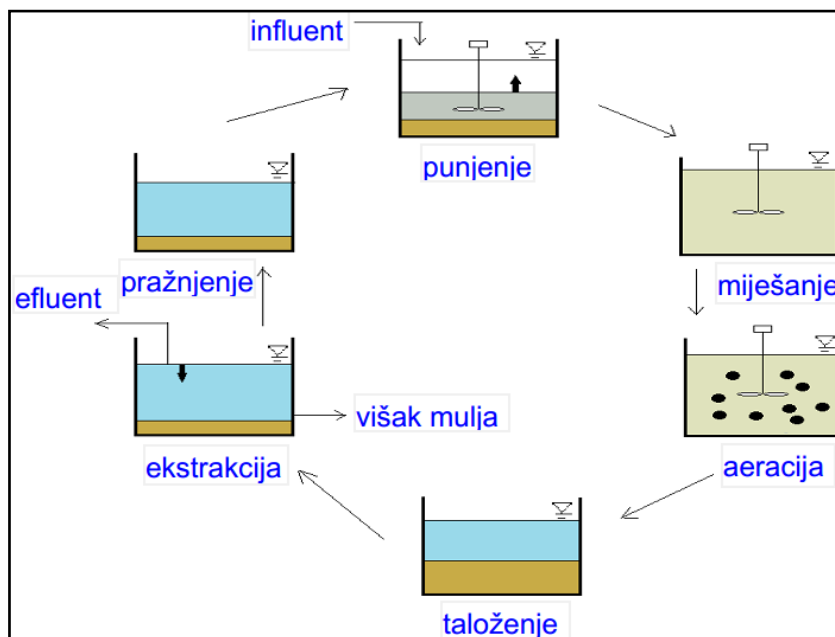
Najprihvatljivije **aerobne metode** su aerirana laguna, uređaj na bazi aktivnog mulja, sekvencijalni šaržni reaktor - SBR (*engl. sequencing batch reactor*), biofilm reaktor s pokretnom podlogom - MBBR (*engl. moving bed biofilm reactor*) te membranski bioreaktor - MBR (*engl. membrane bio reactor*)<sup>33</sup>.

Dvije su vrste aerobnih sustava: sustav suspendirane i sustav imobilizirane biomase. Sustav suspendirane biomase se uglavnom primjenjuje kod aerirane lagune i uređaja na bazi aktivnog mulja, dok se sustav imobilizirane biomase primjenjuje kod prokapsnika (*engl. trickling filters*) i biofilm reaktora s pokretnom podlogom – MBBR<sup>33</sup>.

Aerirana laguna je jeftina metoda za uklanjanje organskih i anorganskih spojeva te patogena. Ipak, njen učin uklanjanja onečišćujućih tvari ovisi o temperaturnim pojavama što utječe na mikrobnu aktivnost. Proces je dugotrajan, a kvaliteta efluenta ne zadovoljava uvjete za ispušt u okoliš<sup>24,33</sup>. Pročišćavanje na bazi aktivnog mulja ima neke nedostatke, kao što su osjetljivost na visoke koncentracije amonijaka i teških metala te na niske vrijednosti BPK<sub>5</sub>/KPK. Takve procjedne vode zahtijevaju dulje vrijeme aeracije, a mulj se taloži jako sporo<sup>24</sup>.

SBR je diskontinuirani postupak obrade u kojem se u jednom spremniku (bioreaktoru) sekvencijalno odvijaju pojedini stupnjevi obrade. SBR reaktor može ukloniti organske tvari i krutine. Njegove prednosti su jednostavnost i visoka učinkovitost uklanjanja. Pogodan je za postupak nitrifikacije – denitrifikacije jer omogućuje

istovremenu oksidaciju organskog ugljika i nitrifikaciju. Stupanj uklanjanja KPK-a se ovom metodom kreće između 62 i 75 %<sup>24,33</sup>. Ovisno o potrebnim rezultatima kvalitete, postoje različite izvedbe funkcionalnosti. Biološki proces isti je kao i kod konvencionalnih postrojenja: mikroorganizmi razgrađuju organske i hranjive tvari, sadržaj u otpadnim vodama te proizvode efluent dobre kvalitete<sup>34</sup>. Slika 1.6. prikazuje kružni proces SBR sustava.



Slika 1.6. SBR sustav<sup>33</sup>.

Za razliku od aerobnih, kod **anaerobnih metoda** mikroorganizmi razgrađuju organsku tvar bez prisutnosti kisika do  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ . Ove metode pružaju niže operativne troškove i korisnu proizvodnju bioplina. Najčešće primjenjivane su anaerobni reaktor s uzlaznim tokom - UASB (*engl. up-flow anaerobic sludge blanket*) i anaerobni filtri – AF (*engl. anaerobic filters*)<sup>33</sup>.

- ♦ Termičke metode

**Stripiranje** je postupak koji se koristi za uklanjanje amonijaka. Optimalni uvjeti uklanjanja su pH 14, temperatura oko 400 °C i dugo vrijeme obrade. Nastala plinovita faza



se mora obrađivati sa sumpornom ili klorovodičnom kiselinom. Stupanj uklanjanja amonijaka ovisi o ulaznom pH i vremenu obrade, a kreće se između 85 i 99,5 %<sup>24</sup>.

- ♦ Membranske metode

Membranske metode se koriste za uklanjanje organskih i anorganskih spojeva te mikroorganizama. Od svih membranskih metoda najučinkovitijom za obradu procjednih voda se pokazala reverzna osmoza kojom je moguće postići uklanjanje KPK i teških metala iznad 99 %. Glavni nedostatak ovih metoda je potreba predtretmana i eventualno začepljenje pora membrana. Također, reverzna osmoza zahtijeva veliki utrošak energije zbog visokih tlakova (iznad 10 MPa) potrebnih u procesu pročišćavanja<sup>24</sup>.

- ♦ Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode obuhvaćaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda s ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita u svrhu uklanjanja organskog, anorganskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u procjednoj vodi. Usporedbom s drugim metodama, elektrokemijske metode su preskupe i kao takve nemaju široku primjenu u obradi procjednih voda<sup>12</sup>.

Općenito, procjedna voda se obrađuje ili na *in-situ* postrojenjima za obradu procjednih voda ili na postrojenjima za obradu otpadnih voda koja se nalaze na nekom drugom mjestu. U nekim slučajevima poželjno je prethodno obraditi filtrat (kemijska stabilizacija, smanjenje količine vode itd.) pa ga tek onda poslati na obradu<sup>9</sup>.

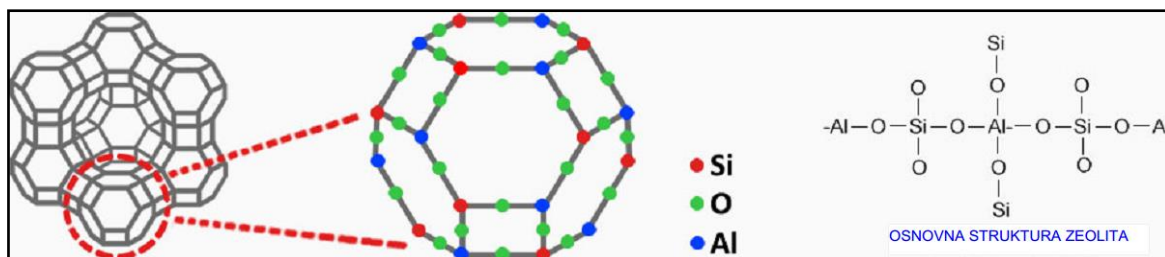
## **1.5. Primjena prirodnih zeolita u postupcima obrade otpadnih procjednih voda**

### **1.5.1. Prirodni zeoliti**

Povijest zeolita započela je 1756. godine kada je švedski mineralog A.F. Cronstedt otkrio prvi poznati prirodni zeolit, stilbit. Nazvao ga je zeolitom, tj. „vrijućim kamenom“ (grč. *zeo* - kipjeti i *lithos* - kamen), jer je opazio da se prilikom zagrijavanja ponaša kao da vrije, odnosno pretvara se u pjenastu masu zbog brzog izlaska vode iz kristala<sup>35</sup>.

