Ispiranje zeolita zasićenog procjednom vodom s odlagališta otpada postupkom u koloni

Marić, Matej

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:167:169945

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPIRANJE ZEOLITA ZASIĆENOG PROCJEDNOM VODOM S ODLAGALIŠTA OTPADA POSTUPKOM U KOLONI

ZAVRŠNI RAD

MATEJ MARIĆ
Matični broj: 998

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPIRANJE ZEOLITA ZASIĆENOG PROCJEDNOM VODOM S ODLAGALIŠTA OTPADA POSTUPKOM U KOLONI

ZAVRŠNI RAD

MATEJ MARIĆ
Matični broj: 998

Split, srpanj 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

LEACHING OF ZEOLITE SATURATED WITH LANDFILL LEACHATE USING COLUMN PROCESS

BACHELOR THESIS

MATEJ MARIĆ
Parent number: 998

Split, July 2017.

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. studenog 2017.
Mentor: prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović
Pomoć pri izradi: dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand

ISPIRANJE ZEOLITA ZASIĆENOG PROCJEDNOM VODOM S ODLAGALIŠTA OTPADA POSTUPKOM U KOLONI

Matej Marić, broj indeksa 998

Sažetak:

Za primjenu zeolita kao materijala u *„in situ“* permeabilnoj reaktivnoj barijeri za obradu procjednih voda s odlagališta otpada, uz dobra svojstva vezanja štetnih tvari, nužno je da pokazuju i dobra svojstva njihova zadržavanja, kako bi se izbjeglo sekundarno onečišćenje. Uzorak procjedne vode s RCGO Bikarac uzorkovan 16. i 17. ožujka 2018. god. predobrađen je kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH i aeraciju, nakon čega je obrađen na zeolitu postupkom u koloni. U ovom radu je ispitana desorpcija tako zasićenog zeolitnog uzorka s redestiliranom vodom podešenog pH=6,67, postupkom u koloni. Dobiveni rezultati su analizirani i izvedeni su zaključci o mogućnosti korištenja zeolita za *„in situ“* obradu procjedne vode s odlagališta otpada.

Ključne riječi: procjedna voda s odlagališta otpada, ispiranje zasićenog zeolita, zeolit, metode predobrade

Rad sadrži: 44 stranice, 8 slika, 4 tablice, 17 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Marina Trgo	predsjednik
2. Prof dr.sc. Ladislav Vrsalović	član
3. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović	član, mentor

Datum obrane: 11. srpnja 2017.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology: Chemical Engineering

Scientific area: Technical science
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no 3at 29th November 2017.
Mentor: PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, full prof.
Technical assistance: PhD, Marin Ugrina, research associate

Matej Marić, index number 998

Abstract:

For application of zeolite as a material for *„in situ"* permeable reactive barrier, along with good properties of bonding of pollutant, it is necessary to have good properties of their retention, in order to avoid secondary pollution. Sample of landfill leachate, sampled from RCGO Bikarac on March 16th and 17th, 2018 was pre-treated by chemical prepicitation with lime, pH adjustment and aeration. After that sample was treated on a zeolite using column method. In this paper, desorption of saturated zeolite in a redisstiled water of adjusted pH=6,67 was investigated using column method. Results were analyzed and conclusions of possible use of zeolite for *„in situ"* landfill leachate treatment have been given.

Keywords: Landfill leachate, leaching of saturated zeolite, zeolite, pretreatment methods

Thesis contains: 44 pages, 8 figures, 4 tables, 17 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD, Marina Trgo, full prof.	chair person
2. PhD, Ladislav Vrsalović, full prof	member
3. PhD, Nediljka Vukojević Medvidović, full prof.	supervisor

Defence date: July 11 2017.

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

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

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc Nediljki Vukojević Medvidović na stručnim savjetima i pomoći pri izradi ovog završnog rada.

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

Hvala doc.dr.sc. Ivoni Nuić, dr. sc. Marinu Ugrini i ing. Renati Dumanić na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Najveća hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.

Matej Marić

ZADATAK

a) Uzorkovati kompozitni uzorak procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac, tijekom 16. i 17. ožujka 2018., provesti fizikalno-kemijsku karakterizaciju kompozitnog uzorka procjedne vode preko sljedećih parametara: pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK, BPK_5, i dušik po Kjeldahlu.

b) Ispitati desorpciju zasićenog zeolitnog uzorka postupkom u koloni s redestiliranom vodom podešenog pH=6,67. Uzorak zeolita prethodno zasititi s procjednom vodom s odlagališta otpada, predobrađenom kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH=12,68 te 24-satnu aeraciju. Učinak predobrade i desorpcije pratiti preko sljedećih parametara: pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK, BPK_5, i dušik po Kjeldahlu.

c) Temeljem dobivenih rezultata, izvesti zaključke o mogućnosti primjene zeolita za *in situ* obradu procjedne vode odlagališta otpada.

SAŽETAK

Za primjenu zeolita kao materijala u *„in situ“* permeabilnoj reaktivnoj barijeri za obradu procjednih voda s odlagališta otpada, uz dobra svojstva vezanja štetnih tvari, nužno je da pokazuju i dobra svojstva njihova zadržavanja, kako bi se izbjeglo sekundarno onečišćenje. Uzorak procjedne vode s RCGO Bikarac uzorkovan 16. i 17. ožujka 2018. god. predobrađen je kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH i aeraciju, nakon čega je obrađen na zeolitu postupkom u koloni. U ovom radu je ispitana desorpcija tako zasićenog zeolitnog uzorka s redestiliranom vodom podešenog pH=6,67, postupkom u koloni. Dobiveni rezultati su analizirani i izvedeni su zaključci o mogućnosti korištenja zeolita za *„in situ“* obradu procjedne vode s odlagališta otpada.

Ključne riječi: procjedna voda s odlagališta otpada, ispiranje zasićenog zeolita, zeolit, metode predobrade

SUMMARY

For application of zeolite as a material for *„in situ“* permeable reactive barrier, along with good properties of bonding of pollutant, it is necessary to have good properties of their retention, in order to avoid secondary pollution. Sample of landfill leachate, sampled from RCGO Bikarac on March 16th and 17th, 2018 was pre-treated by chemical prepicitation with lime, pH adjustment and aeration. After that sample was treated on a zeolite using column method. In this paper, desorption of saturated zeolite in a redisstiled water of adjusted pH=6,67 was investigated using column method. Results were analyzed and conclusions of possible use of zeolite for *„in situ“* landfill leachate treatment have been given.

Keywords: Landfill leachate, leaching of saturated zeolite, zeolite, pretreatment methods

SADRŽAJ

UVOD..... 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA OTPADA 3
1.2. METODE OBRADE PROCJEDNIH VODA 4
1.2.1. Konvencionalne metode 4
1.2.2. Napredne metode 6
1.3. PRIMJENA ZEOLITA U ZAŠTITI OKOLIŠA 9
1.4. PROVEDBE ISPITIVANJA PRIMJENE ZEOLITA U OBRADI OTPADNIH VODA 10
2. EKSPERIMENTALNI DIO 12
2.1. UZORKOVANJE PROCJEDNE VODE 13
2.2. ANALIZA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA 13
2.3. OBRADA UZORKA PROCJEDNE VODE KOMBINIRANIM POSTUPKOM 17
2.3.1. Obrada procjedne vode kemijskim taloženjem uz podešavanje pH i aeraciju 17
2.3.2. Desorpcija zasićenog uzorka zeolita postupkom u koloni 18
3. REZULTATI 19
4. RASPRAVA 22
4.1. ANALIZA REZULTATA OBRADE PROCJEDNE VODE KEMIJSKIM TALOŽENJEM, PODEŠAVANJEM pH I AERACIJOM 23
4.2. ANALIZA REZULTATA DESORPCIJE ZEOLITA ZASIĆENOG S PROCJEDNOM VODOM 24
4.2.1. Analiza rezultata pH tijekom desorpcije 24
4.2.2. Analiza rezultata električne vodljivosti tijekom desorpcije 25
4.2.3. Analiza rezultata mutnoće tijekom desorpcije 25
4.2.4. Analiza rezultata KPK vrijednosti tijekom desorpcije 26
4.2.5. Analiza rezultata dušika po Kjeldahlu tijekom desorpcije 27
5. ZAKLJUČAK 28
6. LITERATURA 30

