Simulacija dobivanja i analiza procjedne vode komine masline

Šetka, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:167:336926

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

SIMULACIJA DOBIVANJA I ANALIZA PROCJEDNE VODE KOMINE MASLINE

ZAVRŠNI RAD

IVANA ŠETKA

Matični broj: 1081

Split, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

SIMULACIJA DOBIVANJA I ANALIZA PROCJEDNE VODE KOMINE MASLINE

ZAVRŠNI RAD

IVANA ŠETKA

Matični broj: 1081

Split, srpanj 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

SIMULATION OF PRODUCTION AND ANALYSIS OF THE OLIVE POMACE LEACHATE

BACHELOR THESIS

IVANA ŠETKA

Parent number: 1081

Split, July 2019

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 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenog 2018.

Mentor: prof. dr. sc. Marina Trgo
Pomoć pri izradi: Doc. dr. sc. Marin Ugrina

SIMULACIJA DOBIVANJA I ANALIZA PROCJEDNE VODE KOMINE MASLINE

Ivana Šetka, broj indeksa: 1081

Sažetak: U ovom radu je provedeno simulirano dobivanje procjedne vode komine masline koja je nastala kao nusproizvod korištenjem 3-faznog sustava proizvodnje maslinovog ulja. Nadalje, u dobivenoj procjednoj vodi analizirani su fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće vode. Dobivene vrijednosti KPK (2448 mg O_2/L) i BPK_5 (725 mg O_2/L) znatno premašuju maksimalno dopuštene koncentracije, pH vrijednost je niža od dopuštene a jedino je koncentracija dušika manja od one propisane Pravilnikom. Odnos KPK/BPK_5 je manji od 2 što ukazuje da je nastala procjedna voda biološki razgradljiva. Prema parametrima određenim u dobivenoj procjednoj vodi komine masline, vidljivo je da ona nije pogodna za ispust u sustav javne odvodnje i u površinske vode što znači da je nužna njena obrada. U ovom radu procjedna voda komine masline obrađena je propuhivanjem, nakon čega je provedena flokulacija odnosno adsorpcija aktivnim ugljenom. Primjenom postupka propuhivanja i flokulacije najbolja učinkovitost se postiže dodatkom flokulansa koncentracije 10 mmol/L. Primjenom propuhivanja i adsorpcije aktivnim ugljenom utvrđeno je da se najbolja učinkovitost postiže dodatkom 5g aktivnog ugljena na 100 mL procjedne vode komine masline, čime je postignuta vrijednost KPK od 495 mg O_2/L niža od maksimalno dopuštene koncentracije za ispust u sustav javne odvodnje. Rezultati pokazuju mogućnost korištenja postupka propuhivanja i adsorpcije aktivnim ugljenom za pročišćavanje procjedne vode komine masline.

Ključne riječi: procjedna voda komine masline, propuhivanje, flokulacija, aktivni ugljen.

Rad sadrži: 42 stranice, 20 slika, 8 tablica, 19 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko	predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marin Ugrina	član
3. Prof. dr. sc. Marina Trgo	član, mentor

Datum obrane: 12. srpnja 2019.

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

BASIC DOCUMENTACION 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. 19 from 23th November 2018

Mentor: Marina Trgo, PhD, full prof.
Technical assistance: Marin Ugrina, PhD, assistant prof.

SIMULATION OF PRODUCTION AND ANALYSIS OF THE OLIVE POMACE LEACHATE

Ivana Šetka, index no. 1081

Abstract: A production of the olive pomace leachate as a by-product of the 3-phase system production of the olive oil has been simulated. In the leachate are analysed COD (2448 mg O_2/L) and BOD_5 (725 mg O_2/L) and values are over maximum allowable concentrations prescribed by Croatian law for discharge into sewage systems. pH value is lower than allowed, which means that treatment of olive pomace leachate is necessary. Concentration of nitrogen is the only one that is lower than the maximum allowable concentration. Ratio of COD/BOD_5 is lower than 2, indicating biodegradability of these wastewaters. Treatment by aeration and flocculation has shown the most effectiveness by addition of flocculant in concentration of 10 mmol/L. Application of aeration and absorption by active carbon has shown the best decrease of COD with addition of 5g of active carbon on 100 mL of the leachate and achieved value of COD is 495 mg O_2/L. It is lower than maximum allowable concentration for release in public sewage system. Results show the possibility by using aeration and absorption of active carbon for purification of the olive pomace leachate.

Keywords: olive pomace leachate, aeration, flocculation, active carbon.

Thesis contains: 42 pages, 20 figures, 8 tables, 19 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ivana Smoljko, PhD, assistant prof	chair person
2. Marin Ugrina, PhD, assistant prof.	member
3. MarinaTrgo, PhD, full prof.	supervisor

Defence date: 12th July 2019

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Trgo u razdoblju od veljače do srpnja 2019. godine.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo na odabiru teme, brojnim korisnim savjetima i pomoći tijekom izrade ovog završnog rada i doc. dr. sc. Marinu Ugrini na pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem i svojoj obitelji na podršci tijekom školovanja.

Ivana Šetka

ZADATAK ZARVRŠNOG RADA

1. Pripremiti simuliranu procjednu vodu komine masline.

2. U dobivenoj procjednoj vodi odrediti pH, mutnoću, kemijsku i biokemijsku potrošnju kisika te dušik po Kjeldahlu.

3. Izvesti propuhivanje procjedne vode tijekom 72 h te odrediti kemijsku i biokemijsku potrošnju kisika.

4. Nakon propuhivanja, procjednu vodu podijeliti u dva dijela. U jednom dijelu izvesti obradu flokulacijom s Al_2SO_4 te odrediti kemijsku potrošnju kisika.

5. U drugom dijelu procjedne vode provesti adsorpciju s aktivnim ugljenom te odrediti kemijsku potrošnju kisika.

6. Usporediti postupke obrade i izvesti zaključke o učinkovitosti provedenih postupaka.

SAŽETAK

U ovom radu je provedeno simulirano dobivanje procjedne vode komine masline koja je nastala kao nusproizvod korištenjem 3-faznog sustava proizvodnje maslinovog ulja. Nadalje, u dobivenoj procjednoj vodi analizirani su fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće vode. Dobivene vrijednosti KPK (2448 mg O_2/L) i BPK_5 (725 mg O_2/L) znatno premašuju maksimalno dopuštene koncentracije, pH vrijednost je niža od dopuštene a jedino je koncentracija dušika manja od one propisane Pravilnikom. Odnos KPK/BPK_5 je manji od 2 što ukazuje da je nastala procjedna voda biološki razgradljiva. Prema parametrima određenim u dobivenoj procjednoj vodi komine masline, vidljivo je da ona nije pogodna za ispust u sustav javne odvodnje i u površinske vode što znači da je nužna njena obrada. U ovom radu procjedna voda komine masline obrađena je propuhivanjem, nakon čega je provedena flokulacija odnosno adsorpcija aktivnim ugljenom. Primjenom postupka propuhivanja i flokulacije najbolja učinkovitost se postiže dodatkom flokulansa koncentracije 10 mmol/L. Primjenom propuhivanja i adsorpcije aktivnim ugljenom utvrđeno je da se najbolja učinkovitost postiže dodatkom 5 g aktivnog ugljena na 100 mL procjedne vode komine masline, čime je postignuta vrijednost KPK od 495 mg O_2/L niža od maksimalno dopuštene koncentracije za ispust u sustav javne odvodnje. Rezultati pokazuju mogućnost korištenja postupka propuhivanja i adsorpcije aktivnim ugljenom za pročišćavanje procjedne vode komine masline.

Ključne riječi: procjedna voda komine masline, propuhivanje, flokulacija, aktivni ugljen

SUMMARY

A production of the olive pomace leachate as a by-product of the 3-phase system production of the olive oil has been simulated. In the leachate are analysed COD (2448 mg O_2/L) and BOD_5 (725 mg O_2/L) and values are over maximum allowable concentrations prescribed by Croatian law for discharge into sewage systems. pH value is lower than allowed, which means that treatment of olive pomace leachate is necessary. Concentration of nitrogen is the only one that is lower than the maximum allowable concentration. Ratio of COD/BOD_5 is lower than 2, indicating biodegradability of these wastewaters. Treatment by aeration and flocculation has shown the most effectiveness by addition of flocculant in concentration of 10 mmol/L. Application of aeration and absorption by active carbon has shown the best decrease of COD with addition of 5 g of active carbon on 100 mL of the leachate and achieved value of COD is 495 mg O_2/L. It is lower than maximum allowable concentration for release in public sewage system. Results show the possibility by using aeration and absorption of active carbon for purification of the olive pomace leachate.

Keywords: olive pomace leachate, aeration, flokulation, active carbon

SADRŽAJ

UVOD

1. OPĆI DIO 2

1.1. Proizvodnja maslinovog ulja 3

1.2. Kemijski sastav otpadne vode nastale proizvodnjom maslinovog ulja i utjecaj na okoliš 5

1.3. Obrada otpadne vode 7

1.4. Komina masline 8

1.4.1. Procjedne vode komine masline 9

1.4.2. Metode pročišćavanja procjedne vode komine masline 10

1.4.3. Korištenje komine masline 11

2. EKSPERIMENTALNI DIO 13

2.1. Priprema simulirane procjedne vode komine masline 14

2.2. Nespecifični pokazatelja kakvoće vode 14

2.2.1. Određivanje mutnoće vode 15

2.2.2. Određivanje pH vrijednosti 15

2.2.3. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK) 16

2.2.4. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK_5) 21

2.2.5. Određivanje dušika po Kjeldahlu 24

2.3. Obrada procjedne vode komine masline 27

2.3.1. Obrada procjedne vode propuhivanjem 29

2.3.2. Obrada procjedne vode flokulacijom 29

2.3.3. Obrada procjedne vode adsorpcijom na aktivnom ugljenu 31

3. REZULTATI I RASPRAVA 32

3.1. Rezultati analize uzorka procjedne vode komine masline 33

3.2. Rezultati određivanja KPK i BPK_5 nakon propuhivanja 34

3.3. Rezultati određivanja KPK nakon flokulacije 34
3.4. Rezultati određivanja KPK nakon adsorpcije na aktivnom ugljenu 36
3.5. Usporedba učinkovitosti izvedenih postupaka obrade 37
4. ZAKLJUČAK 38
5. LITERATURA 40