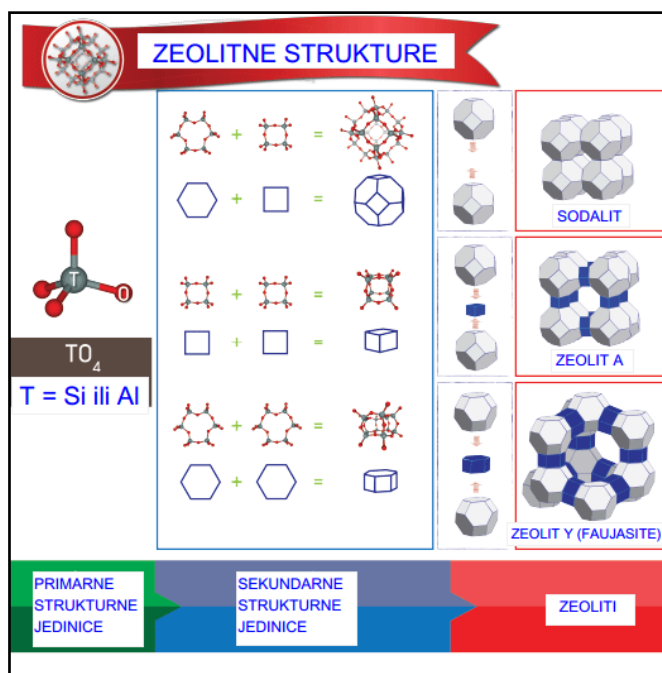
Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani alumosilikati trodimenzionalne,

mikroporozne, kristalne strukture kojima je osnovna strukturna jedinica tetraedar (Slika 1.7.). Primarnu strukturnu jedinicu zeolita čine  $TO_4$  tetraedri (T = Si ili Al, kut T-O-T =  $130^\circ - 180^\circ$ ), koji povezani preko zajedničkih atoma kisika stvaraju sekundarne strukturne jedinice<sup>36</sup>.



Slika 1.7. Prikaz osnovne strukture zeolita<sup>37</sup>.

Međusobnom kombinacijom sekundarnih strukturnih jedinica i/ili poliedara izvedenih iz njih nastaje trodimenzionalna prostorno - mrežna struktura (Slika 1.8.), a njihovim specifičnim rasporedom nastaju unutrašnje strukturne šupljine međusobno povezane kanalima određenih veličina i oblika karakterističnih za svaki pojedini tip s dobro definiranim otvorima pora koje kontroliraju pristupačnost unutrašnjeg volumena zeolita<sup>36</sup>.

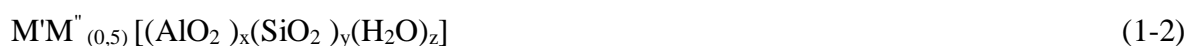


Slika 1.8. Prikaz zeolitnih struktura<sup>38</sup>.

Veličina, oblik, raspored kanala i strukturnih šupljina proizašlih iz specifičnog načina povezivanja  $TO_4$ , određuju topologiju rešetke, dok stupanj izomorfne zamjene, tj. omjer Al/Si određuje broj kationa potrebnih za neutralizaciju negativnog naboja rešetke. Priroda ionske veze ovih kationa i kristalne rešetke zeolita omogućava njihovu pokretljivost, zamjenu drugim ionima ili dehidrataciju bez razgradnje silikatnog skeleta<sup>39</sup>.

U prirodi je dosad pronađeno 64 minerala prirodnih zeolita u 44 strukturna tipa, a sintetičkih ima oko 400 različitih vrsta, raspoređenih u više od 200 strukturnih tipova<sup>36</sup>. Najčešće korišteni zeoliti su: klinoptilolit, heulandit, mordenit, habazit, faujasit i erionit.

Opća formula zeolita prikazana je jednadžbom:



gdje je:

M' i M'' - alkalijski i zemnoalkalijski metali

x i y - oksidna varijabla

z - broj molekula vode<sup>40</sup>.

Zeoliti se u prirodi često pojavljuju u šupljinama vulkanskih stijena gdje su kristalizirali iz vrućih vodenih otopina ili para, a asocirani su s kalcitom, dolomitom, tinjcima i kvarcom. Zeoliti su i produkti hidrotermalne alteracije drugih tektosilikata. U morskoj, ali i jezerskoj sredini nastaju devitrifikacijom vulkanskog stakla i alteracijom plagioklasa, koji se nalaze u tufovima i vulkanskom pepelu. Ponekad nastaju i u tlima. Također se kristaliziraju u geološki mladim metamorfnim stijenama u planinskim područjima<sup>41</sup>.

Prirodni zeoliti posjeduju svojstva jakog i selektivnog adsorbenta, selektivne ionske izmjene i katalitičke aktivnosti. Također, karakteristike poput jedinstvene porozne strukture, visoke toplinske stabilnosti, velike unutrašnje površine, dostupnosti, ekonomičnosti i sigurnosti za okoliš omogućile su zeolitu široko područje primjene<sup>42</sup>.

Zbog svojstva adsorpcije i ionske izmjene upotrebljavaju se kao adsorbensi u proizvodnji naftnih derivata i u odlagalištima radioaktivnog otpada, za pročišćavanje otpadnih voda, uklanjanje ulja s vodene površine i zadržavanje vlage u tlu. Zbog važnosti primjene proizvode se i sintetski zeoliti<sup>41</sup>.

### 1.5.2. Upotreba prirodnih zeolita u obradi otpadnih procjednih voda

Prirodni zeoliti imaju veliku primjenu u pročišćavanju otpadnih procjednih voda i u tom području proveden je znatan broj istraživanja. Zahvaljujući visokom kapacitetu izmjene kationa, pokazali su se kao učinkovita sredstva za uklanjanje iona teških metala, kao i za uklanjanje amonijevih iona. Proces pročišćavanja temelje se na procesima ionske izmjene ili adsorpcije na površinu zeolita stvaranjem više ili manje stabilnih kompleksa koji se mogu provesti šaržnim postupkom i postupkom u koloni. Šaržni postupak, koji je primjenjen u ovom radu, se temelji na miješanju prirodnog zeolita s procjednom vodom pri određenoj brzini vrtnje, temperaturi i vremenu trajanja kontakta. Dosadašnja istraživanja pokazala su veliku efikasnost prirodnih zeolita u procesima pročišćavanja otpadnih procjednih voda<sup>39</sup>.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

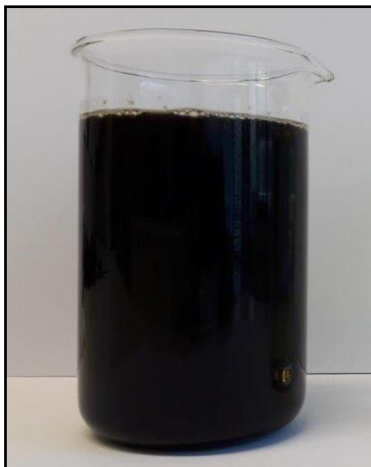
## 2.1. Uzorkovanje procjedne vode

Procjedna voda s odlagališta otpada RCGO Bikarac je uzorkovana 16. i 17. ožujka 2018. godine. Uzorci su prikupljeni ručno i trenutno iz sabirnog bazena (Slika 2.1.), a temperatura procjedne vode neposredno nakon uzimanja uzoraka iznosila je 13 °C. Na temelju trenutnih uzoraka pripremljeni su kompozitni uzorci koji su preneseni u laboratorij na daljnja ispitivanja i analize.



**Slika 2.1.** Sabirni bazen u RCGO Bikarac i mjesto uzorkovanja procjedne vode.

Izrazita mutnoća, neugodan miris te tamnosmeđe do crno obojenje izvornog uzorka procjedne vode su prvi organoleptički pokazatelji značajnog opterećenja štetnim tvarima (Slika 2.2.).