UVOD

Odlagališta otpada su građevine, bioreaktori u kojima se na propisani način odlaže prethodno razvrstani otpad kojeg nije bilo moguće materijalno ili energijski oporabiti. Uz probleme vezane uz porast količine otpada, izbjegavanje oporabe otpada u materijalne ili energijske svrhe te nepropisno zbrinjavanje otpada nameću se problemi vezani i uz pojavu procjednih voda. Procjedne vode u odlagalištu otpada nastaju procjeđivanjem oborinskih voda kroz tijelo odlagališta u dublje slojeve. Sastav procjedne vode je vrlo složen i čine ga organske tvari, amonijak, teški metali, pesticidi, farmaceutici, cijanidi i ostale štetne tvari. Stoga se procjedne vode ističu kao najproblematičnije za obradu. Brojni čimbenici kao što su kakvoća i količina filtrata, radni vijek odlagališta, propisana kakvoća efluenta i ekonomska isplativost određuju da li je neka od postojećih metoda obrade procjednih voda primjenjiva. Postoje različite metode obrade procjedne vode, a najjednostavnije ih je podijeliti na klasične i napredne. U klasične metode ubrajamo fizikalno-kemijske i biološke metode obrade procjednih voda, a u napredne metode ubrajamo napredne oksidacijske procese, elektrokemijske, membranske metode i remedijaciju primjenom permeabilne reaktivne barijere. Permeabilna reaktivna barijera je polupropusna barijera koja ima sposobnost zadržati štetnu tvar unutar svoje struktue i na taj je način ukloniti iz onečišćene procjedne vode. Materijali koji se do danas primjenjivali u permeabilnoj reaktivnoj barijeri su „zero-valent“ željezo (*engl. Zero Valent Iron, ZVI*), spojevi koji otpuštaju kisik (engl. *Oxygen releasing compounds*), gline, apatit i zeoliti itd. Zeoliti su alumosilikatni minerali koji su pokazali izvrsnu sposobnost uklanjanja teških metala, amonijaka i radioaktivnih iona te se u novije vrijeme koriste kao materijali za izradu permeabilne reaktivne barijere. Budući da se procjedna voda sastavom mijenja sa starošću odlagališta otpada, prije tretiranja sa zeolitom potrebno je primjeniti različite fizikalno-kemijske postupke kako bi se koncentracija štetnih tvari svela na minimum i tako omogućilo efikasnije korištenje zeolita.[1-3] U ovom radu procjedna voda sa odlagališta otpada RCGO Bikarac (Regionalni centar za gospodarenje otpadom Bikarac) obrađena je kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH i aeraciju u trajanju od 24 sata. Tako dobivena voda tretirana je na zeolitu postupkom u koloni. Na zasićenom zeolitnom uzorku praćena je desorpcija štetnih tvari s ciljem ispitivanja sposobnosti zeolitnog uzorka da zadrži ulazne štetne tvari iz procjedne otpadne vode i time izbjegne sekundarno onečišćenje pri *in situ* primjeni.

1. OPĆI DIO

1.1. PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA OTPADA

Industrijski i proizvodni rast u posljednjih nekoliko desetljeća rezultirao je porastom proizvodnje i potrošnje, a time i porastom standarda i sve većim prosperitetom u društvu. Porastom broja proizvoda, njihovom pristupačnosti i prihvatljivim cijenama, kao i njihovom potrošnjom došlo je do enormnog porasta količine otpada te vezano uz to i do rasta broja odlagališta otpada, koji bez obzira bili uređeni ili neuređeni imaju znatan utjecaj na okoliš. Uz probleme vezane uz obradu otpada i njegovo zbrinjavanje, ističe se problem pojave procjednih voda.

Procjedna voda ili eluat predstavlja sve oblike zagađene tekućine u odlagalištu otpada, a nastaje procjeđivanjem oborinskih voda kroz tijelo odlagališta u dublje slojeve. Protjecanjem vode preko odlagališta otpada, voda se zasićuje organskim i anorganskim tvarima, koje podliježu kemijskim i biokemijskim reakcijama te se kao posljedica toga javlja procjedna voda različitog sastava. Prilikom poniranja na nepropisno pripremljenim odlagalištima otpada, onečišćena procjedna voda se može miješati sa prirodnim podzemnim vodotocima. Ovisno o koncentraciji štetnih tvari te dugoročnosti rada odlagališta otpada, takva voda može trajno onečistiti podzemne vode, a time i izvore vode za vodoopskrbu. Sastav otopljenih tvari i kemijske pojave u procjednim vodama ovise o kemijskom sastavu, topljivosti i razgradljivosti otpada te o pH vrijednosti vode. Procjedne vode su neugodnog mirisa, visoke vodljivosti, s visokim organskim opterećenjem, sadrže visoke koncentracije amonijaka nastalog razgradnjom proteina te određene količine teških metala. Mogu sadržavati koliformne i patogene bakterije, a česta je i pojava onečišćenja cijanidima.[2] Od ostalih tvari koje se mogu pojaviti u procjednim vodama najznačajniji su policiklički aromatski ugljikovodici, halogenirani alifatski ugljikovodici te ostaci pesticida i farmaceutika. Iako su im koncentracije vrlo niske, budući da se teže biološki razgrađuju, predstavljaju značajan rizik za okoliš, a posljedično i za ljudsko zdravlje. Starenjem otpada mijenja se sastav i kemizam procjednih voda, zbog biokemijskih i kemijskih procesa. U razgradnji otpada veliku ulogu imaju aerobne i anaerobne bakterije, a njihova prisutnost može utjecati i na sastav otpada te neposredno i na sastav procjednih voda. S obzirom na starost odlagališta otpada razlikujemo 5 faza razgradnje od početka odlaganja do stabilizacije, a što je prikazano u Tablici 1.1. Kod svježe odloženog otpada dominira aerobna faza koja traje sve dok se ne potroši raspoloživi kisik potreban za razgradnju otpada. Nanošenjem novog otpada i slojeva zemlje sprječava se dotok zraka, čime započinje fermentivna faza. Fermentivnu fazu karakterizira nastajanje krajnjih produkata

razgradnje kao što su ugljikov(IV) oksid, vodik, amonijak i različite organske kiseline, najčešće octena kiselina. Faza brze anaerobne razgradnje ili faza acidogeneze pojavljuje se na relativno mladim odlagalištima otpada kod koje postoji visoka koncentracija biorazgradljive tvari, a karakteriziraju ju lako isparljive masne kiseline kao glavni produkt raspada (95%). Sljedeću metanogenetsku fazu ili fazu metageneze obilježavaju organske tvari visoke molekulske mase (najčešće huminske kiseline) koje nisu podložne biorazgradnji. U toj fazi metanogeni organizmi razgrađuju masne kiseline u bioplin (CH_4, CO_2). Potrošnjom svih organskih kiselina nastalim u ranim fazama i završetkom metanogeneze uspostavljaju se (mikro) aerobni uvjeti, a ostatak metana se metabolizira u ugljikov(IV) oksid i vodu.[1]

Tablica 1.1 Faze razgradnje otpada.[1]

karakteristike faza	faza razgradnje				
	1.aerobna	fermentivna	acetogeneza	metanogeneza	2.aerobna
trajanje	dani/tjedni	tjedni	mjeseci	godine	neodređeno
temperatura	vrlo visoka	visoka	srednja	srednja	okolišna
pH	blago kiselo	kiselo	vrlo kiselo	neutralno	neutralno
tip procesa	aerobni	anaerobni	anaerobni	anaerobni	aerobni
produkti razgradnje	CO_2	organske kiseline	acetat	metan	CO_2

1.2. METODE OBRADE PROCJEDNIH VODA

Procjedne vode zbog kompleksnosti svog sastava su najteže obradive. Stoga se podvrgavaju različitim metodama obrade. Odabir metoda obrade nije jednostavan i ovisi o brojnim faktorima, kao što su kakvoća i količina filtrata, veličina i radni vijek odlagališta, zahtjevana kakvoća efluenta i ekonomska isplativost.

1.2.1. Konvencionalne metode

Među konvencionalnim metodama obrade procjednih voda primjenjuju se fizikalno-kemijske i biološke metode. Odabir metode ovisi o vrijednosti KPK i BPK_5 te njihovom omjeru

BPK_5/KPK. Ukoliko se prilikom karakterizacije procjedne vode ustanovi visoka vrijednost biološke potrošnje kisika (BPK), a omjer BPK_5/KPK bude veći od 0,5 potrebno ju je podvrgnuti biološkim metodama obrade. Ako je vrijednost omjera manja od 0,5 potrebno je procjednu vodu podvrgnuti fizikalno-kemijskim metodama obrade.

Fizikalno-kemijske metode obrade

Procesi koji se svrstavaju u fizikalno-kemijske metode su flotacija, koagulacija/flokulacija, adsorpcija, kemijsko taloženje i stripiranje. Svrha samih procesa je smanjenje suspendiranih tvari, koloidnih čestica, boje i toksičnih tvari u procjednim vodama, a koriste se kao dodatak procesu obrade (u vidu predobrade ili posljednjeg koraka pročišćavanja) ili za uklanjanje specifičnih onečišćenja kao što su koloidna onečišćenja i amonijak.

Flotacija je proces uklanjanja štetne tvari pomoću zračnih mjehurića koji se vežu uz željenu štetnu tvar i u obliku pjene isplivava na površinu suspenzije.