UVOD

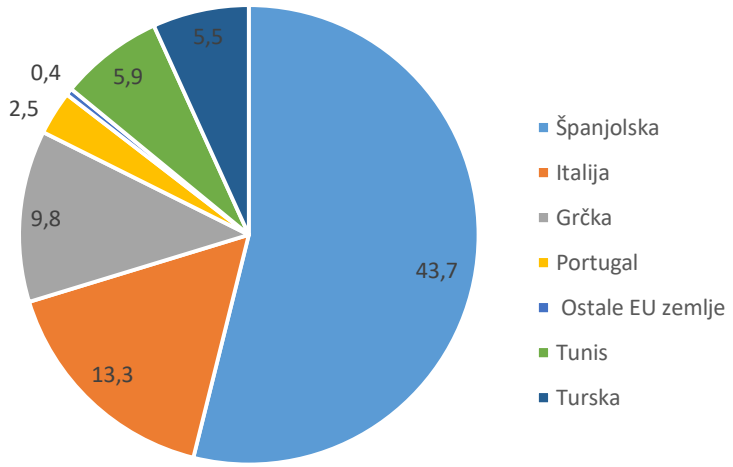
Zbog intenzivne ljudske djelatnosti vezane uz razvoj industrije, poljoprivrede, graditeljstva, prometa i dr. došlo je do značajnog narušavanja prirodne ravnoteže. Moguće rješenje globalnog nesrazmjera između potrebe za gospodarskim razvojem i ograničenosti prirodnih resursa je koncept održivog razvoja koji zadovoljava potrebe sadašnjice, a istodobno ne ugrožava budućnost ostalih generacija da zadovolje svoje potrebe [1].Voda je dar prirode na koji svi podjednako imamo pravo, bez kojeg nema opstanka čovječanstva, a postala je žrtvom gospodarskog razvoja.

U svijetu se uzgaja više od 750 milijuna stabala maslina, od kojih se 95% nalazi u mediteranskim zemljam [2]. Proizvodnja maslinovog ulja je popraćena nastankom velike količine tekućeg i krutog otpada koje se neadekvatno odlaže u prirodi te uzrokuje velike ekološke probleme. Nastala otpadna voda ima štetan utjecaj jer ima nisku pH vrijednost, tamne je boje i sadrži znatne količine organskih komponenata i polutanata kao što su polifenoli koji imaju ekotoksična svojstva. Kruti otpad je komina masline, koja se sastoji od kožice, koštica, vode i ostataka ulja [3]. Komina masline nakon sušenja postaje sirovina s potencijalom za proizvodnju energije ili kompostiranje. Međutim, nekontroliano odlaganje predstavlja opasnost za živi svijet jer sadrži visoki udio biorazgradljive organske tvari [4]. Da bi se zadovoljili propisani zakonski kriteriji za ispust vode u okoliš, potrebno ju je obraditi kombinacijom različitih metoda. Kako bi se smanjile visoke vrijednosti organskog onečišćenja i toksičnih tvari procjedne vode komine masline u radu su provedena ispitivanja uspješnosti postupaka propuhivanja, flokulacije i adsorpcije na aktivnom ugljenu. Nakon svake metode određeni su nespecifični pokazatelji kakvoće vode koji ukazuju na uspješnost provedenih metoda obrade.

1. OPĆI DIO

1.1. Proizvodnja maslinovog ulja

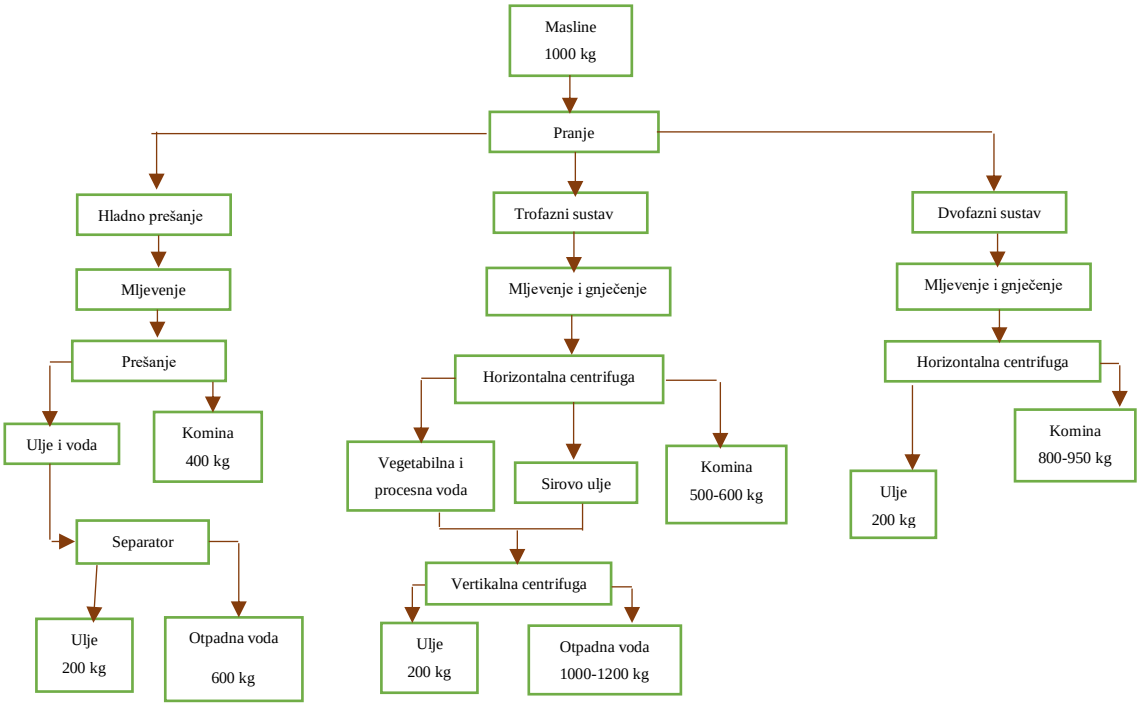
Još od antičkih vremena uzgoj i prerada maslina imaju važnu ulogu u poljoprivrednoj i industrijskoj proizvodnji mediteranskih zemalja. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku i Međunarodnog vijeća za maslinovo ulje, ukupna proizvodnja maslinovog ulja na svjetskoj razini za razdoblje od 2009. do 2016. je iznosila 3 milijuna tona. Od ukupne svjetske proizvodnje maslinovog ulja Europska unija proizvodi 70%. U Hrvatskoj je u razdoblju od 2010. do 2014. godine prosječna godišnja proizvodnja maslinovog ulja iznosila 4,15 tisuća tona [5]. Najveći svjetski proizvođači maslinovog ulja su Španjolska sa udjelom u svjetskoj proizvodnji od 43,7%, zatim Italija s 13,3%, te Grčka s 9,8% što je vidljivo i iz grafičkog prikaza na slici 1.1.



Slika 1.1. Grafički prikaz udjela najvećih proizvođača maslinovog ulja u ukupnoj proizvodnji [5]

Proizvodnja maslinovog ulja moguća je postupcima hladnog prešanja te centrifugiranja u 2-faznim ili 3-faznim sustavima, a korišteni način prerade masline utječe na količinu i sastav nusproizvoda.

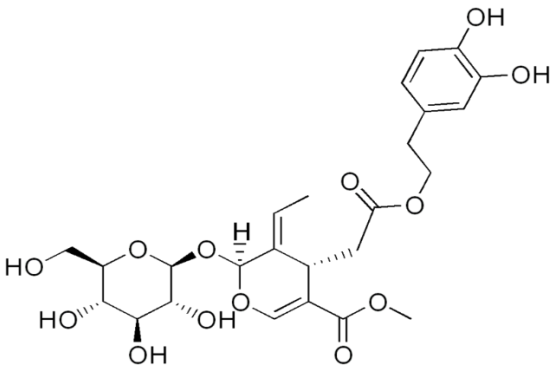
Hladno prešanje je tradicionalni način prerade masline prilikom kojeg se maslinovo tijesto stavlja između filtrirajućih i metalnih dijafragmi te se uz pomoć hidrauličkih preša pod visokim tlakom ekstrahira ulje [6]. Ulje koje je nastalo postupkom hladnog prešanja ima veću kvalitetu, a nastala komina ima najmanji udio vlage u odnosu na kontinuirane postupke. Količina otpadne vode je smanjena jer nije potreban dodatak vruće vode [7]. Centrifugiranje je kontinuirani postupak proizvodnje maslinovog ulja, a razlikuju se dvofazni i trofazni sustavi. Trofaznim sustavom se izdvaja ulje, vegetabilna voda, komina i ulje komine. Kako bi proces bio uspješan potrebno je dodavati veliku količinu vode. Dvofaznim procesom se izdvajaju ulje i komina koja sadrži i vegetabilnu vodu. U ovom sustavu nije potrebno dodatno dodavanje vode, što za posljedicu ima veći postotak visokovrijednih polifenolnih spojeva u ulju, a to je prednost. Smanjenje otpadne vode u odnosu na trofazni sustav proizvodnje je za 1,25 do 1,75 puta [8]. Na slici 1.2. je prikazana usporedba postupaka proizvodnje maslinovog ulja.



Slika 1.2. Grafički prikaz proizvodnje maslinovog ulja [9]

1.2. Kemijski sastav otpadne vode nastale proizvodnjom maslinovog ulja i utjecaj na okoliš

Tijekom proizvodnje maslinovog ulja nastaje otpadna voda koja se sastoji od vegetabilne vode, dodane vode iz procesa centrifugiranja, vode od pranja i čišćenja uređaja za preradu maslina, te vode od pranja maslina. Otpadna voda je podložna fermentaciji koja ovisi o klimi, vrsti tla, stupnju i dozrelosti plodova. Fermentacijom otpadnih voda razvijaju se metan i drugi plinovi neugodnog mirisa što može utjecati na život ljudi. Svojstva otpadne vode su smeđe obojenje, niska pH vrijednost, visoka električna vodljivost, visoka biokemijska i kemijska potrošnja kisika, velika količina suspendiranih tvari te visoka koncentracija polifenolnih spojeva. Polifenolni spojevi, koji se ispiru prilikom proizvodnje maslinovog ulja i na taj način dospiju u otpadnu vodu, djeluju na enzimsku aktivnost i inhibiraju prijenos između sinapsi, te negativno utječu na razmnožavanje riba. Zbog svojstva amfifilnosti, odnosno i lipofilnih i hidrofilnih svojstava, većinski udio polifenola zaostaje u otpadnoj vodi, dok se manji dio zadržava u ulju. Na slici 1.3. je prikazana struktura polifenola oleuropeina. U kožici ploda masline se nalaze taninski spojevi koji služe kao zaštita protiv nametnika. Nije zabilježeno njihovo opasno djelovanje na ljude, međutim njihovom oksidacijom i polimerizacijom nastaju polifenoli koji ispuštanjem otpadne vode dospijevaju u prirodne vode te uzrokuju promjenu boje. Osim što narušavaju estetsku vrijednost, onemogućuju prodiranje sunčeve svjetlosti u vodu, što ima negativan utjecaj na proces fotosinteze, a i smanjena je vidljivost u vodenom stupcu [10].