**Slika 2.2.** Uzorak izvorne procjedne vode.

## **2.2. Analiza uzorka procjedne vode**

U izvornim uzorcima procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac, ispitani su sljedeći nespecifični pokazatelji:

- ◆ pH
- ◆ električna provodnost
- ◆ mutnoća
- ◆ isparni ostatak
- ◆ KPK
- ◆ BPK<sub>5</sub>
- ◆ dušik po Kjeldahlu.

### *Određivanje pH vrijednosti*

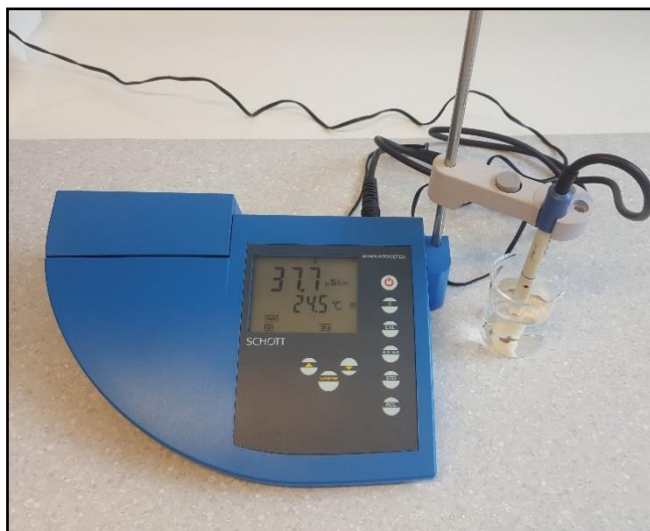
pH vrijednost je bitan pokazatelj kakvoće vode jer mnogi postupci pročišćavanja vode ovise o toj vrijednosti. pH vrijednost procjedne vode je određena elektrokemijskom metodom odnosno pH - metrom tvrtke Mettler Toledo koji je prikazan na Slici 2.3. Rezultat pH vrijednosti izvornog uzorka procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.



**Slika 2.3.** pH - metar tvrtke Mettler Toledo.

#### *Određivanje električne provodnosti*

Električna provodnost je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo tvari da provodi električnu struju<sup>43</sup>. Služi kao pokazatelj ukupne koncentracije otopljene soli u vodi. Električna provodnost je određena konduktometrom marke Schott (Slika 2.4.), a izražava se u  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ili  $\text{mS}/\text{cm}$ . Rezultat električne provodnosti izvornog uzorka procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.



**Slika 2.4.** Konduktometar marke Schott.



### *Određivanje mutnoće*

Mutnoća vode je optičko svojstvo vode koje ukazuje na stupanj čistoće vode. Javlja se kao posljedica prisustva raspršenih koloidnih čestica organskih i anorganskih tvari, mikroorganizama, planktona, čestica mulja itd. Mutnoća se mjeri turbidimetrom i izražava se u NTU jedinicama (*eng. Nephelometric Turbidity Unit*)<sup>44</sup>. Na Slici 2.5. je prikazan turbidimetar tvrtke VELP Scientifica koji je korišten u eksperimentu. Rezultat mutnoće izvornog uzorka procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.



**Slika 2.5.** Turbidimetar tvrtke VELP Scientifica.

### *Isparni ostatak*

Isparni ostatak (*engl. Total Solids*) predstavlja ukupno otopljene i raspršene tvari koje zaostaju nakon isparavanja vode, a izražava se u mg suhe tvari/L. Postupak određivanja isparnog ostatka je proveden gravimetrijskom metodom, odnosno sušenjem uzorka procjedne vode do konstantne mase u sušioniku pri temperaturi od 105 °C. Isparni ostatak se računa prema izrazu:

$$OI = \frac{m_1 - m_2}{V} \cdot 1000 \quad (2-1)$$

gdje je:

OI – isparni ostatak, mg/L

$m_1$  – masa uzorka poslije sušenja

$m$  – masa uzorka prije sušenja, g

$V$  – volumen uzorka, mL.

Primjer proračuna za izvorni uzorak procjedne vode:

$$OI = \frac{(58,6646 - 58,6056) \text{ g}}{10 \text{ mL}}$$

$$OI = 5900 \text{ mg/L.}$$

Rezultat isparnog ostatka izvornog uzorka procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.

### *Određivanje KPK*

Kemijska potrošnja kisika je mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja organskih (biorazgradljivih i nebiorazgradljivih) i anorganskih tvari u uzorku otpadne vode koje su podložne oksidaciji s jakim kemijskim oksidansom ( $\text{KMnO}_4$  ili  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Izražava se u mg  $\text{O}_2/\text{L}$ . Za određivanje KPK se koriste dvije metode; permanganatna ( $\text{KPK}_{\text{Mn}}$ ) i bikromatna ( $\text{KPK}_{\text{Cr}}$ )<sup>45</sup>. U ovom radu je korištena bikromatna metoda čiji je opis naveden u daljnjem tekstu.

Potrebne kemikalije p.a. čistoće:

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , koncentracije  $0,0417 \text{ mol/dm}^3$
- koncentrirana  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{HgSO}_4$
- indikator feroin
- Amonijev željezo(II) sulfat heksahidrat,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , koncentracije  $0,025 \text{ mol/dm}^3$  i faktora otopine 0,9950.

Postupak određivanja:

Određivanje  $\text{KPK}_{\text{Cr}}$  se temelji na oksidaciji tvari s  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  uz koncentriranu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ključanjem uzorka uz refluks. Pritom se  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  koristi kao katalizator, a  $\text{HgSO}_4$  kao sredstvo za uklanjanje interferencija kloridnih iona. Neizreagirani bikromat se titrira s

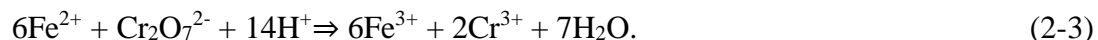
otopinom  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mohrova sol), uz indikator feroin do promjene boje iz žute u crvenu<sup>45</sup>.

Proces se može prikazati jednačbama<sup>45</sup>:

Oksidacija tvari s  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , uz njegovu redukciju do  $\text{Cr}^{3+}$ :



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



KPK vrijednost se računa preko sljedećeg izraza:

$$\text{KPK}_{\text{Cr}} = \frac{(b - a) \cdot c \cdot f \cdot 8000 \cdot R}{V} \quad (2-4)$$

gdje je:

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

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

$f$  – faktor otopine Fe(II) soli

$c$  – koncentracija otopine Fe(II) soli

$R$  – faktor razrijeđenja

$V$  – volumen uzorka vode koja se ispituje, mL<sup>45</sup>.

Primjer proračuna za izvorni uzorak procjedne vode:

$$\text{KPK (mg O}_2\text{/L)} = \frac{(31,5 - 25,2) \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9950 \cdot 8000 \cdot 5}{5 \text{ mL}}$$

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

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

## Određivanje BPK<sub>5</sub>

Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika koja je potrebna za biološku razgradnju organskih tvari u vodi djelovanjem mikroorganizama pri 20 °C u trajanju od pet dana. Izražava se u mg O<sub>2</sub>/L vode. Za određivanje biokemijske potrošnje kisika koriste se tri metode; metoda razrjeđivanja, manometarska metoda te kulometrijska metoda. U eksperimentu je korištena metoda razrjeđivanja, odnosno Winklerova metoda određivanja BPK<sub>5</sub> sa razrjeđenjima od 1 i 2%. Iz razlike koncentracije kisika određene u nultom vremenu i koncentracije kisika određene nakon pet dana inkubacije izračuna se BPK<sub>5</sub><sup>45</sup>.

Potrebne kemikalije p.a. čistoće:

- MnSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O
- MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O
- lužnata otopina KJ
- koncentrirana H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koncentracije 0,025 mol/dm<sup>3</sup> i faktora otopine 0,9985
- indikator škrob (1 %)
- otopina za razrjeđenje uzorka.