Koagulacija/flokulacija su kemijski postupci koji se zasnivaju na uspostavi ubrzanog agregiranja i sedimentacije koloidnih čestica kroz proces koagulacije - destabilizacije naboja, te procesa flokulacije - povezivanja čestica u veće flokule.[(2)]

Kemijsko taloženje je proces nastajanja teško topljivih soli iz vodenih, najčešće elektrolitnih otopina, do kojeg dolazi kada su u otopini ioni teško topljive soli u koncentraciji većoj nego što odgovara njezinoj topljivosti pri danim uvjetima.[(1)]

Adsorpcija je sposobnost neke čvrste tvari zvane adsorbens da na svojoj površini veže molekule plina ili otopljene tvari iz otopina (adsorbant), formirajući tako molekularni ili atomski film (adsorbat).

Kemijska oksidacija je kemijska reakcija u kojoj oksidansi poput ozona (O_3), vodikovog peroksida (H_2O_2), permanganata (MnO_4), klor dioksida (ClO_2), klora (Cl_2) i kisika (O_2) oksidiraju štetne tvari u vodama do oblika koji su manje štetni i toksični, a koji se dalje mogu lako ukloniti.

Stripiranje je protustrujno cirkuliranje zraka i onečišćene vode uz povećanje međufazne (kontaktne) površine pomoću punila kojim se uklanjaju hlapivi organski (*engl. Volatile Organic Compounds – VOC*) i amonijevi spojevi.[(3)] Izlazni tok plinovite struje se mora dodatno pročistiti.

Biološke metode obrade

Biološka obrada u pravilu je sekundarni proces koji uključuje razgradnju biorazgradljive organske tvari sadržane u otpadnoj vodi na jednostavnije spojeve uz pomoć mikroorganizama čime se smanjuje sadržaj prisutne organske tvari i dušika. Biološke metode obrade se s obzirom na prisustvo kisika dijele na:

- *Aerobne metode* obrade procjednih voda temelje se na razlaganju biorazgradljive organske tvari pomoću kisika iz zraka do produkata potpune razgradnje (CO_2 i H_2O) uz nastajanje biomase i nitrifikaciju tvari sa sadržajem dušika. Osnova svake aerobne metode je raspršeni ili združeni rast biomase. Metode koje su najčešće istraživane i korištene za obradu procjednih voda temeljene su na raspršenom rastu biomase, a u te metode ubrajamo aerirane lagune, postupak s aktivnim muljem i SBR uređaj (*engl. Sequencing Batch Reactor*). Od metoda koje se temelje na imobiliziranom rastu biomase su najpoznatije reaktor sa pokretnim slojem nosača s biofilmom (*engl. Moving Bed Biofilm Reactor, MBBR*) i prokapnici (*engl.Trickling filters*). SBR (*engl. Sequencing Batch Reactor*) predstavlja diskontinuirani postupak obrade u kojem se u jednom bioreaktoru sekvencijalno odvijaju pojedine faze obrade.[(1)]
- *Anaerobne metode* obrade su biološke metode obrade procjednih voda bez prisustva kisika. Temelje se na razlaganju organskih spojeva do bioplina, koji čine ugljikov(IV) oksid i metan uz pomoć anaerobnih mikroorganizama. Za provođenje anaerobnih metoda koriste se izvedbe kao što su: anaerobni filteri AF (*engl. Anaerobic Filters*) ili UASB (*engl. Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*).[(2)]

1.2.2. Napredne metode

Kako su zahtijevi za dobivanjem efluenta propisane kakvoće sve rigorozniji, uz konvencionalne metode obrade sve je veći naglasak na ravoju i primjeni naprednih metoda obrade procjednih voda. Napredne metode obrade uključuju napredne oksidacijske procese (NOP), memranske tehnologije, elektrokemijsku obradu i primjenu permeabilnih reaktivnih barijera (PRB).

Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi NOP (*engl. Advanced Oxidation Processes- AOPs*) su procesi obrade otpadnih voda pri kojima uz utrošak energije (kemijske, električne ili radioaktivne) nastaju reaktivni međuprodukti (radikali) koji mogu neselektivno reagirati s inače teško

razgradljivim organskim tvarima i pretvoriti ih u lakše razgradljive komponente. NOP procesi zasnivaju se na djelovanju hidroksil radikala ($OH\cdot$) nastalim procesima ozoniranja, razlaganja vodikovog peroksida i Fenton reagensa (Fe^{2+}/H_2O_2) s ili bez UV zračenja. Hidroksil radikal ($OH\cdot$) je neselektivni oksidans koji zbog svoga visokog oksidacijskog potencijala gotovo potpuno razgrađuje organske spojeve u vodu, ugljikov(IV) oksid, amonijak, nitrate, sulfate, fosfate. Ozoniranje je metoda pogodna za uklanjanje boje, mirisa, razaranje dvostrukih i trostrukih veza alifatskih spojeva i razaranje aromatskih spojeva te prevođenje drugih organskih spojeva u jednostavnije organske spojeve ovisno o pH području. U slučaju tercijarne obrade procjedne vode ozonom dobiju se znatno bolji rezultati uklanjanja KPK, nego što je to kod predobrade, a za maksimalno snižavanje KPK najbolja je metoda kombinacija ozona i vodikovog peroksida s ili bez UV-zračenja. Zbog svoje visoke učinkovitosti napredni oksidacijski procesi se sve više proučavaju i predstavljaju budućnost obrade otpadnih voda.[1]

Membranske metode

Svaki je membranski separacijski proces karakteriziran upotrebom membrane za postizanje određene separacije. Membranske metode definiraju se kao metode gdje se pomoću membrane otpadna voda (pojna kapljevina) dijeli na dvije struje. Permeat je dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda), a retentat je dio ulazne struje koji je membrana zadržala (koncentrat, koncentrirana otopina). Membranske metode temelje se na neograničenoj separacijskoj selektivnosti (membrana propušta jednu komponentu lakše od drugih zbog razlika u fizikalnim i/ili kemijskim svojstvima), stoga su korisne za uklanjanje otopljene, emulgirane i raspršene tvari do iznimno niskih koncentracija, a iz koncentriranog retentata mogu se dobiti vrijedne sekundarne sirovine. Svaka membranska metoda karakterizirana je pokretačkom silom koja djeluje na komponente u ulaznoj struji, mehanizmom separacije te strukturom membrane, odnosno veličinom pora. Prijenos kroz membranu se odvija djelovanjem pokretačke sile (razlika tlaka, razlika koncentracije/aktiviteta, razlika električnog potencijala).[2] Osnovne membranske metode koje se koriste za obradu procjednih voda su: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, i reverzna osmoza, dok se kao novija membranska metoda koriste membranski bioreaktori (*engl. Membrane Bio Reactor, MBR).*[3] Membranski bioreaktori su aerobni bioreaktori u kombinaciji s membranskim postupcima, a predstavljaju novu tehnologiju u obradi procjednih voda. Pročišćavanje procjedne vode stvaranjem aktivnog mulja (*engl. Activated sludge*

process) uz mikroorganizme suspendirane u vodi uz povećanu efikasnost odvajanja pročišćene vode korištenjem membrana su prednosti ovog postupka.

Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode su metode obrade procjednih voda koje svoj princip rada temelje na djelovanju električnog polja na jedan ili više setova elektroda, samostalno ili uz prisustvo polupropusnih membrana i dodatnih elektrolita. Ovisno o konceptu sustava razlikujemo elektrokoagulaciju, elektrooksidaciju te elektrodijalizu. Mehanizam pročišćavanja je isti kao kod klasične koagulacije, flotacije i oksidacije, a razlika je u tome što tvari koje potpomažu proces nastaju *in situ*, tijekom same provedbe procesa, unutar kemijskog reaktora koji je dizajniran poput elektrokemijske ćelije. Svi elektrokemijski procesi mogu se odvijati istodobno u elektrokemijskoj ćeliji. Metode su se pokazale pogodnima za uklanjanje anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Učinkovite su za obradu procjednih voda sa starih odlagališta otpada s vrlo niskim omjerom BPK_5/KPK i visokim udjelom toksičnih ksenobiotika.