Slika 1.3. Struktura polifenola [11]

Nastale otpadne vode sadrže i znatnu količinu oleanolinske i korozolinske kiseline koje djeluju kancerogeno. Ulje se zbog manje gustoće zadržava na površini vode te smanjuje količinu otopljenog kisika. Pored organskih komponenti koje djeluju štetno, otpadna voda sadrži i anorganske od kojih su najznačajniji dušik i fosfor. Porast koncentracije fosfata dovodi do nekontroliranog razmnožavanja fitoplanktona [10]. Procjenjuje se da preradom 1 tone maslina nastaje opterećenje okoliša s organskom tvari ekvivalentno dnevnoj aktivnosti 650 ljudi [12]. U tablici 1.1. prikazan je utjecaj procesa prerade masline na sastav nastale otpadne vode.

Tablica 1.1. Utjecaj procesa prerade masline na sastav otpadne vode [10]

Parametar	**Tradicionalni proces**	**Kontinuirani proces**
pH	4,7-5,7	4,5-5,9
Ukupni polifenoli (g/L)	1,4–14,3	0,4–7,1
Reducirani šećeri (g/L)	9,7–67,1	1,6–34,7
Ukupni fosfor (mg/L)	157–915	42–495
Organski dušik (mg/L)	154–1106	140–966
Natrij (mg/L)	38–285	18–124
Kalij (mg/L)	1500–5000	630–2500
Magnezij (mg/L)	90–337	60–180

U zemljama u kojima je razvijena proizvodnja maslinovog ulja, velika količina nastale vode se nekontrolirano ispušta u vodotoke, jezera, rijeke i mora. Da se radi o ozbiljnom problemu, ukazuje i činjenica da se u Europi svake godine za proizvodnju maslinovog ulja troši oko 20 milijuna tona svježe vode. Pritom nastaje oko 12 milijuna tona otpadne vode koja se uglavnom ne zbrinjava na odgovarajući način [10].

.

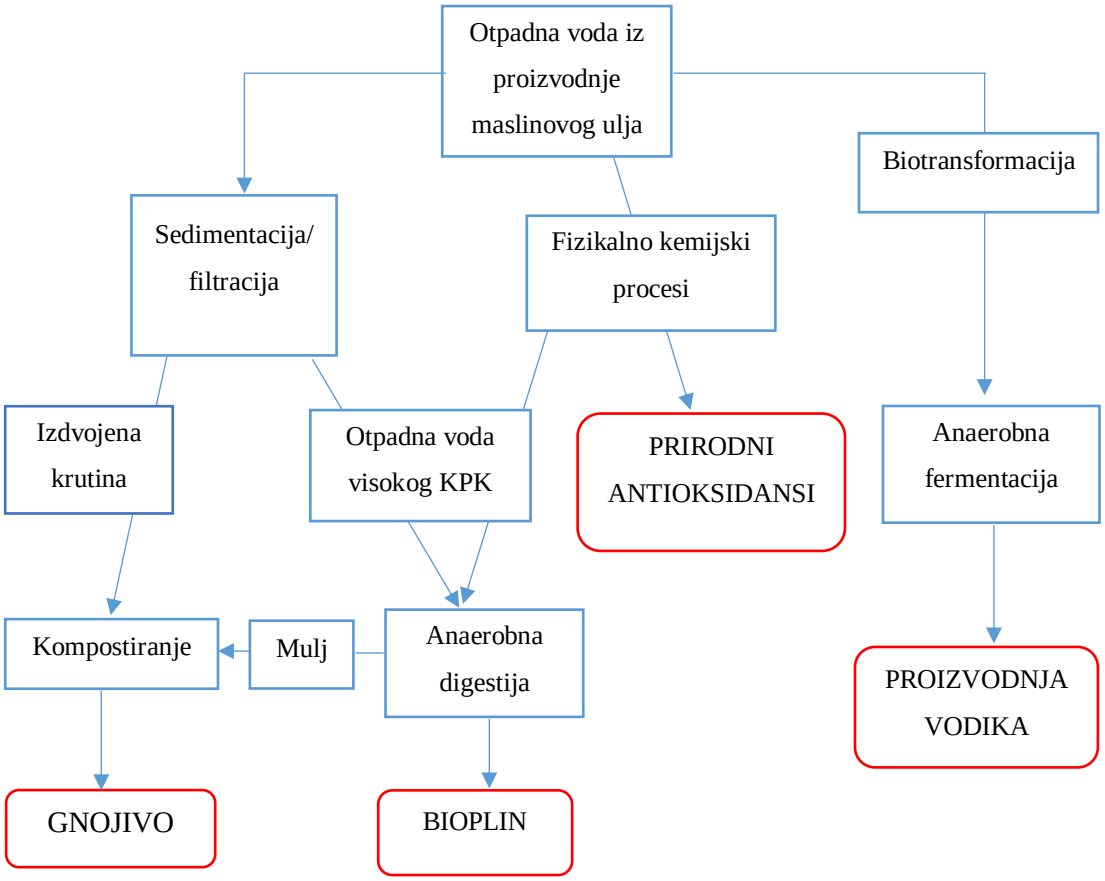
1.3. Obrada otpadne vode

U otpadnim vodama koje nastaju nakon proizvodnje maslinovog ulja pronađeno je oko 40 fenolnih spojeva koji štite čovjekov organizam od pojave tumora i krvožilnih bolesti. Djeluju protuupalno, antialergijski i antikancerogeno. Primjenjuju se i kao konzervansi jer imaju antimikrobna svojstva. Pored fenolnih spojeva, u otpadnoj vodi se nalaze i glikolipidi koji djeluju protuupalno te pektini koji služe za reguliranje šećera u krvi. Ovi vrijedni sastojci se najčešće izdvajaju adsorpcijom i ekstrakcijom otapalima. Adsorpcija je najjednostavnija i najbolja metoda izdvajanja fenolnih spojeva, a kao adsorbent koriste se aktivni ugljen, zeoliti, gline i sintetske smole. Ekstrakcija otapalima se provodi polarnim protičnim otapalima kao što su metanol i etanol te etil acetatom. Zaključeno je da etil acetat ima najveće iskorištenje te se smatra optimalnim rješenjem s ekološkog i tehničkog gledišta [10].

Otpadna voda se može iskoristiti i za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom. Anaerobna digestija je postupak proizvodnje bioplina djelovanjem različitih mikroorgnizama koji razgrađuju organske spojeve. Otpadne vode imaju visok BPK i KPK, malu pH vrijednost i visoku koncentraciju fenola što negativno utječe na proces biorazgradnje te je potrebno provesti postupak predobrade vode. Korišteni postupci predobrade su razrjeđivanje otpadne vode, uklanjanje fenola adsorpcijom, ultrazvučne metode i slično. Energija koja se utroši prilikom proizvodnje maslinovog ulja je u rapsonu 48- 65 MJ, a bioplin dobiven anaerobnom razgradnjom 1 m^3 otpadne vode sadrži 60 - 80 kWh energije [10].

Također, fotofermentacijom, tamnom fermentacijom, te kombinacijom tamne i fotofermentacije dobiva se biovodik. Tamna fermentacija je kompleksni proces koji se odvija putem niza biokemijskih reakcija, a fotofermentacija je fotolitička razgradnja organskih spojeva pomoću svjetlosne energije i fotosintetskih bakterija. Kombinacija tamne i fotofermentacije pokazala se kao optimalna metoda za proizvodnju vodika. Pri tom se organske kiseline proizvedene tamnom fermentacijom iz otpadnog materijala koriste kao substrat u procesu fotofermentacije.

Nadalje, istraživači koriste nastalu otpadnu vodu i kao supstrat za rast mikroorganizama, čime se smanjuje KPK, a istovremeno se proizvode i enzimi [10]. Na slici 1.4. nalazi se grafički prikaz metoda obrade otpadne vode iz procesa proizvodnje maslinovog ulja.



Slika 1.4. Grafički prikaz metoda obrade otpadne vode nastale proizvodnjom maslinovog ulja [9]

1.4. Komina masline

Komina masline je nusproizvod (slika 1.5) koji nastaje pri proizvodnji maslinovog ulja. U Hrvatskoj se obrađuje oko 30 000 tona maslina godišnje, pri čemu nastaje oko 12 000 tona svježe komine [13]. Komina masline sastoji se od od kožice, koštica, vode i ostataka ulja, a kemijski sastav je prikazan u tablici 1.2.