Proces se može prikazati jednadžbama<sup>45</sup>:

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



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



Jod se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz indikator škrob:



Princip određivanja BPK<sub>5</sub> po Winklerovoj metodi je sljedeći:

Pripravi se zadano razrjeđenje uzorka procjedne vode otopinom za razrjeđenje u koju se doda po 1 mL hranjivih soli – pufer, FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O te CaCl<sub>2</sub>. Pripravljenom razrijeđenom procjednom vodom pune se dvije Winklerove boce određenog volumena. Jedna boca se ostavlja 5 dana u mraku pri temperaturi od 20 °C, a u drugu se

dodaje po 2 mL manganova sulfata i 2 mL lužnate otopine kalijevog jodida te se određuje BPK u nultom vremenu (BPK<sub>0</sub>). Boca se zatvori, promiješa te ostavi u mraku 15 minuta pri čemu se stvara pahuljasti talog. Nakon toga se doda 2 mL koncentrirane sulfatne kiseline da se talog otopi. Sadržaj boce se prebaci u čašu, ispere s malo destilirane vode i titrira s natrijevim tiosulfatom uz indikator škrob do obezbojenja što je prikazano na Slici 2.6. Sadržaj kisika u prvoj boci koja je odstajala 5 dana se odredi na potpuno isti način<sup>45</sup>.



**Slika 2.6.** Prijelaz boje pri titraciji kod određivanja BPK<sup>45</sup>.

BPK<sub>5</sub> vrijednost se računa preko sljedećeg izraza:

$$\text{BPK}_5 = \frac{B_2 - B_1}{R} \cdot 100 \quad (2-8)$$

gdje je:

$B_2$  – mg O<sub>2</sub> /L na početku

$B_1$  – mg O<sub>2</sub> /L nakon 5 dana

$R$  – razrijeđenje (%).

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

$$\text{O}_2 \text{ (mg/L)} = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f \cdot 8000}{V_{\text{vode}} - V_{\text{reagensa}}} \quad (2-9)$$

gdje je:

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

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

$f$  – faktor otopine natrijeva tiosulfata

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

$V_{\text{reagensa}}$  – volumen dodanih reagensa, mL<sup>45</sup>.

Primjer proračuna za  $B_2$  polaznog uzorka ( $R = 1 \%$ ):

$$B_2 \text{ (mg O}_2\text{/L)} = \frac{12,6 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9985 \cdot 8000}{(292,065 - 4) \text{ mL}}$$

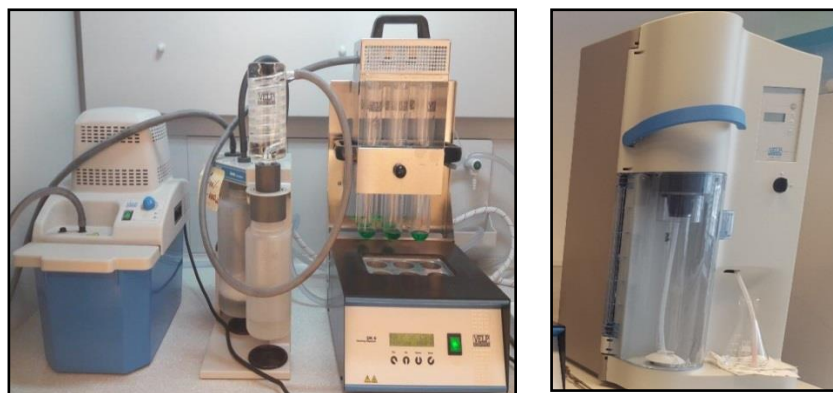
$$B_2 = 8,74 \text{ mg O}_2\text{/L.}$$

Rezultat BPK<sub>5</sub> u izvornom uzorku procjedne vode je prikazan u Tablici 3.1.

### *Određivanje dušika po Kjeldahlu*

Dušik po Kjeldahlu predstavlja amonijakalni i organski dušik. Određuje se metodom po Kjeldahlu uz prethodnu mineralizaciju uzorka s jakim oksidacijskim sredstvom pri temperaturi od 420 °C uz prisutnost katalizatora (bakrov sulfat pentahidrat i kalijev sulfat) pri čemu nastaje amonijev klorid iz kojeg se postupkom destilacije oslobađa amonijak. Oslobodeni amonijak se potom određuje volumetrijski, titracijom viška klorovodične kiseline s otopinom natrijeva hidroksida do promjene boje iz ružičaste u žutu.

Eksperiment je proveden u Kjeldahl uređaju tvrtke VELP Scientifica (Slika 2.7.) koji se sastoji od četiri komponente: uređaja za digestiju, uređaja za destilaciju vodenom parom, recirkulirajuće pumpe za vodu te neutralizatora agresivnih para (*engl. Scrubber*).



**Slika 2.7.** Kjeldahl uređaj tvrtke VELP Scientifica.

Kemikalije p.a. čistoće:

- koncentrirana H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- katalizator, CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:9)
- HCl, koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup>
- NaOH, koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup>
- 40 % NaOH
- indikator metilcrveno.

Dušik po Kjeldahlu se računa prema sljedećem izrazu:

$$\gamma \text{ (mg N/L)} = \frac{(V_{\text{NaOH, SP}} - V_{\text{NaOH, uzorak}}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N}) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-10)$$

gdje je:

$V(\text{NaOH, SP})$  – utrošak natrijeva hidroksida za titraciju slijepa probe, mL

$V(\text{NaOH, uzorak})$  – utrošak natrijeva hidroksida za titraciju uzorka, mL

$c(\text{NaOH})$  – koncentracija natrijeva hidroksida

$f(\text{NaOH})$  – faktor otopine natrijeva hidroksida

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

$R$  – faktor razrijeđenja

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

Primjer proračuna dušika po Kjeldahlu za izvorni uzorak:

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

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

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

## 2.3. Obrada procjedne vode

### 2.3.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita porijeklom je iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija. U laboratoriju je usitnjen na veličinu čestica 0,6 - 0,8 mm. Radi uklanjanja zaostalih onečišćenja, uzorak je ispran u ultračistoj vodi, osušen pri 60 °C i spremljen u eksikator.