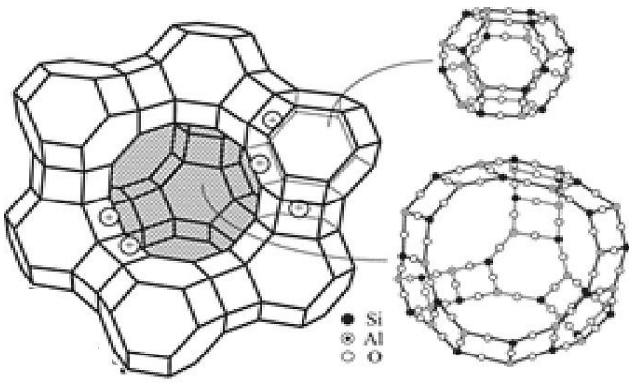
Remedijacija procjednih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere

U novije vrijeme se kao metode obrade procjednih voda primjenjuju i permeabilne reaktivne barijere (*engl. Permeable Reactive Barier, PRB*), koja na osnovu svoje polupropusnosti uklanja štetne tvari iz procjedne vode.[4] Metoda permeabilnih reaktivnih barijera je *in situ* metoda (koristi se na samom izvoru onečišćenja) koja podrazumijeva postavljanje polupropusne barijere ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja procjedne vode s ciljem maksimalnog uklanjanja štetne tvari. U polupropusnoj barijeri se štetna tvar zadržava i na taj način uklanja iz onečišćene procjedne vode. Pri odabiru materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru osnovni čimbenik je njegova sposobnost vezanja, zadržavanja ili razgradnje štetne tvari iz vode. Procesi koji se odvijaju u permeabilnoj reaktivnoj barijeri, a služe za uklanjanje štetnih tvari su oksidacija ili redukcija štetne tvari, kemijsko taloženje uz prethodnu kontrolu pH, sorpcija (uključuje adsorpciju i ionsku izmjenu), biokemijske reakcije (razgradna organskih spojeva ili taloženje teških metala sulfat-reducirajućim bakterijama.)[5] Da bi metoda bila efikasna potrebno je najprije detektirati štetne tvari, izabrati materijal najpogodniji za uklanjanje štetne tvari te odabrati izvedbu permeabilne reaktivne barijere (neprekidna ili tipa „lijevak i vrata“). Kao materijali za izradu permeabilne reaktivne barijere koriste se „zero-valent“ željezo (*engl. Zero Valent Iron, ZV*I), spojevi koji otpuštaju kisik

(*engl. Oxygen Releasing Compounds*), aktivni ugljen itd. Osim navedenih koriste se materijali koji se nalaze u prirodi ili otpadni materijali iz drugih industrijskih ili poljoprivrednih procesa kao što su zeoliti, gline, apatit itd.[6-7]

1.3. PRIMJENA ZEOLITA U ZAŠTITI OKOLIŠA

Zeoliti su alumosilikati alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa sa svojstvom reverzibilne hidratacije/ dehidratacije te izmjene svojih sastavnih kationa (Na, K, Ca, Mg) s kationima iz vodene otopine bez velikih strukturnih promjena. Primarne i sekundarne jedinice njihove građe su SiO_4 i AlO_4 tetraedari koji se preko kisika povezuju u veće strukturne jedinice poliedre. Kombinacijom poliedara nastaje prostorno mrežasta struktura zeolita koja sadrži brojne šupljine i kanale (prikazano na Slici 1.1.). Do danas je sintetizirano više od 150 vrsta zeolita, a 48 ih se pojavljuje u prirodi (najpoznatiji klinoptiloit). U prirodi nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupacija i talože se kao vulkanske nakupine i stijene. Sinteza zeolitnih i aluminofosfatnih mikroporoznih materijala zasniva se na hidrotermalnom postupku vođenom pod kontroliranim tlakovima i temperaturama uz dodatak potrebnih kemijskih spojeva kao izvora silikata, aluminija i drugih spojeva. Reakcija se provodi u vodenom mediju pri temperaturi od 100-250°C. Tako nastali zeolit dalje se primjenjuje ovisno o njegovim svojstvima i namjeni.[8-10]



Slika 1.1. Prikaz strukture zeolita.[11]

Svojstva ionske izmjene, adsorpcije, molekulskih sita te katalitička svojstva, kao i njihova količinska i geografska dostupnost čine zeolite širokoprimjenjivim materijalom:[12]

- *kationski izmjenjivači* za uklanjanje teških metala i amonijaka iz onečišćenih voda, radioaktivnih kationa iz otpadnih radioaktivnih tekućina
- *katalizatori* za različite reakcije (kreking nafte, odmašćivanje dizelskog goriva, reakcije kisele katalize kao selektivne reakcije u organskoj kemiji)
- *adsorbensi vlage* i *molekulska sita* u svrhu izdvajanja željenih molekula iz smjese različitih molekula (npr. razdvajanje plinova O_2/N_2 na način da se N_2 jače apsorbira od O_2 u zeolitima s malim omjerom Si/Al)
- *UV-zaštita* prirodnim zeolitima koji imaju svojstvo raspršivanja UV zračenja, čime je moguće povećati učinkovitost zašite pamučnih vlakana
- *medicinske primjene zeolita* svoje djelovanje baziraju na selektivnom adsorpcijskom kapacitetu, selektivnoj ionskoj izmjeni, regulaciji acidobaznog sustava, međustaničnog i unutarstaničnog prostora što rezultira poboljšanjem izmjene tvari na razini stanice (primjene kod oštećenja stanica gušteraće, liječenju dijabetesa, adsorbensi kod davanja ihalacijskih anestetika, itd.).[12]

1.4. PROVEDBE ISPITIVANJA PRIMJENE ZEOLITA U OBRADI OTPADNIH VODA

Prirodni zeoliti se kao materijal u obradi otpadnih voda pretežito koriste za uklanjanje iona metala, amonijaka i radioaktivnih iona iz vodenih otopina zbog svojih izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava, velikog kapaciteta izmjene, dostupnosti, učinkovitosti i prije svega prihvatljivosti za okoliš. Za provedbu ispitivanja koriste se šaržni postupak, postupak u koloni i hibridni procesi.

Šaržni postupak

Šaržni postupak se provodi u zatvorenoj posudi gdje se određena masa zeolita miješa s određenim volumenom otopine iona metala do uspostave ravnotežnog stanja. Nakon uspostave ravnoteže zeolit se odvaja gravitacijskim taloženjem i/ili filtracijom. Bitan parametar za upješnost provedbe šaržnog postupka su vrijeme kontakta sustava zeolit/vodena otopina, veličina čestica, koncentracija štetne tvari i volumen otpadne vode koja se obrađuje.

Postupak u koloni

Postupak u koloni je kontinuiran proces te je pogodan za obradu većih količina vode. Provodi se tako što se kroz nepomični sloj zeolita određene visine propušta vodena otopina štetne tvari od vrha kolone prema dnu (*engl. Down Flow mode*) ili od dna prema vrhu (*engl. Up Flow mode*). Postupak u koloni sastoji se od dva ciklusa: radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. Radni proces karakteriziran je vezanjem štetne tvari iz otopine na zeolit, a nakon njegovog zasićenja provodi se ciklus regeneracije. Provedbom regeneracije zeolit se priređuje za sljedeći radni ciklus što omogućava njegovo višestruko korištenje, a koncentrirana otopina nastala regeneracijom može se vratiti u proces ili se dalje može obrađivati fizikalno-kemijskim postupcima. Provedbnom radnog ciklusa i ciklusa regeneracije postiže se bolje iskorištenje zeolita po jedinici mase, jer se povećava radni kapacitet izmjene zeolita.[13] Nakon primjene zeolita za obradu procjednih voda bitno je ispitati u kolikoj mjeri zeolit efikasno zadržava štetne tvari u svojoj strukturi, tj. bitno je ispitati desorpciju štetnih tvari iz zasićenog zeolitnog uzorka. Time se dobiva uvid u mogućnost *in situ* primjene zeolita za obradu procjednih voda u smislu sprječavanja sekundarnog onečišćenja.[13-14]

Hibridni proces obrade korištenjem zeolita

Hibridni procesi uključuju metode obrade procjednih voda sa zeolitom uz kombiniranje različitih procesa predobrade. Naime procjedna voda sadrži različite koncentracije štetnih tvari i vrlo je složenog kemijskog sastava, stoga je za što bolju efikasnost uklanjanja štetnih tvari korištenjem prirodnih zeolita iz procjedne vode potrebno provesti različite metode predobrade poput kemijskog taloženja, podešavanja pH, aeracije, kemijske oksidacije, redukcije itd. U današnje vrijeme se ovakve metode obrade procjednih voda sve više istražuju budući da se s njima postiže bolje uklanjanje štetnih tvari iz procjednih voda.[2]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. UZORKOVANJE PROCJEDNE VODE

Uzorkovanje procjedne vode s odlagališta otpada Regionalnog centra za gospodarednje otpadom RCGO Bikarac provedeno je 16. i 17. ožujka 2018. godine. Uzorci su uzorkovani ručno, pomoću posude za uzorkovanje vode, iz egalizacijskog bazena. Postupak je proveden na način da se skupljaju pojedinačni uzorci svaka 2 sata od kojih je napravljen kompozitni uzorak. Ukupan volumen od oko 30 L kompozitnog uzorka namijenjenog za laboratorijska istraživanja spremljen je u hladnjak na temperaturu od 4ºC.

2.2. ANALIZA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA

U polaznom uzorku procjedne vode određeni su sljedeći parametri: pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK, BPK, dušik po Kjeldahlu.

Postupak određivanja pH

pH vrijednost mjeri se pH-metrom na način da se kombinirana elektroda uroni u uzorak koji se ispituje te se pH vrijednost očita sa zaslona instrumenta.[15] Rezultati mjerenja pH vrijednosti prikazan je u Tablici 3.1.