Slika 1.5. Prikaz komine masline [14]

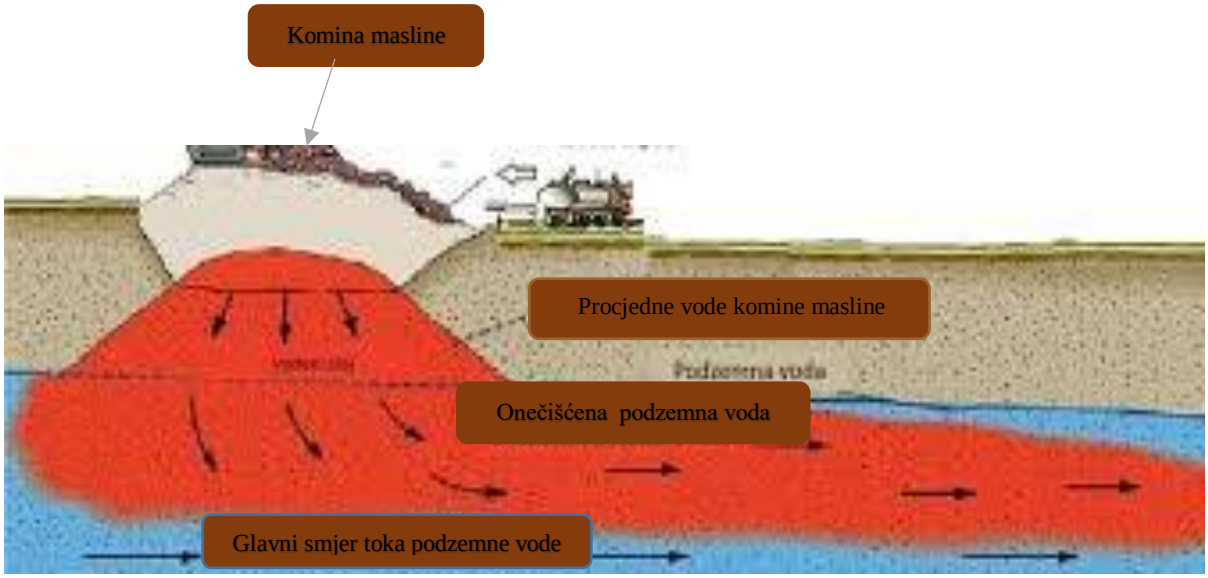
Prema kemijskom sastavu, komina je izvor vlakana i bjelančevina, te se može koristiti i kao hrana za stoku. Udio ulja može znatno varirati jer ovisi o načinu proizvodnje, sorti masline, klimatskim uvjetima i slično.

Tablica 1.2. Kemijski sastav komine masline [13]

Parametar	Udio (%)
Voda	20 – 25
Bjelančevine	4,5 – 9
Vlakna	40 – 55
Ulje	2 – 10
Pepeo	3 – 6

1.4.1. Procjedne vode komine masline

Nekontrolirano odlaganje komine na otvorenom prostoru koji je izložen djelovanju vremenskih uvjeta može dovesti do nastajanja procjednih voda. Procjedne vode su smeđe koloidne otopine neugodnog mirisa koje nastaju cirkulacijom oborinske vode kroz tijelo odložene komine te biokemijskim procesima tijekom njegove razgradnje. Oborinska voda otapa organske i anorganske tvari te plinove nastale anaerobnom razgradnjom otpadnih tvari. Nastala procjedna voda se miješa s prirodnim podzemnim vodama, zbog čega nastaje trajno onečišćenje prirodnog vodotoka [15]. Utjecaj procjednih voda komine masline je prikazan na slici 1.6.



Slika 1.6. Utjecaj procjednih voda komine masline na podzemne vode [16]

1.4.2. Metode pročišćavanja procjedne vode komine masline

Procjedne vode su zbog složenog sastava teško obradive, a metode koje se upotrebljavaju su fizikalno-kemijski postupci, napredni oksidacijski postupci, biološka obrada i adsorpcija. Od fizikalno-kemijskih metoda najčešće se koristi flokulacija.

Koagulacija/flokulacija primjenom željezovih, kalcijevih i aluminijevih soli se često primjenjuje kao predtretman procjednih voda prije adsorpcije, biološke ili membranske obrade. Postupkom flokulacije nastaje velika količina mulja i dolazi do povećanja koncentracije željeza i aluminija [2].

Svrha oksidacijskih procesa je oksidacija organskih tvari do CO_2 i H_2O. Kao oksidansi se koriste ozon, kombinacija ozona i vodikovog peroksida s ili bez ozračivanja s UV zrakama te ultrazvuk. Ozoniranjem se ukljanjaju miris i boja, a nedostatak korištenja ozona kao oksidansa je visoka cijena postrojenja, velik utrošak energije za stvaranje ozona te njegova mala adsorpcija [2].

Najčešće korištena biološka metoda su aerirane lagune. Nedostatak aeriranih laguna je što uspješnost postupka uklanjanja štetnih tvari ovisi o temperaturi, proces traje po nekoliko mjeseci, a nastali produkt nije pogodan za ispust u okoliš. Nedostatak korištenja

aktivnog mulja je u preosjetljivosti na visoke koncentracije amonijaka i teških metala te na nizak omjer BPK/KPK [2].

Pored navedenih metoda, koriste se i membranske od kojih su najznačajnije mikro-, nano- i ultrafiltracija te reverzna osmoza. Mikrofiltracija se koristi za predobradu procjedne vode u svrhu izdvajanja suspendirane tvari i koloidnih čestica prije završne obrade nekom drugom membranskom metodom ili u kombinaciji s kemijskom obradom. Ultrafiltracija se koristi kao predtretman prije reverzne osmoze jer uklanja molekule veće molekulske mase. Od svih membranskih metoda reverzna osmoza se pokazala najučinkovitijom za obradu procjednih voda. Moguće je postići uklanjanje KPK-a i teških metala iznad 99%. Nedostatak membranskih metoda je što može doći do začepljenja membrane te potreba visokih tlakova zbog čega se povećava utrošak energije [2].

1.4.3. Korištenje komine masline

Ovisno je li pri proizvodnji maslinovog ulja korišten dvofazni ili trofazni sustav, razlikuje se udio vode u komini. Udio vlage korištenjem dvofaznog sustavu je oko 70%, dok je korištenjem trofaznog sustava oko 45%. Iako ima znatan udio vode, komina je vrijedan izvor energije. Postoje dva načina dobivanja goriva iz komine masline: biokemijskim i termokemijskim postupcima. Energetska vrijednost komine je oko 20,7 MJ/kg. Uspoređujući energetske vrijednosti drveta (17 MJ/kg) i ugljena (23 MJ/kg) komina se može iskorištavati kao energent i na taj način riješiti problem njenog neadekvatnog odlaganja. Proizvedena električna energija se može koristiti za pokretanje desalinizatora, za proizvodnju toplinske energije i slično. Prednost korištenja biomase kao energenta je smanjena emisija štetnih plinova i otpadnih tvari u odnosu na fosilna goriva. Nedostatak termokemijskog načina proizvodnje energije je u sastavu dimnih plinova, odnosno nastalom SO_2 koji ima jako neugodan miris, a uzrokuje i nastajanje kiselih kiša. Sastav nastalih plinova je prikazan u tablici 1.3. Kako bi se komina masline koristila kao energent u blizini naseljenih područja potrebno je pročistiti nastale plinove, a to znači i korištenje dodatnih uređaja, veći utrošak energije, a samim tim i poskupljenje procesa [13].

Tablica 1.3. Sastav plinova koji nastaju izgaranjem komine masline [13]

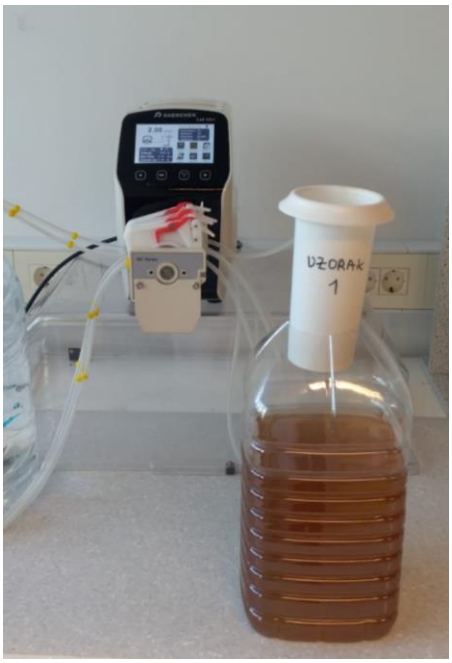
Nastali plinovi	**Udio %**
N_2	71,42
CO_2	16,24
H_2O	12,33
SO_2	0,02

Upotreba svježe komine masline kao organskog gnjojiva nije moguća jer sadrži visoku koncentraciju amonijaka i topljivih soli, što za posljedicu ima sušenje biljke. Zbog toga je potrebno kominu masline kompostirati, jer se na taj način dobije organsko gnojivo za 6-8 mjeseci. Komina se nakon proizvodnje maslinovog ulja odvaja i slaže na hrpe te se zalijeva otopinom bioaktivatora odnosno poboljšivača na bazi islandskih algi. Bioaktivatori se sastoje od aminokiselina, vitamina i alginske kiseline te ubrzavaju proces kompostiranja. Kompostirana komina održava vlažnost masline tijekom sušnog razdoblja, a i sprječava razvoj korova [17].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema simulirane procjedne vode komine masline

Uzorak komine masline je uzet iz uljare s 3-faznim sustavom proizvodnje maslinovog ulja koja se nalazi u Splitsko-dalmatinskoj županiji. Simulirana procjedna voda dobivena je protjecanjem destilirane vode kroz uzorak komine masline protokom od 3,57 mL/min (slika 2.1.). Protjecanje vode je trajalo 975,91 min, a dobiveni volumen iznosio je 3480 mL. Dobivena procjedna voda je smeđe boje i mutna zbog koloidnih čestica.



Slika 2.1. Izvedba eksperimenta simulacije dobivanja procjedne vode komine masline

2.2. Nespecifični pokazatelja kakvoće vode

Nastala procjedna voda ima složen kemijski sastav tj. sadrži kemijske sastojke koji se mogu identificirati i u plodu masline. Kemijski sastav dobivene procjedne vode izražen je preko nespecifičnih pokazatelja kakvoće, a to su mutnoća vode, pH vrijednost, KPK, BPK i dušik po Kjeldahlu.

2.2.1. Određivanje mutnoće vode

Mutnoća vode je optičko svojstvo vode koje se javlja kao posljedica prisutnosti koloidnih tvari u otopini. Ispitivanje mutnoće vode provedeno je turbidimetrom koji je prikazan na slici 2.2. Jedinica kojom se izražava mutnoća vode je NTU (*engl. Nephelometric Turbidity Units*). Izmjerena mutnoća vode procjedne vode iznosi 72,8 NTU.



Slika 2.2. Turbidimetar

2.2.2. Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost je mjera kiselosti ili lužnatosti vodenih otopina. Ispitivanje pH vrijednosti provedeno je laboratorijskim pH metrom koji je prikazan na slici 2.3. Elektroda pH metra se ispere destiliranom vodom, osuši te se uroni u uzorak. Nakon što se mjerenje stabiliziralo, očitana vrijednost je iznosila 4,34 što je ispod vrijednosti određene za ispust u sustav javne odvodnje prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [18].