### 2.3.2. Obrada uzorka procjedne vode šaržnim hibridnim procesom

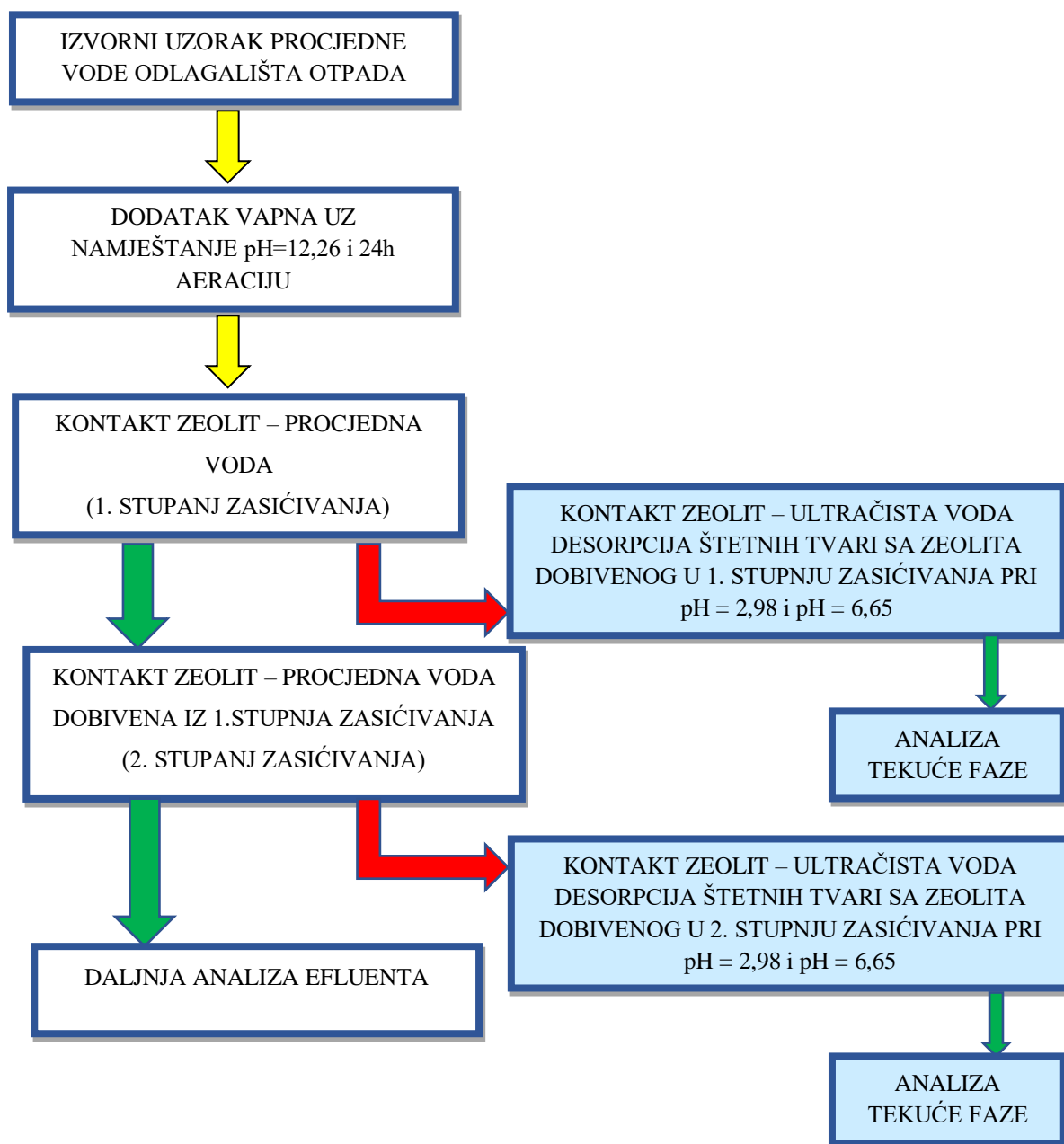
Uzorak procjedne vode je obrađen dodatkom hidratiziranog vapna uz namještanje pH na 12,26, zatim aeraciju tijekom 24 h te obradu procjedne vode na zeolitu šaržnim postupkom. Na Slici 2.8. je prikazan uzorak procjedne vode nakon dodatka vapna i 24 h aeracije. Ovaj dio eksperimenta obrađen je u Završnom radu Andree Buzdovačić<sup>46</sup>.



**Slika 2.8.** Uzorak nakon dodatka vapna uz namještanje pH i aeraciju.



Na Slici 2.9. dan je slijed postupaka obrade procjedne vode.



**Slika 2.9.** Shema slijeda postupaka obrade procjedne vode odlagališta otpada RCGO Bikarac (plava polja označavaju eksperimentalni dio ovog završnog rada).

### 2.3.3. Ispiranje zeolita nakon obrade procjedne vode hibridnim procesom

Ispiranje ili desorpcija štetnih tvari vezanih na zeolit hibridnim postupkom<sup>46</sup> je provedena po završetku prvog i drugog stupnja zasićivanja u ultračistoj vodi pH vrijednosti, pH = 2,98 i pH = 6,65 koje su podešene dodatkom 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> ili 0,1 mol/L KOH. Nakon prvog stupnja zasićivanja, rađena su dva paralelna određivanja na način da je 1 g prirodnog zeolita, pomiješan sa 100 mL ultračiste vode pH vrijednosti, pH = 2,98 i pH = 6,65 stavljen u inkubatorsku tresilicu (Slika 2.10.) uz brzinu vrtnje 298 okr/min pri 25 °C u trajanju od 24 h. Nakon provedene desorpcije suspenzije su filtrirane, a u filtratu su određeni pH, električna provodnost, mutnoća, KPK i dušik po Kjeldahlu čiji su rezultati prikazani u Tablicama 3.2. i 3.3.

Rezultati desorpcije nakon drugog ciklusa zasićivanja u kojem je izvedeno samo jedno određivanje su prikazani u Tablici 3.4. za pH = 2,98, odnosno u Tablici 3.5. za pH = 6,65.



**Slika 2.10.** Inkubatorska tresilica tvrtke Heidolph<sup>47</sup>.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. Rezultati analize izvornog uzorka procjedne vode

Rezultati pokazatelja kakvoće izvornog uzorka procjedne vode su prikazani u Tablici 3.1., a određeni su prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.

**Tablica 3.1.** Rezultati pokazatelja kakvoće izvornog uzorka procjedne vode

Parametar	Mjerna jedinica	Vrijednost
pH	-	8,31
Električna provodnost	mS/cm	8,84
Mutnoća	NTU	40,60
Isparni ostatak	mg/L	5900
KPK	mg O <sub>2</sub> /L	1183,97
BPK <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	39,03
Dušik po Kjeldahlu	mg N/L	269,63

### 3.2. Rezultati analize procjedne vode obrađene šaržnim hibridnim procesom

Rezultati pokazatelja kakvoće uzorka procjedne vode nakon obrade procjedne vode šaržnim hibridnim postupkom prikazani su u završnom radu A. Buzdovačić<sup>46</sup>, a određeni su prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.

### 3.3. Rezultati analize postupka desorpcije štetnih tvari sa zeolita dobivenog nakon obrade hibridnim procesom

Rezultati analize dobivene desorpcijom štetnih tvari nakon prvog stupnja ispiranja zeolita ultračistom vodom pri pH = 2,98 (početna provodnost = 408 μS/cm) su prikazani u Tablici 3.2., a određeni su prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.

**Tablica 3.2.** Rezultati analize dobiveni desorpcijom štetnih tvari nakon prvog stupnja ispiranja zeolita pri pH = 2,98

Parametar	Mjerna jedinica	Vrijednost		Srednja vrijednost
		Uzorak 1	Uzorak 2	
pH	-	9,24	9,19	9,22
Električna provodnost	μS/cm	318	331	325
Mutnoća	NTU	9,23	9,46	9,35
KPK	mg O <sub>2</sub> /L	20,1	12,06	16,08
Dušik po Kjeldahlu	mg N/L	2,80	0	1,4

Rezultati analize dobiveni desorpcijom štetnih tvari nakon prvog stupnja ispiranja zeolita ultračistom vodom pri pH = 6,65 (početna vodljivost = 12,5 μS/cm) su prikazani u Tablici 3.3., a određeni su prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.

**Tablica 3.3.** Rezultati analize dobiveni desorpcijom štetnih tvari nakon prvog stupnja ispiranja zeolita pri pH = 6,65

Parametar	Mjerna jedinica	Vrijednost		Srednja vrijednost
		Uzorak 1	Uzorak 2	
pH	-	9,89	9,54	9,72
Električna provodnost	μS/cm	226	225	225,5
Mutnoća	NTU	8,93	9,12	9,03
KPK	mg O <sub>2</sub> /L	0	0	0
Dušik po Kjeldahlu	mg N/L	0	19,61	9,81

Rezultati analize dobiveni desorpcijom štetnih tvari nakon drugog stupnja ispiranja zeolita ultračistom vodom pri pH = 2,98 su prikazani u Tablici 3.4., a određeni su prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.

**Tablica 3.4.** Rezultati analize dobiveni desorpcijom štetnih tvari nakon drugog stupnja ispiranja zeolita pri pH = 2,98

Parametar	Mjerna jedinica	Vrijednost
pH	-	9,45
Električna provodnost	μS/cm	342
Mutnoća	NTU	9,21
KPK	mg O <sub>2</sub> /L	8,04
Dušik po Kjeldahlu	mg N/L	5,60

Rezultati analize dobiveni desorpcijom štetnih tvari nakon drugog stupnja ispiranja zeolita ultračistom vodom pri pH = 6,65 su prikazani u Tablici 3.5., a određeni su prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.