Postupak određivanja električne vodljivosti

Metoda mjerenja električne vodljivosti uzorka mjeri se konduktometrom na način da se elektroda uroni u uzorak, a potom vrijednost očita na zaslonu uređaja. Rezultati mjerenja električne vodljivosti prikazani su u Tablici 3.1.

Postupak određivanja mutnoće

Metoda mjerenja mutnoće mjeri se instrumentom koji se naziva turbidimetar, a zasniva se na uspoređivanju svjetlosnih zraka koje prođu kroz uzorak i kroz standard. Mutnoća uzorka je veća što je veći intenzitet skretanja svjetla i interferencija. Izražava se u nefelometrijskim jedinicima mutnoće (*engl. Nephelometric turbidity units*, NTU). Mjerenje se provodi na način da se kivete napunjene uzorkom stave u turbidimetar, potom se zatvori poklopac turbidimetra i očita se vrijednost mutnoće na zaslonu uređaja. Rezultati određivanja mutnoće prikazani su u Tablici 3.1.

Postupak određivanja KPK

Kemijska potrošnja kisika predstavlja mjeru kiskovog ekvivalenta saržaja organskih (biorazgradljivih i nebiorazgradljivih) i anorganskih tvari u uzorku otpadne vode koje se mogu oksidirati s jakim oksidansom (npr. permanganatom ili bikromatom). Za određivanje KPK mogu se koristiti dvije metode: bikromatna metoda (KPK_{Cr}) i permanganatna metoda (KPK_{Mn}). U ovom radu korištena je bikromatna metoda za određivanje KPK, a zasniva se na principu razgradnje uzorka pomoću sulfatne kiseline i kalijevog bikromata u prisutnosti srebrova sulfata (kao katalizatora) i živinog(II) sulfata (smanjenje smetnji uzrokovanih zbog kloridnih iona). Titracija viška bikromata se provodi amonij željezo(II) hekdsahidratom (Morova sol) uz indikator feroin do prijelaza iz žute u crvenu boju.

Oksidacija tvari sa $K_2Cr_2O_7$ uz njegovu redukciju do Cr^{3+} prikazana je jednadžbom:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad . \tag{2-1}$$

Titracija neizreagiranog bikromata s $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ prikazana je jednadžbom:

$$Fe^{3+} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad . \tag{2-2}$$

Izraz za izračunavanje vrijednosti KPK_{Cr} glasi:

$$KPK_{Cr} = \frac{(b-a)\cdot c_{Fe(II)} \cdot f_{Fe(II)} \cdot 1/4 \cdot M(O_2) \cdot R}{\text{Vuzorka}}, \text{mg}O_2/\text{L}$$

Gdje je :

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

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

f – faktor otopine Fe(II)

c – koncentracija otopine Fe(II), mol/L

V – volumen uzorka, mL

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

R – faktor razrijeđenja.

Rezultati određivanja KPK vrijednosti prikazani su u Tablici 3.1.

Postupak određivanja BPK_5

Biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) predstavlja količinu kisika potrebu za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama prisutnih u uzorku pri 20°C u trajanju od pet dana. Izražava se u mgO_2/L. Metoda određivanja po Winkleru i manometarska metoda određivanja su metode koje se koriste za određivanje BPK_5. Za određivanje BPK_5 u ovom radu korištena je metoda po Winkleru, a BPK_5 se izračuna iz razlike koncentracije kisika (O_2) određenog u trenutku pripreme uzorka i koncetracije kisika nakon 5 dana inkubacije. Karakterizacija uzorka procjedne vode korištene u ovom eksperimentu provedena je uz razrijeđenje R=1%. Određivanje se vrši tako što se dvije Winklerove boce određenog volumena pune do vrha s razrijeđenim uzorkom. U obe Winklerove boce potrebno je pažljivo dodati po 1mL hranjivih soli $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ te $CaCl_2$. Jedna boca ostavlja se 5 dana u mraku pri sobnoj temperaturi dok se drugoj dodaje 2 mL $MnSO_4 \cdot H_2O$ i KI te se određuje BPK u nultom vremenu (BPK_0). Boca se drži u mraku na sobnoj temperaturi 15 minuta, potom se dodaje 2mL koncentrirane sulfatne kiseline da se otopi talog sakupljen na dnu boce. Sadržaj boce prebaci se u tikvicu i titrira s natrijevim tiosulfatom uz indikator škrob do obezbojenja. Na isti način odredi se BPK u prvoj boci nakon 5 dana.

Princip određivanja prikazan je sljedećim jednadžbama:

1) kisik iz vode oksidira Mn^{2+} u Mn^{4+} u lužnatoj sredini:

$$Mn^{2+} + 2OH^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MnO_2 + H_2O, \qquad (2\text{-}3)$$

2) kada otopinu zakiselimo u prisustvu KI oslobađa se ekvivalentna količina joda:

$$MnO_2 + 2I^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O, \qquad (2\text{-}4)$$

3) jod se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz škrob kao indikator:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}. \qquad (2\text{-}5)$$

Izračunavanje BPK_5 provodi se na način:

$$BPK_5 = (B_2 - B_1) \cdot R$$

gdje je:

B_2 – mgO_2/L na početku (nulto vrijeme)

B_1 – mgO_2/L nakon 5 dana

R – faktor razrjeđenja.

Vrijednosti B_2 i B_1 izračunavaju se iz izraza:

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

gdje je:

$V(Na_2S_2O_3)$ – utrošak natrijeva tiosulfata za titraciju uzorka, mL

$c\,(Na_2S_2O_3)$ – koncentracija otopine natrijeva tiosulfata (0,025 ili 0,01 mol/L)

f – faktor otopine natrijeva tiosulfata

V_{vode} – obujam Winklerove boce, mL

$V_{reagensa}$ – volumen dodanih reagensa, 4 mL.[15]

Rezultati određivanja BPK_5 prikazani su u Tablici 3.1.

Postupak određivanja dušika po Kjeldahlu

Postupak određivanja dušika po Kjeldahlu podrazumijeva određivanje organskog i amonijakalnog dušika. Metoda se zasniva na mineralizaciji organskih komponenti u uzorku s jakim oksidansom pri 420°C. Reakciju je potrebno provesti u kiselom mediju (sumporna kiselina) uz prisutnost katalizatora ($CuSO_4\cdot 5H_2O$ i K_2SO_4) pri čemu nastaje amonijev klorid iz kojega se destilacijom oslobađa amonijak. Oslobođeni amonijak određuje se volumetrijski, kiselo-baznom titracijom.

Dušik po Kjedahlu izračuna se iz sljedeće jednadžbe:

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

gdje je:

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

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

c(NaOH)- koncentracija otopine NaOH, mol/L

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

V_{uzorka}- volumen uzorka, mL.[16]

Rezultati određivanja dušika po Kjeldahlu prikazani su u Tablici 3.1.

2.3. OBRADA UZORKA PROCJEDNE VODE KOMBINIRANIM POSTUPKOM

Uzorak procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac obrađen je kombiniranim postupkom. Kombinirani postupak obrade uključuje postupak kemijskog taloženja uz dodatak vapna ($Ca(OH)_2$), podešavanje pH na 12,68 i postupak aeracije u trajanju od 24 sata. Nakon toga je sljedila obrada sa zeolitom postupkom u koloni. U ovom radu ispitana je desorpcija zeolitnog uzorka zasićenim s procjednom vodom kako bi se dobio uvid u sposobnost zadržavanja štetnih tvari na zeolitu.

2.3.1. Obrada procjedne vode kemijskim taloženjem uz podešavanje pH i aeraciju

Postupak obrade procjedne vode proveden je kemijskim taloženjem s vapnom, pri čemu je pH vrijednost podešena na 12,68. Zatim je uzorak procjedne vode postavljen na 24 satnu aeraciju. Navedenim postupkom obrađeno je 15 L procjedne vode te je tretirana procjedna voda filtrirana preko Büchnerovog lijevka prikazano na Slici 2.1. U filtriranom uzorku određeni su svi parametri kao i u polazom uzorku. Rezultati su prikazani u Tablici 3.2.



Slika 2.1 Aparatura za vakuum filtraciju.

2.3.2. Desorpcija zasićenog uzorka zeolita postupkom u koloni

Prirodni zeolit iz Vranjske Banje veličine čestica 0,6 do 0,8 mm postavljen je u staklenu kolonu visine 50 cm i promjera 1,2 cm. na visinu sloja od 8 cm. Zasićivanje prirodnog zeolita vršilo se propuštanjem procjedne vode kroz sloj zeolita u kolini, od vrha prema dnu uz protok od 0,28 mL/min. Dobiveni rezultati zasićivanja prikazani su u literaturi br. 17.[17] U ovom radu praćena je desorpcija zasićenog zeolitnog uzorka s redestiliranom vodom početnog pH=6,67 uz srednju vrijednost protoka 0,29 mL/min postupkom u koloni. Na Slici 2.2. prikazana je laboratorijska kolona u kojoj je proveden eksperiment praćenja desorpcije zasićenog uzorka zeolita. Tijekom provođenja postupka desorpcije zasićenog uzorka prirodnog zeolita postupkom u koloni uzorkovani su uzorci volumena oko 100 mL. U efluentu su tijekom procesa desorpcije praćeni sljedeći parametri pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK i dušik po Kjeldahlu.