Slika 2.3. pH metar

2.2.3. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika je mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja razgradljivih i nerazgradljivih organskih tvari te anorganskih tvari u uzorku otpadne vode koje se mogu oksidirati jakim oksidacijskim sredstvom (bikromat ili permanganat). Izražava se kao masa potrošenog kisika (mg) po litri uzorka.

Za određivanje kemijske potrošnje kisika korištena je bikromatna metoda. Oksidacija s $K_2Cr_2O_7$ provodi se uz H_2SO_4 ključanjem uzorka uz refluks, uz Ag_2SO_4 kao katalizator koji potpomaže oksidacij organskih tvari i $HgSO_4$ koji služi za uklanjanje interferencija klorida. Oksidacija tvari sa $K_2Cr_2O_7$, uz njegovu redukciju se odvija prema reakciji:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (1)$$

Višak bikromata se titrira s otopinom amonij željezo(II)sulfat heksahidrata, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ uz indikator feroin prema reakciji:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \Leftrightarrow 6Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O. \qquad (2)$$

Potrebne kemikalije:

- 0,0417 mol/L otopine $K_2Cr_2O_7$
- nekoliko zrnaca $HgSO_4$
- koncentrirana H_2SO_4 s Ag_2SO_4
- feroin indikator
- 0,025 mol/L otopina Mohrove soli.

Potrebni uređaji i pribor:

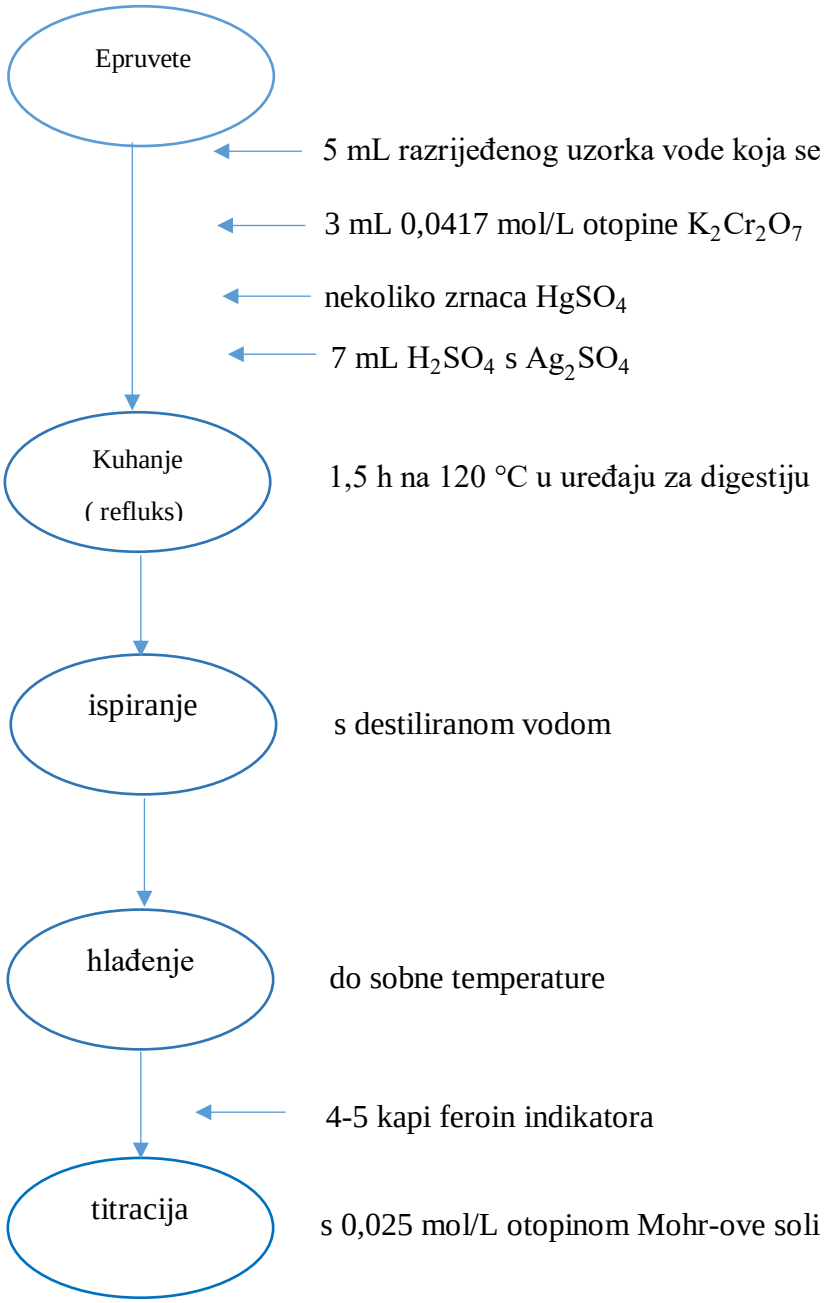
- odmjerna tikvica, 100 mL
- pipeta
- bireta
- erlenmayer tikvice
- kapaljka
- digestor
- 6 epruveta.

Postupak rada:

10 mL uzorka se razrijedi u odmjernoj tikvici od 100 mL, a zatim se u epruvete doda po 5 mL razrijeđenog uzorka, 3 mL otopine $K_2Cr_2O_7$, nekoliko zrnaca $HgSO_4$, te lagano uz stijenku 7 mL H_2SO_4 s Ag_2SO_4. Za pripremu slijepe probe se umjesto uzorka dodaje destilirana voda. Na epruvete se stavi povratni hladilo te se zatim kuha u digestoru 1,5 h na temperaturi od 120 °C što je prikazano na slici 2.4. Nakon što je završeno kuhanje, smjesa se ispere destiliranom vodom, nakon čega se hladi do sobne temperature i titrira s Mohrovom soli uz feroin kao indikator do promjene boje iz žute u crvenu. Shema postupka određivnja KPK prikazana je na slici 2.5.



Slika 2.4. Kuhanje smjese u digestoru uz refluks



Slika 2.5. Shema postupka određivanja KPK

Izračunavanje KPK

Kemijska potrošnja kisika se računa prema navedenoj formuli:

$$KPK_{Cr} = \frac{(b\text{-}a)\cdot c_{Fe(II)}\cdot f_{Fe(II)}\cdot \frac{1}{4}\cdot M(O_2)\cdot R\cdot 1000}{V_{uzorka}} \qquad (3)$$

gdje je:

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

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

f – faktor otopine

$M(O_2)$ – 32 g/mol

R – faktor razrijeđenja

c – koncentracija otopine Fe(II), 0,025 mol/L

V_{uzorka} – volumen uzorka, 5 mL.

Primjer proračuna KPK:

$$KPK = \frac{(31{,}65\text{-}25{,}50)\ \text{mL}\cdot 0{,}9950\cdot 0{,}025\text{mol/L}\cdot \frac{1}{4}\cdot 32\text{g/mol}\cdot 1000\cdot 10}{5\ \text{mL}}$$

Iz jednadžbe (3) slijedi da je KPK 2447,7 mg O_2/L. Dobiveni rezultat je 3,5 puta veći od dopuštene vrijednosti za ispust u sustav javne odvodnje, koja je određena prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [18].

Rezultati određivanja KPK u drugim eksperimentima su prikazani u poglavlju Rezultati i rasprava.

2.2.4. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK_5)

Organske tvari se u vodi mogu nalaziti u otopljenom i raspršenom obliku, a dijele se na razgradljive (bjelančevine, ugljikohidrati, masnoće) i nerazgradljive (organske kemikalije, naftni proizvodi, pesticidi). Razgradljive organske tvari predstavljaju opasnost za prirodne vode jer se procesima oksidacije troši kisik otopljen u vodi. Stoga je potrebno odrediti količinu biorazgradljive organske tvari, a to je moguće korištenjem kisikovog ekvivalenta organske tvari koji je određen preko biokemijske potrošnje kisika. Biokemijska potrošnja kisika je pokazatelj razgradljive organske tvari, a predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20 °C u trajanju od pet dana. Izražava se kao masa potrošenog kisika (mg) po litri uzorka.

Za određivanje BPK_5 koristi se metoda po Winkleru. Naime u lužnatoj sredini kisik oksidira mangan(II) hidroksid do mangan(IV) oksida prema reakcijama:

$$Mn^{2+} + 2\ OH^- \Leftrightarrow Mn(OH)_2 \qquad (4)$$

$$Mn^{2+} + 2\ OH^- + \frac{1}{2}\ O_2 \Leftrightarrow MnO_2 + H_2O\ . \qquad (5)$$

Kada se otopina zakiseli, u prisutsvtu KI se oslobađa ekvivalentna količina joda, koji se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz škrob kao indikator prema reakcijama:

$$MnO_2 + 2\ I^- + 4\ H^+ \Leftrightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2\ H_2O \qquad (6)$$

$$S_2O_3^{2-} + I_2 \Leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-\ . \qquad (7)$$

Potrebne kemikalije:

- otopina $MnSO_4 \cdot 4\ H_2O$
- lužnata otopina KI
- koncentrirana H_2SO_4
- pufer otopina
- otopina $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$
- otopina $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$
- otopina $CaCl_2$

- 0,025 mol/L $Na_2S_2O_3$
- škrob indikator.

Potreban pribor:

- Winklerova boca
- pipeta
- bireta
- graduirana tikvica
- čaša.

Postupak rada:

Bakteriološki rast zahtjeva određenu količinu hranjivih tvari kao što su dušik, fosfor i tragovi metala te se u graduiranu tikvicu od 2 L, dodaje po 1 mL svake od sljedećih otopina hranjivih soli – pufer, $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$, $CaCl_2$. Nakon toga se mikropipetom doda 10 mL uzorka i do oznake nadopuni destiliranom vodom koja je zasićena kisikom propuhivanjem zrakom.
Winkler-ove boce, koje imaju točno određeni volumen, pune se preko cijevi koja mora biti uronjena do dna. Cijev se izvadi u trenutku kada u bocama više ne bude mjehurića zraka. Prva boca se ostavi stajati pet dana u mraku na 20 °C, a u drugu se pomoću pipete doda 2 mL lužnate otopine kalijevog jodida i 2 mL otopine manganovog sulfata. Kalijev jodid i manganov sulfat je potrebno dodavati ispod površine vode. Boca se odmah zatvori i dobro promiješa okretanjem boce nekoliko puta te se ostavi stajati u mraku 5 minuta. Pri zatvaranju boce potrebno je paziti da ne zaostanu mjehurići zraka. Prilikom stajanja u mraku stvara se pahuljasti talog koji poprima smeđu boju. Kada se talog slegne, doda se 2 mL koncentrirane sufatne kiseline, boca se zatvori i promiješa kako bi se talog otopio. Zatim se sadržaj prebaci u čašu, ispere s malo destilirane vode, doda se škrob kao indikator te se titrira natrijevim tiosulfatom do obezbojenja. Količina kisika nakon pet dana se odredi na isti način. Na slici 2.6. je prikazana Winklerova boca.