**Tablica 3.5.** Rezultati analize dobiveni desorpcijom štetnih tvari nakon drugog stupnja ispiranja zeolita pri pH = 6,65

Parametar	Mjerna jedinica	Vrijednost
pH	/	10,30
Električna provodnost	μS/cm	286
Mutnoća	NTU	9,08
KPK	mg O <sub>2</sub> /L	0
Dušik po Kjeldahlu	mg N/L	0

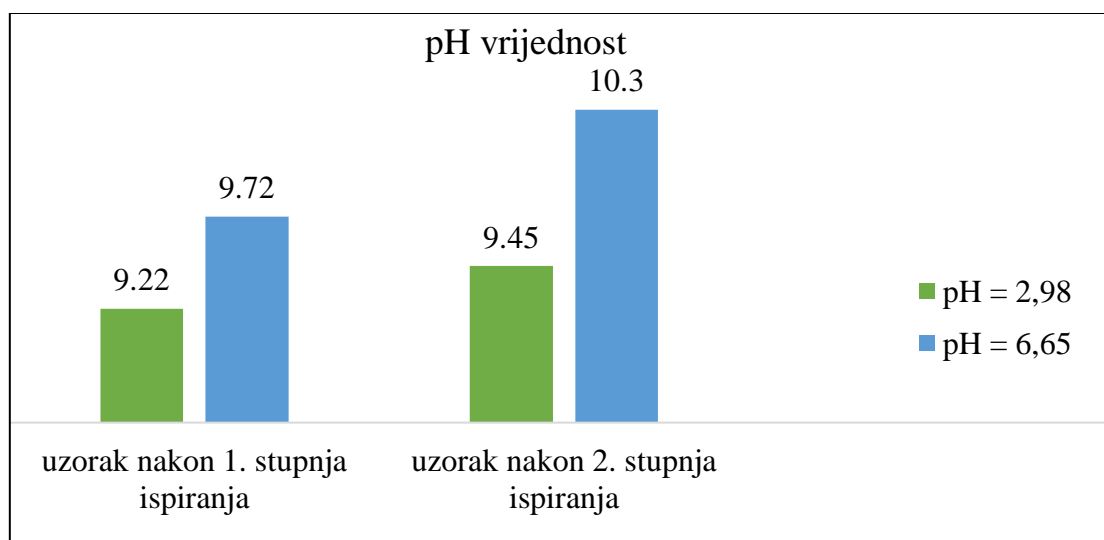
### 3.4. Analiza rezultata izvornog uzorka procjedne vode

Izvorni uzorak procjedne vode je blago lužnat i visoke električne provodnosti. Mutnoća je prisutna zbog velike količine suspendirane tvari. KPK vrijednost je povišena zbog visoke koncentracije tvari podložne oksidaciji, ali koja nije biološki razgradljiva što dokazuje niska vrijednost BPK<sub>5</sub>. Omjer BPK<sub>5</sub>/KPK ukazuje da se radi o srednje starom odlagalištu u kojem je biološka razgradnja gotovo završena. Vrijednost dušika po Kjeldahlu

je također povišena što s obzirom na niski BPK<sub>5</sub> može odgovarati visokoj koncentraciji amonijaka.

### 3.5. Analiza rezultata obrade procjedne vode ispiranjem zasićenog zeolita ultračistom vodom

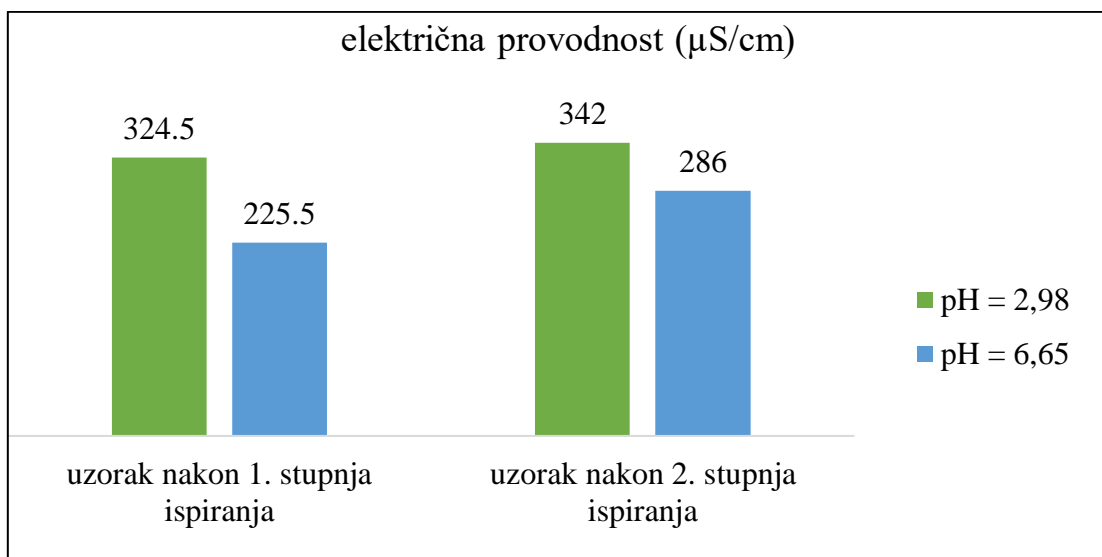
Na Slici 3.1. su prikazane pH vrijednosti uzorka tekuće faze nakon 1. stupnja ispiranja i uzorka tekuće faze nakon 2. stupnja ispiranja ultračistom vodom pri pH = 2,98 i pH = 6,65.



**Slika 3.1.** Grafički prikaz promjene pH vrijednosti pri pH = 2,98 i pH = 6,65.

Tijekom ispiranja dolazi do promjene pH vrijednosti uslijed interakcije sa zeolitnom površinom koja dovodi do porasta pH vrijednosti u odnosu na polaznu veličinu. Dobivena pH vrijednost je iznad maksimalno dopuštene vrijednosti propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada<sup>48</sup>, a koja iznosi od 6,5 – 9,0 za površinske vode, stoga se takva procijedna vode ne smije ispustiti u okoliš.

Na Slici 3.2. su prikazane vrijednosti električne provodnosti uzorka nakon 1. Stupnja ispiranja i uzorka nakon 2. stupnja ispiranja ultračistom vodom pri pH = 2,98 i pH = 6,65.

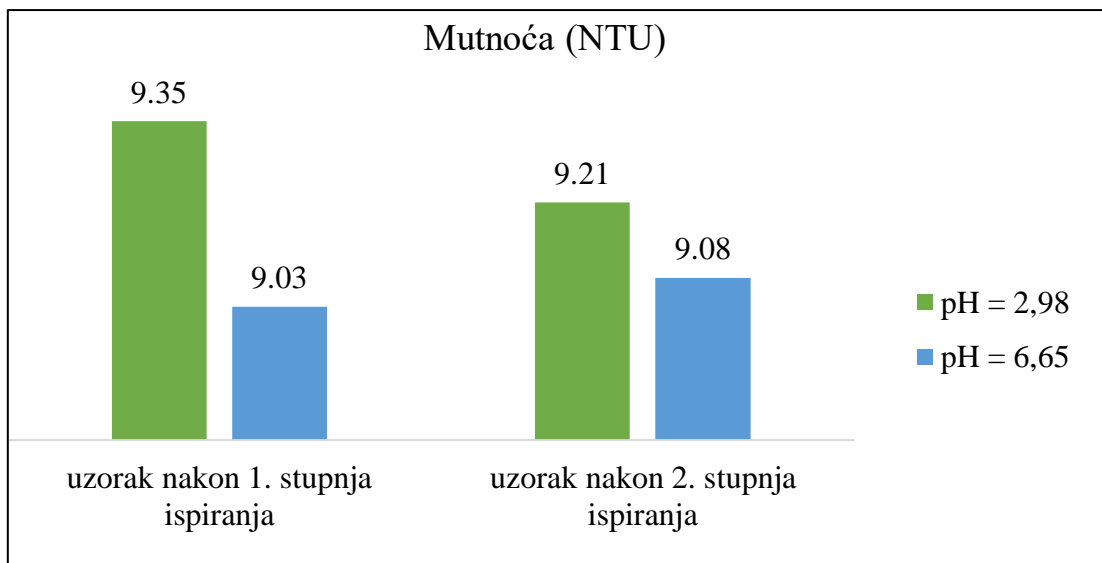


**Slika 3.2.** Grafički prikaz promjene električne provodnosti pri pH = 2,98 i pH = 6,65.

Iz grafa je vidljivo da su vrijednosti električne provodnosti vrlo bliske i vrlo niske što ukazuje na to da tijekom ispiranja zeolit ne ispušta značajne koncentracije ionskih vrsta u tekuću fazu.