Slika 2.2. Laboratorijska kolona u kojoj je proveden eksperiment.

3. REZULTATI

U polaznom uzorku procjedne vode određeni su sljedeći parametri: pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK, BPK_5, dušik po Kjeldahlu. Rezultati određivanja navedenih parametara prikazani su u Tablici 3.1.

Tablica 3.1 Rezultati analize izvornog uzorka procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac.

Parametar	Vrijednost
pH	8,31
Električna vodljivost, mS/cm	8,84
Mutnoća, NTU	40,60
KPK, mgO_2/L	1253,70
BPK_5, mgO_2/L	76,12
Dušik po Kjeldahlu, mgN_2/L	269,63

U uzorku procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac obrađenim kemijskim taloženjem, uz podešavanje pH i aeraciju određeni su sljedeći parametri pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK i dušik po Kjeldahlu. BPK_5 nije određivan u daljnjem toku eksperimenta jer su biorazgradljive organske tvari kombiniranim postupkom svedene na minimum. Rezultati praćenja navedenih parametara prikazani su u Tablici 3.2.

Tablica 3.2. Rezultati analize predobrađenog uzorka procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac.

Parametar	Vrijednost
pH	12,68
Električna vodljivost, mS/cm	9,85
Mutnoća, NTU	2,34
KPK, mgO_2/L	394,21
Dušik po Kjeldahlu	72,84

Nakon zasićivanja praćena je desorpcija zasićenog zeolitnog uzorka s redestiliranom vodom početnog pH=6,67 uz srednju vrijednost protoka 0,29 mL/min. Rezultati praćenja navedenih

parametara tijekom desorpcije zasićenog zeolita postupkom u koloni prikazani su u Tablici 3.3.

Tablica 3.3. Rezultati praćenja ispitivanih parametara tijekom desorpcije zasićenog zeolita postupkom u koloni

Uzorak	V mL	t min	Q mL/min	pH	El.vodljivost µS/cm	Mutnoća NTU	KPK mgO_2/L	Dušik po Kjeldahlu mgN/L
1	99	360	0,275	7,91	1730,0	0,40	50,25	29,42
2	200	730	0,273	8,64	158,1	0,25	20,10	7,00
3	299	1105	0,264	8,11	99,2	0,32	0,00	0,00
4	402	1465	0,286	8,02	72,0	0,36	12,06	0,00
5	509	1830	0,293	7,80	57,1	0,28	6,03	0,00
6	615	2150	0,331	7,79	47,9	0,20	0,00	0.00
7	715	2480	0,303	7,66	41,3	0,30	0,00	0,00

gdje je:

V- volumen uzorka, mL

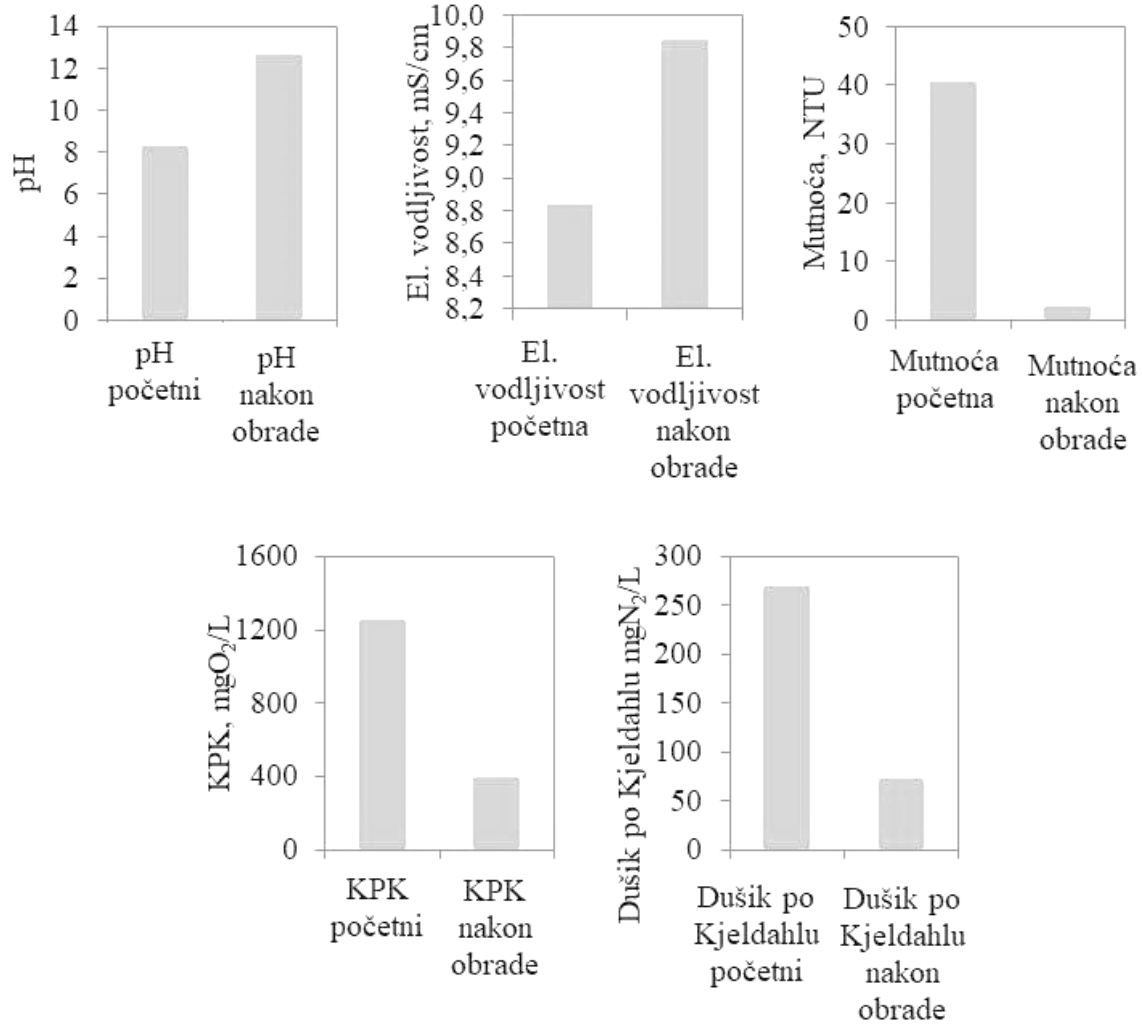
t- vrijeme u kojem je uzorak sakupljen, min

Q- srednji protok kojim je provedena desorpcija, mL/min.

4. RASPRAVA

4.1. ANALIZA REZULTATA OBRADE PROCJEDNE VODE KEMIJSKIM TALOŽENJEM, PODEŠAVANJEM pH I AERACIJOM

Rezultati usporedbe izvornog uzorka procjedne vode iz Tablice 3.1. i nakon obrade kemijskim taloženjem s vapnom, uz podešavanje pH=12,68 i aeraciju tijekom 24 sata iz Tablice 3.2. grafički su uspoređeni na Slici 4.1.



Slika 4.1. Rezultati usporedbe izvornog uzorka procjedne vode i nakon obrade kemijskim taloženjem s vapnom, uz podešavanje pH=12,68 i aeraciju tijekom 24 sata.

Rezultati na Slici 4.1 pokazuju da je pH vrijednost nakon obrade povećana jer je dodano vapno koje utječe na povišenje pH vrijednosti obrađene procjedne vode. Električna vodljivost je porasla kao posljedica povećanja koncentracije hidroksilnih iona dodatkom vapna. Mutnoća je nakon obrade smanjena što je i vizualno bilo vidljivo, jer su se dodatkom vapna istaložile