Slika 2.6. Winklerova boca [19]

Izračunavanje BPK_5:

BPK_5 se računa prema navedenoj formuli:

$$BPK_5=(B_2-B_1)\cdot R \qquad (8)$$

gdje je:

B_2 – mg O_2/L na početku (nulto vrijeme)

B_1 – mg O_2/L nakon pet dana

R –faktor razrjeđenja.

Vrijednosti B_2 i B_1 se računaju iz izraza:

$$O_2(\mathrm{mg/L})=\frac{V(Na_2S_2O_3)\cdot c(Na_2S_2O_3)\cdot f\cdot 1/4\cdot M(O_2)}{V_{vode}-V_{reagensa}}\cdot 1000 \qquad (9)$$

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 mol/L

f – faktor otopine natrijeva tiosulfata, 0,9980

V_{vode} – volumen Winklerove boce, mL

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

$M(O_2)$ – 32 g/mol.

Primjer proračun BPK_5:

$$B_2=\frac{12{,}8\ \text{mL}\cdot 0{,}025\ \text{mol/L}\cdot 0{,}9980\cdot 1/4\cdot 32\ \text{g/mol}}{(290{,}59\text{-}4)\text{mL}}\cdot 1000$$

B_2=8,915 mg O_2/L

$$B_1=\frac{7{,}6\ \text{mL}\cdot 0{,}025\text{mol/L}\cdot 0{,}9980\cdot 1/4\cdot 32\text{g/mol}}{(293{,}06\text{-}4)\text{mL}}\cdot 1000$$

B_1=5,248 mg O_2/L.

Iz jednadžbe (8) slijedi da je BPK_5 724,8 mg O_2/L. Dobiveni rezultat premašuje dopuštenu vrijednost za ispust u sustav javne odvodnje, koja je određena prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [18]. Rezultati određivanja BPK_5 u drugim eksperimentima su prikazani u poglavlju Rezultati i rasprava.

2.2.5. Određivanje dušika po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu predstavlja organski i amonijakalni dušik, a određuje se metodom po Kjeldahlu koja se temelji na prethodnoj mineralizaciji/oksidaciji uzorka s jakim oksidansom pri 420 °C. Kao katalizator se koristi $CuSO_4\cdot 5\ H_2O$ i K_2SO_4, pri čemu nastaje amonijev sulfat iz kojeg se oslobađa amonijak destilacijom koji se određuje volumetrijski, kiselo – baznom titracijom s NaOH do prijelaza boje iz ružičaste u žutu [19].

Opis reakcija:

1) Mineralizacija

$$\text{Organski i amonijakalni dušik}\rightarrow(NH_4)_2SO_4 \qquad (10)$$

2) Alkalizacija s NaOH u suvišku

$$(NH_4)_2SO_4+2NaOH\rightarrow 2NH_3+Na_2SO_4+2H_2O \qquad (11)$$

3) Destilacija uz kloridnu kiselinu u suvišku

$$NH_3+HCl\rightarrow NH_4Cl \qquad (12)$$

4) Titracija viška neizreagirane kloridne kiseline s otopiom NaOH

$$HCl+NaOH \rightarrow NaCl+H_2O. \quad (13)$$

Potreban pribor:

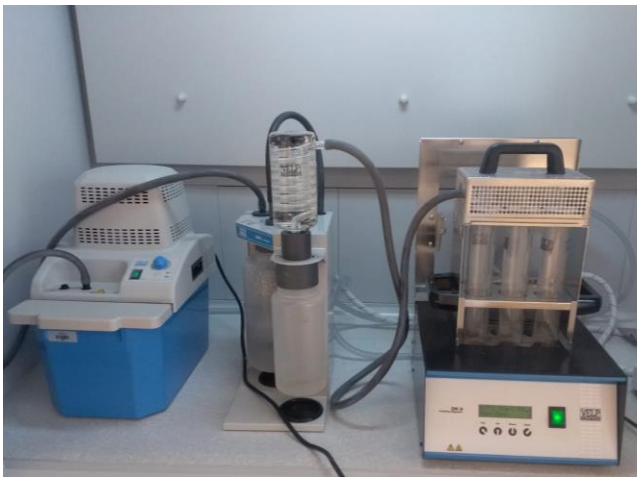
- uređaj za digestiju
- uređaj za destilaciju
- 6 staklenih epruveta
- 6 erlenmayerovih tikvica
- bireta.

Potrebne kemikalije:

- koncentrirana sulfatna kiselina
- katalizator, $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ i K_2SO_4, 1:9
- 0,1 mol/L HCl
- 0,1 mol/L NaOH
- 40 % otopina NaOH
- indikator metilcrveno.

Postupak razgradnje:

U dvije staklene epruvete se ulije po 25 mL destilirane vode, a u ostale 4 po 25 mL ispitivanog uzorka, te se doda katalizator u omjeru 1:9 i po 10 mL koncentrirane sulfatne kiseline. Staklene kivete se prenesu u uređaj za digestiju i zagrijavaju 20 minuta na 150 °C, 30 minuta na 250 °C i 1 sat na 420 °C. Nakon mineralizacije tekućina u epruvetama je zelene boje, a nakon hlađenja sadržaj poprima svijetlo plavu boju. Nakon što otopina poprimi svijetlo plavu boju, u svaku epruvetu se doda po 75 mL destilirane vode. Na slici 2.7. prikazan je uređaj za digestiju uzorka.



Slika 2.7. Uređaj za digestiju uzorka

Postupak destilacije:

Ohlađena epruveta s ispitivanim uzorkom se stavi u uređaj za destilaciju po Kjeldahlu. U prihvatnu erlenmayerovu tikvicu koja služi za sakupljanje amonijaka, otpipetira se 20 mL 0,1 mol/L kloridne kiseline i stavi par kapi indikatora metilcrveno. Uređaj za destilaciju podesi se tako da je vrijeme trajanja destilacije 5 minuta, a zadani volumen 40 %-tne NaOH 50 mL. Nakon destilacije se provodi titracija neizreagirane HCl s 0,1 mol/L NaOH do promjene boje iz ružičaste u žutu. Na slici 2.8. prikazan je uređaj za destilaciju.



Slika 2.8. Uređaj za destilaciju

Izračunavanje dušika po Kjeldahlu

$$\gamma(\mathrm{N, mg/L}) = \frac{(V_{NaOH,SP} - V_{NaOH,uzorak}) \cdot c(NaOH) \cdot f(NaOH) \cdot M(N) \cdot R \cdot 1000}{V_{uzorka}} \qquad (14)$$

gdje je:

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

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

c(NaOH) – koncentracija otopine NaOH, titranta

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

V_{uzorka} – volumen uzorka ili slijepe probe.

Primjer proračuna dušika po Kjeldahlu:

$$\gamma(\mathrm{N, mg/L}) = \frac{(20{,}25\text{-}20{,}05)\mathrm{mL} \cdot 0{,}1\ \mathrm{mol/L} \cdot 1 \cdot 14{,}007\ \mathrm{g/mol} \cdot 1000}{25\mathrm{mL}}$$

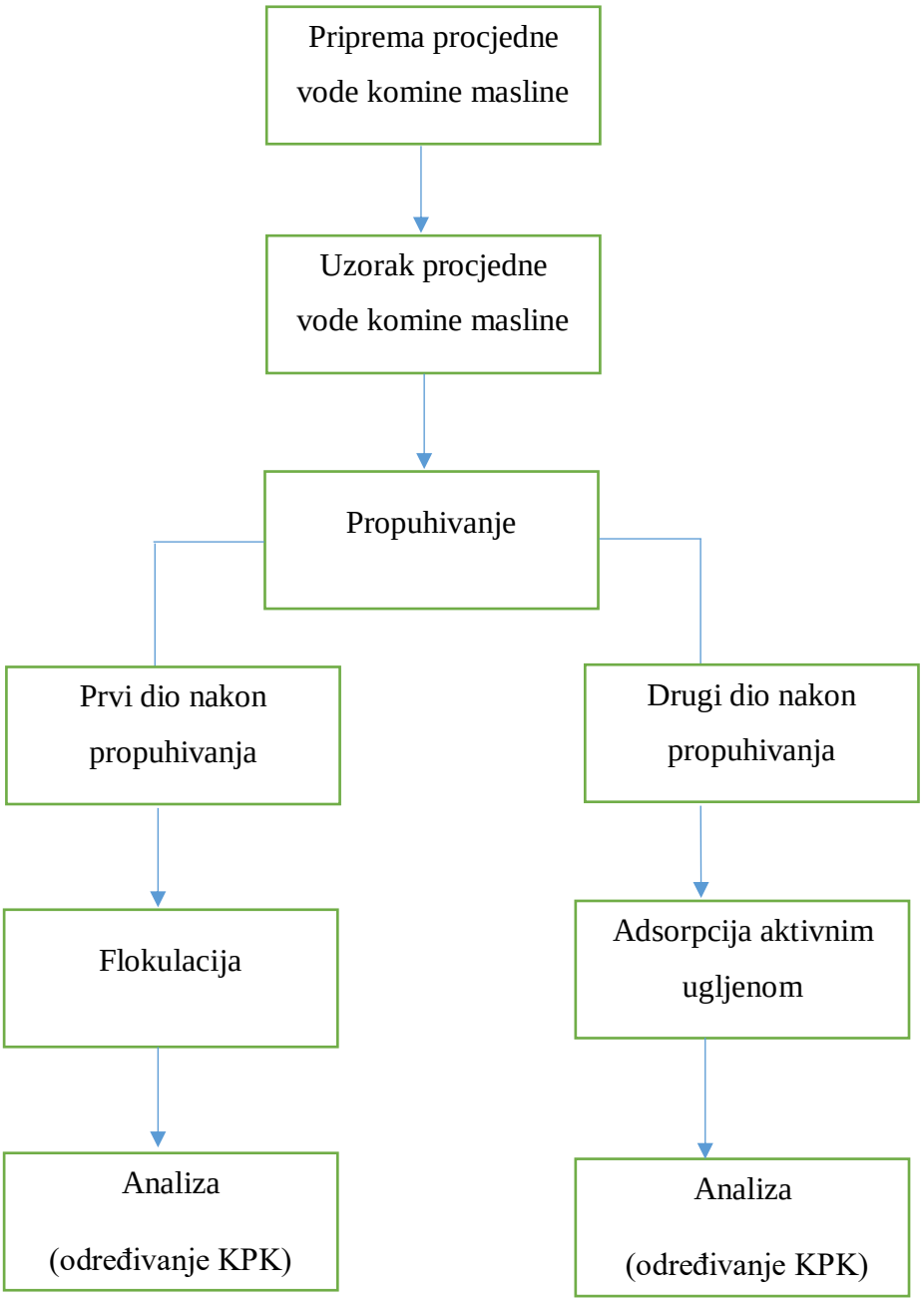
$$\gamma = 11{,}2\ \mathrm{mg\ N/L}$$

Dobivena vrijednost dušika je manja od one određene prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda te se prema ovom parametru može isupustiti u površinske vode [18].