Na Slici 3.3. su prikazane mutnoće uzorka nakon 1. stupnja ispiranja i uzorka nakon 2. stupnja ispiranja ultračistom vodom pri pH = 2,98 i pH = 6,65.

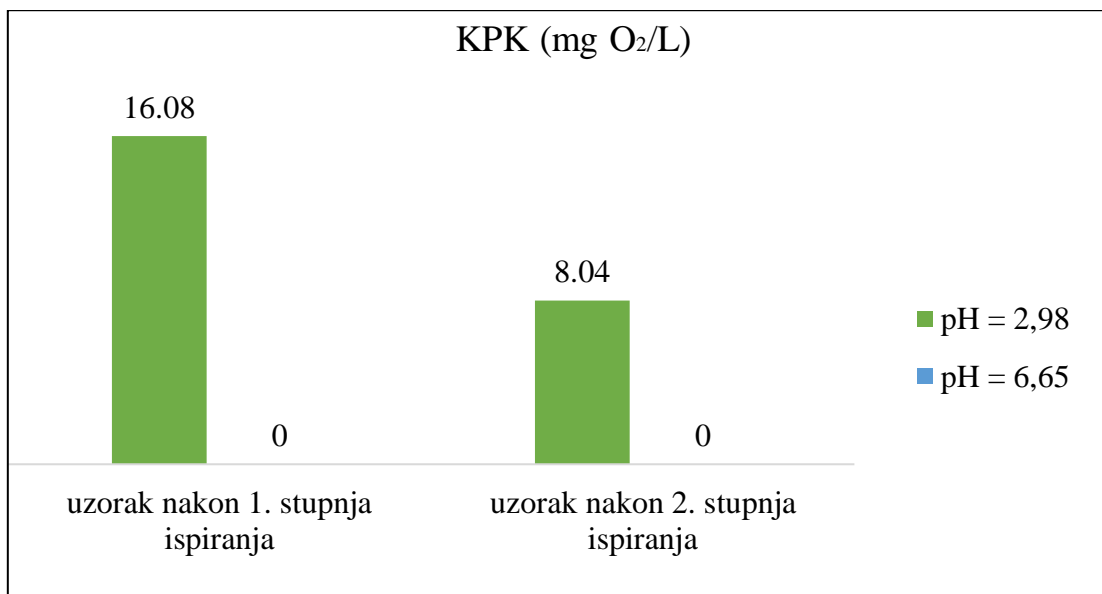




**Slika 3.3.** Grafički prikaz promjene mutnoće pri pH = 2,98 i pH = 6,65.

Tijekom ispiranja uzorka pri pH = 2,98 dolazi do smanjenja vrijednosti mutnoće, dok je pri pH = 6,65 vidljiv blagi porast vrijednosti mutnoće, no kako ona nije obuhvaćena zakonom ne može se odredit da li je to u skladu sa zakonskim propisom.

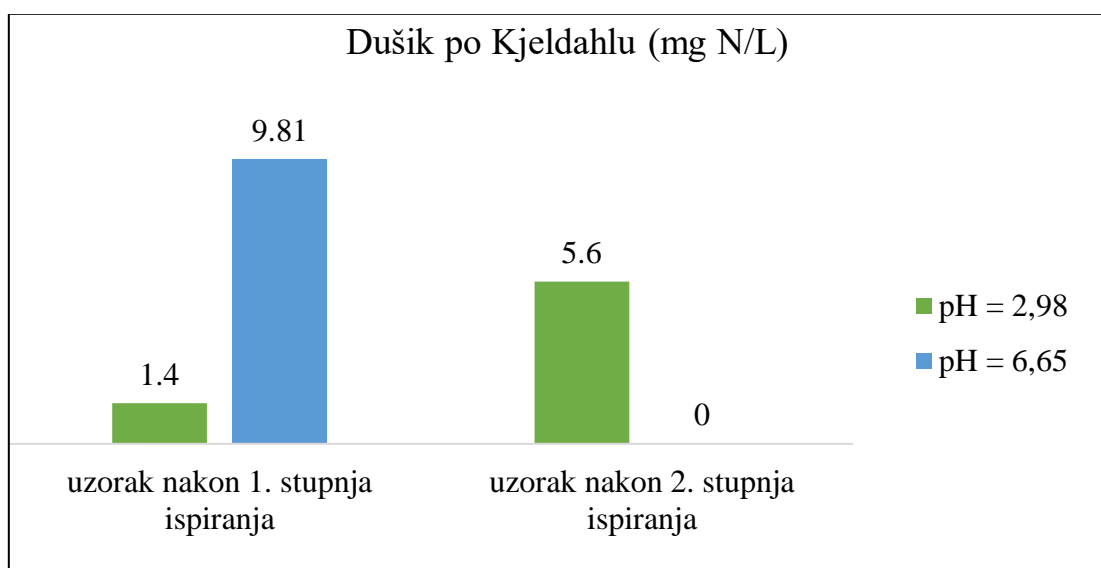
Na Slici 3.4. su prikazane KPK vrijednosti uzorka nakon 1. stupnja ispiranja i uzorka nakon 2. stupnja ispiranja ultračistom vodom pri pH = 2,98 i pH = 6,65.



**Slika 3.4.** Grafički prikaz promjene KPK vrijednosti pri pH = 2,98 i pH = 6,65.

Vidljivo je da je uspješnost zadržavanja štetnih tvari sa zeolita daleko bolja u neutralnom mediju nego u kiselom što se može pripisati blagom otapanju zeolitne strukture. Zeolit dobro zadržava štetnu tvar koja bi mogla utjecati na povećanje KPK vrijednosti te je s obzirom na propisanu graničnu vrijednost KPK od 125 mg O<sub>2</sub>/L, ovakvu vodu moguće ispustiti u površinske vode.

Na Slici 3.5. su prikazane vrijednosti dušika po Kjeldahlu u uzorku nakon 1. stupnja ispiranja i uzorku nakon 2. stupnja ispiranja ultračistom vodom pri pH = 2,98 i pH = 6,65.



**Slika 3.5.** Vrijednosti koncentracije dušika po Kjeldahlu pri pH = 2,98 i pH = 6,65.

Ispiranjem zeolita ne dolazi do značajnog porasta dušika po Kjeldahlu i on je manji od dopuštene vrijednosti za površinske vode koja iznosi 15 mg N/L što znači da zeolit zadržava amonijakalni dušik.