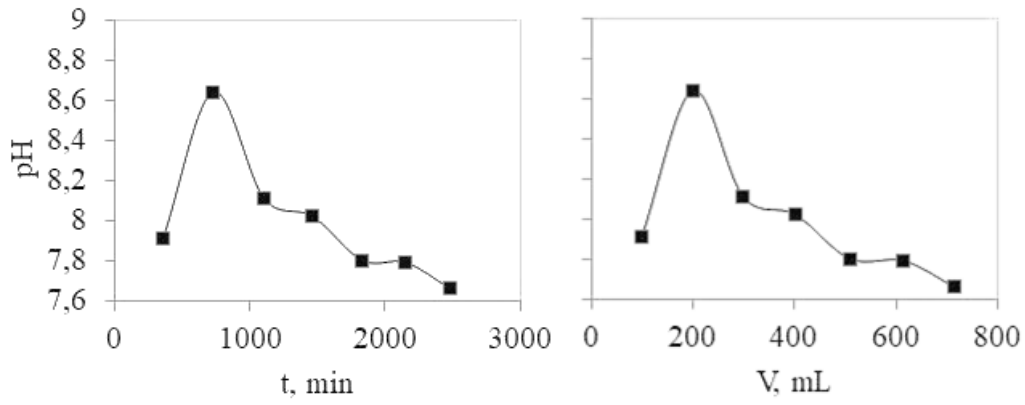
tvari koje su uzrokovale povišenu mutnoću u početnom uzorku. KPK vrijednost je snižena sa 1254,70 na 394,21 mgO_2/L što ukazuje da su se uklonile štetne tvari koje su podložne oksidaciji. Smanjena vrijednost dušika po Kjeldahlu nakon obrade u odnosu na početni uzorak ukazuje na to da se postupkom predobrade može ukloniti organski i amonijakalni dušik. BPK_5 zbog podizanja pH na visoku vrijednost nije određivan, budući da tako visoki pH ne pogoduje opstanku mikroorganizama zaslužnih za razgradnju biorazgradljive organske tvari. Iako nismo određivali boju uzorka prije i nakon obrade vizualno je izvorna procjedna voda imala izrazito tamno smeđu boju, dok je nakon obrade boja postala svjetlija. Slični rezultati predobrade uzorka kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH=12,68 i 24-satnu aeraciju su dobiveni u literaturi br.17.[17]

4.2. ANALIZA REZULTATA DESORPCIJE ZEOLITA ZASIĆENOG S PROCJEDNOM VODOM

Nakon obrade procjedne vode s kemijskim taloženjem, podešavanjem pH i aeracijom dobivena procjedna voda tretirana je prirodnim zeolitom. Nakon zasićivanja praćena je desorpcija zasićenog zeolitnog uzorka s redestiliranom vodom početnog pH=6,67 uz srednju vrijednost protoka 0,29 mL/min. U efluentu tijekom procesa desorpcije praćeni su sljedeći parametri: pH, električna vodljivost, mutnoća, KPK i dušik po Kjeldahlu.

4.2.1. Analiza rezultata pH tijekom desorpcije

Rezultati analize pH vrijednosti tijekom desorpcije zasićenog zeolitnog uzorka s procjednom vodom navedeni u Tablici 3.3. grafički su prikazani na Slici 4.2. u ovisnosti o vremenu i volumenu proteklog efluenta.

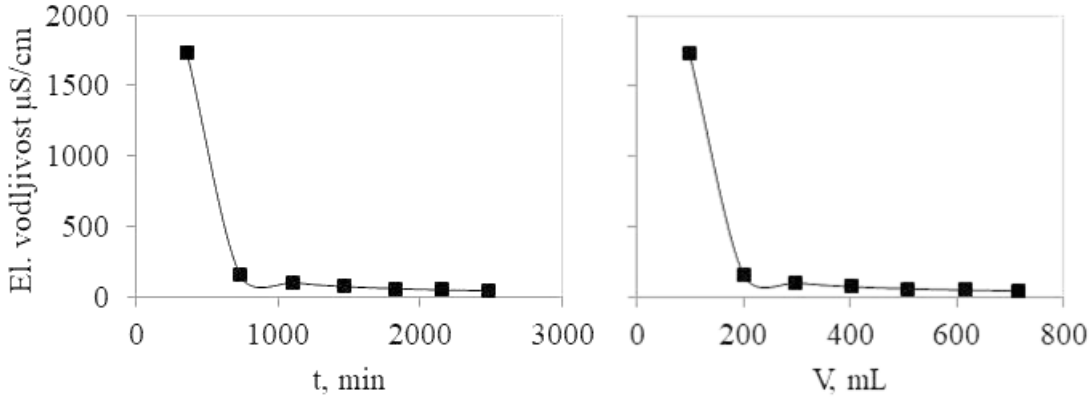


Slika 4.2. Rezultati pH vrijednosti praćeni tijekom desorpcije.

Rezultati na Slici 4.2. prvo pokazuju nagli porast pH sa početnom vrijednosti 7,91 na 8,64. Nakon čega slijedi kontinuirani pad do pH vrijednosti 7,66. Ako se usporedi interval pH vrijednosti pri desorpciji koji se kreće između 7,66 i 8,64, može se zaključiti da se pH vrijednosti nalaze u okviru raspona pH=6,5-9,5 propisanog Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.

4.2.2. Analiza rezultata električne vodljivosti tijekom desorpcije

Rezultati analize električne vodljivosti dobiveni tijekom desorpcije zeolitnog uzorka zasićenog procjednom vodom navedeni u Tablici 3.3. grafički su prikazani na Slici 4.3. u ovisnosti o vremenu i volumenu proteklog efluenta.

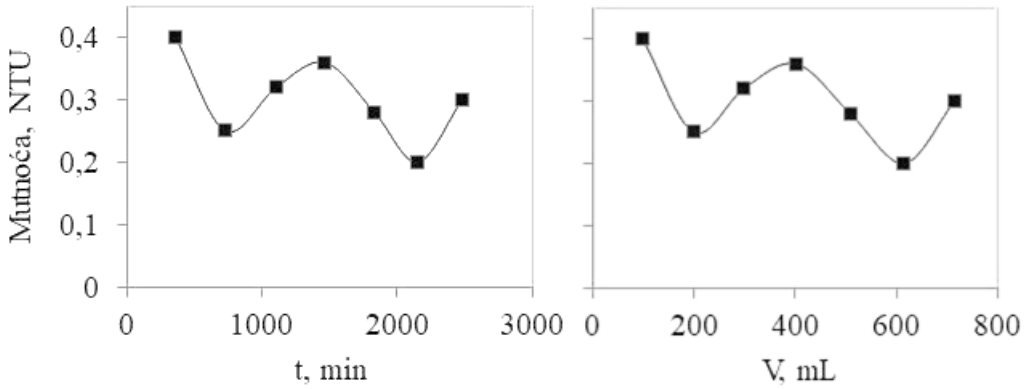


Slika 4.3. Rezultati električne vodljivosti praćeni tijekom desorpcije.

Rezultati električne vodljivosti na Slici 4.3. pokazuju početni nagli pad od vrijednosti 1730 µS/cm do vrijednosti od 158,1 µS/cm, nakon čega se ta vrijednost značajno ne mijenja s vremenom. Ako se usporedi interval električne vodljivosti pri desorpciji od 41,3 µS/cm do 1730 µS/cm s vodljivosti u početnom uzorku koja iznosi 8840 µS/cm i sa vodljivošću nakon obrade kemijskim taloženjem koja iznosi 9850 µS/cm, može se zaključiti da su se vrijednosti električne vodljivosti u efluentu tijekom desorpcije zasićenog zeolitnog uzorka značajno smanjile.

4.2.3. Analiza rezultata mutnoće tijekom desorpcije

Rezultati analize mutnoće tijekom desorpcije zasićenog zeolitnog uzorka s procjednom vodom navedeni u Tablici 3.3. grafički su prikazani na Slici 4.4. u ovisnosti o vremenu i volumenu.

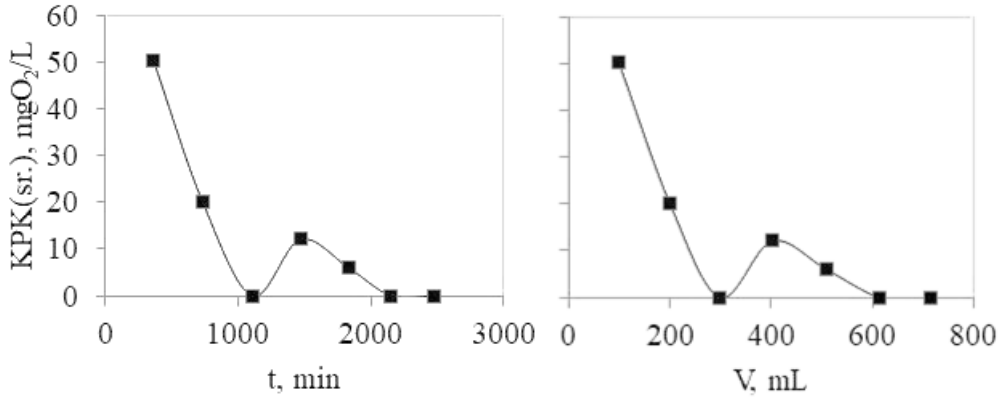


Slika 4.4. Rezultati mutnoće praćeni tijekom desorpcije.

Rezultati mutnoće prikazani na Slici 4.4. pokazuju da promjena mutnoće oscilira, prvo naglo pada od vrijednosti 0,4 NTU do vrijednosti 0,25 NTU, potom raste do vrijednosti 0,32 NTU, pa ponovno pada i zatim raste. Iako vrijednosti mutnoće osciliraju, krivulja mutnoće tijekom desorpcije ipak pokazuje trend laganog pada. Ako se usporedi interval mutnoće od 0,2 do 0,4 NTU sa mutnoćom u početnom uzorku koja iznosi 40,6 NTU i s mutnoćom nakon obrade kemijskim taloženjem koja iznosi 2,34 NTU, može se zaključiti da su se vrijednosti mutnoće u efluentu tijekom desorpcije zasićenog zeolitnog uzorka značajno smanjile.