2.3. Obrada procjedne vode komine masline

Najčešće korištene metode obrade otpadne vode uključuju različite fizikalno-kemijske metode, biološku obradu, oksidacijske procese, elektrokemijsku obradu, te kombinaciju navedenih metoda. Zbog kompleksnog sastava navedenih voda, najbolji rezultati se

upravo postižu kombinacijom različitih metoda. Na slici 2.9. prikazana je shema eksperimenta obrade procjedne vode komine masline.



Slika 2.9. Shema provedenog eksperimenta obrade procjedne vode komine masline

2.3.1. Obrada procjedne vode propuhivanjem

Propuhivanje je postupak zasićenja vode kisikom kako bi se postigao bolji kontakt zraka i vode s ciljem poboljšanja fizikalno-kemijskih karakteristika procjedne vode. Postupak se provodio propuhivanjem tijekom 72 sata, nakon čega nije došlo do značajnijeg bistrenja suspenzije, ali se na dnu nalazila mala količina bijelog voluminoznog taloga. Na slici 2.10. prikazan je proces propuhivanja. Nakon propuhivanja procjedne vode komine određena je kemijska i biokemijska potrošnja kisika. Navedenim postupkom je postignuto značajno smanjenje KPK i BPK_5 u vrijednosti od 40,9%, odnosno 30%. Dobiveni rezultati određivanja KPK i BPK_5 prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava.



Slika 2.10. Proces propuhivanja

2.3.2. Obrada procjedne vode flokulacijom

Nakon propuhivanja procjedna voda je podijeljena u dva dijela. U prvom dijelu je provedena obrada flokulacijom, a korišteni flokulans je $Al_2(SO_4)_3$ različitih koncentracija. Eksperiment je proveden korištenjem JAR uređaja koji je prikazan na slici 2.11.

Potreban pribor i kemikalije:

- 4 staklene čaše od 1000 mL
- JAR uređaj
- menzura
- vodena otopina $Al_2(SO_4)_3$ c=0,2-20 mmol/L.

Postupak:

U četiri staklene čaše odmjeri se volumen od 1000 mL procjedne vode prethodno obrađene procesom propuhivanja. U svaku čašu se doda vodena otopina $Al_2(SO_4)_3$ koncentracije 0,2 mmol/L, 2 mmol/L, 10 mmol/L i 20 mmol/L, a zatim se postave u JAR uređaj na miješanje brzinom od 160 o/min kako bi se destabilizira koloidna disperzija. Nakon toga se miješanje provodilo 10 minuta pri 45 o/min kako bi se olakšao proces aglomeracije te se suspenzija ostavila mirovati 30 minuta. Prilikom dodatka određene koncentracije sredstva za flokulaciju potrebno je odrediti pH vrijednost koloidne disperzije te nakon taloženja odrediti kemijsku potrošnju kisika na način koji je prethodno objašnjen u poglavlju 2.2.3.



Slika 2.11. Proces flokulacije u JAR uređaju

2.3.3. Obrada procjedne vode adsorpcijom na aktivnom ugljenu

Adsorpcija je fizikalno kemijski proces prilikom kojeg dolazi do vezivanja tekuće faze na čvrstu. Kao adsorbens se najčešće koristi aktivni ugljen koji ima široku primjenu jer uklanja organske štetne tvari iz otpadne vode. Eksperiment se izvodi tako da se u 7 bočica odvaže različita masa aktivnog ugljena, doda 100 mL procjedne vode i postavi na tresilicu tijekom 24 sata pri 240 o/min. Adsorpcija na aktivnom ugljenu prikazana je na slici 2.12.



Slika 2.12. Prikaz adsorpcije aktivnim ugljenom

Nakon miješanja potrebno je profiltrirati svaku suspenziju. Za uzorke s masom aktivnog ugljena od 0,3 g i 0,5 g pripravi se razrjeđenje 10/100 te se odredi KPK na način opisan u poglavlju 2.2.3. Zbog tamne boje, uzorci od 2g, 3g, 5g i 7 g aktivnog ugljena su podvrgnuti procesu centrifugiranja pri 2500 o/min u vremenu od 15 minuta, nakon čega je određen KPK.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Rezultati analize uzorka procjedne vode komine masline

Dobivena procjedna voda je tamno smeđe boje, a izmjerena je visoka vrijednost mutnoće Karakteristike procjedne vode su određene na način koji je objašnjen u poglavlju 2.2., a dobiveni rezultati su prikazani u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Karakteristike polaznog uzorka procjedne vode komine masline

volumen	**3480 mL**	*** MDK za ispust u površinske vode**	***MDK za ispust u sustav javne odvodnje**
vrijeme kapanja	975,91 min		
protok	3,57mL/min		
pH	4,34	6,5 - 9,0	6,5 – 9,5
mutnoća	72,8 NTU	-	-
BPK_5	725 mg O_2/L	25 mg O_2/L	250 mg O_2/L
KPK	2448 mg O_2/L	125 mg O_2/L	700 mg O_2/L
dušik po Kjeldahlu	11 mg N_2/L	15 mg N_2/L	50 mg N_2/L

*Prema pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [18].

Prema parametrima određenim u dobivenoj procjednoj vodi vidljivo je da ona nije pogodna za ispust ni u sustav javne odvodnje ni u površinske vode. BPK_5 i KPK znatno premašuju maksimalno dopuštene vrijednosti, a pH vrijednost je niža od dopuštene. Jedino je koncentracija dušika manja od one propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [18]. Odnos KPK/BPK_5 je manji od 2 što znači da je nastala procjedna voda biološki razgradljiva. Dobiveni rezultati ukazuju na složenost kemijskog sastava procjedne vode i nužnost primjene obrade prije ispusta u sustav javne odvodnje.

3.2. Rezultati određivanja KPK i BPK_5 nakon propuhivanja

Nakon propuhivanja nije došlo do značajnog bistrenja suspenzije. Na dnu je vidljiva mala količina bijelog voluminoznog taloga. Rezultati određivanja KPK i BPK_5 nakon propuhivanja procjedne vode prikazani su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Rezultati određivanja KPK i BPK nakon propuhivanja

	KPK mg O_2/L	**BPK_5 mg O_2/L**
Polazni uzorak	2448	725
Uzorak nakon propuhivanja	1445	507
Učinkovitost %	41	30

Propuhivanjem je postignuto značajno smanjenje KPK i BPK_5 u vrijednosti od 41%, odnosno 30%. Postotak smanjenja KPK i BPK_5 ima slične vrijednosti što znači da se dogodila pretežito biološka oksidacija tvari.

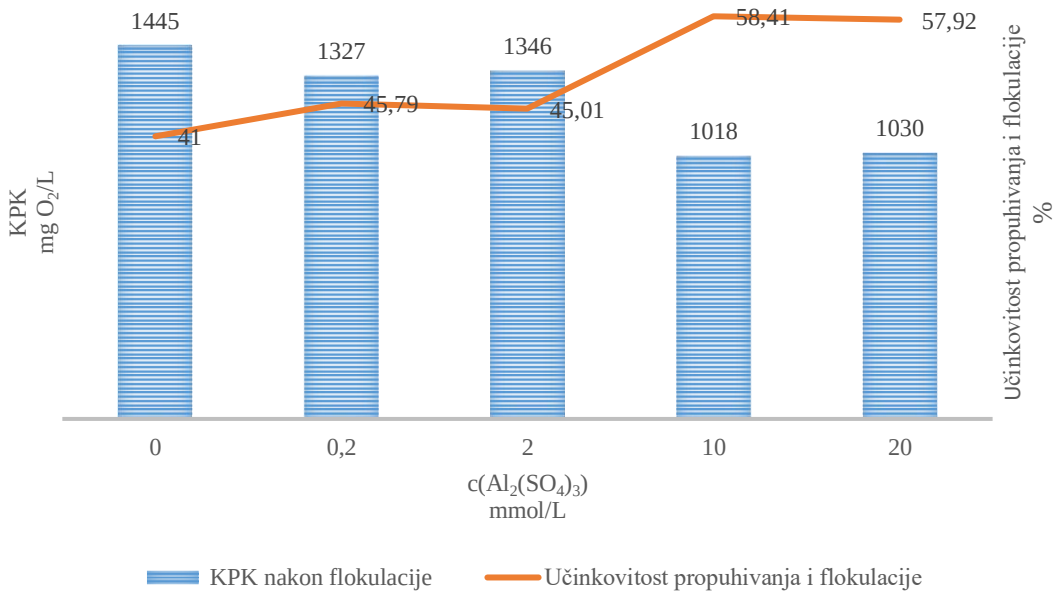
3.3. Rezultati određivanja KPK nakon flokulacije

Prilikom flokulacije započelo je formiranje flokula koje su bile dovoljno velike, ali su se jako sporo taložile. Provedeno je određivanje kemijske potrošnje kisika nakon različitog dodatka flokulansa. Povećanjem koncentracije sredstva za flokulaciju povećala se učinkovitost postupka. Prema dobivenim rezultatima koji su prikazani u tablici 3.3 optimalna koncentracija sredstva za flokulaciju je 10 mmol/L, čime se postiglo smanjenje KPK za 29,55%.