#### **4. ZAKLJUČCI**

Na temelju eksperimentalnih rezultata ispitivanja desorpcije štetnih tvari sa zasićenog prirodnog zeolita u ultračistoj vodi mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- ♦ Omjer  $BPK_5/KPK$  je  $< 0,1$  što ukazuje da procjedne vode nisu biološki razgradljive te da odlagalište otpada Bikarac spada u srednje stara odlagališta na kojem je već uznapredovala ili gotovo završena biorazgradnja organske tvari.
- ♦ Tijekom ispiranja zeolita u uzorcima tekuće faze dobivene ispiranjem dolazi do porasta pH vrijednosti koja premašuje graničnu vrijednost propisanu Pravilnikom, stoga je nužna neutralizacija kako bi se procjedna voda mogla ispustiti u površinske vode.
- ♦ Iako vrijednosti električne provodnosti i mutnoće nisu propisane Pravilnikom i ne mogu se usporediti sa zakonskim propisom, može se zaključiti da tijekom ispiranja zeolit ne utječe na povećanje mutnoće u uzorcima tekuće faze.
- ♦ Vrijednosti KPK i dušika po Kjeldahlu su niske i zadovoljavaju propisane zakonske kriterije za ispust u površinske vode. To se može objasniti zadržavanjem amonijaka vezanog u strukturi zeolita.
- ♦ Prirodni zeolit uspješno zadržava štetne tvari vezane tijekom 1. i 2. stupnja zasićivanja, a posebice je izražena selektivnost prema ukupnom dušiku odnosno amonijaku.
- ♦ Prirodni zeolit pokazuje svojstvo zadržavanja štetnih tvari i potencijalno se može koristiti za permeabilne reaktivne barijere s ciljem preventivne zaštite podzemnih voda.

## **5. LITERATURA**

1. *D. Kemeter*, Održivo gospodarenje otpadom, Međimursko veleučilište u Čakovcu, Čakovec, 2015.
2. *T. Sofilić, I. Brnardić*, Gospodarenje otpadom, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2013.
3. Zakon o otpadu, NN 178/04, 111/06, 60/08, 87/09.
4. URL:[https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2005\\_11\\_130\\_2398.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2005_11_130_2398.html), (09.06.2018.).
5. URL:[https://mzoip.hr/doc/elaborat\\_zastite\\_okolisa\\_84.pdf](https://mzoip.hr/doc/elaborat_zastite_okolisa_84.pdf), (08.09.2018.).
6. Zakon o održivom gospodarenju otpadom, NN 94/13.
7. URL:[http://www.riteh.uniri.hr/zav\\_katd\\_sluz/zvd\\_teh\\_term\\_energ/katedra4/Inzenjerstvo\\_zastite\\_okolisa/9.pdf](http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_zastite_okolisa/9.pdf), (08.09.2018.).
8. *A. Bačani, T. Vlahović*, Hidrogeologija - primjena u graditeljstvu, Sveučilište u Splitu – FGAG (2012).
9. *Ž. Veinović, P. Kvasnička*, Površinska odlagališta otpada, interna skripta, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb (2007).
10. Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske, NN 130/05.
11. URL:<http://www.obz.hr/hr/pdf/Sanacija%20otpada/uvod.pdf>, (09.06.2018.).
12. URL:<https://vlada.gov.hr/cjeloviti-sustav-gospodarenja-otpacom/11408>, (10.6.2018.).
13. Plan gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2007-2015, NN 85/07, 126/10, 31/11.
14. Zakon o zaštiti zraka, NN 130/11 i 47/14.
15. Zakon o zaštiti okoliša, NN 80/13, 110/07.
16. Zakon o prostornom uređenju, NN 153/13.
17. Zakon o Fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost, NN 107/03, 144/12.
18. *D. Barčić, V. Ivančić*, Utjecaj odlagališta otpada Prudinec/Jakuševac na onečišćenje okoliša, Šumarski list br. **7-8** (2010) 347 – 359.
19. Nacionalna strategija zaštite okoliša, NN 46/02.
20. *S. Kalambura*, Strategija gospodarenja otpadom i uloga fonda za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost, Fond za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost, Zagreb, Hrvatska, **57** (2006) 267 – 274.

21. URL:<http://www.europe.hr/vijesti-iz-eu-i-rh/newsflash-from-europe/europski-parlament-usvojio-novi-zakon-o-gospodarenju-otpadom/>, (10.06.2018.).
22. URL:[http://www.fzoeu.hr/hr/gospodarenje\\_otpadom/odlagalista\\_otpada\\_i\\_sanacije/](http://www.fzoeu.hr/hr/gospodarenje_otpadom/odlagalista_otpada_i_sanacije/), (11.06.2018.).
23. URL:<http://www.sundayobserver.lk/2017/11/12/features/long-term-solution-colombo%E2%80%99s-waste-disposal-aruwakkalu-comes-rescue>, (13.06.2018.).
24. *V. Oreščanin*, Procjedne vode odlagališta otpada – kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, *Hrvatske vode*, **22** (87) (2014) 1 – 12.
25. *D. Vujević et al.*, Sastav odlagališnog plina na odlagalištu otpada Prudinec/Jakuševac, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Zavod za inženjerstvo okoliša (2014).
26. *J. Samokovlija Dragičević*, Otplinjavanje odlagališta komunalnog otpada, *Građevinar* 63 (2) (2011) 211 – 215.
27. *S. Renou, J. G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan and P. Moulin*, Landfill Leachate Treatment: Review and Opportunity, *Journal of Hazardous Materials*, **150** (3) (2008) 468-493.
28. *B.P. Naveen, P.V. Sivapullaiah, T.G. Sitharam*, Characteristics of a municipal solid waste landfill leachate, *Indian Geotechnical Conference on Geotechnics for Inclusive Development of India (GEOIND)*, (December 2014) Kakinada, pp.1413-1419.
29. URL:[https://www.aphis.usda.gov/emergency\\_response/tools/on-site/htdocs/osbtc/dispop/intro0160.html](https://www.aphis.usda.gov/emergency_response/tools/on-site/htdocs/osbtc/dispop/intro0160.html), (13.06.2018.).
30. URL:<http://www.vsep.com/pdf/LandfillLeachate.pdf>, (12.06.2018.).
31. *A. A. Abbas et al.*, Review on Landfill Leachate Treatments, *American Journal of Applied Sciences* **6** (4) (2009) 672-684.
32. *T. Landeka Dragičević*, Biorazgradnja otpadne vode deponija (procjedna voda), *Prehrambeno – biotehnoški fakultet, Zagreb*, (2012/2013).
33. *S. Liu*, Landfill leachate treatment methods and evaluation of Hedeskoga and Måsalycke landfills, master thesis, *Water and Environmental Engineering, Department of Chemical Engineering, Lund University* (2013).

34. URL:<https://www.azuvoda.hr/sekundarni-tretman/sekvencijalni-sarzni-reaktor-sbr/>, (14.06.2018.).
35. *D. Slovenec, V. Bermanec*, Sistematska mineralogija – mineralogija silikata, Zagreb (2003).
36. *S. Flinčec Grgac i sur.*: Alumosilikatni spojevi zeolitnog tipa: sinteza, primjena i mogućnost stvaranja kompozita s celuloznim tekstilijama, *Tekstil* **62** (11-12) (2013) 437-445.
37. URL: <http://www.rotamining.com/what-is-zeolite/>, (12.06.2018.).
38. URL:<http://pirun.ku.ac.th/~fsciclr/index.php?page=Member&Member=ResearchPro%EF%AC%81les&IDDB=20>, (12.06.2018.).
39. *B. Vojnović i sur.*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost* **55** (3) (2013) 209 – 218.
40. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza (interna skripta), Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2010.
41. *M. Vrkljan*, Mineralogija i petrologija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb (2001).
42. *T. Filipan, S. Tišma, A. Farkaš*, Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša, Zagreb, Institut za međunarodne odnose (2007).
43. URL:<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=69718>, (20.07.2018.).
44. URL:<http://www.hecnis.com/mutnoca-vode>, (20.07.2018.).
45. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić*, Inženjerstvo otpadnih voda, Priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, lipanj 2012.
46. *A. Buzdovačić*, Obrada procjedne vode odlagališta otpada primjenom šaržnog hibridnog procesa korištenjem prirodnog zeolita, završni rad, Kemijsko – tehnološki fakultet Split, 2018.
47. URL:<https://www.zoro.com/mixer-accessories/c/8385/?page=4>, (13.09.2018.).
48. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/13.