4.2.4. Analiza rezultata KPK vrijednosti tijekom desorpcije

Rezultati analize KPK tijekom desorpcije zasićenog zeolitnog uzorka s procjednom vodom navedeni u Tablici 3.3. grafički su prikazani na Slici 4.5. u ovisnosti o vremenu i volumenu.

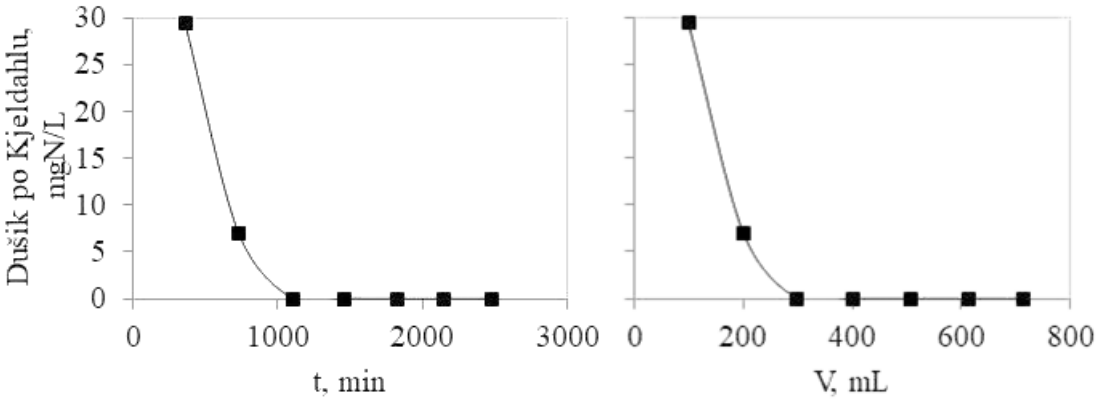


Slika 4.5. Rezultati KPK praćeni tijekom desorpcije.

Rezultati KPK vrijednosti na Slici 4.4. pokazuju nagli pad vrijednosti nakon čega je ta vrijednost izrazito niska. Može se zaključiti da je desorpcija štetnih tvari koje pridonose sadržaju KPK značajna u početnom vremenu do 1000 min odnosno do 300 mL proteklog efluenta nakon čega je desorpcija od manjeg značaja. Ako se usporedi interval KPK vrijednosti pri desorpciji od 0 do 50,25 mgO_2/L sa vrijednosti KPK u početnom uzorku koja iznosi 1254,7 mgO_2/L i s KPK nakon obrade kemijskim taloženjem koja iznosi 394,21 mgO_2/L, može se zaključiti da su KPK vrijednosti u efluentu tijekom desorpcije zasićenog zeolitnog uzorka značajno smanjene te da se nalaze u okvirima propisanim Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda gdje je dozvoljena vrijednost KPK 100 mgO_2/L za ispust u površinske vode.

4.2.5. Analiza rezultata dušika po Kjeldahlu tijekom desorpcije

Rezultati analize dušika po Kjeldahlu tijekom desorpcije zasićenog zeolitnog uzorka s procjednom vodom navedeni u Tablici 3.3. grafički su prikazani na Slici 4.6. u ovisnosti o vremenu i volumenu.



Slika 4.6. Rezultati dušika po Kjeldahlu praćeni tijekom desorpcije.

Rezultati analize dušika po Kjeldahlu prikazani na Slici 4.6. pokazuju nagli pad sa vrijednosti 29,42 mgN/L na 7,00 mgN/L nakon čega se ta vrijednost spustila na nulu. Ako se usporedi interval vrijednosti dušika po Kjeldahlu pri desorpciji od 0 do 29,42 mgN/L sa vrijednosti dušika po Kjeldahlu u početnom uzorku koja iznosi 269,62 mgN/L i uzorku nakon obrade kemijskim taloženjem uz podešavanje pH i 24-satnu aeraciju koja iznosi 72,84 mgN/L, može se zaključiti da su vrijednosti dušika u Kjeldahlu u efluentu tijekom desorpcije zasićenog zeolitnog uzorka značajno smanjene.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata obrade kompozitnog uzorka procjedne vode s odlagališta otpada RCGO Bikarac, uzorkovanog 16. i 17. ožujka 2018. godine mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1) Procjedna voda s odlagališta otpada RCGO Bikarac karakterizirana je blago lužnatom pH vrijednošću, povišenom mutnoćom i tamno smeđom bojom. Povećan je sadržaj organskih i anorganskih tvari podložnih oksidaciji s bikromatom kao i koncentracija dušika po Kjeldahlu. Sadržaj biorazgradljivih organskih tvari je relativno niskih vrijednosti.
2) Nakon predobrade kemijskim taloženjem s vapnom uz podešavanje pH na 12,68 te 24-satnu aeraciju rezultati su pokazali porast pH, elektične vodljivosti, a mutnoća se značajno smanjila, kao i KPK te dušik po Kjeldahlu što ukazuje na uklanjanje velike količine štetne tvari već u samom postupku predobrade.
3) Rezultati desorpcije zasićenog zeolitnog uzorka s 715 mL redestilirane vode početnog pH=6,67, odnosno nakon 2480 min ispiranja sloja zeolita, pokazali su sljedeće karakteristike efluenta:
   - pH vrijednost se nalazi blago lužnatom području, 7,91-8,64
   - mutnoća se kreće u rasponu 0,25-0,40 NTU
   - električna vodljivost se kreće u rasponu 159,1-1730,0 μS/cm
   - vrijednost KPK < 50,25 mgO_2/L
   - vrijednost dušika po Kjeldahlu < 29,42 mgN/L.
4) Budući su vrijednosti KPK i dušika po Kjeldahlu u efluentu od 3-7 uzorka zanemarive, a što odgovara volumenu proteklog efluenta od 299-715 mL, odnosno 1105-2480 min rada ispiranja kolone, to ukazuje da sloj prirodnog zeolita ima sposobnost zadržavanja štetnih tvari te da pri „*in situ*“ primjeni neće uzrokovati znatnije sekundarno onečišćenje.

6. LITERATURA

1. *V. Oreščanin*, Procjedne vode odlagališta otpada - kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćivanja, Hrvatske vode **22** (2014) 1-12.

2. *M. Petković*, Hibridni proces obrade procjedne vode s odlagališta otpada korištenjem zeolita, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, srpanj 2017.

3. *T. Jovanović*, Uklanjanje amonijakalnog dušika iz procjednih voda odlagališta otpada fizikalno kemijskim postupcima, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, siječanj 2016.

4. *K. R. Reddy*, Overexploitation and Contamination of Shared Groundwater Resources, University of Illinois at Chicago, Springer, 2008.

5. *T. Suponik*, Processes and reactive materials used in PRB technology, Gornictwo i geologia, **6** (2001) 227-238.

6. *N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić*, Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Rudarsko geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2006., str. 47-259.

7. *N. V. Medvidović, A. Daković, M. Ugrina, M. Trgo, I. Nuić, M. Marković***.** Evaluation of low-cost sorbents as potential materials for in situ remediation of water contamined with heavy metals, Technologica Acta **10** (2017) 9-13.

8. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić,* Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (2013) 209-218.

9. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović.* Zeoliti: svojstva, uporaba, istraživanje, Kem. Ind. **43** (1994) 457-489.

10. *R. T. Pabalan and F. P. Bertetti*, Cation- Exchange Properties of Natural Zeolites. San Antonio, Texas: Center of Nuclear Waste Regulatory Analyses, Southwest Research Institute, Reviews in Mineralogy and Geochemistry **45** (2001) 453-518.

11. URL:

https://www.researchgate.net/figure/Schematic-structure-of-the-FAU-zeolite-framework-The-small-circles-with-a-plus-sign_fig1_234005256. (12.5.2018.)

12. *I. Anić*, Zeoliti - čudo koje dolazi iz prirode, PowerPoint prezentacija, Prehrambeno biotehnološki fakultet Zagreb, 2008.
(URL:www.pbf.unizg.hr/content/download/.../eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode.pdf)

13. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-Vodena otopina olova i cinkova nitrata, doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, lipanj 2013.

14. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptiolita- analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, rujan 2014.

15. *J. Perić, N. V. Medvidović, I. Nuić*, Inženjerstvo otpadnih voda, Laboratorijski priručnik, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2012.

16. *Velp Scientifica*, Operating Manual for UKT Destillation Units, Kjeldahl method to determine total nitrogen on water, pp.70.

17. *I. Dodig*, Obrada procjedne vode odlagališta otpada primjenom hibridnog procesa s nepomičnim slojem zeolita, završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, srpanj 2018.