Tablica 3.3. Rezultati smanjenja KPK nakon flokulacije

	c ($Al_2(SO_4)_3$) mmol/L	pH	KPK mg O_2/L	Uspješnost flokulacije %
Uzorak nakon propuhivanja	0	4,34	1445	-
Koncentracija dodanog flokulansa	0,2	5,53	1327	8,17
	2,0	4,21	1346	6,85
	10	3,82	1018	29,55
	20	3,61	1030	28,71

Prema slici 3.1. najveći postotak smanjenja KPK propuhivanjem i flokulacijom je postignut s koncentracijom flokulansa od 10 mmol/L na 100 mL procjedne vode. Dobivena vrijednost je iznad maksimalno dopuštene koncentracije za ispust u sustav javne odvodnje prema Pravilniku [18].



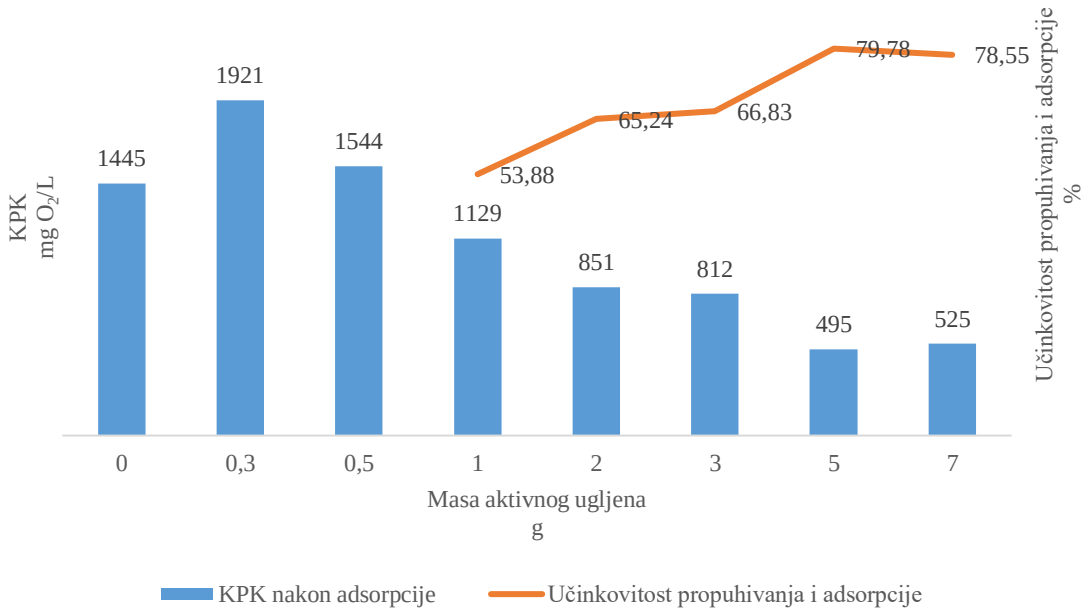
Slika 3.1. Učinakovitost smanjenja KPK nakon propuhivanja i flokulacije s različitim koncentracijama flokulansa

3.4. Rezultati određivanja KPK nakon adsorpcije na aktivnom ugljenu

U drugom dijelu uzorka provedena je adsorpcija s aktivnim ugljenom, a učinkovitost smanjenja KPK za različite dodatke aktivnog ugljena prikazana je u tablici 3.4. Vrijednosti KPK za dodatke 0,3 i 0,5 g aktivnog ugljena premašuju početnu vrijednost što je nerealno, a uzrok tomu je erozija granula aktivnog ugljena. Kao posljedica se javlja tamno obojenje procjedne vode. Za dodatke od 1 g, 2 g, 3 g, 5 g, i 7 g aktivnog ugljena postignut je kontinuirani porast učinkovitosti adsorpcije s porastom mase aktivnog ugljena. Prema slici 3.2. najveći postotak smanjenja KPK je dobiven propuhivanjem i adsorpcijom uz dodatak 5 g aktivnog ugljena na 100 mL procjedne vode, a dobivena vrijednost KPK (495 mg O_2/L) je ispod maksimalno dopuštene koncentracije za ispust u sustav javne odvodnje, ali iznad za ispust u površinske vode prema Pravilniku [18].

Tablica 3.4. Učinkovitost smanjenja KPK nakon adsorpcije na aktivnom ugljenu

	Masa aktivnog ugljena g	**KPK mg O_2/L**	**Uspješnost adsorpcije %**
Nakon propuhivanja	0,0	1445	-
Dodatak aktivnog ugljena u uzorak procjedne vode nakon propuhivanja	0,3	1921	-
	0,5	1544	-
	1,0	1129	21,86
	2,0	851	41,11
	3,0	812	43,81
	5,0	495	65,74
	7,0	525	63,67



Slika 3.2. Prikaz ovisnosti KPK o dodatku aktivnog ugljena procjednoj vodi nakon propuhivanja i učinkovitost postupka adsorpcije

3.5. Usporedba učinkovitosti izvedenih postupaka obrade

U tablici 3.5 uspoređen je maksimalno postignuti učinak smanjenja KPK vrijednosti i postignuta KPK vrijednost te se može zaključiti da je postupak propuhivanja i adsorpcije na aktivnom ugljenu učinkovitiji od postupka propuhivanja i flokulacije te se on preporučuje za postupak obrade procjedne vode komine masline.

Tablica 3.5. Usporedba učinkovitosti izvedenih postupaka

	Propuhivanje i flokulacija	**Propuhivanje i adsorpcija**
Maksimalna učinkovitost %	58,41	79,78
KPK mg O_2/L	1018	495

4. ZAKLJUČAK

Na temelju analize simulirane procjedne vode komine masline i provedenih postupaka obrade može se zaključiti:

a) Odnos KPK/BPK_5 koji je manji od 2 ukazuje da je nastala procjedna voda biološki razgradljiva. Svi dobiveni parametri, osim dušika po Kjeldahlu znatno premašuju maksimalno dopuštene koncentracije i za sustav javne odvodnje i za površinske vode te je stoga nužno provesti postupke obrade.
b) Postupkom propuhivanja nije došlo do značajnog bistrenja suspenzije iako se na dnu nalazila mala količina bijelog voluminoznog taloga, ali su se vrijednosti KPK i BPK_5 smanjile za 40%, odnosno 30%
c) Dodatak flokulansa utječe na smanjenje pH vrijednosti, a najveća učinkovitost postupka flokulacije je postignuta s $Al_2(SO_4)_3$ koncentracije 10 mol/dm^3 i iznosi 29,55%.
d) Postupkom adsorpcije na aktivnom ugljenu postiglo se dodatno smanjenje KPK, a najučinkovitiji je bio dodatak 5 g aktivnog ugljena na 100 mL procjedne vode, čime je postignuta i najniža vrijednost KPK od 495 mg O_2/L, koja je ispod one propisane Pravilnikom.
e) Usporedbom dobivenih postupaka može se zaključiti da se propuhivanjem uz adsorpciju na aktivnom ugljenu postiže najveći učinak te se preporučuje kao metoda za obradu procjednih voda komine masline.

5. LITERATURA

1.URL: https://bib.irb.hr/datoteka/580157.
Koncept_odrivog_razvoja_i_sustav_upravljanja.pdf (10. 6. 2019.)

2. *V. Oreščanin*, Otpadne vode od prerade masline-kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, Hrvatske vode, **23** (2014) 111-122.

3. *M. Mavros, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, E. Diamadopoulos Complete* treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated-carbon adsorption and electrochemical oxidation, Journal of Enviromental Management, **42** (2008) 2883-2888.

4. *M. Trgo, I. Nuić, M. Ugrina*, Vježbe iz industrije i okoliša (interna skripta), Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet (2014).

5. *Ž. Mesić, H. Lončar, Z. Dolić, M. Tomić,* Analiza svjetskog i hrvatskog tržišta maslinovog ulja, Agronomski glasnik, **77** (2015) 227-231.

6.URL:http://www.maslinovo.hr/procitaj/proizvodnja-maslinovog-ulja-meljava-ekstrakcija-i-bistrenje/36/ (10. 5. 2019.)

7. URL: https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/en/projects/more, (10. 5. 2019.)

8. *O. Vasso, R. Winfried*, Utilization of By - Products and Treatment of waste in the food industry. Reykjavik, 2006, str. 133-144.

9.URL:http://uest.ntua.gr/athens2017/proceedings/presentations/Ververi_2017.pdf?fbclid=IwAR2moGmEQ_DIPQp6cH_gpKscsuNvYvZuKHjrYHgChQviZzcCuSY6jUdpl (10. 5. 2019.)

10. *S. Zrnčević*, Valorizacija otpadnih voda prerade maslina, Hrvatske vode, **26** (2018) 75-90.

11.URL:https://www.google.hr/search?q=oleuropein+structure&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjiwKallYDjAhU1Q0EAHd7uBCEQ_AUIECgB&biw=1047&bih=501#imgrc=VB0YqnuQtkOAZM (11. 5. 2019.)

12. *Đ. Ačkar, D. Šubarić, J. Babić, B. Miličević, A. Jozinović, T. Tarnai*, Dobra higijenska praksa u proizvodnji maslinovog ulja, Glasnik zaštite bilja, **59** (2014) 14-18

13. *T. Brlek Savić, N. Voća, T. Krička, V. Jurišić*, Komina masline kao izvor energije, Glasnik zaštite bilja **32** (2009) 13-18

14.URL:https://www.google.hr/search?q=komina+masline+slobodna&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj6s6W9l4DjAhVioFwKHevNDs4Q_AUIECgB&biw=1047&bih=501#imgrc=iscCuIO8liqc6M, (12. 5. 2019.)

15. *V. Oreščanin,* Procjedne vode odlagališta otpada – Kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, **22** (2004) 1-12

16.URL:https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRatCGRABXI7L-sBh6LgqHmmvV4TanVCT6m4huj4Bsc6yTad3BsYg (12. 5. 2019.)

17. URL: http://www.pp-vransko-jezero.hr/hr/documents/prirucnik-za-kompostiranje-u-vlastitom-masliniku.pdf (10.5.2019.)

18. URL: http://www.propisi.hr/print.php?id=8402 (30. 6. 2019.)

19. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić,* Priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, (2017).